

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ

**А.С.САФАРОВ**

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ  
НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙ – ДИОКСИД КРЕМНИЯ**

Учебное пособие

**ЧАСТЬ 2**

Ташкент-2001

УДК 838.216.253

Физические основы микроэлектронных приборов на основе кремний-диоксида кремния: Уч. пособие. А.С.Сафаров; Ташкентский государственный технический университет. Ташкент, 2001. Часть II. 104 с.

В пособии изучаются вопросы теории точечных дефектов в непроводящих стеклообразных двуокисях кремния. Значительная часть работы посвящена вычислению наблюдаемых свойств дефектов и сравнению теории с экспериментом. Книга состоит из обзорной методички и экспериментальной части, а также сравнений экспериментов с теоретическими данными. Следует отметить, что автор развил тематику окисления кремния.

Пособие полезно как теоретикам, так и экспериментаторам, интересующимся теорией образования двуокиси кремния на поверхности кремния, а также студентам старших курсов и магистрам по данному направлению.

Табл. 2. Илл. 33. Библиогр.: 39 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ташкентского государственного технического университета имени Абу Райхана Беруни

Научный редактор д-р хим. наук, проф. В.А. Арсламбеков (Москва, ИФХРАН)

Рецензенты: : акад. АН РУз, зав. лаб. ФТИАН РУз  
Р.А. Муминов;

зав. каф. «Физика полупроводников и диэлектриков» ТашГУ им. Улугбека,  
проф. С.И. Власов

© Ташкентский государственный технический университет, 2001

## ГЛАВА 5. РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСНЫХ ПЛЁНОК КРЕМНИЯ

### 5.1. Механизм окисления кремния с учётом процесса десорбции частиц

Экспериментальные исследования последних лет показали, что на начальной стадии окисления кремния одновременно происходит ряд физико - химических процессов, которые необходимо учитывать для более точного управления и изменения электрофизических свойств приборов, изготовленных на основе МОП - технологии [ 9, 14, 15 ].

Новое поколение полупроводниковых приборов, основанных на Si-SiO<sub>2</sub> структурах с заданными параметрами, требует учёта таких характеристик, как зарядовые состояния [ 16-19, 21 ], а также концентрации адсорбированных частиц.

С точки зрения теории кинетики окисления [13], основная причина нестабильности зарядовых состояний Si - SiO<sub>2</sub> структур связана с первичным

образованием окисного слоя кремния. Исследования показывают, что в начальной стадии окисления необходимо учитывать не только процесс адсорбции, но также и десорбцию атомов из приповерхностного слоя исходного полупроводника. Развивая идею, предложенную в работах [ 8,9 ], на основе экспериментальных данных удалось вывести кинетические уравнения, описывающие рост оксида кремния в процессе термического окисления в виде

$$(Q + Q_0)^2 = 2 \cdot K \cdot t + 2 \cdot A \cdot \tau_A \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_A}}\right) + 2 \cdot B \cdot \tau_B \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_B}}\right) + Q_0 - G, \quad (5.1)$$

где  $Q$  - количество прореагировавшего кислорода за время  $t$ ,  $Q_0$  - количество кислорода, содержащегося в начальной плёнке,  $K$  - параболическая константа скорости окисления,  $A$  и  $B$  - постоянные, характеризующие начальную неравновесную концентрацию точечных дефектов в анионной и катионной подрешётках, соответственно,  $\tau_A$  и  $\tau_B$  - постоянные времени релаксации точечных дефектов кислорода и кремния в окисной плёнке.

Слагаемое  $(-G)$  в правой части уравнения (5.1), учитывает процесс десорбции атомов поверхности полупроводника. Одновременность процессов адсорбции и десорбции приводит к квазиравновесному состоянию только после истечения некоторого времени с начала окисления. Вследствие сложности механизмов окисления на его начальной стадии и наличия разных сопутствующих процессов на поверхности необходимо использовать прецизионные неинерционные методы измерения его характеристик. Поэтому, использованный нами метод термомикрогравиметрического измерения, дал возможность выделения слагаемого  $(-G)$  в уравнении (5.1). Блок - схема термомикрогравиметрической установки приведена на рис. 2.8.

Составление параметров системы Si-SiO<sub>2</sub>,  
определённых различными методами

| N | T  | 10 <sup>6</sup> /T | λΔ | C <sub>00</sub>                    | N <sub>00</sub>  | d <sub>00</sub> |     |             |
|---|----|--------------------|----|------------------------------------|------------------|-----------------|-----|-------------|
|   | °C | 1                  | мВ | 10 <sup>4</sup> пФ/см <sup>2</sup> | 10 <sup>11</sup> | В ангстремах    |     |             |
|   |    | K                  |    |                                    | см <sup>2</sup>  | мкс             | C-V | I.A.S.-2200 |
| 1 | 2  | 3                  | 4  | 5                                  | 6                | 7               | 8   | 9           |

P<sub>02</sub>=10 Торр

|   |     |      |    |      |      |     |     |     |
|---|-----|------|----|------|------|-----|-----|-----|
| 1 | 850 | 8.90 | 70 | 2.50 | 0.30 | 370 | 375 | 370 |
| 2 | 878 | 8.68 | 56 | 2.35 | 0.25 | 480 | 425 | 475 |
| 3 | 900 | 8.52 | 52 | 2.30 | 0.21 | 450 | 440 | 430 |

P<sub>02</sub>=20 Торр

|   |     |      |     |      |      |     |     |     |
|---|-----|------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| 1 | 852 | 8.88 | 100 | 2.60 | 0.40 | 450 | 440 | 450 |
| 2 | 882 | 8.65 | 75  | 2.50 | 0.37 | 470 | 470 | 476 |
| 3 | 900 | 8.52 | 54  | 2.40 | 0.35 | 515 | 510 | 515 |
| 4 | 947 | 8.20 | 45  | 2.30 | 0.30 | 560 | 560 | 565 |

P<sub>02</sub>=40 Торр

|   |     |      |     |      |      |      |      |      |
|---|-----|------|-----|------|------|------|------|------|
| 1 | 803 | 9.29 | 150 | 2.53 | 2.04 | 1061 | 1139 | 1045 |
| 2 | 852 | 8.88 | 120 | 3.09 | 1.35 | 702  | 775  | 725  |
| 3 | 871 | 8.74 | 95  | 2.90 | 1.24 | 959  | 996  | 970  |
| 4 | 900 | 8.52 | 70  | 2.85 | 1.01 | 826  | 886  | 843  |
| 5 | 971 | 8.03 | 40  | 2.85 | 0.78 | 849  | 886  | 865  |

P<sub>02</sub>=60 Торр

|   |     |      |     |      |      |     |     |     |
|---|-----|------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| 6 | 850 | 8.90 | 160 | 3.23 | 1.72 | 700 | 724 | 719 |
| 7 | 878 | 8.68 | 110 | 3.23 | 1.44 | 700 | 725 | 712 |
| 8 | 947 | 8.20 | 65  | 3.94 | 1.12 | 525 | 548 | 535 |

P<sub>02</sub>=80 Торр

|   |     |       |     |      |      |     |     |     |
|---|-----|-------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| 1 | 690 | 10.38 | —   | —    | —    | 723 | —   | 730 |
| 2 | 794 | 9.37  | 250 | 3.00 | 2.78 | 817 | 848 | 824 |
| 3 | 853 | 8.88  | 200 | 3.75 | 2.35 | 542 | 549 | 565 |
| 4 | 882 | 8.65  | 150 | 3.30 | 1.78 | 641 | 698 | 660 |

Продолжение табл.

 $P_{O_2}=100$  Торр

|   |     |      |     |      |      |     |     |     |
|---|-----|------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| 1 | 803 | 9.29 | 270 | 3.80 | 3.00 | 725 | 730 | 735 |
| 2 | 852 | 8.88 | 230 | 3.70 | 2.75 | 770 | 760 | 756 |
| 3 | 871 | 8.74 | 210 | 3.54 | 2.50 | 805 | 800 | 815 |
| 4 | 900 | 8.52 | 160 | 3.50 | 2.00 | 800 | 780 | 775 |

 $P_{O_2}=120$  Торр

|   |     |      |     |      |      |     |     |     |
|---|-----|------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| 1 | 794 | 8.17 | 260 | 3.90 | 3.10 | 810 | 800 | 810 |
| 2 | 800 | 8.53 | 220 | 3.84 | 2.60 | 820 | 810 | 835 |
| 3 | 850 | 8.90 | 200 | 3.60 | 2.45 | 835 | 830 | 839 |
| 4 | 882 | 8.65 | 150 | 3.60 | 2.10 | 855 | 860 | 850 |

Данные окисления кремния в сухом кислороде при  
 $P_{O_2}=10$  Торр

|    |      |      |     |      |      |     |     |     |
|----|------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| 1  | 1043 | 7.60 | 28  | 1.80 | 0.13 | 488 | 485 | 499 |
| 2  | 1005 | 7.82 | 33  | 2.00 | 0.14 | 468 | 475 | 489 |
| 3  | 993  | 7.90 | 35  | 1.98 | 0.15 | 478 | 468 | 469 |
| 4  | 971  | 8.08 | 39  | 1.90 | 0.16 | 488 | 480 | 489 |
| 5  | 946  | 8.20 | 48  | 1.96 | 0.18 | 478 | 480 | 450 |
| 6  | 907  | 8.47 | 50  | 2.00 | 0.20 | 458 | 446 | 439 |
| 7  | 900  | 8.52 | 52  | 2.30 | 0.21 | 450 | 440 | 430 |
| 8  | 871  | 8.74 | 56  | 2.35 | 0.25 | 480 | 425 | 475 |
| 9  | 852  | 8.88 | 70  | 2.50 | 0.30 | 370 | 375 | 370 |
| 10 | 838  | 9.00 | 90  | 2.60 | 0.32 | 378 | 365 | 365 |
| 11 | 803  | 9.29 | 105 | 2.95 | 0.35 | 360 | 355 | 355 |

Данные окисления кремния в сухом кислороде при  
 $P_{O_2}=20$  Торр

|    |      |      |     |      |       |     |     |     |
|----|------|------|-----|------|-------|-----|-----|-----|
| 1  | 1043 | 7.60 | 29  | 1.97 | 0.16  | 678 | 688 | 689 |
| 2  | 1005 | 7.82 | 31  | 2.00 | 0.18  | 618 | 608 | 609 |
| 3  | 993  | 7.90 | 35  | 2.20 | 0.21  | 598 | 596 | 590 |
| 4  | 971  | 8.08 | 40  | 2.20 | 0.216 | 580 | 585 | 589 |
| 5  | 946  | 8.20 | 45  | 2.30 | 0.30  | 560 | 560 | 565 |
| 6  | 907  | 8.17 | 50  | 2.45 | 0.31  | 510 | 540 | 530 |
| 7  | 900  | 8.52 | 54  | 2.40 | 0.35  | 515 | 510 | 515 |
| 8  | 871  | 8.74 | 62  | 2.45 | 0.37  | 470 | 470 | 476 |
| 9  | 852  | 8.88 | 100 | 2.60 | 0.40  | 450 | 440 | 450 |
| 10 | 838  | 9.00 | 120 | 2.80 | 0.44  | 440 | 445 | 410 |

Продолжение табл.

 $P_{O_2}=40$  Торр

|    |      |      |     |      |      |      |      |      |
|----|------|------|-----|------|------|------|------|------|
| 1  | 1043 | 7.60 | 26  | 2.00 | 0.80 | 950  | 955  | 960  |
| 2  | 1005 | 7.82 | 30  | 2.50 | 0.95 | 900  | 895  | 889  |
| 3  | 993  | 7.90 | 38  | 2.65 | 1.00 | 860  | 872  | 879  |
| 4  | 971  | 8.08 | 40  | 2.85 | 1.01 | 849  | 886  | 865  |
| 5  | 946  | 8.20 | 48  | 2.70 | 1.05 | 840  | 838  | 836  |
| 6  | 907  | 8.47 | 55  | 2.80 | 1.05 | 800  | 808  | 820  |
| 7  | 900  | 8.52 | 70  | 2.85 | 1.01 | 826  | 886  | 843  |
| 8  | 871  | 8.74 | 95  | 2.90 | 1.24 | 959  | 996  | 970  |
| 9  | 852  | 8.88 | 120 | 3.09 | 1.35 | 702  | 775  | 725  |
| 10 | 838  | 9.00 | 135 | 3.36 | 1.50 | 660  | 680  | 660  |
| 11 | 803  | 9.29 | 150 | 2.53 | 2.04 | 1061 | 1139 | 1045 |

Данные окисления кремния в сухом кислороде при  
 $P_{O_2}=60$  Торр

|   |      |       |     |      |      |     |     |     |
|---|------|-------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| 1 | 1004 | 7.830 | 50  | 3.60 | 0.95 | 590 | 585 | 580 |
| 2 | 1000 | 7.855 | 54  | 3.75 | 1.00 | 568 | 580 | 570 |
| 3 | 996  | 8.100 | 60  | 3.84 | 1.10 | 540 | 558 | 545 |
| 4 | 947  | 8.169 | 65  | 3.94 | 1.12 | 525 | 548 | 535 |
| 5 | 932  | 8.300 | 85  | 3.75 | 1.20 | 538 | 550 | 548 |
| 6 | 903  | 8.500 | 95  | 3.54 | 1.28 | 510 | 530 | 525 |
| 7 | 878  | 8.680 | 110 | 3.23 | 1.44 | 700 | 725 | 712 |

Данные окисления кремния в сухом кислороде при  
 $P_{O_2}=80$  Торр

|   |      |        |     |      |      |      |     |     |
|---|------|--------|-----|------|------|------|-----|-----|
| 1 | 1026 | 7.700  | 110 | 0.90 | 0.8  | 7.78 | 780 | 789 |
| 2 | 1009 | 7.800  | 120 | 1.60 | 0.85 | 750  | 768 | 760 |
| 3 | 961  | 8.100  | 125 | 2.85 | 0.95 | 698  | 700 | 709 |
| 4 | 917  | 8.400  | 140 | 3.00 | 1.60 | 678  | 680 | 670 |
| 5 | 882  | 8.650  | 150 | 3.30 | 1.78 | 641  | 698 | 660 |
| 6 | 853  | 8.888  | 200 | 3.35 | 2.35 | 542  | 549 | 565 |
| 7 | 826  | 9.100  | 245 | 3.56 | 2.50 | 658  | 680 | 660 |
| 8 | 794  | 9.370  | 250 | 3.00 | 2.78 | 817  | 848 | 824 |
| 9 | 690  | 10.380 | --  | --   | --   | 723  | --  | 730 |

Окончание табл.

Данные окисления кремния в сухом кислороде при  
 $P_{O_2}=100$  Торр

|   |      |        |     |      |      |     |     |     |
|---|------|--------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| 1 | 1026 | 7.70   | 158 | 3.00 | 1.00 | 910 | 920 | 909 |
| 2 | 1009 | 7.80   | 160 | 3.40 | 1.75 | 888 | 889 | 898 |
| 3 | 961  | 8.10   | 166 | 3.45 | 1.90 | 878 | 790 | 876 |
| 4 | 917  | 8.40   | 160 | 3.50 | 2.00 | 800 | 780 | 775 |
| 5 | 882  | 8.65   | 170 | 3.65 | 1.90 | 780 | 770 | 795 |
| 6 | 853  | 8.88   | 230 | 3.70 | 2.75 | 770 | 760 | 758 |
| 7 | 826  | 9.10   | 260 | 3.72 | 2.86 | 778 | 780 | 789 |
| 8 | 794  | 9.370  | 270 | 3.80 | 3.00 | 775 | 730 | 735 |
| 9 | 690  | 10.380 | 287 | 3.90 | 3.06 | 778 | 780 | 739 |

Данные окисления кремния в сухом кислороде при  
 $P_{O_2}=120$  Торр

|   |      |       |     |      |      |     |     |     |
|---|------|-------|-----|------|------|-----|-----|-----|
| 1 | 1026 | 7.70  | 100 | 3.00 | 1.81 | 919 | 916 | 920 |
| 2 | 1009 | 7.80  | 122 | 3.10 | 1.90 | 900 | 908 | 915 |
| 3 | 961  | 8.210 | 135 | 3.35 | 2.00 | 880 | 885 | 888 |
| 4 | 917  | 8.40  | 145 | 3.46 | 2.15 | 875 | 870 | 869 |
| 5 | 882  | 8.65  | 150 | 3.60 | 2.25 | 855 | 850 | 850 |
| 6 | 853  | 8.88  | 200 | 3.60 | 2.45 | 835 | 830 | 839 |
| 7 | 826  | 9.10  | 235 | 3.50 | 2.60 | 828 | 838 | 830 |
| 8 | 794  | 9.37  | 260 | 3.90 | 3.10 | 810 | 800 | 810 |
| 9 | 690  | 10.38 | 271 | 4.00 | 3.20 | 800 | 808 | 805 |

Таблица

| Давление кислорода | Время окисления | Температура окисления | Результат состояния структуры |
|--------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------|
| Торр               | Мин.            | С°                    |                               |
| 20                 | 40              | 750                   | Менее стабильно               |
| 25                 | 40              | 850                   | Стабильно                     |
| 30                 | 40              | 850                   | Стабильно                     |
| 35                 | 40              | 900                   | Менее стабильно               |

Благодаря автоматическому цифropечатающему блоку записи прецизионного измерения, количество адсорбированных и десорбированных атомов подсчитывается через каждые 30 сек.

Анализ результирующей экспериментальной кинетической кривой (рис. 5.1.) показывает наличие минимума при  $t = t_{cr}$ , который можно объяснить одним из следующих процессов. Первый: испарение атомов подложки при одновременной адсорбции кислорода. Второй: испарение атомов подложки и одновременной десорбцией кислорода. Третий: десорбция кислорода и адсорбция, а также десорбция других примесей. Для идентификации природы десорбирующихся частиц,

считая, что вероятность участия в данных процессах равного числа молекул разных соединений одинакова, составим таблицы для десорбции  $10^{19}$  атомов, за равный интервал времени и по молекулярной массе определим природу частицы.

Адсорбированные частицы на поверхности подложки находятся в неравновесном состоянии. Предположим, что концентрация адсорбированных частиц на поверхности подложки равна  $G$ . Тогда при заданных условиях эксперимента в единицу времени десорбируются  $g_t$  частицы, а  $g_0$  - её начальные значения, до окисления. Изменение во времени концентраций адсорбированных неравновесных частиц определяется уравнением

$$\left[ \frac{dG}{dt} \right] = g_0 - g_t, \quad (5.2)$$

$$g_t = \left[ \frac{n_t - n_0}{\tau_d} \right] = \left[ \frac{\Delta n}{\tau_d} \right]. \quad (5.3)$$

Здесь  $n_t$  - число десорбированных частиц,  $\tau_d$  - постоянная времени десорбирующих частиц,  $1/\tau_d$  - частота десорбции одной избыточной частицы,  $n_0$  - поверхностная концентрация частиц.

Пользуясь понятием времени жизни, уравнение (5.2) можно записать в виде

$$\left[ \frac{dG}{dt} \right] = g_n - \left[ \frac{\Delta n}{\tau_s} \right]. \quad (5.4)$$

Стационарные концентрации носителей заряда, до окисления равняются  $n = g_n \tau_s$ .

Величина  $\tau_s$  зависит от концентрации  $\Delta n$ , а также от температуры. Поэтому  $\tau_s$  не является только характеристикой данного образца (кремния), но зависит ещё и от условий режима окисления.

Считая  $\tau_s$  феноменологической величиной, далее следует определить кинетику десорбированных процессов, а последующее интегрирование уравнения (5.4) даёт

$$G = g_n \cdot \tau_s - C \cdot e^{-t/\tau_s}, \quad (5.6)$$

где  $C$  - постоянная интегрирования, которую мы определяем из начальных условий. Если исходная подложка находилась в термодинамическом равновесии, а затем в момент времени  $t$  изменяет условие окисления, то начальные параметры находим для исходного состояния при  $t = 0$ ,  $n = 0$ . Отсюда получим,

$$C = g_n \cdot \tau_s. \quad (5.7)$$

С учётом уравнения (5.7), зависимость (5.6) имеет следующий вид.

$$G = g_n \cdot \tau_s \cdot \left( 1 - e^{-t/\tau_s} \right), \quad (5.8)$$

$$G = g_n \cdot \tau_s \cdot \left( 1 - e^{-t/\tau_s} \right). \quad (5.9)$$

Из анализа экспериментальных данных имеем  $g = 2B$ , и уравнение (5.9) можно записать в виде;

$$G = 2 \cdot B \cdot \tau_s \cdot \left( 1 - e^{-t/\tau_s} \right), \quad (5.10)$$

здесь  $B$  - постоянная, характеризующая начальную неравновесную концентрацию десорбирующихся частиц.

Таким образом, при постоянном  $\tau_s$  установление избыточной

концентрации частиц и её исчезновение (десорбция) описываются экспоненциальным законом, а среднее время жизни  $\tau_d$  - есть время, в течение которого концентрация неравновесных частиц изменяется в "е" раз. Обратная величина  $\tau_d$ , т. е.  $1/\tau_d$ , в этом случае соответствует частоте десорбции одной частицы в единицу времени.

Таким образом, кинетическое уравнение, описывающее процесс окисления кремния с учётом одновременной десорбции, имеет вид:

$$l^2 = 2 \cdot K \cdot t + L_0 - 2 \cdot B \cdot \tau_d \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_d}}\right), \quad (5.11)$$

где  $l$  - толщина окисной плёнки,  $K$  - параболическая константа скорости окисления,  $B$  - постоянная, характеризующая начальную концентрацию адсорбированных атомов в приповерхностных слоях образца кремния после окончательной обработки кристалла кремния для окисления,  $\tau_d$  - постоянная времени релаксации адсорбированных атомов,  $t$  - время окисления

$$L_0 = 2 \cdot A_A \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_A}}\right) + 2 \cdot B_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_B}}\right) + Q_0. \quad (5.12)$$

Обозначения в (5.12) те же, что и в уравнении (5.11).

Уравнение (6.11) описывает кинетику окисления кремния при различных режимах, которые соответствуют в общем виде производственному режиму, т. е. образец перед окислением не подвергается дополнительной очистке, например, галогеновой лампой в высоком вакууме.

Для получения полной информации о механизме окисления кремния, необходимо определить все параметры, входящие в уравнение (5.11). Для этого построим экспериментальные кинетические кривые в координатах, толщина оксида кремния (привес) - время.

