

## 1.10. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

**Цель лекции:** ознакомление с основами получения диэлектрических пленок на кремнии.

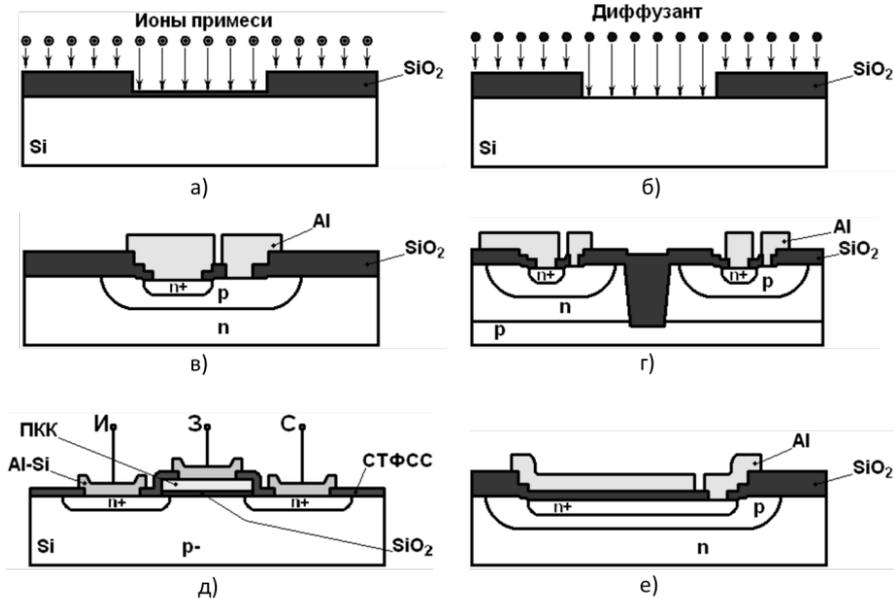
### 1.10.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Планарная технология интегральных схем на кремнии быстро начала развиваться в начале 60-х годов XX века после разработки процесса термического окисления кремния, позволившего реализовать высококачественную границу раздела  $Si - SiO_2$ , так называемую пассивацию.

В полупроводниковых микросхемах пассивные пленки  $SiO_2$  выполняют разнообразные и сложные функции как конструктивные, так и технологические (рис.1.10.1, табл. 1.10.1):

Технологические:

- маска при легировании примесей ионной имплантацией (рис. 1.10.1 а);
- маска для диффузии легирующих примесей (рис. 1.10.1 б);
- как составная часть шаблона для рентгеновской литографии.
- Конструктивные:
- для пассивации поверхности полупроводников (рис. 1.10.1 в);
- для изоляции отдельных элементов СБИС друг от друга (рис. 1.10.1 г);
- в качестве подзатворного диэлектрика (рис. 1.10.1 д);
- в качестве изолятора в конденсаторах (рис. 1.10.1 е)
- в качестве одного из многослойных диэлектриков в производстве элементов памяти;
- в качестве изоляции в схемах с многослойной металлизацией.



**Рис. 1.10.1.** Применение слоёв термического  $SiO_2$  в технологии формирования интегральных схем: а – маска и защитное покрытие при ионной имплантации; б – маска при диффузии; в – пассивирование поверхности структур; г – диэлектрическая изоляция элементов друг от друга; д – подзатворный диэлектрик; е – конденсаторный диэлектрик

### Требования, предъявляемые к оксидным пленкам:

1. Высокие электрическая прочность, удельное сопротивление. Большая диэлектрическая проницаемость.
2. Устойчивость по отношению к внешним воздействиям: отсутствие движения ионов при повышенных температурах и в сильных электрических полях.
3. Высокая адгезия к кремнию
4. Плотность и сплошность структуры

В условиях длительного высокотемпературного нагрева при осуществлении, например, диффузии примеси толщина пленки должна быть достаточно большой, чтобы предотвратить проникновение легирующей примеси к поверхности кремния.