Рассмотрим обработку результатов на примере экспериментальных данных при конкретном режиме окисления: при  $P_{O_2} = 80$  Торр,  $T_{ок} = 839^\circ$  С, (рис. 5.1),  $P \cdot Si = 10$  Ом см. Когда время окисления намного больше по сравнению с постоянным временем релаксации, то экспоненциальные

члены, входящие в уравнение (5.11), превращаются в постоянные величины, и уравнение обращается в параболическое, вида:

$$l^2 = 2 \cdot K \cdot t + 2 \cdot A \cdot \tau_A + 2 \cdot B \cdot \tau_B - 2 \cdot B_0 + Q_0^2. \quad (5.13)$$

Экспериментально регистрируется прирост плёнки  $l$ , с момента времени  $t = 0$ ; необходимо для каждого эксперимента отдельно определить  $Q_0$ , т. е. толщину плёнки, которая уже существовала на поверхности кремния, а также толщину плёнки, которая образовалась к моменту точной регистрации привеса образца после установления постоянной температуры. Графически проинтегрировав экспериментальную кинетическую кривую, можно построить график в координатах  $l - dt/dl$ . Параболическая часть экспериментальных кинетических кривых, приобретает при этом вид прямой линии. А в начальной части она отклоняется от прямой и превращается в вид, указанный на рис. 5.1. Продолжая прямолинейную часть зависимости до пересечения с осью ординат, получим величину  $Q_0$ . Зная  $Q_0$ , можно построить зависимость  $l^2$  от  $t$  - время (рис. 5.2). Прямолинейная часть графика соответствует параболической составляющей уравнения в виде (5.13). Продолжая эту прямую до пересечения с осью ординат, получаем отрезок равный:

$$L_0 = 2 \cdot A \cdot \tau_A + 2 \cdot B \cdot \tau_B - 2 \cdot B_0 + Q_0. \quad (5.14)$$

Если учесть, что величина  $Q_0^2$  известна, то составляющие можно количественно определить из

$$L_0 = 2 \cdot A \cdot \tau_A + 2 \cdot B \cdot \tau_B + 2 \cdot B_0. \quad (5.15)$$

Анализируя график, представленный на рис. 5.2, можно сделать вывод, что начальный этап окисления является сложным процессом, состоящим из нескольких элементарных. Для того, чтобы выделить их, необходимо графически вычесть ординаты кривой  $l^2 - t$ , описываемой уравнением (5.11), из ординат прямой линии (рис. 5.2), по уравнению (5.13). Полученную разницу ординаты можно представить в виде, рис. 5.3, а аналитически - как следующее уравнение:

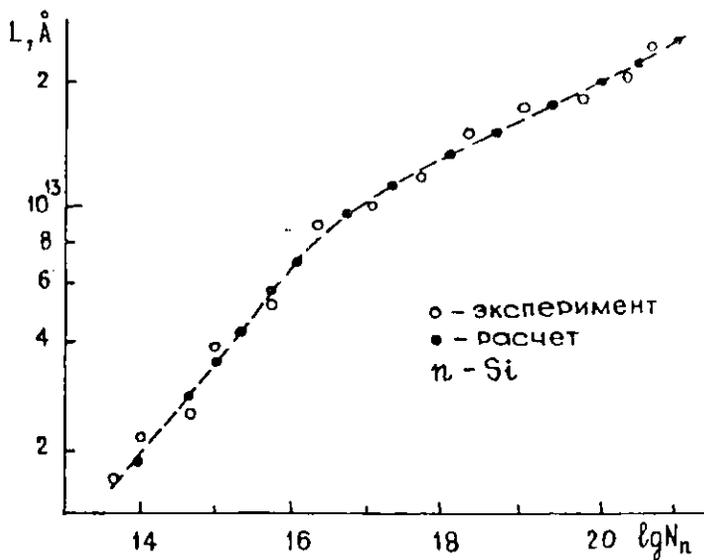


Рис. П.3. Зависимость скорости окисления от концентрации n-типа (расчетная)

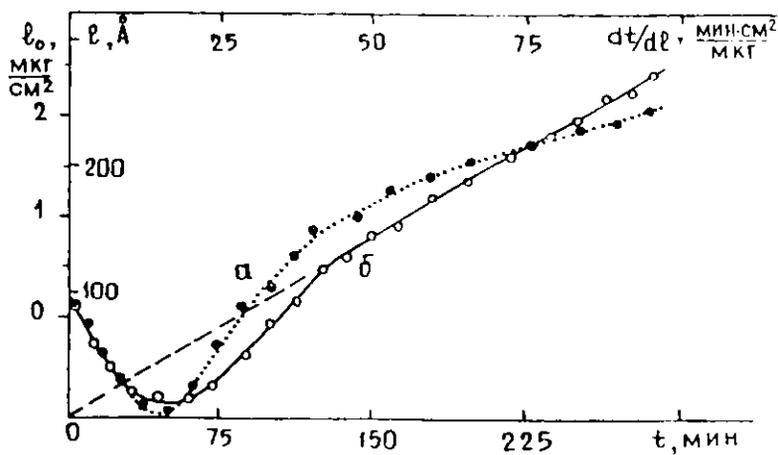


Рис. 5.1. Результирующая кинетическая кривой в координатах  
 а)  $L$  —  $t$ ; б)  $L$  —  $\frac{dt}{dL}$

$$l^2 = 2 \cdot A \cdot \tau_A \cdot e^{-\frac{t}{\tau_A}} + 2 \cdot B \cdot \tau_B \cdot e^{-\frac{t}{\tau_B}} + 2 \cdot B \cdot \tau_B \cdot e^{-\frac{t}{\tau_B}}. \quad (5.16)$$

Из уравнения (5.16) видно отклонение кинетики роста окисла кремния на начальном этапе от параболического роста окисла, ему соответствует правая часть уравнения (5.16). Все три члена правой части уравнения (5.16) представляют собой экспоненты, причем могут быть следующие соотношения  $\tau_A$ ,  $\tau_B$ ,  $\tau_B$ :

1)  $\tau_A > \tau_B$ , 2)  $\tau_B > \tau_A$ , 3)  $\tau_A > \tau_B$ , 4)  $\tau_B > \tau_B$ . Если  $\tau_A \approx \tau_B \approx \tau_B$ , то график отражает всего две экспоненты. В других случаях экспонента делится на три чётко отличающиеся, которые отвечают трем различным физико - химическим процессам, происходящим одновременно, кроме явного параболического роста оксида кремния на начальном этапе его окисления.

Необходимо определить численные значения  $\tau_A$ ,  $\tau_B$ ,  $\tau_B$ , а затем выявить их природу, и получить информацию о процессе на начальном этапе окисления кремния. Для этого прологарифмируем разность квадратов  $\ln(l)^2$  и построим график зависимости величины  $\ln(l)^2$  от времени  $t$  (рис. 5.4). По тангенсу угла наклона полученной кривой определим величины  $\tau_A$ ,  $\tau_B$ ,  $\tau_B$ , как

$$\tau_A = \left[ \frac{\Delta t_1}{\Delta \ln(\Delta l)} \right]^2, \quad (5.17)$$

$$\tau_B = \left[ \frac{\Delta t_1}{\Delta \ln(\Delta l)} \right]^2, \quad (5.18)$$

$$\tau_B = \left[ \frac{\Delta t_1}{\Delta \ln(\Delta l)} \right]^2. \quad (5.19)$$

При логарифмировании кривых каждая экспонента дает прямую линию, но с различными наклонами. Продолжая эту прямую линию до пересечения с осью ординат, находим отрезок, равный по величине, соответственно,  $2 \cdot A \cdot \tau_A$ ,  $2 \cdot B \cdot \tau_B$  и  $2 \cdot B \cdot \tau_B$ . Их алгебраическая сумма известна из формулы (5.7). Зная величины  $2 \cdot A \cdot \tau_A$ ,  $2 \cdot B \cdot \tau_B$  и  $2 \cdot B \cdot \tau_B$ , можно

определить величины А, В. Таким образом, данная методика даёт возможность определить все параметры, характеризующие процесс окисления, а также электро - физические свойства образованных оксидов кремния.

Одним из основных параметров окисления является параболическая константа скорости окисления "К". Определение истинного значения "К" и её зависимости от выбранной температуры, позволяет вычислить "Е", значение энергии активации процесса окисления. "К" можно определить независимыми способами, первым - непосредственно из экспериментальных кинетических кривых, по зависимости привес (толщина оксида кремния) - время окисления (рис. 5.1)

$$K = l \cdot \left[ \frac{dl}{dt} \right]; \quad (5.20)$$

"К" при дифференцировании экспериментальной кинетической кривой, её параболической части - по наклону этой прямой :

$$K = \left[ \frac{\Delta l}{\Delta(dt/dl)} \right]. \quad (5.21)$$

Благодаря возможности проведения длительного окисления (50 - 70 час) при различных Т, можно определить параболические константы скорости окисления "К" на основе одного опыта.

Для этого достаточно через определённое время повторить процесс окисления при одинаковом температурном режиме окисления, а затем несколько раз при различных температурных режимах. Графическим дифференцированием экспериментальных кинетических кривых представим полученные данные в координатах  $l - dt/dl$  (рис. 5.5). Таким образом, имеем семейство графиков, которые пересекаются друг с другом и с осью ординат в одной точке, соответствующей началу координат, т. е. началу оксида кремния на его границе, а наклоны этих прямых линий дают

параболическую константу скорости процесса окисления "К" для соответствующего режима температуры.

Из графика (рис. 5.2) по наклону линейной части можно определить "К" при помощи уравнения в виде:

$$K = \left[ \frac{\Delta l^2}{2 \cdot \Delta t} \right]. \quad (5.22)$$

Таким образом, "К" определяем тремя независимыми методами. Убедившись в достоверности полученного результата, построим зависимость "К" от обратной температуры  $1/T$ , по тангенсу угла наклона этой зависимости определяем энергию процесса активации "Е".

Более глубокое изучение природы точечных эффектов, адсорбционно-десорбционных свойств, дает подробную информацию о свойствах полученных структур кремний-оксид кремния.

## 5.2. Механизм образования, миграции и диффузии избыточных точечных дефектов

При изучении процесса окисления кремния, появился интерес к исследованию адсорбционно - десорбционных явлений на поверхности кремния. Как известно, если частицы на поверхности имеют энергию связи более 0.5 эВ, то их принято относить к химически адсорбированным, а при меньших энергиях связи адсорбция считается физической.

Установлено, что на начальном этапе окисления наблюдается вместо увеличения привеса его уменьшение. Этот эффект связан с тем, что в начале окисления кремния происходит активация десорбции частиц с поверхности кристалла.

Из анализа полученных экспериментальных данных видно, что на

начальном этапе окисления кремния в процессе участвуют как минимум три вида точечных дефектов. Релаксацию этих избыточных дефектов можно представить в виде

$$\frac{dn_1}{dt} = -\alpha_1 \cdot n_1 \cdot n_1, \quad (5.23)$$

Интегрирование (5.23) даёт экспоненту с постоянной времени  $\tau_1$ :

$$\tau_1 = \left[ \frac{1}{\alpha_1 \cdot n_1} \right], \quad (5.24)$$

которая и определяет начальную стадию процесса релаксации. Здесь  $\tau_1$  - средняя по состоянию зоны проводимости вероятность захвата электрона,  $n_1$  - концентрация электронов в зоне проводимости в том случае, когда положение уровня Ферми на поверхности совпадает с положением уровня центра захвата  $E_c$ . Тогда  $n_1$  можно выразить следующим соотношением:

$$n_1 = N_c \cdot e^{\left[ \frac{E_c}{kT} \right]}, \quad (5.25)$$

где  $N_c$  - эффективная плотность состояний в зоне проводимости, которая равна:

$$N_c = \left[ \frac{(2 \cdot \pi \cdot m^* \cdot k \cdot T)^{1.5}}{4^3 \cdot h^3} \right]. \quad (5.26)$$

Здесь,  $m^*$  - эффективная масса  $h = 2\pi\hbar$  - постоянная Планка.

Эффективные концентрации плотности состояний в зонах при комнатной температуре для n - типа кремния равняются :

$$N_c = 2.5 \cdot 10^{19} \cdot \left( \left[ \frac{m_e^*}{m} \right] \right)^{1.5} \text{ с м}^{-3} = 2.5 \cdot 10^{19} \cdot 1.1^{1.5} = 2.89 \cdot 10^{19} \text{ с м}^{-3},$$

а для p - типа кремния-

$$N_v = 2.5 \cdot 10^{19} \cdot \left( \left[ \frac{m_p^*}{m} \right] = 0.57 \right)^{1.5} \text{ с м}^{-3} = 2.5 \cdot 10^{19} \cdot 0.57^{1.5} = 1.08 \cdot 10^{19} \text{ с м}^{-3},$$

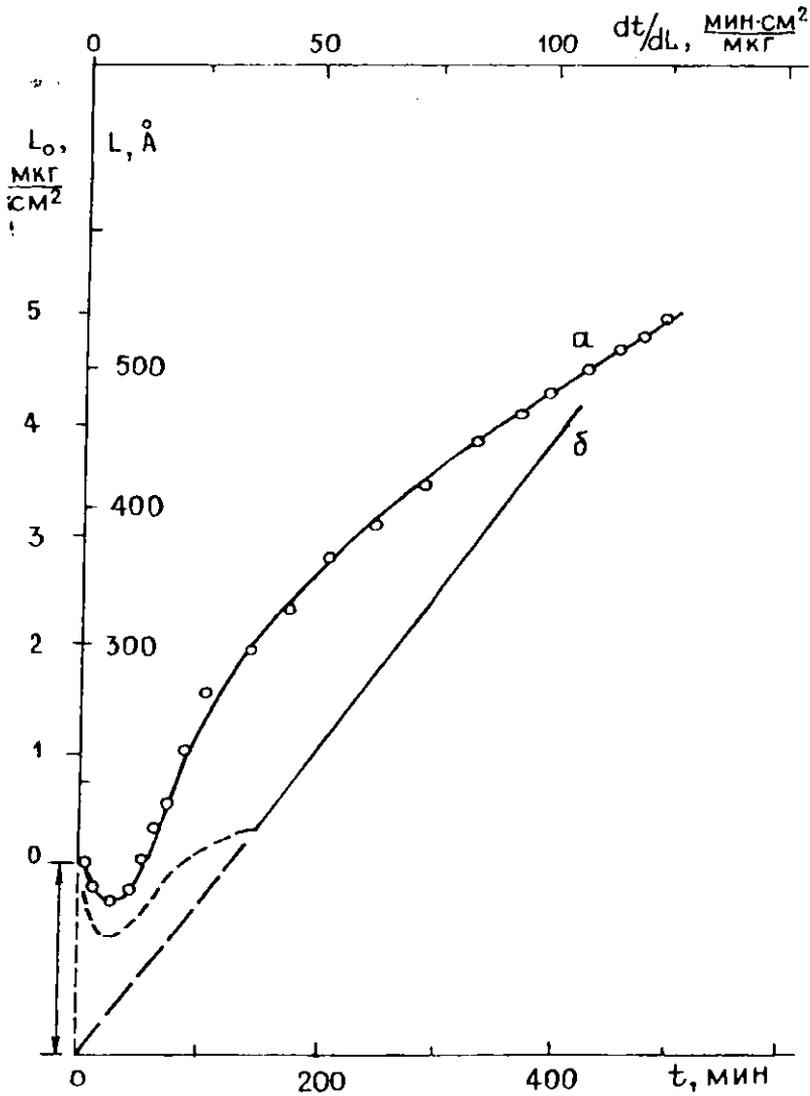


Рис. 5.2. Экспериментальные кинетические кривые в координатах:

а)  $L$  —  $t$ ; б)  $L$  —  $dt/dL$ .

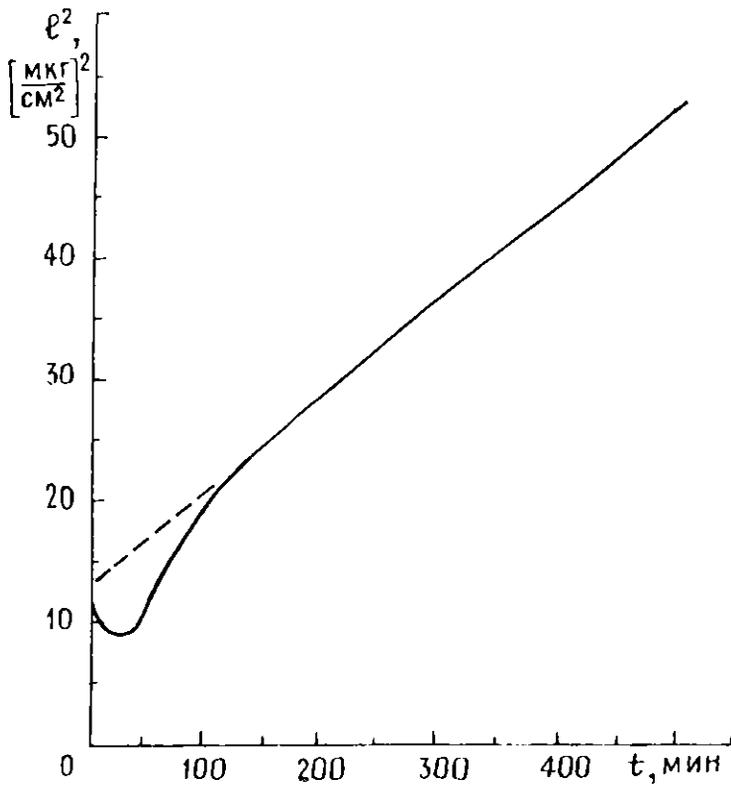


Рис. 5.3. Экспериментальные кинетические кривые в координатах  $t^2$  —  $t$

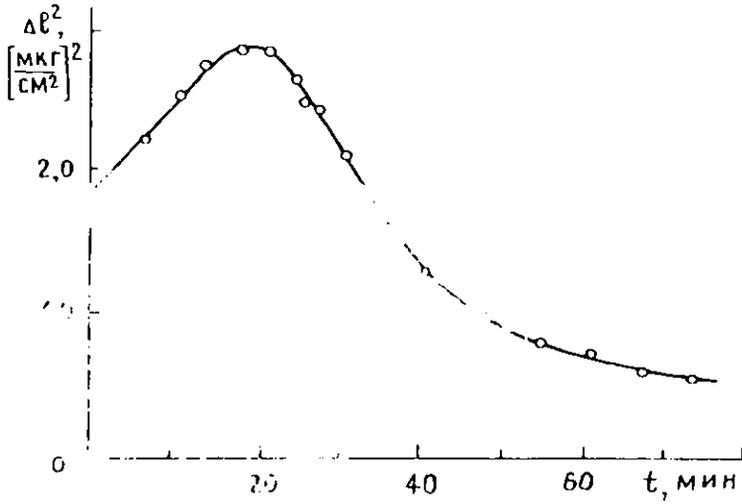


Рис. 5.4. Данные по окислению кремния в координатах  $\Delta \rho^2$  —  $t$

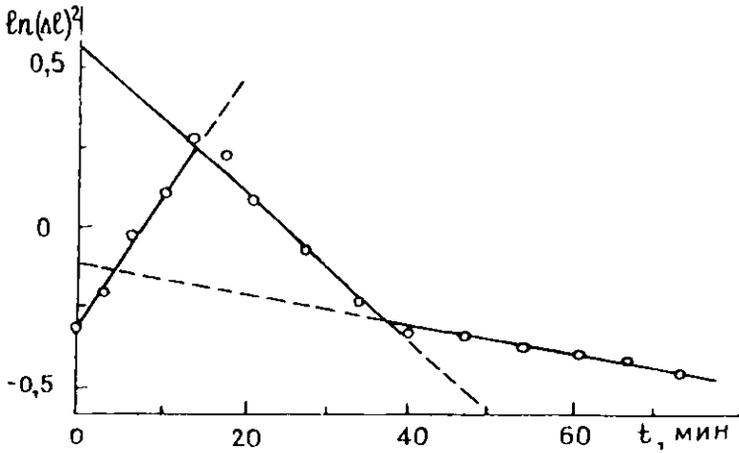


Рис. 5.5. Данные по окислению кремния в координатах  $\ln(\Delta \rho^2)$  —  $t$

$$\text{где } \left[ \frac{m_e^*}{m} \right] = 1.1 \text{ и } \left[ \frac{m_h^*}{m} \right] = 0.57.$$

Можно считать, что  $\tau_c$  -сечение захвата не зависит от температуры, тогда начальный момент концентрации поверхностных центров  $n_1$ , от  $t$  и временную релаксационную зависимость определим из уравнения:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\alpha_1 \cdot n_1 \cdot N_1. \quad (5.27)$$

Изменения концентрации избыточных точечных дефектов напишем в виде:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\alpha_1 \cdot n_1 \cdot D_0 \cdot e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}, \quad (5.28)$$

здесь  $\epsilon_1$  - энергия активации релаксационного процесса. С учётом величин  $\Delta n_1$ , получаемых из экспериментальных кинетических данных, концентрацию центра захвата вычисляем из уравнения:

$$\Delta n_1 = \frac{dn_1}{dt} \cdot \tau_1 = N_1. \quad (5.29)$$

Уравнение (5.28) является общей формулой для отражения релаксационного процесса для точечных дефектов анионного типа (адсорбированных частиц):

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 \cdot \alpha_0 \cdot D_0 \cdot e^{-\frac{\epsilon_r}{kT}} = \frac{n_1}{B}, \quad (5.30)$$

где  $\epsilon_r$  - энергия активации адсорбированных частиц;  $D_0$  - предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии адсорбированных частиц;  $\alpha_0$  - коэффициент, связанный с толщиной слоя, в котором существует объёмный заряд и электрическое поле, искривляющее энергетические зоны, характеризуемые Дебаевской длиной:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}{e^2 \cdot n}}, \quad (5.31)$$

где  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость полупроводника;  $\epsilon_0 = 8.86 \cdot 10^{-12}$  Ф/м - диэлектрическая постоянная;  $e$  - заряд электрона;  $n$  - концентрация примесей в полупроводнике.

С учётом уравнения (5.31), коэффициент  $\alpha_0$  можно выразить в следующем виде:

$$\alpha_0 = -\frac{\pi^2}{L_D^2} \quad (5.32)$$

Из уравнения (5.30) получаем соотношение:

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{\pi^2}{L_D^2} \cdot D_{OB} \cdot e^{-\frac{\epsilon_B}{kT}} \quad (5.33)$$

Предэкспоненциальный множитель представим в виде:

$$\frac{1}{\tau_{OB}} = \frac{\pi^2}{L_D^2} \cdot D_{OB} = \alpha_0 \cdot D_{OB} \quad (5.34)$$

Подставляя значение (5.34) в уравнение (5.24), получаем соотношение:

$$\frac{1}{\tau_B} = \alpha_0 \cdot D_{OB} \cdot e^{-\frac{\epsilon_B}{kT}} = \frac{1}{\tau_{OB}} \cdot e^{-\frac{\epsilon_B}{kT}} \quad (5.35)$$

Из уравнения (5.35) получим следующее выражение для коэффициента диффузии частиц:

$$D_B = D_{OB} \cdot e^{\frac{\epsilon_B}{kT}} \quad (5.36)$$

По тангенсу угла наклона определим энергию активации десорбирующихся частиц ( $\epsilon_B$ ). С учётом процесса десорбции во время окисления, величину "К" выразим следующим образом:

$$K = \beta \cdot \Delta C_A \cdot D_A + q \cdot \Delta C_B \cdot D_B - \Delta C_B D_B \quad (5.37) \text{ или}$$

$$K = \beta \cdot \Delta C_A \cdot D_{OA} \cdot e^{-\frac{(\epsilon_A + U_A)}{kT}} + \beta \cdot q \cdot \Delta C_B \cdot D_{OB} \cdot e^{\frac{(\epsilon_B + U_B)}{kT}} - \beta \cdot \Delta C_B \cdot D_{OB} \cdot e^{-\frac{(\epsilon_B + U_B)}{kT}} \quad (5.38)$$

где индексы А, В и Б обозначают, что частицы относятся к аниону (кислород), катиону (положительные ионы и вакансии) и десорбированным частицам, соответственно:

$$K = K_A + K_B + K_B \quad (5.39)$$

Параболические константы скорости окисления этих частиц:

$$K_A = \beta \cdot \Delta C_A \cdot D_A \quad (5.40)$$

$$K_A = \beta \cdot \Delta C_A \cdot D_A \quad (5.41)$$

$$K_B = \beta \cdot \Delta C_B \cdot D_B, \quad (5.42)$$

$$K_B = \beta \cdot \Delta C_B \cdot D_{OB} \cdot e^{\frac{(\epsilon_B \cdot U_B)}{kT}} = K_{OB} \cdot e^{\frac{(\epsilon_B \cdot U_B)}{kT}}, \quad (5.43)$$

$$K_{OB} = \beta \cdot \Delta C_B \cdot D_{OB}, \quad (5.44)$$

$$E_B = \epsilon_B \cdot U_B, \quad (5.45)$$

где  $E_B$  - энергия активации процесса диффузии для десорбирующих частиц. Коэффициент  $B$  определим по следующим формулам:

$$B = \beta \cdot \Delta C_B \cdot D_{OB} \cdot e^{\frac{(\epsilon_B \cdot U_B)}{kT}} \cdot \left[ \frac{n_{OB}}{N_A} \right], \quad (5.46)$$

$$\Delta C_B = \left[ \frac{\pi^2 \cdot K_{OB} \cdot \tau_{OB}}{L_D^2} \right]. \quad (5.47)$$

Начальная концентрация неравновесных и равновесных состояний есть

$$\left[ \frac{n_{OB}}{N_B} \right] = \left[ \frac{B \cdot \tau_B}{K_{OB} \cdot \tau_{OB}} \right] \quad \text{или} \quad \left[ \frac{n_B}{N_B} \right] = \left[ \frac{K_B \cdot \tau_B}{K_{OB} \cdot \tau_{OB}} \right]. \quad (5.48)$$

Множитель  $2B\tau_B$  вычисляется из уравнения :

$$B \cdot \tau_B = \left[ \frac{n_{OB} \cdot L_D^2 \cdot \beta \cdot \Delta C_B}{N_B \cdot \pi^2} \right], \quad (5.49)$$

Вычисленные по формуле (5.49), величины  $B\tau_B$  далее сопоставляются с экспериментальными значениями.

Таким образом, проведённое теоретическое рассмотрение даёт реальную картину процессов, происходящих при получении Si- SiO<sub>2</sub> систем. Знание процессов, происходящих на границе Si- SiO<sub>2</sub> систем с учётом десорбции части частиц при окислении, открывает дополнительную возможность прямого урегулирования свойств систем, изготовленных на

основе Si- SiO<sub>2</sub>.

### 5.3. Скорость изменения концентрации неравновесных точечных дефектов

Принцип действия приборов ПЗС и интегральных схем (ИС) основан на физическом процессе, происходящем в структуре металл - полупроводник (МОП). Основным этапом получения ПЗС и ИС является образование Si- SiO<sub>2</sub> системы.

Известно, что Si- SiO<sub>2</sub> система формируется в основном, путём термического окисления кремния; после чего производится её металлизация со стороны SiO<sub>2</sub> и образуется МОП - структура. Качество этих приборов определяется, в первую очередь, электрофизическим состоянием Si- SiO<sub>2</sub> системы.

В работе [14] описан новый эффективный способ получения тонких плёнок оксида кремния. Предлагается трёхэтапное окисление кремния в сухом кислороде. При таком технологическом режиме плотность поверхностных состояний на границе Si- SiO<sub>2</sub> систем стабилизируется, а свойства Si- SiO<sub>2</sub> систем зависят от начальной стадии образования оксида кремния.

В работе [15] предложен новый способ получения МОП - структур на основе кремния. На основе подбора специального режима окисления и последующей металлизации МОП - структуры обладают стабильной вольт - амперной характеристикой, благодаря стабильности поверхностных состояний рабочие параметры МОП приборов можно регулировать непосредственно во время их изготовления.

Особенностью таких приборов является резкий переходный слой, сверхтонкая плёнка р - n перехода. Данный способ позволяет создавать на одной операции несколько сотен подобных структур при помощи специального приспособления.

В управлении свойствами стабилизированных Si- SiO<sub>2</sub> систем возникает целый ряд задач, решение которых требует исследования атомно - молекулярной природы зарядов в них. Величина и стабильность поверхностного потенциала окисленного слоя сильно зависят от параметров исходного окисляемого кремния (n - и p - типа, концентрации примесей, плотности дислокаций и т. д.), а также от условий окисления.

В работах [13, 14, 15] показано, что поверхностный потенциал окисленного кремния обусловлен заряженными точечными дефектами различного типа. Образование избыточных точечных дефектов при элементарном акте взаимодействия поверхности твёрдого тела с кислородом объясняется теорией Арсланбекова [2]. Изучение поведения точечных дефектов, образующихся в процессе термического окисления, при воздействии УФ и ИК излучений, лазерного отжига, а также их релаксации, и возможного управления концентрацией является одним из проблемных научно-технических вопросов на современном этапе изготовления ПЗС и ИС.

В данной работе сделана попытка найти математическую зависимость концентрации точечных дефектов (n) от условий окисления и кинетики их релаксации.

В работах [6, 7, 20, 22, 24] рассмотрена природа точечных дефектов в элементарных и бинарных соединениях. В бинарных соединениях дефекты по Шоттки и Френкелло могут генерироваться и отжигаться в каждой из составных подрешёток. С учётом генерации и отжига точечных дефектов для скорости изменения последних, предложено [2, 9, 10] выражение:

$$\left[ \frac{dn}{dt} \right] = N \cdot K_{\Gamma} - n \cdot K_{\sigma\tau}, \quad (5.50)$$

где N и n - концентрация атомов в подрешётке и точечных дефектах, соответственно. При  $t \rightarrow \tau_{\sigma}$ ,  $n \rightarrow n_{\sigma}$ , а  $\tau_{\sigma}$  - время окисления, по истечении

которого рост окисла подчиняется параболическому закону, основные параметры определяются как:

$$n_{\infty} = N \cdot \left[ \frac{K_{\Gamma}}{K_{\text{от}}} \right] = N \cdot e^{-\frac{u}{kT}}, \quad (5.51)$$

$$K_{\Gamma} = K_{\text{от}} \cdot e^{-\frac{u}{kT}}, \quad (5.52)$$

$$K_{\text{от}} = K_{\text{от}0} \cdot e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (5.53)$$

$$K_{\text{от}} = \dots \quad (5.54)$$

$$K_{\text{от}} = \dots \quad (5.55) \text{ и}$$

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (5.56)$$

где  $K_{\Gamma}$  и  $K_{\text{от}}$  - коэффициенты скорости генерации и отжига точечных дефектов, соответственно,  $U$  - энергия образования и перемещения точечных дефектов,  $\tau_0$  - постоянная охлаждения;  $t$  - время окисления;  $T_0$  - комнатная температура;  $T$  - температура окисления.

С учётом (5.51-5.55), уравнение (5.51) примет вид:

$$\left[ \frac{dn}{dt} \right] = N \cdot K_{\text{от}} \cdot \left( e^{-\frac{u}{kT_0}} \right)^{\frac{1}{2}} - n \cdot \left[ \frac{1}{\tau_{\text{от}}} \right] \cdot \left( e^{-\frac{U}{kT_0}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.56)$$

Уравнение (5.56) можно решать аналитически и на ЭВМ для определения закона изменения концентрации дефектов на границе Si и SiO<sub>2</sub>, а также в объёме SiO<sub>2</sub>. Ниже приводится аналитическое решение (5.56).

Для удобства введём следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
 dn &= e^y, & dt &= dx, & \tau_y &= a, \\
 n &= y, & \tau &= x, & N \cdot K_{cr} &= A, \\
 B &= -\frac{\epsilon}{kT_0}, & C &= -\frac{U}{kT_0}, & \tau_{oot} &= b.
 \end{aligned} \tag{5.57}$$

С учётом этого, уравнение (5.56) приобретает вид:

$$\frac{dy}{dx} = A \cdot (e^y)^{\frac{1}{a}} - y \cdot \frac{1}{b} \cdot (e^y)^{\frac{1}{a}} \tag{5.58}$$

Уравнение (5.58) напишем в

$$y' + g(x) \cdot y = f(x), \tag{5.59}$$

$$g(x) = \frac{1}{b} \cdot (e^x)^{\frac{1}{a}}, \tag{5.60}$$

$$f(x) = A \cdot (e^x)^{\frac{1}{a}}. \tag{5.61}$$

Решение уравнения (5.58) ищем в

$$y = d + k \cdot x + M \cdot X^2. \tag{5.62}$$

Дифференцируя (5.62), получаем:

$$dy/dx = k + 2 M X, \tag{5.63}$$

после подстановки (5.63) в (5.58) имеем выражение:

$$k + 2 M X = A (e^{d+kx+MX^2})^{1/a} - (d+kx+MX^2)/b \cdot (e^{d+kx+MX^2})^{1/a} \tag{5.64}$$

Дальнейшее решение уравнения (5.64) после математических преобразований позволяет перейти к итоговому уравнению (5.56) или (5.58)

$$\begin{aligned}
 y &= k \left( \frac{2b}{(1+c)} - a - a/c \right) + \left( \frac{A \cdot B \cdot b}{C} \right) + \left( \frac{A \cdot b \cdot C - A \cdot B \cdot b}{3 \cdot C \cdot b - 2 \cdot a \cdot C - a \cdot C^2 - a} \right) \cdot X \\
 &+ \left[ \frac{A \cdot b \cdot C - A \cdot B \cdot b}{3 \cdot C \cdot b - 2 \cdot a \cdot C - a \cdot C^2 - a} \right] \cdot X^2. \tag{5.65}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 n = & \frac{\left[ -N \cdot K_{\sigma} \cdot \tau_{\text{оот}} \cdot \left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right] + N \cdot K_{\sigma} \cdot \tau_{\text{оот}} \cdot \left[ \frac{\varepsilon}{k \cdot T_0} \right] \right]}{\left[ -3 \cdot \left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right] \cdot \tau_{\text{оот}} + 2 \cdot \tau_y \cdot \left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right] \cdot \tau_y \cdot \left[ \frac{U}{(k \cdot T_0)^2} \right] - \tau_y \right]} \cdot \left( \frac{2 \cdot \tau_{\text{оот}}}{1 - \left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right]} - \tau_y + \frac{\tau_y}{\left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right]} \right) + \\
 & + N \cdot K_{\sigma} \cdot \tau_{\text{оот}} \cdot \left[ \frac{\varepsilon}{k \cdot T_0} \right] \cdot \left[ \frac{1}{\left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right]} \right] + \frac{\left[ -N \cdot K_{\sigma} \cdot \tau_{\text{оот}} \cdot \left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right] + N \cdot K_{\sigma} \cdot \tau_{\text{оот}} \cdot \left[ \frac{\varepsilon}{k \cdot T_0} \right] \right]}{\left[ -3 \cdot \left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right] \cdot \tau_{\text{оот}} + 2 \cdot \tau_y \cdot \left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right] \cdot \tau_y \cdot \left[ \frac{U}{(k \cdot T_0)^2} \right] - \tau_y \right]} \cdot X - \\
 & - \frac{\left[ -N \cdot K_{\sigma} \cdot \tau_{\text{оот}} \cdot \left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right] + N \cdot K_{\sigma} \cdot \tau_{\text{оот}} \cdot \left[ \frac{\varepsilon}{k \cdot T_0} \right] \right]}{\left[ -3 \cdot \left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right] \cdot \tau_{\text{оот}} + 2 \cdot \tau_y \cdot \left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right] \cdot \tau_y \cdot \left[ \frac{U}{(k \cdot T_0)^2} \right] - \tau_y \right]} \cdot \left[ \frac{\left[ \frac{U}{k \cdot T_0} \right]}{\tau_y \cdot \left[ 1 - \frac{U}{k \cdot T_0} \right]} \right] \cdot X^2, \quad (5.66)
 \end{aligned}$$

Отсюда следует, что уравнение (5.56) можно решить несколькими способами. Решая по методу Рунге - Кутты, можно построить график зависимости  $n$  от времени  $t$ . Номограмма приводится в приложении.

Решая уравнение (5.56) аналитически, получим уравнение (5.66), на основе которого также получим номограмму зависимости  $n$  от  $t$ .

Таким образом, при помощи уравнения (5.66) определим концентрацию точечных дефектов ( $n$ ). В зависимости от условий окисления  $n$  изменяется в широких пределах. Из анализа экспериментальных данных [13], следует выбирать  $t$  в интервале  $0 \leq t \leq \tau_y$ , где  $\tau_y$  - постоянная охлаждения, по порядку величины равная  $\tau_{\text{оот}}$ . Можно решить и обратную задачу, т. е. задавая  $n$ , находим  $\tau_y$ . При помощи уравнения (5.66) можно прогнозировать концентрации  $n$ , и составить целенаправленный программный режим окисления, что весьма важно для создания качественного ПЗС, ИС и других аналогичных микроэлектронных приборов.

#### 5.4. Механизм адсорбции на поверхности кремния в процессе термического окисления

Структура и состояние поверхности кристалла представляет интерес при изучении процесса окисления полупроводниковых образцов. Важно привести в соответствие структуру поверхности кристалла с природой и энергией образования поверхностных комплексов адсорбат - адсорбент. Для идеальной поверхности - положения атомов могут быть рассчитаны по структуре объёма кристалла. Неидеальные поверхности подразделяются на две основные группы: "смещённые" на которых поверхностные атомы сдвинуты на такие расстояния, что связи еще не нарушены, и "перестроенные", на которых связи разрушены и произошла миграция поверхностных атомов к новым более устойчивым центрам.

Эксперименты по изучению электрических и оптических свойств, а также по электронному парамагнитному резонансу подтвердили, что поверхность кремния, в основном, перестроена.

Для количественного изучения адсорбции и десорбции частиц на поверхности кремния нами проведена серия специальных экспериментов. Сортировка кристаллов проводилась на основе технических данных их заводских паспортов. Некоторые образцы вырезались из одного и того же слитка монокристалла кремния, для получения однотипных образцов, которые подвергались затем механической и химической полировке в заводских условиях. Далее проводилось окисление пластины кремния двумя различными методами: первый - перед окислением образец очищался путём термического нагрева в высоком вакууме; второй - в условиях серийного изготовления на заводах интегральных схем и МОП - структур, без очистки поверхности образца в высоком вакууме

Кинетика роста пленки на начальной стадии окисления этих способов сильно отличается: во втором — на начальном этапе наблюдается уменьшение веса образца за счет десорбции различных частиц на поверхности кремния, которое регистрируют только методом термомикрогравиметрического взвешивания. Для выяснения рода, а также количества адсорбированных и десорбированных частиц, нами осуществлены специальные эксперименты. При этом окисление кремния проводилось в атмосфере сухого кислорода при различных  $T$  и  $P$  до установления стационарной кинетики роста плёнки по параболическому закону. После этого, образцы охлаждались до комнатной температуры в различных режимах. Затем эксперимент повторялся в том же режиме окисления. Согласно теории кинетики окисления, после установления предыдущего режима следовало ожидать параболический рост окисной плёнки.

Однако после установления параболического роста плёнки, вместо ожидаемого привеса образца происходит убыwanie его веса (рис. 1). Из рисунка видно, что начальные стадии кинетики окисления образцов, подвергнутых высоковакуумной очистке, которые не подвергались вакуумной обработке, отличаются, а последующие этапы совпадают.

Такая аномалия объясняется тем, что в процессе окисления кристалла кремния при первичном взаимодействии кислорода с поверхностью происходит активное разрушение его поверхностных структур. Это приводит к образованию значительного количества точечных дефектов из-за экзотермичности химических реакций кремния с молекулами кислорода. С другой стороны, когда образцы не подвергаются высоковакуумной обработке, то в процессе первичного окисления происходит десорбция частиц с поверхности кристалла. Для кристаллов, предварительно подвергнутых высоковакуумной термообработке, десорбция частиц на

первичном этапе окисления уже не наблюдается. В обоих случаях при первичном окислении происходит ускоренное окисление кремния. Во втором случае, происходят параллельно два противоположных явления: одновременное поглощение кислорода и десорбция различных частиц с поверхности кремния. Экспериментальные результаты показывают,

что при повторном окислении, в одном и том же режиме, сколько бы их не было, в начале процесса окисления происходит аномалия.

Как показывают экспериментальные результаты, полученные в последние годы на образцах кремния с различными концентрациями ( $N = 10^{15} \dots 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) р - и n - типа, с увеличением концентрации примесей увеличивается параболическая константа скорости роста окисления.

Таким образом, во всех случаях при первичном взаимодействии кислорода с поверхностью кремния происходит дефектообразование с последующим ускоренным ростом диоксида кремния. А в случае без предварительной высоковакуумной обработки, наряду с ускоренным ростом диоксида кремния, происходит уменьшение его веса. При повторном окислении наблюдается уменьшение веса, независимо от того: подвергался образец перед первичным окислением предварительной высоковакуумной обработке или нет. Адсорбционные и десорбционные явления на поверхности Si сильно влияют на электронные состояния его приповерхностных слоёв. Для изготовления высококачественного  $\text{SiO}_2$  и структур "кремний - диоксид кремния" необходимо уметь управлять этими процессами за счет регулирования параметров процесса. Из теоретических соображений предлагаем использовать уравнение [20], описывающее кинетику окисления кремния с учётом десорбции частиц с поверхности. Семейство кривых, полученных на основе решения уравнения, приведено на рис. 1.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы, имеющие важные значения для развития технологий микроэлектроники: во всех случаях окисления кремния по заводскому режиму, происходит десорбция частиц с поверхности кремния. А при повторном окислении в том же режиме также наблюдаются адсорбционно - десорбционные явления на поверхности окисленного кремния. Термомикровесовой метод позволяет определить количество десорбированных частиц на поверхности кремния и его оксида.

В случае дополнительной обработки кристалла кремния в высоком вакууме и при первичном окислении кремния не наблюдаются адсорбционно - десорбционные явления на его поверхности; при повторном окислении в том же режиме наблюдаются адсорбционно - десорбционные явления, причем столько раз, сколько цикл повторяется.

При повышении температуры образца при вакуумной термообработке происходит термоэмиссия частиц с поверхности кремния, поэтому при первичном режиме окисления десорбция частиц не наблюдается и вес образца не уменьшается. Ускоренный рост плёнки оксида наблюдается во всех случаях.

Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают правильность предложенной модели окисления, т. е. кинетические кривые при различных режимах окисления соответствуют, в пределах ошибки экспериментов, кинетическим кривым, построенным на ЭВМ при помощи уравнения, предложенного в работе [ 25 ].

Развивая теорию окисления, предложено уравнение, описывающее кинетику процесса окисления, с учётом адсорбции и десорбции частиц на поверхности кристалла кремния на начальном этапе окисления.

Установлено, что при стандартном технологическом режиме заводского производства оксида кремния, происходит десорбция частиц с поверхности, которую необходимо учитывать для получения высококачественных плёнок оксида кремния. Благодаря высокой чувствительности применяемого термомикрогравиметрического метода и экспериментальной установки для наблюдения процесса кинетики роста окисной плёнки установлены закономерности десорбции частиц с поверхности кристалла кремния.

При помощи теоретических расчётов, а также на основе прецизионных экспериментальных данных, обнаружены и изучены реальные процессы, происходящие при получении структур кремний - диоксид кремния, что открывает новые возможности для управления свойствами диоксида кремния, а также структур кремний - диоксид кремния, а следовательно - параметрами приборов, создаваемых на их основе.

## **ГЛАВА -6. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТЕХИОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ОЖЕ - ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ВИМС**

### **6.1. Оже - анализ химического состава поверхности окисленного кремния**

Для проведения оже - анализа широко используются спектрометры типа "цилиндрическое зеркало" (АЦЗ), которые обладают рядом достоинств,

отличающих их от других типов электронных анализаторов. Разрешение АЦЗ составляет около 0.3%, а отношение сигнала к шуму в 100 раз выше, чем в анализаторах с тормозящим полем. Оже - анализ поверхности и приповерхностных слоёв образцов проводился на установке LAS - 2200, которая снабжена анализатором АЦЗ.

Экспериментальный прибор состоит из 2-х сверх высоковакуумных объемов аналитической камеры и отсека загрузки (рис. 6.1), в котором осуществляется замена мишеней. Перевод образца из аналитической камеры в загрузочную осуществляется через промежуточный шлюз. Наличие шлюза позволяет заменять мишени без заметного ухудшения вакуума в аналитической камере. Исследования проводились в аналитической камере. В ней расположен АЦЗ (3), электронная пушка (4) и ионная пушка (5) для распыления поверхности образцов ионами  $Ag^+$ . Перенос образца из одной камеры в другую осуществлялся с помощью передающих манипуляторов (6). Манипулятор (7) служит для перемещения вверх и вниз и поворота образцов. В аналитической камере имеется отсек (8) для размещения электронного устройства, позволяющего визуализировать сигналы, поступающие с изучаемой поверхности на экран электронно - лучевой трубки. Сверхвысокий вакуум (до  $10^{-10}$  Торр) в аналитической камере прибора создаётся с помощью ионных насосов (2).

На рис. 6.2 приведена блок - схема электрической части оже - электронного спектрометра. АЦЗ состоит из двух, строго коаксиально расположенных цилиндров с радиусами  $r_1$  (внутренний) и  $r_2$  (внешний). Внутренний цилиндр заземлён, а на внешний подается линейно изменяющийся отрицательный потенциал -  $U$ . Первичные электроны из электронной пушки, попадая на поверхность образца, возбуждают вторичные (в том числе оже-) электроны, которые вместе с отражёнными электронами выходят из образца во всех направлениях с некоторым угловым распределением. А электроны, направления движения которых

включены в интервале углов  $\alpha \div \alpha + \Delta\alpha$ , проходят в апертуру внутреннего цилиндра под углом  $\alpha = 48^\circ$ ,  $\Delta\alpha = 8^\circ$ . Часть этих электронов (электроны, энергия которых равна  $E_0$ ) отклоняются электрическим полем АЦЗ так, что пройдя через выходную апертуру фокусируются на оси цилиндров и попадают на вторично - электронный умножитель. В дисперсных анализаторах, изменяя величину потенциала- $U$  внешнего цилиндра АЦЗ, можно последовательно фокусировать на ось вторичные электроны разных энергий, т.е. получить энергетическое распределение электронов с образца, прошедших через анализатор. Линейно изменяющийся потенциал подаётся на внешний цилиндр с помощью генератора развёртки по энергиям (10). Изменение  $E$  синхронизировано с изменением положения каретки (пера) двухкоординатного графопостроителя (9) по координате "X".

Для выделения оже - электронов из общего фона вторичных электронов применяется метод дифференцирования сигнала: на плавно меняющееся напряжение развёртки с помощью генератора (5) накладывается дополнительный низкочастотный сигнал, который одновременно является опорным для синхронного детектора. Первая гармоника сигнала, получаемая с ВЭУ, выделяется и усиливается с помощью усилителя с синхронным детектором и подаётся на вход "У" графопостроителя. Амплитуда сигнала пропорциональна производной по энергии энергетического распределения вторичных электронов -  $dN/dE (E_2)$ . Таким образом, в АЦЗ удаётся исключить практически постоянный сигнал вторичных электронов, изменяющихся с энергией существенно медленнее, чем оже - сигнал и резко увеличить отношение сигнал / шум. Обычно это отношение составляет  $10^3$ , т. е. порог чувствительности около 0.1%.

Для формирования телевизионной развёртки (сканирования) электронного пучка по поверхности образца, электронная пушка снабжена отклоняющими пучок пластинами X и Y ( рис. 2). Диаметр

электронного пучка около 10 мкм. Амплитуда, частота и фаза телевизионной развёртки задаётся генератором (2), который одновременно управляет развёрткой телевизионного монитора (7). Сигналом яркости для телевизионного монитора является ток поглощённых электронов образца, передаваемый через телевизионный усилитель. Таким образом, на экране телевизионного монитора создаётся изображение поверхности образца.

Послойный оже - анализ можно осуществить последовательно распыляя поверхность образца пучком ускоренных ионов  $Ag^+$ . При этом бомбардировка ионами  $Ag^+$  и оже - анализ электронов производятся одновременно, что позволяет непрерывно получать профиль изменения концентрации исследуемого элемента в зависимости от глубины ионного распыления. При этом в спектре оже-электронов выделяют один пик, наиболее характерный для данного элемента и фиксируется изменение его интенсивности по глубине распыляемого слоя образца. Конструкция ионной пушки, использованной в данной работе, показана на рис. 3. Электроны, эмиттируемые вольфрамовыми нитями 1 и 2, ускоряются до энергии 100 эВ, напряжением сетки 3 и ионизуют атомы  $Ag$ , присутствующие между электродами 3 и 4. Образовавшиеся ионы  $Ag^+$  ускоряются и фокусируются с помощью электродов 5 и 6. Сформированный таким образом пучок ионов совмещается с точкой анализа под действием электростатического поля отклоняющихся пластин X и Y. Энергия ионов изменялась в пределах 1 - 3 кэВ. Максимальное давление аргона в ионном источнике составляло около  $5 \times 10^3$  Па. При этом плотность ионного тока достигала 100 мА/см<sup>2</sup>, а максимальная скорость распыления в случае двуокиси кремния доходила до 50 Å/мин. Диаметр ионного пучка на мишень примерно 3 мм.

Сканирование ионного пучка по поверхности образца позволило значительно повысить однородность травления в анализируемой области

поверхности.