Таблица 1.10.1.  
Применение диоксида кремния

Наименование оксида	Толщина, Å	Применение	Года применения
Естественный	15-20	нежелательно	-
Экранирующий	~200	внедрение	середина 1970-х – настоящее время
Для создания маски	~5000	диффузия	1960-е – сер. 1970-х
В полевых и LOCOS	3000-5000	Изолирование-МКИ	1960-е – 1990
Контактной площадки	100-200	регулирование нагрузки на нитрид	1960-е - настоящее время
Жертвенный	<1000	устранение дефектов	1970-е – настоящее время
Подзатворный	30-120	подзатворный диэлектрик	1960-е – настоящее время
Барьерный	100-200	STI	1980-е – настоящее время

Для пленки  $SiO_2$  толщина может быть 0,4 мкм, если диффузانت - бор, при диффузии фосфора пленка должна быть в 2 раза толще – до 1 мкм. При повышенном содержании в пленке пор диффузия атомов примесей облегчается и толщина пленки должна быть увеличена.

Методы получения окисных пленок кремния:

- окисление в сухом кислороде;
- окисление во влажном кислороде;
- пиролиз.

Первые попытки описания термического окисления кремния основывались на известных моделях роста окисла на металлах, в которых предполагалось, что при высоких температурах процесс окисления является следствием диффузии заряженных частиц - ионов и электронов через растущую пленку. При этом скорость химической реакции считалась много большей скорости диффузионного процесса. Основной моделью роста окисла является модель Дила – Гроува, рассматривающая процесс окисления состоящим из двух этапов - массопереноса окислителя в растущем окисле и протекания химической реакции кремния с окислителем. Модель предполагает три потока (рис.1.10.2):

1) массоперенос окислителя через внешнюю границу растущего окисла  $SiO_2$  из газовой фазы (поток  $F_1$ ):

$$F_1 = h(C^* - C_0),$$

где  $h$  – коэффициент переноса окисляющих частиц через внешнюю границу окисла;  $C^*$  и  $C_0$  – концентрации окисляющих частиц вне окисла и

вблизи поверхности внутри окисла в любой момент времени окисления ( $C_0$  принимается обычно равной предельной растворимости окислителя в  $SiO_2$ );

2) диффузию окисляющих частиц через окисел к границе раздела  $SiO_2-Si$  (поток  $F_2$ ):

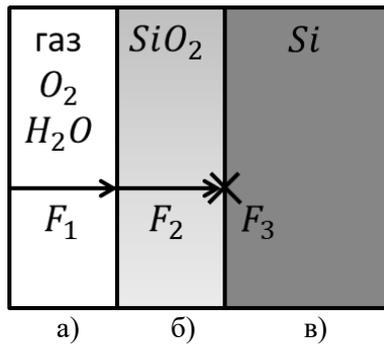
$$F_2 = -D \frac{C_0 - C_i}{z_0},$$

где  $D$  – коэффициент диффузии окисляющих частиц;  $C_i$  – концентрация окислителя на границе  $SiO_2-Si$ ;  $z_0$  – толщина окисла;

3) химическую реакцию взаимодействия окислителя с кремнием (поток  $F_3$ ):

$$F_3 = kC_i$$

где  $k$  – скорость реакции.



**Рис. 1.10.2.** Механизм окисления в модели Дила – Гроува:

- а – доставка кислорода к поверхности; б – диффузия кислорода через слой уже сформировавшегося окисла к границе с подложкой;  
в – химическая реакция кислорода с материалом подложки

В стационарных условиях потоки равны:

$$F_1 = F_2 = F_3 = F.$$

Толщина окисла определяется по формуле:

$$z_0 \approx \sqrt{\frac{2DC}{N_i}} t,$$

где  $N_i$  – количество молекул окислителя,  $t$  – время окисления.