В ходе экспериментов были использованы оже - спектрометр  $\alpha$  - Зер - 200 и растровый электронный микроскоп. Оже - профилометр позволяет определять глубину кратера распыляемой области с точностью 5 - 6 Å. Изменение концентрации примеси по глубине образца по интенсивности оже пиков определялось с точностью 5 - 8%.

## 6.2. Метод вторично - ионной массы - спектрометрии применительно к изучению окисленных образцов кремния

Если на поверхность твёрдого тела направить пучок быстрых ионов, то произойдёт выбивание атомов и молекул материала облучаемого образца в виде нейтральных и заряженных частиц. Заряженные частицы являются вторичными ионами, на масс - спектрометрическом анализе которых основан высокочувствительный метод вторично - ионной масс - спектрометрии (ВИМС). Для описания процессов эмиссии вторичных ионов (ВИЭ) и установления взаимосвязи между количеством ионов и свойствами исследуемых образцов вводятся следующие коэффициенты:

$$1) \text{ Коэффициент ВИЭ } K_i^+ = \frac{N_i^+}{N_0}$$

где  $N_i^+$  - количество положительных вторичных ионов с определённым соотношением массы к заряду,  $N_0$  - количество первичных ионов.

2) Коэффициент вторичных ионов для многокомпонентной системы

$$\gamma_i^+ = \frac{K_i^+}{C_i}$$

где  $C_i$  - концентрация  $i$  - того компонента.

3) Коэффициент распыления

$$S = \frac{N}{N_0}$$

где  $N$  - общее число распылённых частиц, т. е. сумма количества нейтральных ( $N_0$ ) и ионизированных  $N_i^+$  частиц.

4) Коэффициент ионизации

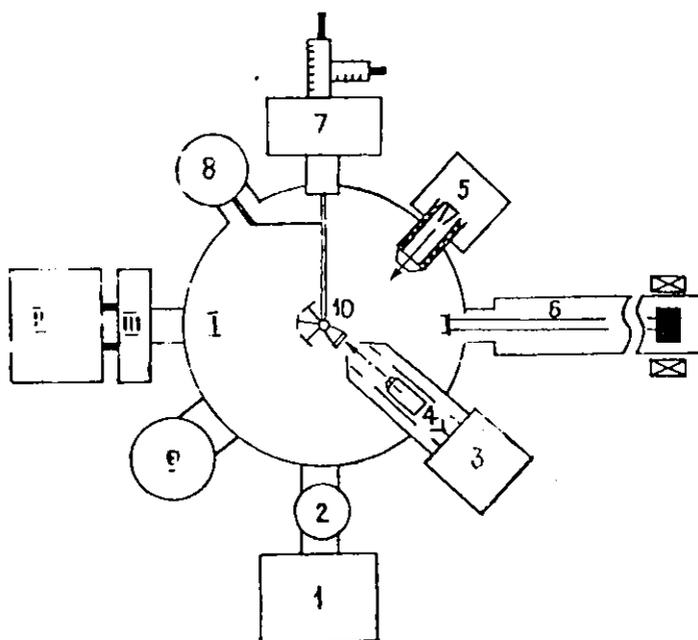


Рис. 6.1. Аналитическая камера установки LAS - 2200:

1-ионный насос; 2-сублимационный насос; 3-блок питания электронной пушки; 4-электронная пушка; 5-ионная пушка; 6,7-манипулятор; 8-видеоусилитель; 9-смотровое стекло; 10-мишень; I-измерительная камера; II-загрузочная камера; III-шлюз

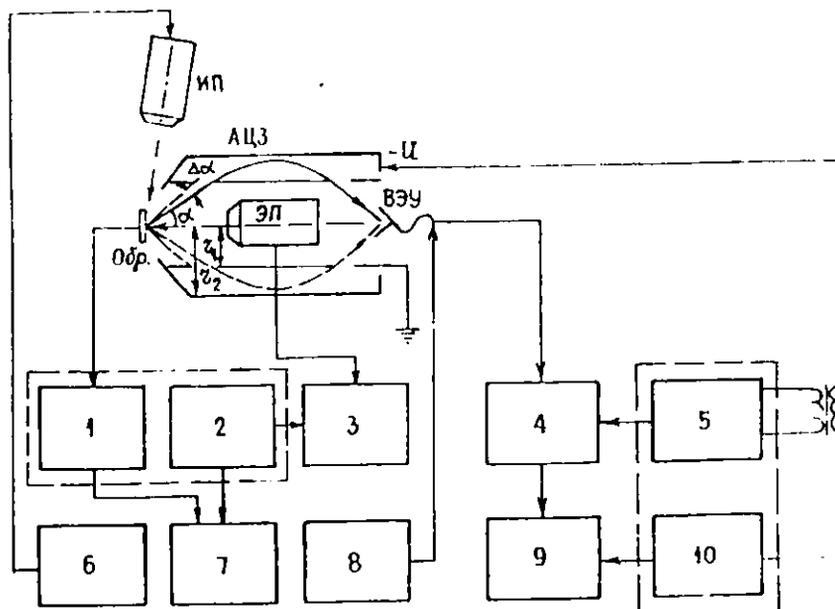


Рис. 6.2. Блок-схема измерений установки LAS-2200:

- 1-телевизионный (ТВ) усилитель; 2-генератор ТВ развертки; 3-блок питания электронной пушки; 4-усилитель с синхронным детектором; 5-генератор модуляции; 6-блок питания ионной пушки; 7-телевизионный монитор; 8-блок питания вторично электронного умножителя; 9-двухкоординатный графопостроитель; 10-генератор развертки по энергии

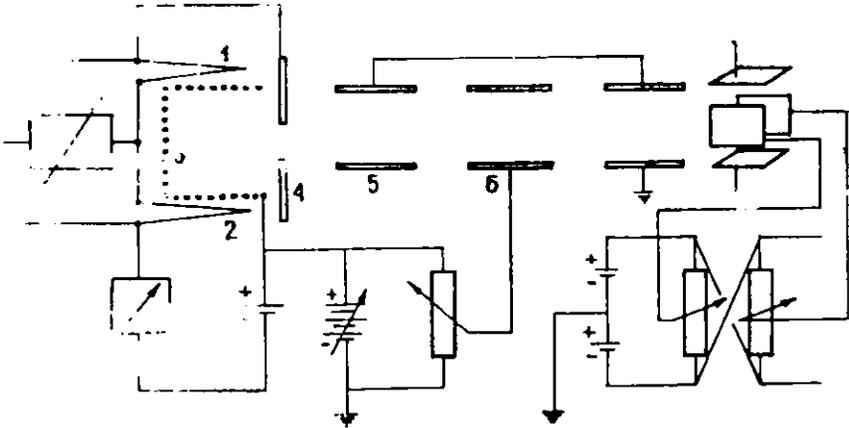


Рис. 6.3. Пушка для получения ионов  $Ag^+$ :  
 1 и 2 — нить накала; 3 — сетки; 4, 5 и 6 — вытягивающие  
 ускоряющие электроды

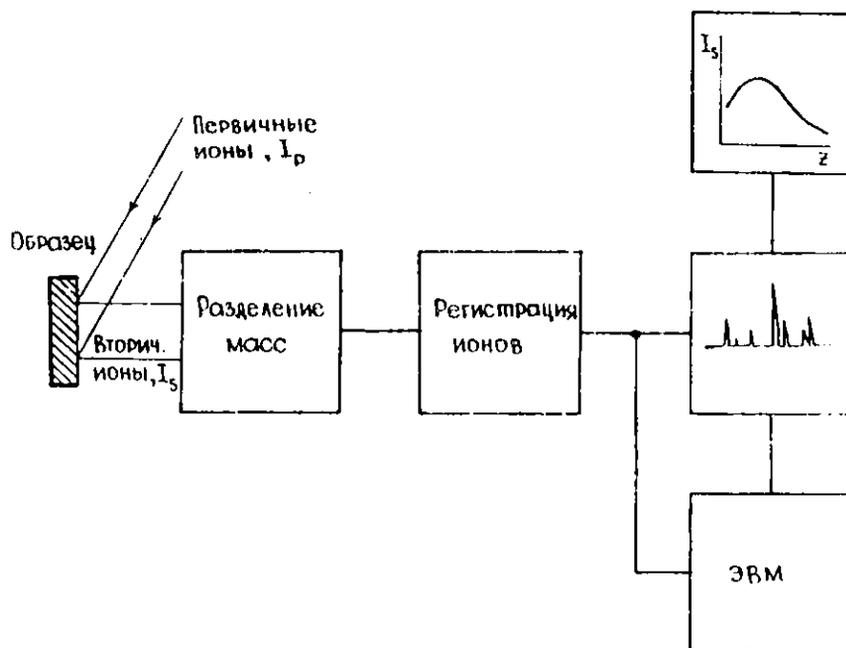


Рис. 6.4. Принципиальная схема метода ВИМС

$$\beta_i^* = \frac{K_i^*}{S},$$

характеризующий долю ионов в общем числе распылённых частиц и изменяющийся от 0 до 1.

5) Степень ионизации:  $\alpha_i^* = \frac{N_i^+}{N_0}, 0 \leq \alpha_i^* \leq \infty$  при  $\beta_i^* \ll 1, \alpha_i^* = \beta_i^*$ .

Значение абсолютных величин этих коэффициентов необходимо для достоверного анализа. Однако определение этих абсолютных значений связано с серьёзными трудностями и поэтому процессы вторично - ионной эмиссии часто характеризуются относительными величинами коэффициентов, т. е. приходится прибегать к использованию эталонов.

Например:

$$K_{i, \text{эт}}^* = \frac{K_i^*}{K_{\text{эт}}^*}, \text{ где } K_{\text{эт}}^* - \text{коэффициент ВИЭ эталона.}$$

ВИМС характеризуется:

- способностью к обнаружению практически всех химических элементов, начиная с водорода;
- возможность анализа изотопов, молекул и кластеров;
- способностью обнаружения малых количеств примесей (порядка  $10^{10} - 10^{11}$  ат х см<sup>-2</sup>);
- возможностью измерения профилей распределения элементов по глубине образца .

Принципиальная схема метода ВИМС представлена на рис. 6.4, мишень бомбардируется пучком первичных ионов с энергией в несколько кэВ. Вследствие соударений с этими ионами частиц образца, часть из них распыляется в виде атомов в основном или возбуждённом состоянии и ионов (положительных или отрицательных) в основном, либо в возбуждённом состоянии. Ионы вытягиваются полем из области мишени и попадают в масс - анализатор, где разделяются в соответствии с отношением их заряда к массе, детектируются и информация передаётся на регистрирующий прибор или ЭВМ.

Пригодность ВИМС для анализа состава твёрдых тел в большой степени зависит от правильности выбора экспериментальных условий.

В качестве первичных ионов выбирают ионы  $Ar^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^+$ ,  $N_2^+$  или  $Cr^+$ . При определении содержания кислорода в образце в качестве первичных ионов использованы ионы  $Ar^+$  и  $Cr^+$ . При анализе диэлектриков часто используют ионы  $O_2^+$  по той причине, что заряд, который переносится к мишени отрицательными ионами, можно компенсировать электронами, покидающими мишень, которая в итоге практически не заряжается.

Чтобы получить необходимый коэффициент распыления образцов, нужно использовать первичные ионы, обладающие энергией 3- 5 кэВ, а также увеличение угла падения первичных ионов.

### 6.3. Сравнительное сопоставление и анализ полученных экспериментальных результатов

В работах [ 30, 31, 38 ] исследовался состав и стехиометрия диоксида кремния, полученного в различных режимах окисления. В работе [1] рассмотрены проблемы неоднородности тонких слоёв  $SiO_2$ , выращенных в  $N_2O_2$  с помощью быстрой термической обработки. Анализ неоднородности приводился при высоком (40 см<sup>3</sup>/мин) и низком (6 см<sup>3</sup>/мин) расходах газа.

Скорость травления образцов, выращенных в чистом кислороде, имеет практически постоянное значение, равное 0.055 нм/с (0.55 Å/с). Для образцов, выращенных в смешанной среде, скорость травления диэлектрических слоёв вблизи центра пластины и на краях различна. Такое отличие связано с тем, что эти оксидные плёнки, сильно отличаются от плёнок, полученных в атмосфере чистого кислорода [ 30, 31 ].

Известно, что состав и свойства оксидных плёнок кремния зависит от режима окисления. Именно поэтому во всех случаях окисления необходимо учесть начальную стадию окисления, т. е. первичное взаимодействие кислорода с поверхностью кремния [ 22, 31, 39 ]. Комплексный анализ результатов работ показывает, что качество плёнок, их параметры (стехиометрия, состав, плотность зарядов, однородность) и толщина зависят от ряда технологических факторов: температура подложки,  $P_{O_2}$ ,

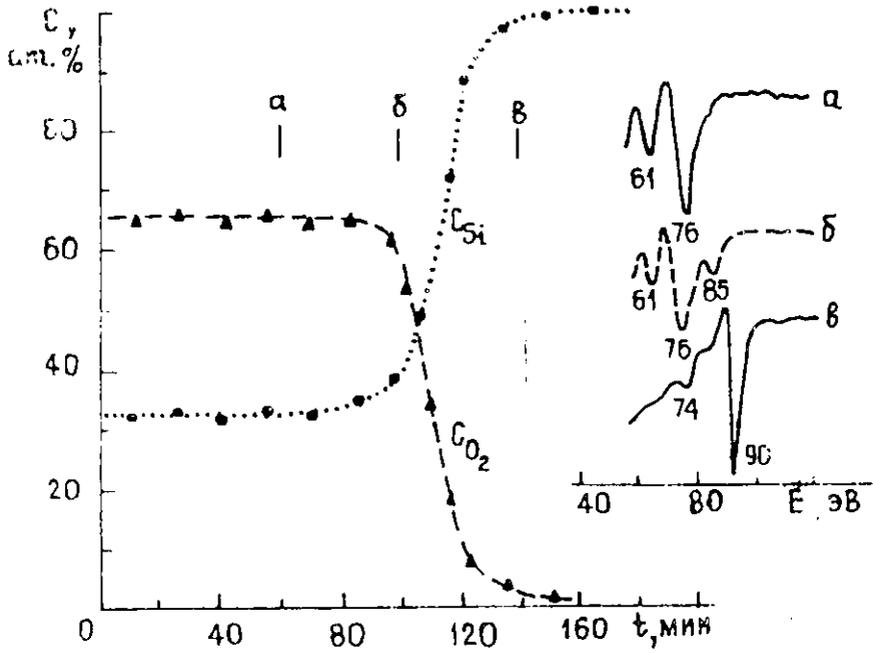


Рис. 6.5. Профили распределения концентрации атомов кремния и кислорода по глубине диоксида кремния

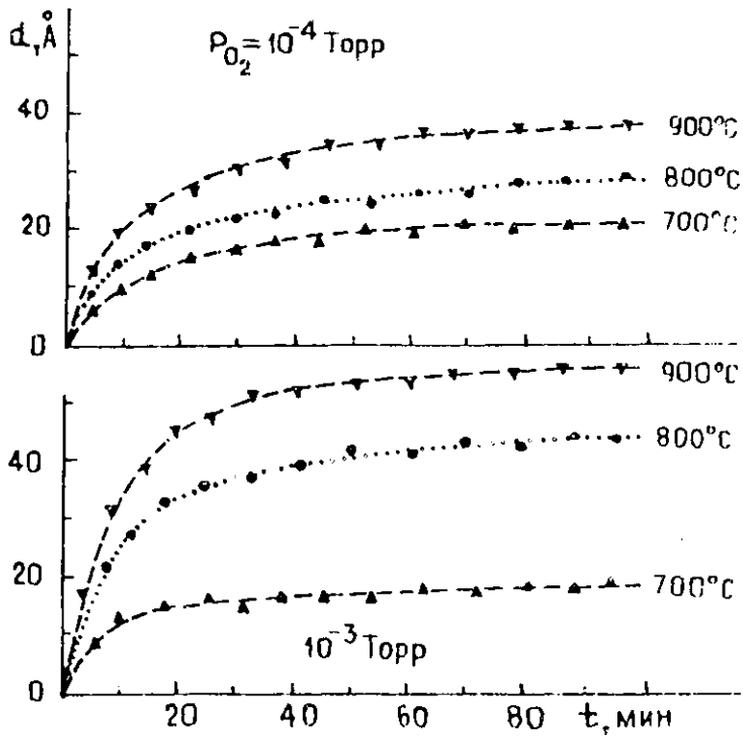


Рис. 6.6. Кинетические данные окисления в сухом кислороде при низком давлении

наличие ионизованных атомов кислорода и др. Эти исследования относятся к сверхтонким плёнкам ( $d \leq 100 \text{ \AA}$ ) полученным на хорошо очищенных поверхностях кремния при температуре  $T = 900^\circ \text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-4}$  и  $10^{-3}$  Торр. Что касается толстых плёнок ( $d \geq 250 - 300 \text{ \AA}$ ), полученных при  $P_{\text{O}_2} = 10^{-1} - 60$  Торр, различные режимы их окисления мало изучены. Для таких плёнок, в основном, определялась толщина методами высоковакуумного взвешивания и оптической эллипсометрии.

Эксперименты проводились в высоковакуумной установке, состоящей из двух смежных камер: камеры для окисления и объема, анализа состава полученного диоксида кремния. Состав оксида определяется методом оже - электронной спектроскопии с использованием ионного травления. При анализе профилей распределения использовались пики  $L_{2,3}\text{Si}$  (91 эВ) и  $\text{SiO}_2$  (76 эВ), а также  $KL_{2,3}L_{2,3}$  пик кислорода (508 эВ). Для увеличения точности измерения концентрации атомов применялся анализатор типа "Цилиндрическое зеркало", а в расчётах использован метод элементной оже - чувствительности с матричными поправками [2]. Травление поверхности проводилось ионами аргона с энергией 1.8 кэВ, подающих под углом  $15^\circ$  относительно поверхности образца. Скорость травления 3 - 6  $\text{\AA} / \text{мин}$ . Некоторые образцы окислены при специальных режимах по методике, указанной в работе [22]. После чего, состав и стехиометрия оценивались методом [39]. Результаты измерения различными методами сравнивались, даётся тщательная их интерпретация.

На рис. 6.5 приведены профили распределения концентрации атомов Si и O при послойном травлении плёнки диоксида кремния. Окисление проводилось в атмосфере кислорода  $P=400$  Торр,  $T=900^\circ \text{C}$  при разных временах окисления. На рисунке представлены оже - спектры для некоторых характерных глубин окисной плёнки.

Профили распределения концентрации Si и O при послойном травлении плёнки диоксида кремния условно можно

первой области, толщина которой 300 - 400 Å, концентрации Si и O по глубине практически не изменяются, а их процентное соотношение равно: Si 32 - 34 атомным процентам и O 68 - 66 атомным процентам, соответственно. При таких соотношениях сформированные плёнки удовлетворяют условиям образования  $\text{SiO}_2$ , что подтверждается соотношением интенсивностей пиков оже - спектра. Во - второй области концентрация кислорода уменьшается с ростом глубины плёнки, а кремния увеличивается. При этом в оже - спектре обнаруживаются пики, характерные для  $\text{SiO}_2$  (74 - 76 эВ), и окиси кремния типа  $\text{SiO}_x$  (83 - 86 эВ). В третьей области наблюдаются сложные физико - химические процессы, появляются пики, соответствующие плёнкам типа SiO (86 - 88 эВ), а на границе поверхности Si наблюдаются пики, соответствующие чистому кремнию (90 - 91 эВ). Из теоретического рассмотрения трёхслойное разделение пленки понятно, так как процесс окисления является реактивной диффузией, т. е. диффузия кислорода с одной стороны, а кремния с другой. Одновременно идёт химическая реакция на границе газ - плёнка и плёнка - кремний.

Расчёт, выполненный на основе экспериментальных результатов, показывает, что термодинамически выгодно сначала образоваться прослойке в виде  $\text{SiO}_x$ , затем моноокись распадается на кремний и диоксид кремния. Нами было также исследовано испарение плёнки с поверхности кремния. По значениям энергии активации испарения окисной плёнки показано, что термически образованные плёнки состоят из нескольких типов окислов кремния в различных соотношениях атомных процентов, это подтверждает данное предположение. Результаты, полученные методом термомикровзвешивания, показали, что на начальном этапе кинетика окисления кремния с течением времени описывается более сложными закономерностями.

Исследования, проведённые с использованием РЭМ и ЭЭС,

подтверждают, что стадия формирования плёнок при небольших толщинах имеет сложный характер, т. к. первично образуются островковые плёнки, затем толщина окиси на этих участках быстро растёт до 10 - 12 Å. Через некоторое время вся поверхность кремния полностью окисляется, при этом переходная область составляет  $\sim 100$  Å и подчиняется сложным процессам роста окисла, затем скорость окисления характеризуется параболической зависимостью.

Нами исследовано влияние давления и  $T$  окисления на неравномерность формируемой окисленной плёнки. Качественная плёнка получается при невысоких  $T$  и  $P_0$ , но при таком режиме невозможно получить оксид кремния необходимой толщины, т. к. наступает насыщение (рис. 6.6). Одним из требований к оксидным плёнкам является задание определённой равномерности по толщине, с целью обеспечения высокой электрической прочности и стабильного состояния поверхности на границе структур кремний - диоксид кремния.

Проведено аналитическое исследование естественного оксида Si и оксида, выращенного термическим способом. Естественный оксид имеет отличный от  $SiO_2$  химический состав и стехиометрию. В тонком слое оксида электроны и дырки туннелируют в зарядовые ловушки, расположенные на поверхности оксида, и формируют поверхностный заряд. В стационарном состоянии туннельный ток электронов от границы раздела к поверхностным зарядовым ловушкам равен току, протекающему в противоположном направлении. Известно, что туннельный ток зависит от концентрации электронов на границе раздела и от заряда, создаваемого захваченным на поверхностных ловушках электроном. При большой концентрации электронов, на границе раздела имеет место высокая плотность заряда на поверхности.

Для направленного управления зарядовым состоянием на границе кремний - диоксид кремния необходимо подобрать

соответствующими концентрациями электронов и дырок, а для этого надо изучить зависимость плотности зарядов на границе Si-SiO<sub>2</sub> и концентрации примесей конкретных кремниевых кристаллов [22, 25].

В наших экспериментах толщина оксида кремния, определённая послойным травлением и измеренная методом термомикрогравивзвешивания, получается практически одинаковой для одного и того же образца, что подтверждает достоверность и правильность введенных теоретических моделей.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что концентрации кремния и кислорода распределены в окисном слое так, как это показано на рис. 6.5. Полученные окисные плёнки по составу и стехиометрии условно разделяются на три составных слоя, но без чёткой границы, т. е. неразрывно переходят от насыщенного кислородом слоя кремния до непосредственно оксида кремния. Эти сложные структуры оксида необходимо учитывать в процессе технологического изготовления микроэлектронных субмикронных планарных приборов на основе структур кремний - диоксид кремния. Сложные и неравномерные по содержанию кислорода и толщине структуры окисных пленок выявлены для большинства образцов, что меняет представление технической реализации процесса окисления Si.

Полученные результаты свидетельствуют, что концентрации кислорода и кремния распределены по глубине оксида кремния неравномерно. Вблизи кристалла кремния (подложка) концентрация ионов больше, а кислорода меньше, в то время как вблизи границы с газом окисная пленка обогащена кислородом.

Такая зависимость объясняется нами с точки зрения диффузионной

теории миграции кислорода и кремния, и распределения их по глубине оксида кремния. Благодаря высокой чувствительности оже - анализа и ВИМС переходный слой, начиная непосредственно с поверхности кремния, состоит из слоев соответствующих  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_x$ , а затем  $\text{SiO}_2$  оксидов. Именно в такой последовательности для плёнки оксида, формируемой на поверхности кристалла кремния, полученного термическим путём, идет чередование концентрации Si и O. Данный эффект характерен и для пленок, полученных методом испарения оксида на поверхности окисленного кремния. Таким образом, подобная структура распределения концентрации по толщине оксида характерна для всех пленок оксида, формируемого любым способом на поверхности кремния, т.е. является неприменным свойством этих окисных пленок.

Толщина оксида кремния, определённая послойным травлением и измеренная методом термомикровзвешивания, получается практически одинаковой, что подтверждает достоверность эксперимента и теоретических моделей процесса окисления. Оксидные плёнки по составу и стехиометрии границы  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_x$ , и  $\text{SiO}_2$  оксидов не размыты, т.е. нет чёткой границы между ними, так как сам процесс образования плёнки оксида является реактивной диффузией и зависит от природы частиц в нем участвующих.

## ГЛАВА -7. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ Si-SiO<sub>2</sub> СТРУКТУР

Полученные результаты подтверждают правильность предложенной модели и уравнения, описывающего кинетику образования диоксида кремния с учётом адсорбции и десорбции частиц на поверхности кристалла кремния. Обнаружены данные доказывающие прямую взаимосвязь между зарядовыми состояниями структур кремний - диоксид кремния и механизмом кинетики их образования с учётом первичного взаимодействия с реальной поверхностью кристалла кремния, а также адсорбции и десорбции частиц на поверхности кремния. Прецизионные исследования процессов, происходящих на границе кремний - оксид и оксид - газ (кислород), а также кремний - газ (кислород), дают реальную картину процессов, происходящих во время окисления, управления в процессе окисления за счет изменения режима и его параметров. Благодаря такой возможности нам удалось получить ценную информацию о количественном соотношении реагирующих частиц; предложили термодинамическое квазиравновесное состояние для описания реагентов каждого конкретного режима окисления, а также типа, плотности дефектов кристалла кремния. Обнаружено влияние внешних воздействий на электрофизическую и кинетическую

характеристику диоксида кремния и структур кремний - диоксид.

В . главе проводится критический анализ экспериментальных и теоретических результатов, с целью выявления реальной картины, происходящей во время окисления кристалла кремния, с точки зрения экзотермической химической реакции образования диоксида кремния [ 22, 25, 28, 35–38 ]. Исходя из результатов, полученных путем развития теории окисления кремния, проводились количественные сравнения на атомно - молекулярном уровне, обнаружены общие особенности в поведении тех параметров, которые определяют, соответственно, механизм кинетики окисления кремния и зарядовых свойств, образованных структур кремний - диоксид кремния. Некоторые результаты параллель контролировались более чувствительными методами; ВИМС и количественный оже - анализ химического элементного состава поверхности окисленного кремния, определение стехиометрии оксида кремния, переходных слоев окисных плёнок от кремния до границы окисел - газ, а также профили распределения элементного состава по глубине оксида кремния.

### 7.1. Электрофизические характеристики Si - SiO<sub>2</sub> структур

Зависимость величины КРП от температуры, как это следует из результатов, приведённых в главе описывается с помощью двух параметров: энергии активации  $U_1$ , и предэкспоненты  $\Delta\phi_0$ . Величина энергии активации  $U_1$  составляет 18500 кал / моль или 0.80 эВ, и не зависит от давления окислительной среды. Предэкспонента  $\Delta\phi_0$  прямо пропорционально зависит от давления и величины коэффициента пропорциональности  $\gamma$  составляет  $7.07 \times 10^{-6}$ .

Для выяснения пределов зависимости величины КРП нами значительно расширен диапазон изменения давления и температуры окисления,

соответственно, от 10 до 150 Торр и  $T$  от  $963^\circ \text{K}$  до  $1280^\circ \text{K}$ . Как показали экспериментальные исследования при достижении давления окисления 120 Торр наблюдается насыщение, т. е. величина КРП практически перестаёт зависеть от  $P_{\text{O}_2}$ . При достижении  $T = 1280^\circ \text{K}$ , также наблюдается насыщение, т. е. величина КРП не зависит от  $T$ . Эти эффекты вполне удовлетворительно описываются молекулярно - кинетической теорией и объясняются термодинамическим квазиравновесием системы кремний - кислород.

Характерно и то, что на графиках зависимости  $\Delta\phi = f(P_{\text{O}_2})$  некоторые экспериментальные точки относятся к тем образцам, которые подвергались многократному повторному окислению. Несмотря на это, точки практически повторяют те величины КРП, которые соответствуют условиям первичного окисления. Этот факт означает, что величина КРП ( $\Delta\phi$ ) практически не зависит от термообработки Si - SiO<sub>2</sub> системы, а определяется условиями первичного окисления образцов. Дальнейшее изменение существенно не меняет величину КРП ( $\Delta\phi$ ).

Этот факт можно объяснить следующим образом. Образование первичного слоя окисла SiO<sub>2</sub>, в зависимости от условий окисления ( $P_{\text{O}_2}$  и  $T_{\text{ок}}$ ), сопровождается образованием разной концентрации избыточных дефектов в нём. При дальнейшем росте окисла эти дефекты отжигаются и приобретают равновесное значение концентрации, характерное для данного режима окисления. При повторном окислении рост окисла протекает уже без существенных изменений концентрации равновесных точечных дефектов на межфазной границе Si - SiO<sub>2</sub> систем. По - видимому, конкретная величина КРП ( $\Delta\phi$ ) обусловлена именно этими дефектами. При повторном окислении равновесная концентрация дефектов практически не изменяется и величина КРП остаётся постоянной.

Величина энергии образования зарядов, найденная по температурной зависимости плотности поверхностных зарядов  $N_s$ , равна  $U_2 = 17820 \text{ кал/моль}$  или  $0.77 \text{ эВ}$ .

Величина предэкспоненты  $N_{so}$  увеличивается линейно с увеличением коэффициентов пропорциональности равными  $7.6 \times 10^5$ .

Зависимость  $N_s$  от давления, по - видимому, связана с тем, что при первичном окислении на границе газ - кремний, а в дальнейшем - на границе окисной плёнки и кремния, нарушается термодинамическое равновесие, причем оно тем сильнее, чем выше давление.

Исследования зависимости плотности поверхностных состояний на границе структур кремний - диоксид кремния показали, что величина их плотности зависит от давления и температуры до определённого значения, после которого происходит насыщение характеристик, т. е. плотность поверхностных состояний остаётся постоянной с увеличением  $P_{O_2}$  и  $T$  окисления. Для того, чтобы образовалась совершенная по стехиометрии и составу диоксида кремния плёнка, необходимо иметь один атом кремния и одну молекулу (два атома) кислорода. В связи с этим, как только при окислении кремния наступит такое термодинамическое квазиравновесие системы кремний - кислород, то тут же наступает квазистационарное течение кинетики окисления, и наблюдается насыщение. С учётом того, что один из составляющих реагентов - кремний поступает из кристаллической пластины кремния, а процесс окисления является сложной реактивной диффузией, трудно экспериментально обнаружить все тонкости процесса окисления.

Поэтому, для каждого конкретного случая нужен индивидуальный подход в выборе режима, а экспериментальные результаты необходимо подвергнуть всестороннему анализу.

С целью изучения влияния термообработки на величину  $N_s$ , проводилось повторное циклическое окисление образцов. Результаты показывают, что при повторном окислении величина  $N_s$  остаётся практически постоянной при различных температурах, тогда как ожидалось ее уменьшение, т.е.  $N_s$  коррелирует с условиями первичной стадии

окисления кремния. Повторное окисление уже не может существенно изменять свойства межфазной границы Si - SiO<sub>2</sub> систем. Это происходит, когда граница окисла Si - SiO<sub>2</sub> систем практически не смещается. Первоначальный слой окисла растёт вглубь приповерхностного слоя кремния и дальнейший его рост сопровождается диффузией кислородных вакансий или ионов кремния на границу кремний - газ, т.к. плёнка практически растёт на поверхности образованного диоксида кремния.

### 7.2. Кинетические характеристики окисленного кремния

Из результатов, приведённых в главах 3 и 5, следует, что величина  $\tau_1$  зависит от T и давления кислорода, а величина  $\tau_2$ , в пределах эксперимента, слабо зависит от них. Поэтому можно считать, что  $\tau_1$  характеризует постоянную времени релаксации кислородных точечных дефектов, т. е. дефектов в анионной подрешётке. А  $\tau_2$  ведёт себя иначе, т. е. величина  $\tau_2$  характеризует влияние десорбирующихся частиц с поверхности кремния. По своей природе  $\tau_2$  близко к  $\tau_1$ .

Слабая зависимость  $\tau_2$  от T и отсутствие зависимости от P<sub>O<sub>2</sub></sub> кислорода показывают, что  $\tau_2$  характеризует постоянные скорости рассасывания кремниевых точечных дефектов, т. е. дефектов в катионной подрешётке. Поэтому, в соответствии с выводом кинетических уравнений, можно считать, что  $\tau_1$  тождественно  $\tau_A$  и  $\tau_2$  тождественно  $\tau_B$ , где индексы "А" и "В" относятся к анионному и катионному типу точечных дефектов, соответственно.

Чёткой связи  $\tau_2$  с какими - либо параметрами реакционной системы не обнаружено.

Величина  $\frac{1}{\tau_0}$  характеризует предэкспоненту коэффициента диффузии избыточных дефектов D<sub>0</sub>. В уравнения (2.12) и (2.14а) входит множитель

" $\alpha$ ", который, согласно представлениям механизма отжига точечных дефектов, связан с толщиной образца "а". В рассмотренном случае коэффициент может быть связан с толщиной окисной плёнки. Экспериментальные данные показывают, что в разных опытах области толщины окисной плёнки, в которой наблюдались релаксационные процессы, несколько отличны. Однако введение поправки на толщину окисной плёнки только увеличивает разброс экспериментальных результатов, как видно из рис. 7.1, где изображены зависимости  $\lg D'$  от обратной температуры. Семейство кривых относится к случаю, когда коэффициент  $\alpha$  вычислен при начальной толщине окисной плёнки  $a = 25 \text{ \AA}$ , наблюдавшейся в среднем на всех образцах после предокислительной обработки.

Как видно из графиков, лучшая корреляция наблюдается в случае постоянной начальной толщины окисной плёнки. Это связано с тем, что на процесс рассасывания избыточных точечных дефектов влияет не вся толщина плёнки, а только её эффективная величина, которая связана с начальной толщиной исходной окисной плёнки. Релаксация точечных дефектов происходит не на поверхностях раздела растущей плёнки, а в её глубине, либо на поверхностях раздела исходной окисной плёнки. Вновь нарастающие слои окисной плёнки при высокой температуре имеют более совершенную структуру и находятся ближе к равновесным условиям, чем исходная плёнка, образовавшаяся на воздухе при комнатной температуре. Поэтому релаксационные явления дефектов в исходной плёнке проявляются в меньшей степени, чем в первичных слоях плёнки, однако избыточные точечные дефекты будут переходить из исходной плёнки в только что выросший слой при высокой постоянной температуре в условиях стационарного процесса.

Величина  $Q_0$  характеризует только начальную толщину окисной

плёнки, включающую в себя \_\_\_\_\_ и ту её часть, которая образовалась в начальный момент времени при повышенной  $T$ , когда процесс протекал ещё не изотермически и невозможно было точно регистрировать изменение толщины плёнки с ростом  $T$  или в условиях напуска кислорода на горячую поверхность образца. Величина  $Q_0$  \_\_\_\_\_ характеризует некую эффективную начальную толщину окисной плёнки, которая образовалась к началу протекания процесса в изотермических условиях.

Основываясь на полученных экспериментальных данных (рис 7.1), можно считать что величина "а" существенно не изменяется от опыта к опыту и \_\_\_\_\_ равна  $a = 25 \text{ \AA}$ . Диффузионные параметры релаксации избыточных точечных дефектов  $D_{\text{Ox}}^*$  и  $U_a$  \_\_\_\_\_ определяем из рис. 7.1.

На рис. 7.2 представлена зависимость  $D_{\text{Ox}}^*$  от  $P_{\text{O}_2}$ ; видно что  $D_{\text{Ox}}^*$  обратно пропорционально уменьшается с увеличением  $P_{\text{O}_2}$ :

$$D_{\text{Ox}}^* = \gamma_4 \cdot P_{\text{O}_2}^{-1}. \quad (7.1)$$

Зная величину  $D_{\text{Ox}}^*$  для соответствующего  $P_{\text{O}_2}$ , имеем

$$P_{\text{O}_2} = 10 \text{ Торр}, \quad D_{\text{Ox}}^* = 30.0 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$P_{\text{O}_2} = 20 \text{ Торр}, \quad D_{\text{Ox}}^* = 15.0 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$P_{\text{O}_2} = 40 \text{ Торр}, \quad D_{\text{Ox}}^* = 7.50 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$P_{\text{O}_2} = 60 \text{ Торр}, \quad D_{\text{Ox}}^* = 5.00 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$P_{\text{O}_2} = 80 \text{ Торр}, \quad D_{\text{Ox}}^* = 3.75 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$P_{\text{O}_2} = 100 \text{ Торр}, \quad D_{\text{Ox}}^* = 3.00 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек},$$

$$P_{\text{O}_2} = 120 \text{ Торр}, \quad D_{\text{Ox}}^* = 1.50 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

По формуле (7.1) из экспериментальной кривой можно определить  $\gamma_4$   
 $= 3.0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{Торр}.$

При этом уравнение (7.1) примет вид

$$D_{\text{Ox}}^* = 3.0 \cdot 10^{-12} \cdot P_{\text{O}_2}^{-1}, \quad (7.2)$$

Общее уравнение для зависимости коэффициента диффузии избыточных кислородных точечных дефектов от  $T$  и  $P_{O_2}$  имеет вид

$$D_{Ox}^* = 3.0 \cdot 10^{-12} \cdot P_{O_2}^{-1} \cdot e^{\frac{22850}{R \cdot T}} \quad (7.3)$$

Наблюдаемая величина  $D_{Ox}^*$  соответствует кислородным точечным дефектам типа вакансий и дивакансий, поскольку только их концентрация существенно возрастает с понижением  $P_{O_2}$ . Концентрация внедрённых атомов или молекул  $O$  в окисле возрастает с ростом  $P_{O_2}$ , в то время как концентрация междуузельных атомов кремния в меньшей степени зависит от  $P_{O_2}$ . Обычно для междуузельных атомов металла в окисле показатель степени в формуле для давления находится в пределах - 1/6 - 1/4 [6, II, I2].

Малая величина энергии активации (порядка 0.3 эВ) подвижности точечных дефектов, описываемых постоянной времени релаксации  $\tau_B$ , и независимости её от  $P_{O_2}$ , свидетельствует о том, что точечные дефекты в окиси не связаны с кислородом, а тождественны "междуузельным" атомам или ионам самого кремния.

### 7.3. Состав и стехиометрия оксида кремния

Известно [3,4,5], что "междуузельные" атомы или ионы кремния весьма подвижны в решётке и имеют величину энергии активации подвижности примерно 0.35 эВ. Учитывая, что радиус иона кремния мал (0.43 Å), а в структуре стеклообразной двуокиси кремния имеются большие "междуузельные" пустоты, можно ожидать, что величина энергии активации миграции ионов кремния в плёнке двуокиси кремния имеет малую величину. Точечные дефекты с постоянной времени наблюдаются только на первых стадиях процесса окисления до выхода кривой на параболическую,

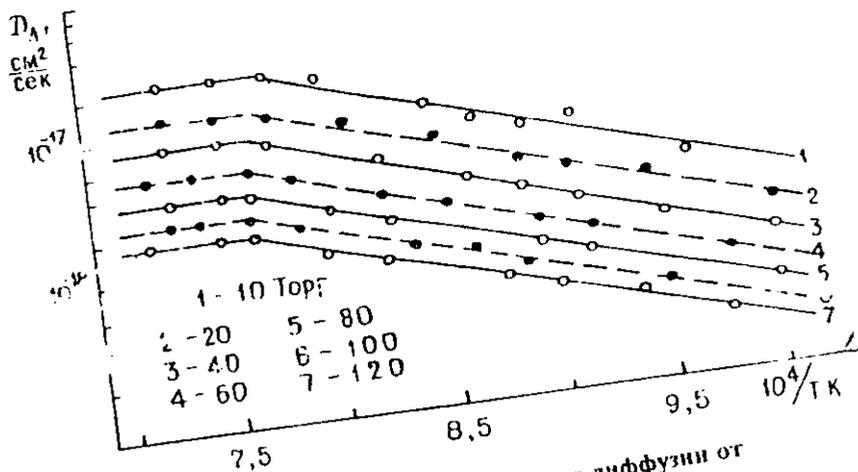


Рис. 7.1. Зависимость коэффициента диффузии от температуры

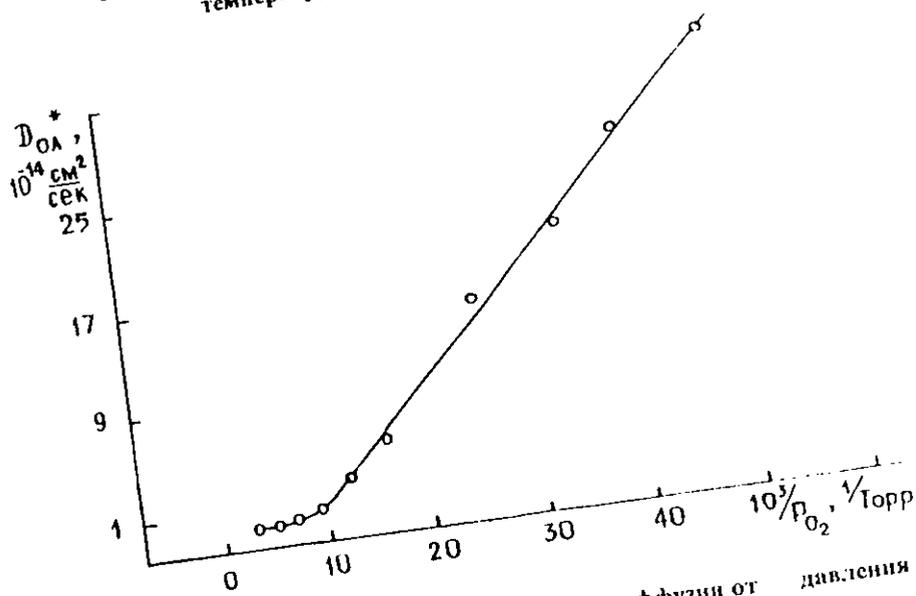


Рис. 7.2. Зависимость предэкспоненты диффузии от давления

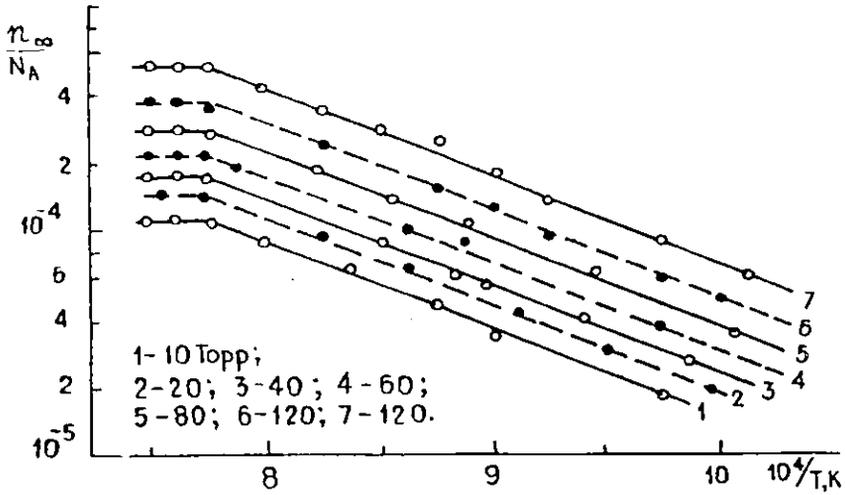


Рис. 7.3. Зависимость отношения равновесной концентрации кислородных точечных дефектов от температуры

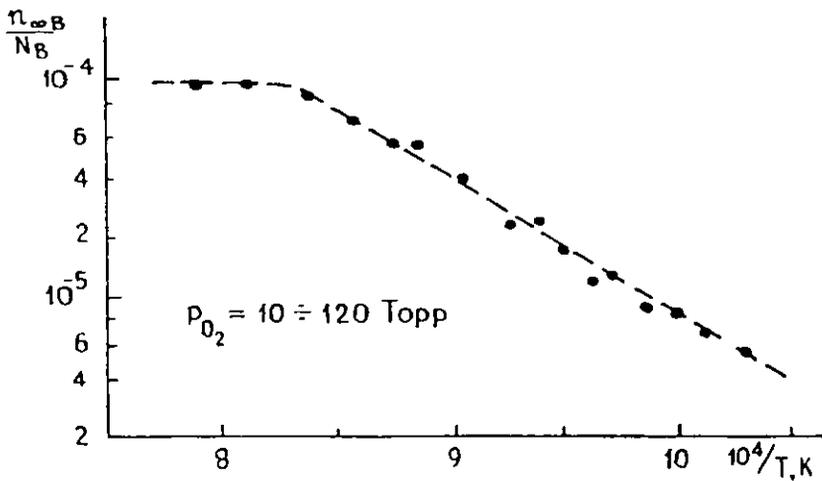


Рис. 7.4. Зависимость отношения равновесной концентрации кремниевых точечных дефектов от температуры

зависимость. После быстрых повторных охлаждений и нагреваний образца дефекты больше не проявляются.

Это связано с тем, что "междоузельные" атомы кремния не являются основными и характерными точечными дефектами в плёнке двуокиси кремния, получаемой при термическом окислении, а возникают только при её зарождении и частично переходят из объёма кремния. Поэтому простая закалка кристалла путем охлаждения не приводит к их генерации.

Фактическая концентрация кремниевых точечных дефектов на начальных стадиях процесса окисления значительно превосходит наблюдаемую величину и резко уменьшается до неё, одновременно создавая ускоренное нарастание окисной плёнки от  $Q'$  до  $Q_0$ . Однако кинетику процесса окисления на этом этапе роста трудно регистрировать с достаточной точностью.

Отрицать генерацию и образование кремниевых точечных дефектов на границе кремний - окисел, в том числе и "междоузельных" атомов и ионов кремния, ни в коем случае нельзя. Хотя создание междоузельных атомов кремния и характеризуется большей энергией их образования (60 ккал/моль), всё же за счёт теплоты реакции окисления кремния кислородом на границе кремний - окисел генерируется много "междоузельных" атомов и ионов кремния. Они могут прореагировать вблизи границы с кислородом, продиффундировавшим через окисную плёнку, или с самой плёнкой с образованием кислородных вакансий, вплоть до образования промежуточного слоя  $\text{SiO}$ . Не исключена вероятность диффузии до границы окисел - водород и последующей реакции с элементарным кислородом.

Участие междоузельных атомов и ионов кремния в общем диффузионном процессе определяется условиями осуществления или режимом процесса окисления и, в первую очередь, парциальным давлением кислорода, температурой и наличием примесей

в окисле. С процессами генерации междоузельных атомов и ионов кремния на границе раздела Si - SiO<sub>2</sub> структур и связано наблюдаемое явление. Несмотря на малую величину энергии активация миграции этого типа точечных дефектов в окисной плёнке

избыточная, по сравнению с равновесной, концентрация имеет место в начале процесса даже при довольно высоких T и заметных толщинах окисла. Хотя процесс по своей энергетике должен был бы протекать при температурах, близких к комнатной. Допущено, что междоузельные атомы кремния генерируются во время всего процесса окисления, объясняет это противоречие. Вычисленные из полученных результатов величины концентраций точечных дефектов в растущей плёнке окисла приведены на рис. 7.3, 7.4 в аррениусовых координатах.

Здесь  $n_{\text{нв}}/N_{\text{в}}$  - соответствует равновесной концентрации кремниевых точечных дефектов и не зависит от  $P_{\text{O}_2}$ . Энергия образования дефектов оценивается величиной  $\sim 1.5$  эВ.

$n_{\text{нл}}/N_{\text{л}}$  - соответствует равновесной концентрации кислородных точечных дефектов с энергией образования около 0.8 эВ, а поскольку их концентрация возрастает с ростом  $P_{\text{O}_2}$ , они относятся к "междоузельному" растворённому кислороду.