Рост  $SiO_2$  происходит за счет диффузии кислорода к поверхности кремния. При этом наблюдается выход  $SiO_2$  за границы начального объема (рис. 1.10.3), занимаемого кремнием, что обусловлено их разными плотностями. Рост окисной пленки толщиной  $d$  происходит за счёт слоя кремния толщиной  $0,44d$ .



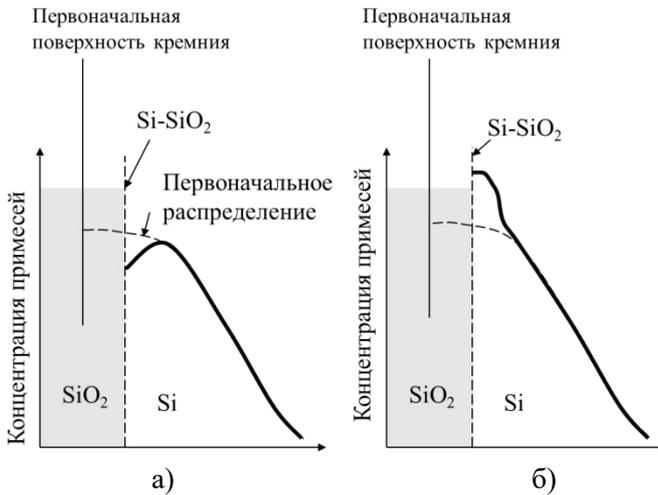
**Рис. 1.10.3.** Рост оксидной пленки

Скорость оксидирования зависит от температуры, вида оксидирования, толщины оксида, давления, ориентации подложки ( $\langle 100 \rangle$  или  $\langle 111 \rangle$ ), примесей в кремнии.

Легирование кремния фосфором увеличивает темп роста, уменьшая толщину пленки и увеличивая скорость травления. Обычно высоко легированные области имеют более высокую скорость роста, чем слаболегированные области. Более явно это видно на линейном участке (тонкие слои оксида) оксидирования.

Акцепторные примеси ( $B$ ) имеют тенденцию идти в  $SiO_2$ , этот процесс называют истощением примесей (рис. 1.10.4а)

Донорные примеси ( $P, As, Sb$ ) лучше растворяются в  $Si$  чем в  $SiO_2$ , тогда как  $SiO_2$  перемещает их в  $Si$ . В результате возникает эффект накопления примесей (рис. 1.10.4 б).



**Рис. 1.10.4.** Эффекты накопления и истощения примесей:  
а – истощение примесей  $n$ -типа; б – накопление примесей  $p$ -типа

Влияет на скорость окисления и ориентация кремния. Кремний

$\langle 111 \rangle$  имеет более высокую скорость окисления, чем  $\langle 100 \rangle$ , поскольку в ней больше атомов кремния на поверхности.

К установкам для окисления предъявляются следующие требования:

- контролируемая с точностью до 1 градуса температура подложкодержателя;
- обеспечение плавного повышения и понижения температуры в реакторе (двухстадийный нагрев);
- отсутствие посторонних частиц в реакторе (подложкодержатель сначала вводится в трубу реактора, а затем опускается на дно);
- отсутствие посторонних примесей, в частности, ионов натрия на внутренней поверхности реактора (с целью их удаления проводится предварительная продувка трубы реактора хлором);
- обеспечение введения кремниевых пластин в реактор сразу после их химической очистки.

Схема установки для окисления показана на рис. 1.10.5.