Величина  $n_{\text{ов}}/N_{\text{в}}$  - соответствует неравновесной избыточной концентрации кремниевых точечных дефектов в начале изотермического процесса окисления. К концу ускоренного роста окисной плёнки концентрация достигает равновесного значения, уменьшаясь на несколько порядков. Энергия активации подвижности дефектов оценивается величиной 0.36 эВ. Энергия образования дефектов зависит от давления кислорода. При давлениях кислорода выше 40 Торр оценивается величиной  $\epsilon_{\text{в}} > 2$  эВ, а при давлениях ниже 40 Торр  $\epsilon_{\text{в}}$  примерно равна 2 эВ. По-видимому, дефекты являются "междоузельными"

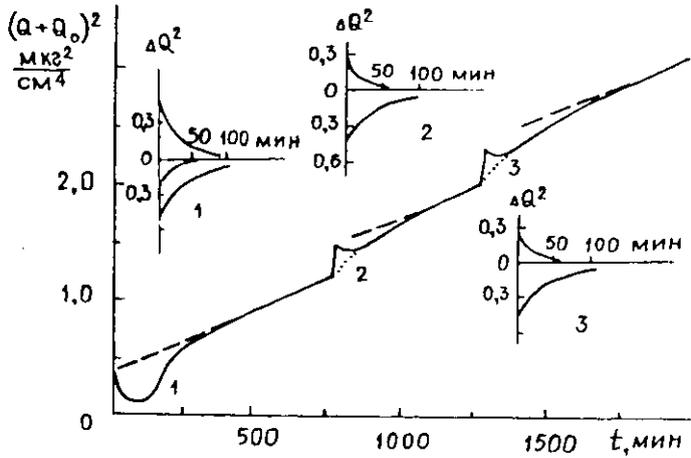


Рис. 7.5. Влияние кратковременного охлаждения на кинетику роста окисной пленки при  $P_{O_2} = 80$  Торр и  $T = 794^\circ\text{C}$

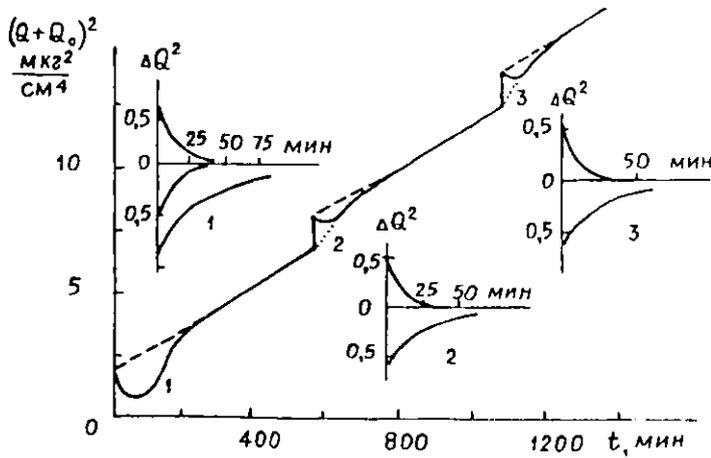


Рис. 7.6. Влияние кратковременного охлаждения на кинетику роста окисной пленки при  $P_{O_2} = 80$  Торр и  $T = 690^\circ\text{C}$

атомами кремния и генерируются на начальных стадиях процесса при непосредственном взаимодействии кислорода с кремнием. Малое значение энергии образования дефектов при пониженных  $P_{O_2}$ , скорее всего связано с их генерацией за счёт реакции диспропорционирования прослойки плёнки монооксида кремния, прилегающей к границе окисел - кремний. Монооксид кремния термодинамически малоустойчивая фаза и она может самопроизвольно распадаться с малой энергией активации на молекулы  $SiO_2$  и атомы кремния. Так как эти атомы не входят в решётку монокристалла кремния, а окружены фазой  $SiO_2$ , то они могут играть роль точечных дефектов в плёнке  $SiO_2$ , как "междоузельные" атомы или ионы кремния. Существование подобной прослойки фаз монооксида кремния при его окислении наблюдалось в работах [11, 23, 26, 27, 29].

Величина  $n_{\text{д}}/N_A$  - соответствует неравновесной избыточной концентрации кислородных точечных дефектов в начале изотермического процесса окисления. К концу ускоренного роста окисной плёнки их концентрация достигает некоего равновесного значения. Энергия активации этих дефектов оценивается величиной 0.99 эВ, а энергия их образования - величиной  $\sim 0.81$  эВ. Так как их подвижность значительно возрастает с понижением давления кислорода, о чём свидетельствуют величины  $1/\tau_d$ , их перемещение и релаксация должны определяться концентрацией кислородных вакансий или они сами являются кислородными вакансиями. Следует отметить, что этот тип точечных дефектов в окисной плёнке наблюдается не только на начальных стадиях её роста, но и при внешних воздействиях на процесс окисления. Например, этот эффект можно наблюдать при охлаждении и нагреве образца, т. е. при изучении влияния термообработки на кинетику и механизм окисления.

Как видно из графика (рис. 7.3 и 7.4) температурной зависимости

равновесной концентрации кремниевых и кислородных точечных дефектов, существует такой предел, при котором наступает их насыщение. Это связано с тем, что при определённом значении  $P_{O_2}$  и  $T$  окисления наступает термодинамически квазиравновесное состояние. Поэтому дальнейшее увеличение  $P_{O_2}$  и  $T$  окисления не повлияет на концентрации образовавшихся точечных дефектов, т.е. образуется максимально возможная их концентрация.

#### 7.4. Электрофизические и кинетические характеристики анодных оксидов

Знание характерных электрофизических свойств окисных плёнок кремния и Si - SiO<sub>2</sub> структур - имеет большое значение для изучения влияния дополнительной термообработки на эти свойства, так как при изготовлении приборов на их основе необходимы неоднократные термические операции с образцами. Известно, что термообработку проводят в различных газовых средах, в том числе и при наличии кислорода. Следовательно, повторные длительные окисления кремния в сухом кислороде тоже могут дать некоторую информацию о влиянии термообработки на характеристики SiO<sub>2</sub> и Si - SiO<sub>2</sub> - структур. Исходя из этих соображений, были проведены специальные эксперименты.

Для исследования десорбции частиц поверхности кристалла кремния при стандартном режиме его окисления по технологии, применяемой в промышленных условиях при серийном выпуске микроэлектронных интегральных полупроводниковых приборов, нами проведена серия специальных экспериментов.

На рис. 7.5 - 7.12 представлены некоторые типичные экспериментальные кинетические кривые. На начальной стадии окисления кремния происходит десорбция частиц с поверхности кристалла кремния, которая продолжается иногда несколько часов. На основании

критического анализа полученных экспериментальных данных. Сделаем вывод, что практически во всех случаях при производственных заводских режимах во время окисления наблюдается десорбция частиц с поверхности кристалла кремния. Электрофизические свойства образованных Si - SiO<sub>2</sub> структур определяются условием первичного окисления, поэтому целенаправленно изменяя условия начальной стадии окисления, можно управлять свойствами получаемых МОП - приборов на основе Si - SiO<sub>2</sub> систем.

Изучая теоретические аспекты процесса кинетики окисления, с учётом десорбции частиц с поверхности кремния, нами предложено новое уравнение, описывающее механизм кинетики роста оксида кремния при термическом окислении в сухом кислороде, которое имеет следующий вид:

$$l^2 = 2 \cdot K \cdot t + L - 2 \cdot B \cdot \tau_B \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_B}} \right),$$

$l$  - толщина окисной плёнки,  $K$  - параболическая константа скорости окисления,  $B$  - постоянная, характеризующая начальную концентрацию адсорбированных частиц на поверхности кристалла кремния,  $\tau_B$  - постоянная времени релаксации адсорбированных частиц,  $t$  - время окисления

$$L = 2 \cdot A \cdot \tau_A \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_A}} \right) + 2 \cdot B \cdot \tau_B \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_B}} \right) + Q_0.$$

Обозначения те же, что и в предыдущем уравнении. Расчёты на ЭВМ показали, что кинетические кривые, построенные на основании экспериментальных и расчётных данных, практически сливаются в одну кривую. Некоторые типичные кинетические кривые приведены в § 5 главы, где дано теоретическое обоснование процессов.

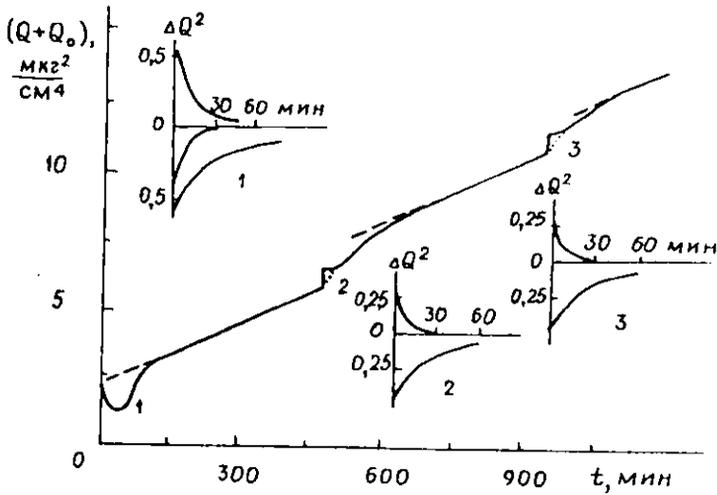


Рис. 7.7. Влияние кратковременного охлаждения на кинетику роста окисной пленки при  $P_{O_2} = 40$  Торр и  $T = 803^\circ C$

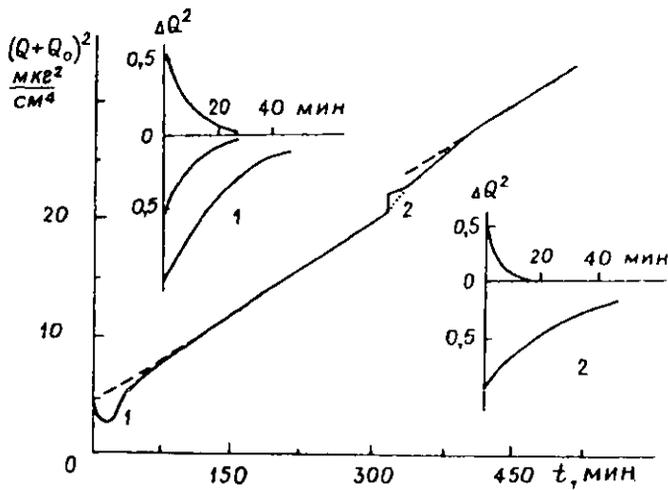


Рис. 7.8. Влияние кратковременного охлаждения на кинетику роста окисной пленки при  $P_{O_2} = 40$  Торр и  $T = 871^\circ C$

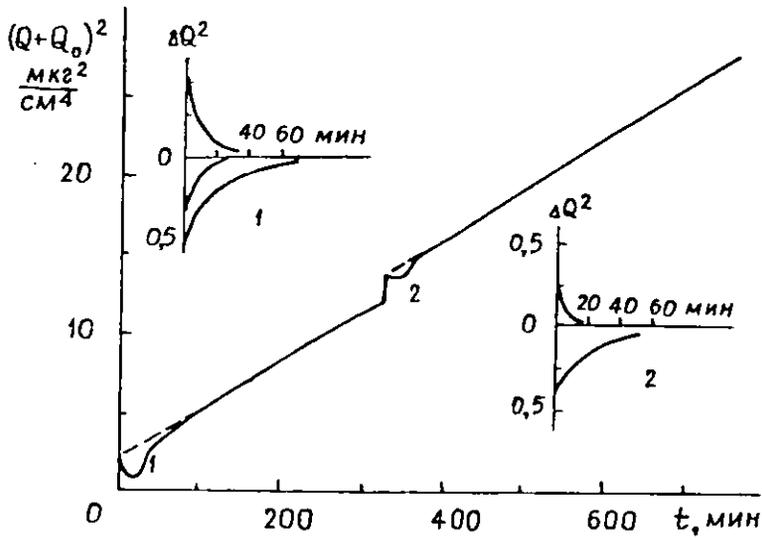


Рис. 7.9. Влияние кратковременного охлаждения на кинетику роста окисной пленки при  $P_{O_2} = 40$  Торр и  $T = 852^\circ\text{C}$

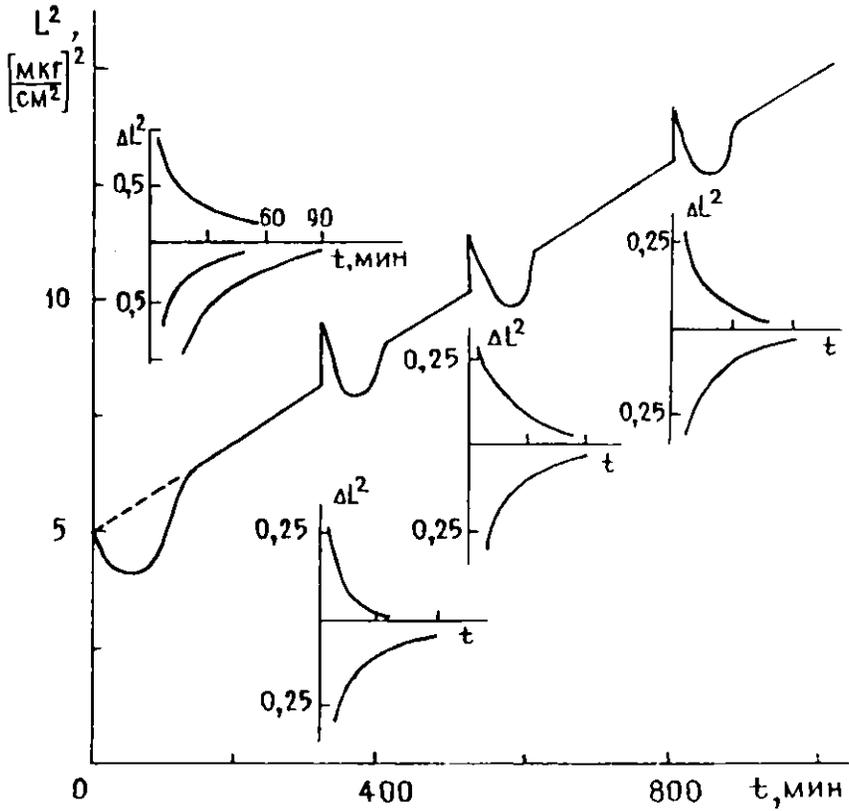


Рис. 7.10. Кинетические кривые при  $P_{O_2} = 55$  Торр и  $T = 880^\circ\text{C}$

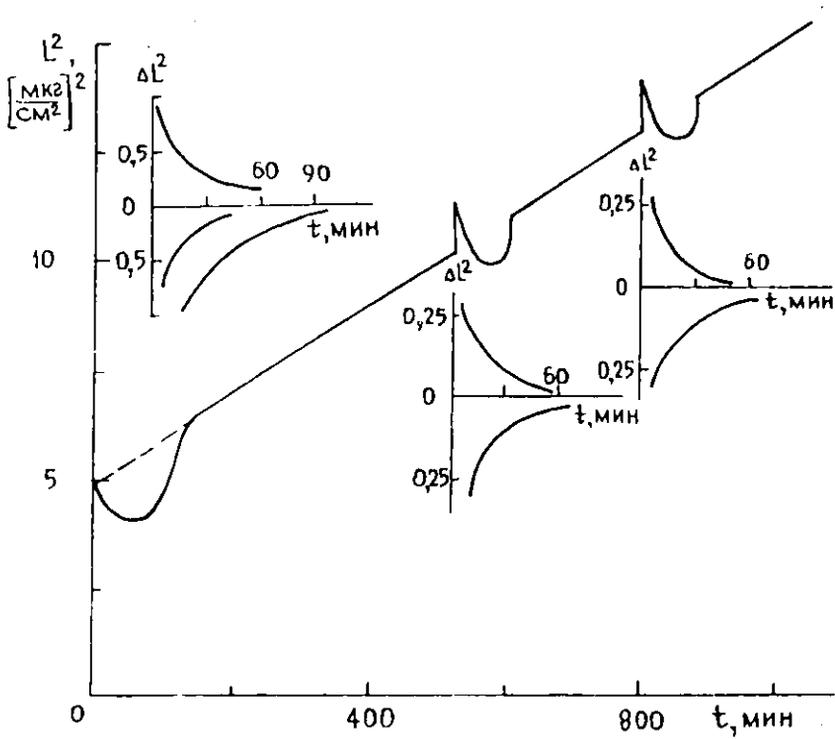


Рис. 7.11. Кинетические кривые при  $P_{O_2} = 100$  Торр и  $T = 805^\circ\text{C}$

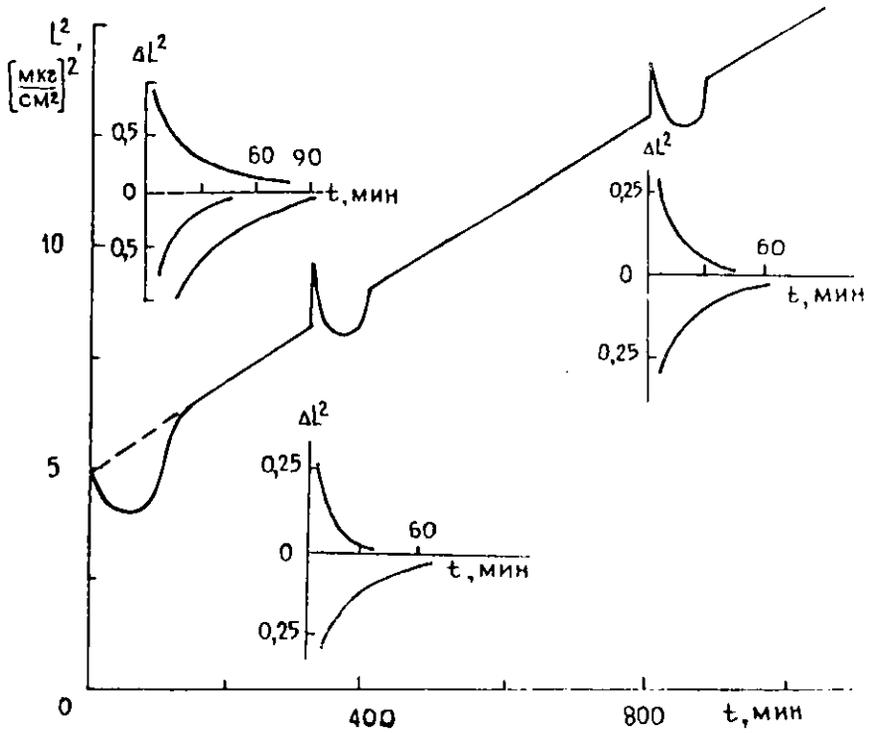


Рис. 7.12. Кинетические кривые при  $P_{O_2} = 120$  Торр и  $T = 794^\circ\text{C}$

Известно, что процесс десорбции сопровождается диффузией частиц. В связи с этим, при исследовании процесса десорбции, фундаментальную роль играет уравнение, описывающее диффузию частиц. Нами выведено и предложено новое уравнение для определения коэффициента диффузии десорбирующих частиц с поверхности пластины кристалла кремния в виде:

$$D_B = D_{OB} \cdot e^{-\frac{E_B}{kT}},$$

где  $E_B$  - энергия активации десорбирующихся частиц,  $D_B$  - коэффициент их диффузии,  $D_{OB}$  - коэффициент предэкспоненты,

При помощи предложенной методики регистрации экспериментальных и кинетических кривых, определяем параметры, входящие в введенные уравнения. Определяя энергию активации  $E_B$ , можно выявить десорбирующиеся частицы, т. е. определить их тип, концентрацию и природу.

Таким образом, предложенное теоретическое уравнение даёт ценную информацию об образовании диоксида кремния. Изучая различные варианты, можно составлять программы и решать данное уравнение на ЭВМ, предлагая оптимальные режимы окисления для получения микроэлектронных полупроводниковых приборов на основе полученных Si - SiO<sub>2</sub> структур с заданными электрофизическими свойствами.

Исследование кинетики окисления кремния проводилось термомикровзвешиванием методом, а для изучения начальной стадии окисления, проводили целый ряд опытов с различными начальными условиями окисления. Первичное взаимодействие кислорода с поверхностью кристалла кремния создает интересные эффекты. В некоторых случаях наблюдали десорбцию частиц в течение нескольких часов. Следует отметить, что эти эффекты существенно влияют на электрофизические свойства образованного диоксида кремния, Si -

$\text{SiO}_2$ , а также приборов на их основе. На рис. 7.5 - 7.8 приведены некоторые типичные экспериментальные и расчётные кинетические кривые.

Явление десорбции не всегда обнаруживается при первичном образовании диоксида кремния, а при повторном окислении наблюдается практически во всех случаях. Экспериментально влияние явления десорбции изучается следующим образом: Процесс образования диоксида кремния доводится до установления стационарного уровня окисления по параболическому закону. В конце эксперимента образец охлаждается медленно или быстро до комнатной температуры.

Согласно теории кинетики окисления, следовало ожидать после установления постоянной температуры рост окисной плёнки. Рост должен следовать параболическому закону с соответствующей параболической константой скорости роста окисления. С течением временем процесс будет замедляться, так как толщина окисного слоя увеличивается, стехиометрия его сразу же упорядочивается.

Любая термообработка не должна существенно изменять характеристики окисной плёнки кремния, которые могут повлиять на кинетику последующего роста. Однако экспериментальные результаты показывают (рис. 7.5 - 7.12), что при охлаждении и повторном нагревании с тем же режимом происходят различные физико - химические процессы, при охлаждении образца происходит также абсорбция кислорода, и увеличивается вероятность адсорбционных процессов на поверхности.

При повторном нагревании образца наблюдается десорбция кислорода, но десорбируется не всё количество адсорбированного кислорода, хотя десорбция длится несколько часов.

В начале повторного окисления после прекращения десорбции происходит ускоренный рост окисной плёнки. Постоянная времени второго ускоренного участка на кинетической кривой равна постоянной

времени в первичном процессе окисления. Данный эффект можно наблюдать столько раз, сколько повторяется охлаждение и нагрев. На основании изложенного сделаем вывод о том, что не все режимы термообработки приводят к улучшению характеристики окисной плёнки  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si} - \text{SiO}_2$  структур. Величина  $\tau_A$  характеризует постоянную времени релаксации анионной подрешётки. Совпадение постоянных времени релаксации точечных дефектов в начале опыта и при его повторении свидетельствует о том, что в этих процессах участвуют одни и те же точечные дефекты. Вторая постоянная  $\tau_B$ , характеризующая время релаксации, дефектов в катионной подрешётке при повторном охлаждении и нагреве образцов роли не играет. Последнее свидетельствует о том, что дефекты этого типа характерны только для кремния. Поэтому при первичном окислении процесс постоянной  $\tau_B$  появляется, а при последующих окислениях он не наблюдается.

Эксперименты показывают, что поглощение кислорода происходит очень быстро, а уменьшение веса образца после установления постоянной температуры длится несколько часов, после чего начинается вновь ускоренный рост с постоянной времени  $\tau_A$ , как и на начальном участке кинетической кривой при первом контакте с кислородом.

Экспериментальные данные для десорбции приведены на рис. 7.13. Как видно из этого графика, уменьшение веса образца происходит по экспоненциальному закону и хорошо укладывается на прямую в аррениусовых координатах. Исходя из этого графика, нами оценена величина энергии активации порядка 22000 кал/моль ( 0.95 эВ). Экспериментальные результаты показывают, что эта величина совпадает с величиной образования кислородных точечных дефектов, вычисленных независимо из экспериментальных данных для энергии активации параболического закона окисления  $E = 41130$  кал/моль, а именно, с величиной энергии активации перемещения точечных дефектов 22850

кал/моль.

В пределах точности эксперимента можно оценить количество кислорода, которое удаляется из окисной плёнки в начале повторных разогревов. Например, при температуре окисления  $690^\circ \text{C}$  и давлении кислорода, равном 80 Торр, количество удалённого кислорода составляет примерно  $2 \cdot 10^{15}$  молекул/см<sup>2</sup>, что достаточно для образования окисной плёнки, толщиной в пределах 6 - 7 Å. При понижении температуры на поверхности окисной плёнки изменяется адсорбционно - десорбционное равновесие в сторону большего заполнения поверхности. Часть кислорода за время охлаждения успевает проникнуть в приповерхностные слои окисла и увеличивает общее количество поглощённого кислорода, создавая эффект некоторого увеличения толщины окисной плёнки. При последующем повторном нагреве адсорбционно - десорбционное равновесие смещается в сторону меньших значений концентрации кислорода в приповерхностном слое. Происходит частичное удаление кислорода с образованием в приповерхностном слое дополнительных кислородных вакансий, которые, в свою очередь, ускоряют рост окисной плёнки, несмотря на некоторое его уменьшение за счёт десорбции кислорода. Так как процесс связан с хемосорбцией и химическим взаимодействием, то он требует поглощения энергии активации.

При более высоких температурах эффекты происходят за очень малые промежутки времени и дать количественные их объяснения представляется затруднительным. При высоких температурах эффект установления нового адсорбционно - десорбционного равновесия несомненно имеет место. Это явление при больших толщинах ( $> 300 \text{ Å}$ ) окисной плёнки незначительно влияет на свойства плёнки  $\text{SiO}_2$ , а при более тонких плёнках ( $< 300 \text{ Å}$ ) существенно изменяет свойства плёнки  $\text{SiO}_2$ , и межфазной границы Si -  $\text{SiO}_2$  на её основе.

А как известно, нестабильности МОП - структур выражаются в том, что поверхностные потенциалы и заряды медленно и самопроизвольно изменяют свои величины, характерные для заданной температуры. По - видимому, одна из причин этого эффекта связана с адсорбционно - десорбционным равновесием плёнки  $\text{SiO}_2$ , которое сильно зависит от условий окисления.

Таким образом, в общих произвольных случаях, изготовленная структура находится в фазовом неравновесном физико - химическом состоянии, "окружающая среда - плёнка Si -  $\text{SiO}_2$ ", либо структурно неравновесном или же неравновесном зарядовом состояниях. Можно ускорить время установления равновесия путем применения отжига МОП - структур в вакууме или в атмосфере газа. При отжиге образца заметно изменяются параметры МОП - структур, поэтому нужно коррелировать режим окисления, термоотжиг, медленные изменения электрофизических характеристик Si -  $\text{SiO}_2$  - систем и параметров МОП - структуры.

На наш взгляд, это достигается тогда, когда опыт программируется с момента начала окисления и обязательно с учётом начальной стадии процесса. В зависимости от целевого назначения окисной плёнки следует заранее определить требования к проектируемым свойствам окисной плёнки и Si -  $\text{SiO}_2$  структур. Необходимо подобрать режим окисления с последующими отжигами сразу же после прекращения окисления. Для этого требуется всесторонняя научно - обоснованная и экспериментально доказанная номограмма осуществления технологического процесса. Один из вариантов такой номограммы предлагается на рис. 5.14 ( $\tau_A = f(P_{O_2})$ ) при различных  $T_{\text{ок}}$ . Из этого графика видно, что все линии пересекаются в одной точке при давлении кислорода примерно  $5 \cdot 10^6$  Торр. Именно эту точку мы рекомендуем

выбирать для отжига для проведения температур в диапазоне от 700° С до 1000° С. В случаях, когда требуется более тонкая, но весьма совершенная (качественная) плёнка, рекомендуется выбирать давление кислорода для технологического режима окисления в пределах 5 - 6 Торр при некой средней температуре из диапазона 700° - 1000° С.

Этот интервал давления кислорода является как бы переходной областью. При больших давлениях сами отрицательно ионизированные атомы кислорода могут играть роль более подвижных зарядов и тем самым участвовать в зарядовых состояниях на границе Si - SiO<sub>2</sub>. При меньших давлениях преобладает концентрация заряженных дефектов типа кислородных вакансий за счёт недостатка кислорода и избытка положительных ионизированных атомов кремния.

Как было указано выше, релаксация с,  $\tau_A$  появляется во всех случаях в их начальной стадии при повторном окислении. Этот факт свидетельствует о том, что постоянная времени  $\tau_A$  характеризует скорость диффузии и релаксации основных точечных дефектов, характерных для окисной плёнки на кремнии и ответственных за протекание диффузионных процессов при её росте.

Тогда правомочно ввести диффузию дефектов с коэффициентами  $D_0$  и  $D_0^*$  и  $D_A$ . Одновременно выполняется условие  $D_0 = D_0^*$ .

Это позволяет оценить разность концентраций кислорода "С" на границах окисной плёнки на кремнии при помощи величин параболических констант скорости "К" и "К<sub>0</sub>" и постоянной времени  $\tau_A$

$$\Delta C = \frac{\pi^2 \cdot K_{O_2} \cdot \tau_{O_2}}{a^2 \cdot \beta} .$$

Зависимость разности концентраций кислорода на границах окисленной плёнки от давления кислорода в полуквадратичных

координатах приведена на рис. 7.15. Из графика на этом рисунке следует, что величина  $\Delta C$  пропорциональна квадрату величины  $P_{O_2}$ , и её можно описать в исследованной области полуэмпирическим уравнением следующего вида:

$$\Delta C = 3.94 \cdot 10^{12} \cdot P_{O_2}^2,$$

где  $\Delta C$  - разность кислородных дефектов в окисной плёнке, выраженная числом атомов в  $\text{см}^3$ .

Такое неравномерное распределение концентрации кислорода " $\Delta C$ " по толщине окисной плёнки свидетельствует о том, что распределение дефектов по толщине плёнки будет также неравномерно. А эта неравномерность является одним из основных источников возникновения медленных процессов, приводящих к самопроизвольному изменению величины поверхностного потенциала, который, в свою очередь, характеризует нестабильность МОП - структур на основе Si - SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, неравномерное распределение  $\Delta C_A$  свидетельствует о том, что изготовленная Si - SiO<sub>2</sub> структура находится в фазовом неравновесном состоянии. Поэтому важно

регулировать время формирования окисной плёнки SiO<sub>2</sub>. Один из оптимальных режимов реализуется при довольно широком интервале температур окисления  $T = 700 - 1000^\circ \text{C}$  при малых давлениях кислорода. При  $P_{O_2}$  более 120 Торр, величина  $\Delta C$  остаётся постоянной, т. е. наступает насыщение.

#### 7.5. Сравнительное сопоставление параметров Si - SiO<sub>2</sub> систем, полученных различными методами.

Зарядовые и кинетические параметры систем Si-SiO<sub>2</sub> зависят от

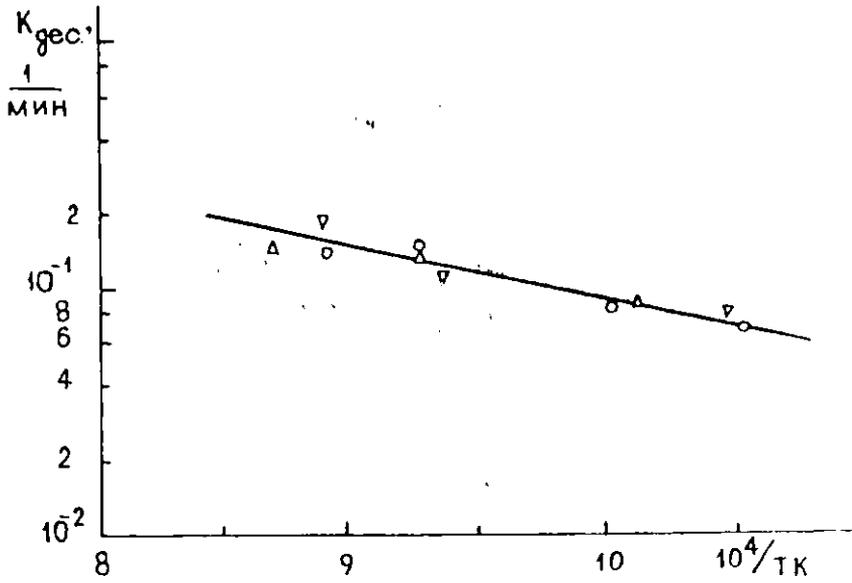


Рис. 7.13. Температурная зависимость скорости десорбции кислорода

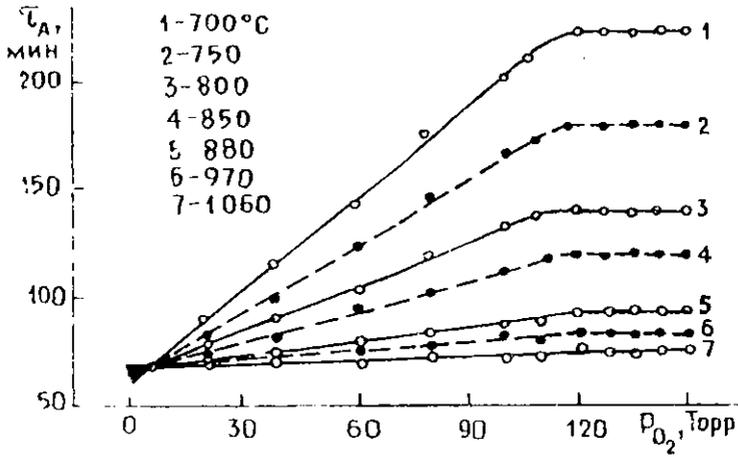


Рис. 7.14. Зависимость постоянных времени рассасывания точечных дефектов анодного типа от давления

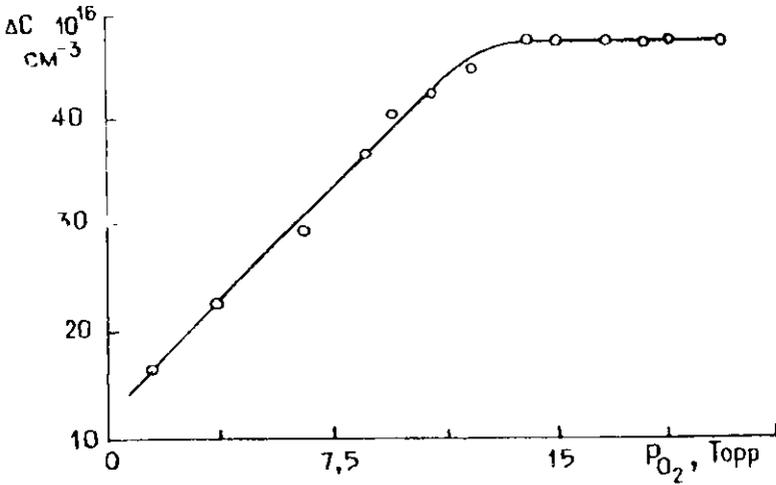


Рис. 7.15. Зависимость градиента концентрации ( $\Delta C$ ) в кислоте от давления кислорода

условий окисления. На рис. 9.16 - 9.18 совместно представлена зависимость плотности поверхностных зарядов на межфазной границе системы кремний - диоксид кремния ( $N_s$ ), контактной разности потенциалов ( $\Delta\phi$ ) и времени релаксации неравновесных избыточных точечных дефектов  $\tau_A$  от давления. Как видно из графиков, все три параметра, найденные различными методами в пределах ошибки эксперимента, линейно увеличиваются с ростом давления кислорода.

Определять значения параметров насыщения следует в зависимости от коэффициента диффузии избыточных точечных дефектов от температуры и давления кислорода (рис. 7.1 и 7.2). Такая зависимость объясняется, исходя из соображения термодинамического квазиравновесного состояния системы. Действительно, при определённом значении давления кислорода происходит образование точечных дефектов различного типа. Когда их количество соответствует максимально возможной концентрации, тогда наступает и насыщение.

На рис. 7.16 - 7.18 дано сопоставление зависимости плотности поверхностных состояний ( $N_s$ ) КРП, а также времени релаксации неравновесных точечных избыточных дефектов ( $\tau_A$ ) от давления. Как видно из графиков, все три параметра, определённые различными независимыми методами, подчиняются одной и той же закономерности. Все эти параметры увеличиваются с ростом давления кислорода в диапазоне 10 - 120 Торр. При дальнейшем повышении  $P_{O_2}$ , значение величин  $N_s$ ,  $\Delta\phi$  и  $\tau_A$  остаётся неизменным, т. е. происходит их выход на насыщение.

Явление насыщения объясняется следующим образом: Во всех случаях, эти параметры обусловлены одними и теми же точечными дефектами - кислородные вакансии и внедрённые "междоузельные" ионы кремния. В диапазоне давления кислорода 3 - 120 Торр,  $\rho_e$

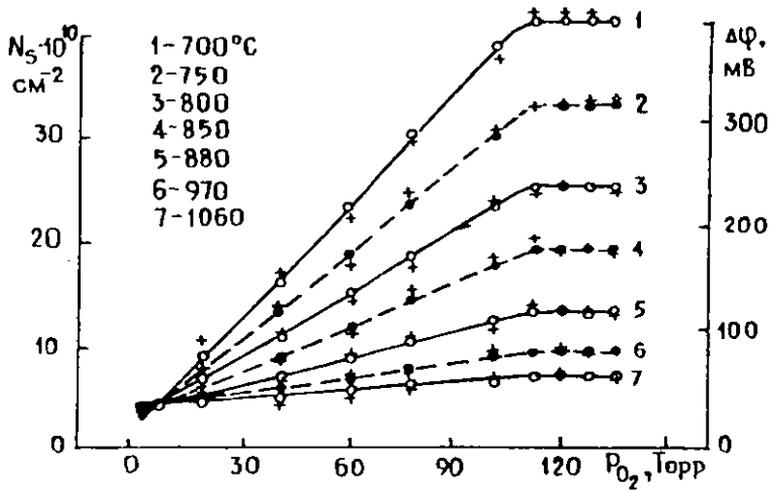


Рис. 7.16. Зависимость КРП и плотности поверхностных состояний от давления кислорода

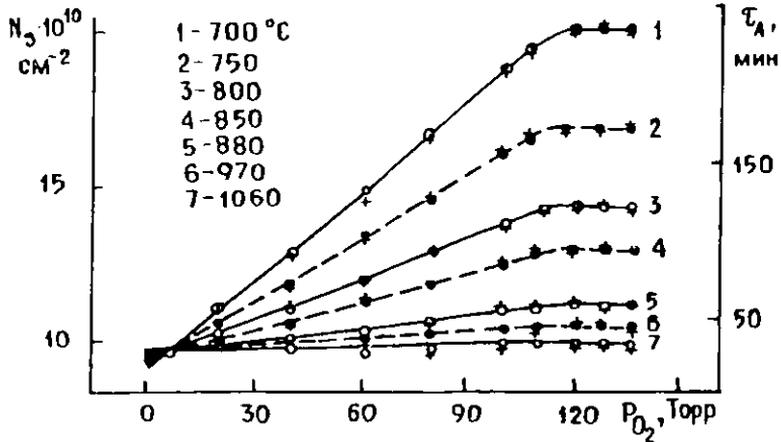


Рис. 7.17. Зависимость плотности поверхностных состояний и постоянная времени рассасывания избыточных точечных дефектов от давления кислорода

условии образования диоксида кремния, не устанавливается квазиравновесное состояние с точки зрения молекулярно - кинетической теории. Поэтому, изменением технологических параметров регулируем количественные соотношения атомных процентов кислорода и кремния. При давлении более чем 120 Торр концентрация кислорода настолько увеличивается, что дальнейшее увеличение никаких изменений не производит. В связи с этим, наступает насыщение. Значит, электрофизическими свойствами образованного диоксида кремния можно управлять только в указанных пределах давления.

Температурная зависимость  $N_i$  и  $\Delta\phi$ , представленная на рис. 7.19 в аррениусовых координатах, позволяет определить соответствующие энергии активации, которые совпадают друг с другом. Совпадение характера температурной зависимости параметров  $N_i$ ,  $\Delta\phi$  и  $\tau_A$ , а также концентрации  $n_{\text{вак}}/N_A$  от условий окисления можно объяснить тем, что они обусловлены одними и теми же дефектами. Явная зависимость этих параметров от давления кислорода показывает, что такими дефектами являются избыточные точечные дефекты различного типа, обусловленные кислородом, т. е. ионы кислорода, кислородные вакансии, атомы кислорода и т. д.

Как видно из графика 7.19, когда  $T$  окисления  $> 1100^\circ \text{C}$  начинается насыщение на зависимости величин и параметров окисления от температуры, т. е. дальнейшее изменение температуры не приведет к уменьшению их концентрации. При установлении квазиравновесного состояния системы кремний - кислород для образования диоксида кремния, дальнейшее изменение температуры практически не влияет на физико - химические процессы при его образовании. Поэтому, для регулирования электрофизических параметров при помощи температуры окисления рекомендуем выбирать технологический режим получения оксида в диапазоне  $650^\circ \text{C} - 1150^\circ \text{C}$ .

Предложенное уравнение для исследования кинетики роста в качестве основного технологического процесса термического окисления Si в парах воды имеет следующий вид:

$$L_1 = \frac{3}{4} \cdot B_0 \cdot P_{O_2}^{0.5} \cdot t^{0.5} \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \cdot N^{\frac{4}{3}} + C \quad (7.9)$$

и

$$L_2 = \frac{1}{x} \cdot B \cdot t^{0.5} \cdot P_{O_2} \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \cdot N^2 + C. \quad (7.10)$$

Расчёты на ЭВМ показали соответствие уравнения результатам, полученным другими авторами. Таким образом, эти уравнения можно применять практически для оценки параметров в производстве микроэлектронных полупроводниковых приборов.

Скорость окисления в начальной его стадии сильно зависит от концентрации избыточных точечных дефектов. С ростом концентрации избыточных точечных дефектов увеличивается скорость окисления. А концентрация дефектов повышается с ростом давления кислорода, т. е. можно регулировать количество дефектов, изменяя давление кислорода. Таким образом, количество избыточных точечных дефектов в первично образованном слое регулируют, изменяя условия окисления или подбором образцов с различными плотностями дефектов. В том и другом случае скорость окисления увеличивается.

При анодном окислении также наблюдается повышенная скорость на начальном этапе окисления. Сравнивая результаты, полученные различными методами, делаем фундаментальное заключение о том, что во всех случаях, независимо от метода окисления при первичном взаимодействии кислорода с поверхностью кристалла кремния, происходит экзотермическая химическая реакция.

При этом выделяется значительная энергия, которая расходуется для

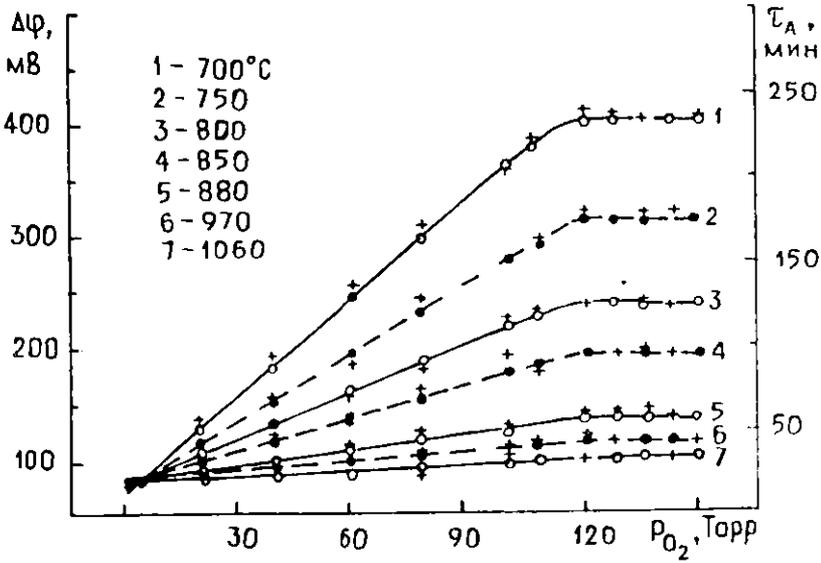


Рис. 7.18. Зависимость КРП и постоянная времени рассасывания избыточных точечных дефектов от давления кислорода

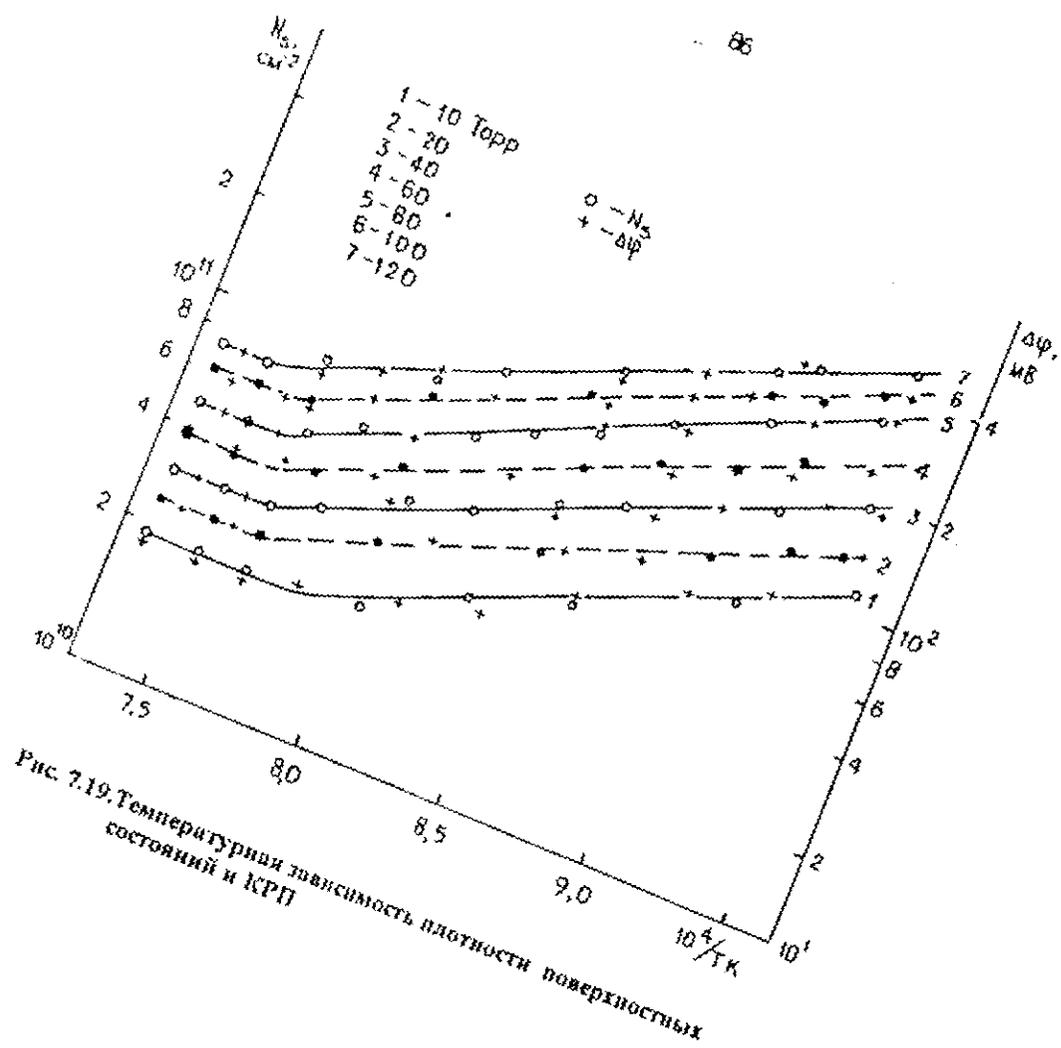


Рис. 7.19. Температурная зависимость плотности поверхностных состояний и КРП

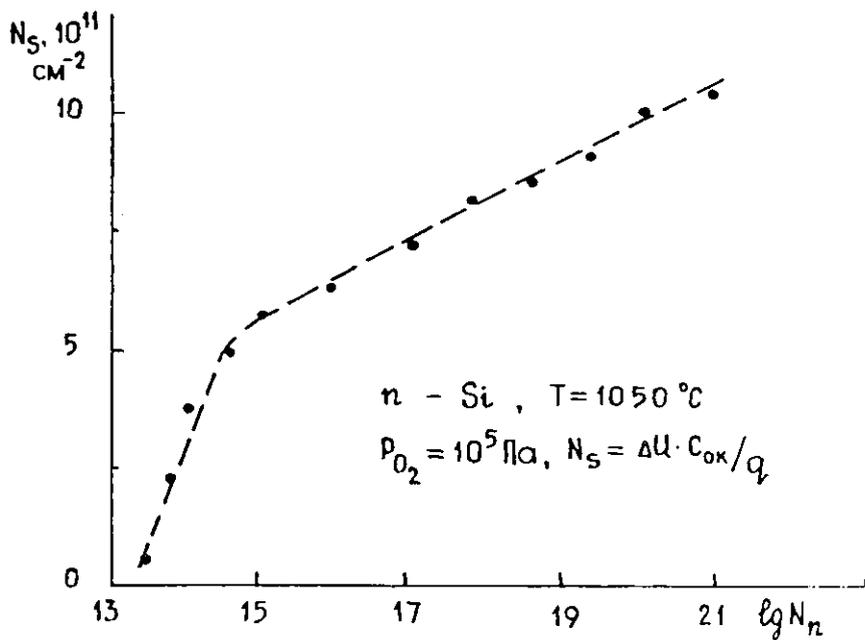


Рис. 7.20. Зависимость  $N_s$  от  $\lg N_n$

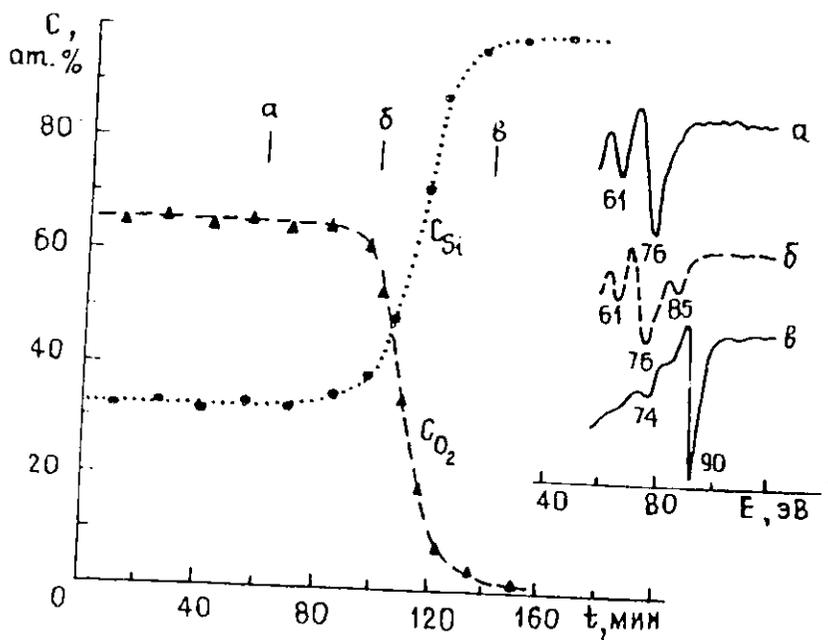


Рис. 7.21. Профили распределения концентрации атомов кремния и кислорода по глубине диоксида кремния

образования избыточных точечных неравновесных дефектов. Они и являются источником причины ускоренного роста скорости окисления кремния на начальном его этапе.

На рис.7.21 представлены приведённые графики распределения концентрации атомов кремния и кислорода при послойном травлении плёнки диоксида кремния. Как видно из графика, при толщине пленки порядка  $450 \text{ \AA}$  концентрации кислорода и кремния становятся одинаковыми.

На основании исследования состава и стехиометрии диоксида кремния при помощи оже - анализа и ВИМС определили толщину оксида. При сопоставлении данных, полученных различными независимыми методами, доказано соответствие величины толщины диоксида кремния, а также стехиометрии и состава этих пленок.

Механизм образования оксида кремния в процессе термического окисления связан с предисторией поверхности и приповерхностного слоя кремниевого кристалла. Закономерность кинетики роста оксида кремния хорошо описывается предложенным нами уравнением. Показано, что рост диоксида кремния при термическом окислении определяется перемещением кислородных вакансий и внедрённых "междоузельных" атомов (ионов) кремния, которые генерируются на границе раздела структур кремний - диоксид кремния. Кинетические и электрофизические параметры структур кремний - диоксид кремния обусловлены одними и теми же точечными дефектами оксида, кислородными вакансиями и внедрёнными "междоузельными" ионами кремния. Электрофизические свойства границы раздела структур кремний - диоксид кремния, полученного термическим и анодным окислением

определяются технологическим условием образования оксида кремния. Электрофизические параметры оксидов кремния, полученных анодным окислением, уступают термическим показателям образцов с оксидированием. В качестве локального и многократного окисления, а также для сверхтонко послойного снятия, анодное окисление является одним из лучших технологических методов окисления.

Установлено, что чем выше температура и ниже давление кислорода, при которых проводится процесс первичного окисления кремния, тем меньше получается величина зарядов на границе кремний - диоксид кремния в окисной плёнке. Показано, что существуют такие пределы зависимости электрофизических и кинетических параметров от давления кислорода,  $T$  окисления, а также от плотности дефектов кристалла Si, или от состояния реакционной системы, после чего происходит насыщение, т. е. независимо от изменения  $P_{O_2}$ ,  $T$  окисления, а также от изменения плотности дефектов кинетические и электрофизические параметры практически не изменяются. Для каждого образца необходим индивидуальный подход к выбору технологического режима, так как природа основных носителей, плотность и тип дефектов кристалла Si могут быть различными. Чёткая корреляция между электрофизическими и кинетическими параметрами, а также КРП и параметрами, определёнными вольт-ёмкостным методом, послойным снятием, оже - анализ и ВИМС показывают, что электрофизические свойства оксида кремния и структур кремний - диоксид кремния, в основном, связаны с различными точечными дефектами на атомно - молекулярном уровне. Такими точечными дефектами являются заряженные кислородные вакансии и "междоузельные" ионы кремния.

Существование пределов зависимости зарядовых параметров структур кремний - диоксид кремния от состояния реакционной системы (давления, температуры окисления, типа и плотности дефектов)

показывают, что при определённом значении концентрации, частицы, ответственные за электрофизические характеристики образовавшейся структуры кремний - диоксид кремния, приходят в термодинамически квазиравновесное состояние и дальнейшее увеличение их количества уже не может существенно повлиять на изменение их состояния. Стабильное зарядовое состояние структур кремний - диоксид кремния может быть достигнуто определённым условием термодинамического равновесия между реагентами частиц, необходимых для образования диоксида кремния на поверхности кристалла кремния.

Зарядовое состояние окисленной поверхности Si является естественным свойством поверхности раздела кремний - диоксид кремния, т. е. независимо от идеальной технологической подготовки поверхности кристалла кремния на межфазной границе образуются заряды. Концентрации зарядовых состояний зависят от кристаллографической ориентации кремния [32-34] и убывают в последовательности (111), (110), (100).

Скорость роста оксида кремния при окислении кристалла кремния в сухом кислороде на начальной стадии также зависит от кристаллографической ориентации Si (99) и убывает в такой последовательности граней (111), (110), (100).

Генерация быстрых поверхностных состояний на границе раздела структур Si - SiO<sub>2</sub> при внешних воздействиях приводит к изменению характеристик металл - окисел - кремний приборов. С использованием импульсного отжига можно частично снять указанные состояния и стабилизировать зарядовое состояние на границе Si - SiO<sub>2</sub> структур. При облучении SiO<sub>2</sub> накапливается положительный объёмный заряд типа кислородных вакансий, которые подтверждаются полученными кинетическими данными.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты сформулированы следующим образом :

1. Впервые предложен и применен комплекс эффективных методов , таких как: термомикрогравиметрическое взвешивание вольтфарадной характеристики контактной разности потенциалов , оже - анализ, РЭМ, ЭЭС, ВИМС, а также метод послойного травления поверхности окисленного кремния на установке LAS-2200, для изучения свойств Si-SiO<sub>2</sub> структур на уровне молекулярно-атомного строения.

2. Впервые обнаружен и исследован эффект локального "взрывного разогрева " за счет экзотермической реакции в процессе первичного взаимодействия кислорода с поверхностью чистого кремния, который ответственен за образование избыточных точечных дефектов: кислородные вакансии , внедренные "междуузельные" ионы кремния и десорбированные частицы.

3. Установлен новый эффект "соответствия", выражающийся в том, что кинетика процесса окисления и электрофизические свойства структур Si-SiO<sub>2</sub> обусловлены одними и теми же вышеперечисленными точечными дефектами в окисле. Показано, что начиная от образца чистого кремния наблюдается появление переходного слоя окисла толщиной 10-15 Ангстрем с нестехиометрическим составом, который соответствует системам Si-SiO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>, где X изменяется в пределах от нуля до двух, т.е. обнаружен эффект постепенного перехода от кремния до диоксида кремния.

Впервые показано, что для получения высококачественных оксидов кремния необходимо учитывать зависимость их физических свойств от параметров и условий окисления для индивидуального образца ( T

подложки и  $P_{O_2}$  ),

Выведено уравнение, описывающее кинетику роста оксида в зависимости от концентрации основных примесей подложки кремния:

$$L = (1/X) A (t P_{O_2})^{1/2} \exp(-E/kT) N^x + C,$$

где  $x$  изменяется от 2/3 до 4/3.

4. Предложена впервые модель окисления для описания кинетики начальной стадии окисления реальной поверхности кремния в сухом кислороде :

$$G = 2V\tau_g [1 - \exp(-t/\tau_g)]$$

и с учетом десорбции частиц с поверхности кремния :

$$L^2 = 2kT + L - G.$$

Доказано, что диффузия адсорбированных частиц (ионов) описывается при помощи постоянной времени релаксации избыточных частиц.

Предложено уравнение для описания диффузии адсорбированных частиц на поверхности кремния:

$$1/\tau_b = 1/\tau_{об} \exp(\epsilon_b/kT).$$

Выведено дифференциальное уравнение, описывающее образование и релаксацию точечных дефектов, которые ответственны за поверхностные состояния структур кремний-оксид кремния:

$$dn/dt = NK_m [\exp(-\epsilon/kT_0)]^{\exp(t/\tau_g)} - n/\tau_{оот} \exp(-U/kT_0) \exp(t/\tau_g).$$

5. Созданы и реализованы новые оригинальные способы получения высококачественного оксида кремния и структур "кремний - диоксид кремния" с заданными параметрами, а также для разработки на их основе электронных приборов для микроэлектронного приборостроения, защищенные 7-ю авторскими свидетельствами на изобретения.

В их числе, новый эффективный способ получения окисных пленок кремния, включающий термическое окисление кремния под давлением в атмосфере кислорода, причем окисление проводят в три этапа, сначала под давлением 20-30 Торр в течение 20-40 мин при

температуре 750-800°С, затем под давлением 150-200 Торр в течение 40-60 мин. При температуре 800-900 °С, с последующим повторением процесса первоначального окисления.

6. Установлено, что при стандартном технологическом режиме получения оксида кремния во всех случаях происходит десорбция частиц с поверхности кремния; этот процесс необходимо учитывать для получения высококачественных пленок оксида кремния, что позволяет модернизировать технологию окисления и контролируемо управлять данным процессом.

При этом также показано, что встроенный положительный заряд в окисной пленке на кремнии, в основном, связан с заряженными кислородными вакансиями и ионами кремния в оксиде после его образования.

Для управления электрофизическими параметрами окисных структур рекомендовано осуществлять изменение значений  $T$  от 800 °С до 1150 °С, а давления  $P_0$ , от 3 до 120 Торр.

Получено уравнение для расчета плотности образованных поверхностных электронных состояний

$$N_g = C_{ок} U_{гг}/q.$$

7. Предложена и создана установка для проведения локального многократного анодного окисления кремниевых структур; установлено, что анодное окисление можно использовать в качестве метода прецизионного удаления тонких слоев для изучения элементного состава и профилей распределения примесей по толщине пленок.

8. Впервые доказано, что первая область, для которой процентное соотношение атомов кремния и кислорода соответствует 32-34 и 68-66 атомным процентам с образованием диоксида кремния ( $SiO_2$ ). С ростом глубины пленки концентрация

кремния увеличивается, концентрация кислорода уменьшается; оже-спектр содержит пики 83-86 эВ, характерные для окиси кремния типа  $\text{SiO}_x$ , образующей вторую область.

В третьей области наблюдаются сложные физико-химические процессы, появляются оже-пики 86-88 эВ, характерные для окиси кремния типа  $\text{SiO}_2$ , а на границе поверхности кремния наблюдаются пики, соответствующие чистому кремнию (90-91 эВ).

Установлено, что генерация быстрых поверхностных состояний на границе раздела структур  $\text{Si-SiO}_2$  при внешних воздействиях, в том числе ионным отжигом, приводит к изменению характеристик МОП-приборов.

9. Доказано, что существуют пределы зависимости электрофизических и кинетических параметров от  $P_{\text{O}_2}$  и  $T$  окисления и плотности дефектов кристалла кремния. При достижении этих предельных значений происходит насыщение параметров состояния реакционной системы.

Впервые установлено и объяснено, что существуют пределы зависимости зарядовых параметров  $\text{Si-SiO}_2$  структур от состояния реакционной системы (давления, температуры окисления, типа и плотности дефектов). Показано, что при определенном значении концентрации кислорода и кремния полученные  $\text{Si-SiO}_2$  структуры приобретают термодинамически квазиравновесное состояние и дальнейшее увеличение их количества не может существенно повлиять на последующие изменения плотности зарядовых состояний.

10. Эти результаты позволили сформулировать ряд конкретных рекомендаций по модернизации технологий окисления и получения структур со стабильными параметрами, которые нашли практическое применение А.С. № 170 2822 (1991 г.), ДСП и А.С. № 182 9778 (1992 г.), ДСП.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Арсламбеков, К.М.Горбунова, Н.С.Гусева. Влияние давления фтора на скорость его взаимодействия с кремнием// Изв. АН. Сер. Неорганические материалы. 1969, 80-85с.
2. В.А.Арсламбеков. Проблемы физической химии поверхности полупроводников/Под ред. А.В.Ржанова. Новосибирск: Наука, 1978. 107-155 с.
3. Основы технологии кремниевых интегральных схем, окисление, диффузия, эпитаксия/ Под ред. Р. Бургера, Р. Донова. М.:Мир, Ч.1. 1969. 15-332 с.
4. Полевые транзисторы/ Под ред. С.А.Майорова. М.:Советское радио, 1971. 15-128с.
5. Б.И.Болтакс, М.К.Баходирханов, С.М.Городецкий, П.С.Куликов. Компенсированный кремний. Л.:Наука, 1972. 120с.
6. Кафстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окисных металлах. М., 1975. 396с.
7. О.Кубашевский, Б.Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М.Металлургия,1965. 428с.
8. В.А.Арсламбеков, И.Д.Казаринова, К.М.Горбунова. Кинетика и механизм окисления кремния ИФХ, АН.Деп. ВИНТИ, № 311-68. М., 1968. 2-38с.
9. В.А.Арсламбеков, А.С.Сафаров. Корреляция между электрофизическими свойствами системы Si-SiO<sub>2</sub> и кинетикой роста окисной плёнки на кремнии// Микроэлектроника.1980.Т.9. Вып.1, 54-60с.
10. А.С.Сафаров. Расчёт некоторых параметров приборов с зарядовой связью на основе Si-SiO<sub>2</sub> систем: Проблемы микроэлектроники. Ташкент, 1986, 54-59с.
11. Кафстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир. 1975 10-115 с.

12. Атомная диффузия в полупроводниках/ Под ред. Д.Шоу. М.: Мир, 1975. 248 – 405 с.
13. Сафаров А.С. Исследование связей между кинетическими параметрами процесса окисления и зарядовыми свойствами образуемых Si – SiO<sub>2</sub> систем. Автореферат диссертации канд. физ.-мат. наук. М., 1980. 1- 16 с..
14. А.С. № 1702822. Сафаров А.С. Способ получения тонких плёнок оксида кремния. 1991. (ДСП).
15. А.С. № 1829778. Сафаров А.С , Арсламбеков В.А. Способ получения МОП – структур на основе кремния. 1992. (ДСП).
16. Сафаров А.С , Абидов М.А. Расчет плотности зарядов на границе полупроводник – диэлектрик// Новые приборы. М., 1985. Вып. 28. С. 56- 60.
17. Сафаров А.С , Касымов А.Х, Арсламбеков В.А. Влияние примесей на стехиометрию и электрофизические свойства окисных плёнок кремния: Физика окисных плёнок. Материалы III – Всесоюзной научной конференции. Петрозаводск, 1991. 76 с.
18. Сафаров А.С , Алтухов А.А. Исследование влияния примесей подложки на состав окисных плёнок методом ОЭС и ВИС. Взаимодействия ионов с поверхностью. М., 1991. 19 с.
19. Сафаров А.С , Нормуродов М.Т. Исследование влияния поверхностных дефектов на эмиссионные свойства окисного кремния: Материалы VII симпозиума по ВЭФС поверхности твёрдого тела. 1990. Ташкент, 55 – 56 с.
20. Френкель Я.И. Кинетика теории жидкостей. АН.М.-Л., 1945. 396 с.
21. Литовченко В.Г. а) Журнал физ – химии. Т. 11, 12, М.1978. 3063 – 3070. б) Журнал Новое в жизни, науке, технике, Сер. Физика поверхности и микроэлектроники. М., 1990. Т. 1. 1 – 63 с.
22. Safarov A.S. Complex study of rate processes of Silicon dioxide formation and application: Materials Silicon dioxide, Istanbul, 1992. V. 13.126 P.

23. Attala M.M., Bray A.R., Lindner R. Stability Of Thermally oxidized silicon Junction in wet atmospheres//Proc. IEE, London, v/106, p.1130-1137.
24. Schottky W. Uber der Mechanism der Ionenbewegung in festen Elektrolyten// Z. Phys. Chem. (B). 1985. V. 29. 335 – 355. P.
25. А.С.Сафаров, Исследование методом ОЭС и ВИСМ взаимодействия кислорода с поверхностью кремния: Материалы международной XI-конференции ВИП. 1993. М. 1993, № 2. 99-101с.
26. А.С.Сафаров. Исследование влияния импульсного и термического отжига на свойства границ раздела кремний-диоксид кремния: Материалы I-международной конференции. «Новые материалы и приборы». ФТИ. Ташкент, 1994. 161с.
27. А.С.Сафаров. Механизм образования сверхтонких плёно двуокиси кремния // Доклады АН РУз. 1995. Вып. 7-8. 26-29с.
28. Азимов С.А., Муминов Р.А., Шамирзаев С.Х., Яфасов А.Я. Кремний – литиевые детекторы ядерного излучения. Ташкент: ФАН, 1981. 117 – 151 с.
29. Mizsei J. Surface potencial transients of ultrathin Si – SiO<sub>2</sub> structures// Solid State Electronics, 1991, v. 34, № 9, p. 951 – 957.
30. Lucovsky G., Yasuda T., Ma Y., et. al. Low temperature plasma – asisted oxidation and then –film deposition process for forming device quality Si – SiO<sub>2</sub> and composite dielectric - Si – SiO<sub>2</sub> heterostructures//Thin Solid Films, 1992, v 220, № 1 – 2, p. 38 – 47.
31. Chu T.Y., Ting W.T., Aha J., Kwong U.L. Thickness and compositional nonuniformities of ultrathin oxides grown by rapid thermal oxidation of silicon in N<sub>2</sub>O.J//Electrochym. Soc. 1991, v. 138, № 6, p.13 – 16.
32. Р.П.Кальниня, А.С.Фрейберг, Э.С.Фельтмъш. О влиянии несущего газа на свойства пиролитических плёнок SiO<sub>2</sub>. Изв. АН Латвии, Сер. физ. и техн. наук, 1969, № 2. 121-123с.

33. Р. П. Кальныня, А. С. Фрейберг, Э. С. Фельтыньш. Исследование структуры пиролитических плёнок  $\text{SiO}_2$  травлением // Изв. АН Латвии, Сер. физ и техн. наук, 1967, № 4. 44-48с.
34. Bell R.J., Dean P. The Structure of Vitreous Silica // *Phil Mag.* v. 27, p. 1381 – 1398.
35. Е. Д. Васильева, М. Н. Колотов, В. И. Соколов и др. Свойства границы раздела  $\text{Si} - \text{SiO}_2$  и процесс внутреннего геттерирования в МОП и МНОП – структурах // *Микроэлектроника*, М., 1992, Т. 21, Вып. 5, 74-80 с.
36. Достанко А. П., Босяков М. Н., Бондаренко Т. Н. и др. Ионно – стимулированное травление кремнийсодержащих структур в плазме комбинированного разряда // *Микроэлектроника*, М., 1990. Т. 19. Вып. 5. 430 – 437 с.
37. Б. В. Хоянко, Э. В. Примудкий, А. А. Михайлик и др. Состояние жидкокристаллическая структура продуктов взаимодействия  $\text{Si} - \text{SiO}_2$  // *Микроэлектроника*, 1995, Т. 31, № 3, 327 – 332 с.
38. Домашевская Э. П., Максеева Н. Н., Терехов В. А., Бондарь Д. М. Плёнки диоксида кремния, полученные плазмохимическим и пиролитическим методами // *Изв. РАН. Неорганические материалы*. 1995. Т. 31. № 3. 333 – 336 с.
39. Davis L. E., McDonald N. S., Palberg P. et al. *Nono!book of Anger Electron Spectroscopy* // *Phys. Electr. Indust. Inc. Minnesota 2 – nd ed.* 1976. P. 165.

## О Г Л А В Л Е Н И Е

|   |    |
|---|----|
| ГЛАВА -5. РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСНЫХ ПЛЁНОК КРЕМНИЯ .....  | 3  |
| 5.1. Механизм окисления кремния с учётом процесса десорбции частиц .....  | 3  |
| 5.2. Механизм образования, миграции и диффузии избыточных точечных дефектов .....   | 16 |
| 5.3. Скорость изменения концентрации неравновесных точечных дефектов .....  | 24 |
| 5.4. Механизм адсорбции на поверхности кремния в процессе термического окисления .....  | 29 |
| <br>  |    |
| ГЛАВА -6. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТЕХИОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ОЖЕ - ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ВИМС ..... | 33 |
| 6.1. Оже - анализ химического состава поверхности окисленного кремния .....   | 33 |
| 6.2. Метод вторично - ионной массы- спектрометрии применительно к изучению окисленных образцов кремния .....                        | 37 |
| 6.3. Сравнительное сопоставление и анализ полученных экспериментальных результатов .....  | 43 |
| <br>  |    |
| ГЛАВА -7. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ Si-SiO <sub>2</sub> СТРУКТУР .....  | 51 |
| 7.1. Электрофизические характеристики Si - SiO <sub>2</sub> структур .....  | 52 |

|  |           |
|--|-----------|
| 7.2 Кинетические характеристики окисленного кремния .....  | 55        |
| 7.3. Состав и стехиометрия оксида кремния .....  | 58        |
| 7.4. Электрофизические и кинетические характеристики анодных оксидов .....                                     | 65        |
| 7.5. Сравнительное сопоставление параметров Si - SiO <sub>2</sub> систем, полученных различными методами ..... | 78        |
|  |           |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....  | <b>92</b> |
| <b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....  | <b>96</b> |

Сафаров Абдуназар Сафарович

Физические основы микроэлектронных приборов на основе кремний -  
диоксид кремния

Часть 2

Редактор Э.С.Хуснутдинова

Темплан 2001 года

Подписано в печать 06.05.2001. Формат 60 x 84 1/16. Бумага № 1.  
Оперативная печать. Усл. печ. л. 5,9. Уч.-изд.л. 6,2. Тираж 100 экз. Заказ №. 401  
Цена договорная.

Ташкентский государственный технический университет имени Абу  
Райхана Беруни. 700095, Ташкент, ул. Университетская, 2. Главный учебный  
корпус.

Типография ТашГТУ. 700095, Ташкент, Вузгородок, ул. Талабалар, 54.