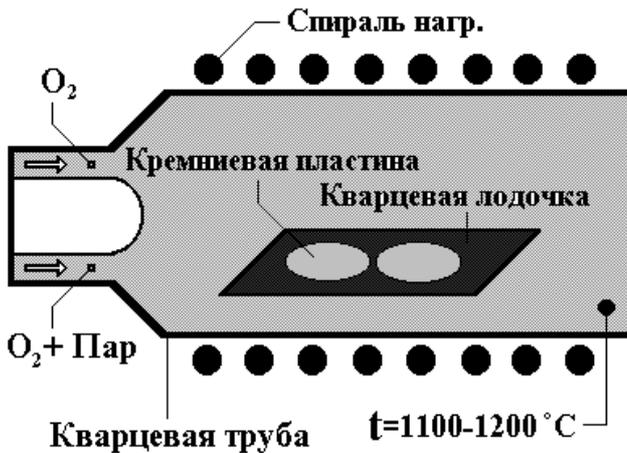


Рис.1.10.5. Схема установки для термического окисления

Термически выращенный  $SiO_2$  является аморфным веществом, но склонен к кристаллизации, поскольку имеет поперечную связь для образования кристалла. Кристаллизованный  $SiO_2$  имеет плохую барьерную характеристику. Дефекты и материальные точки на поверхности кремния могут стать центрами кристаллизации, поэтому существует необходимость ее очистки перед окислением.

### 1.10.2. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В СУХОМ КИСЛОРОДЕ

При воздействии сухого кислорода на кремний при повышенной

температуре в первые моменты времени адсорбция молекул кислорода кремнием сопровождается химическим взаимодействием и образованием  $SiO_2$  (хемосорбция). По мере роста слоя  $SiO_2$  хемосорбция уступает место диффузии молекул кислорода в поверхность кремния. В дальнейшем процесс окисления происходит в 3 стадии:

- 1) адсорбция кислорода,
- 2) диффузия кислорода через окисный слой,
- 3) реакция на границе раздела кремния и его окиси.

Сначала наблюдается линейный режим роста оксидной пленки (рис. 1.10.6), но с увеличением толщины пленки скорость роста замедляется, поскольку кислороду нужно больше времени на диффузию к границе раздела  $SiO_2-Si$ .

Экспериментальное изучение процесса окисления показывает, что толщина окисла связана со временем окисления параболическим законом:

$$x^2 = kt,$$

где  $x$  – толщина окисла, мкм;  $t$  – время окисления, мин;  $k$  – постоянная окисления, зависящая от температуры окисления и давления кислорода, мкм<sup>2</sup>/мин.

Этот закон не выполняется при малых толщинах пленки (до 0,01...0,02 мкм), когда проявляется хемосорбция.

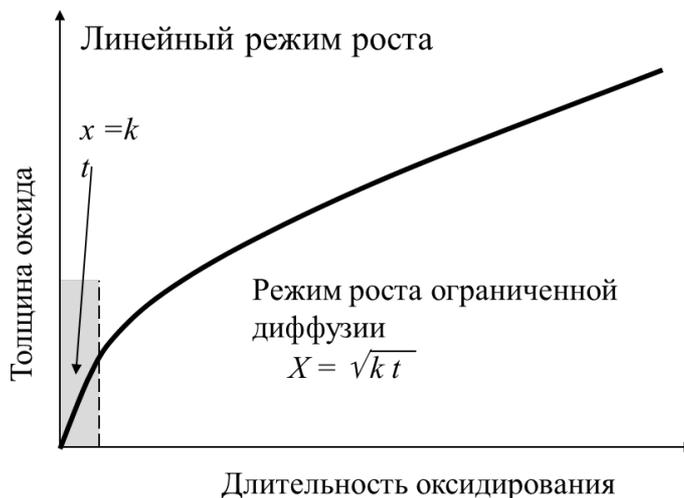


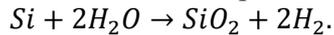
Рис. 1.10.6. Режимы темпа роста оксида

Достоинством процесса является высокое качество пленки, в частности, высокая плотность ( $2,27\text{г}/\text{см}^3$ ). Недостаток процесса – его большая длительность, что объясняется малым коэффициентом диффузии кислорода

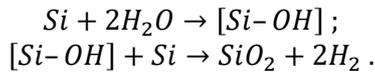
в  $SiO_2$ . При температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  коэффициент диффузии  $D = 10 \dots 14 \text{ см}^2/\text{с}$ . Например, для получения пленки  $SiO_2$  толщиной  $1\text{ мкм}$  при  $t = 1300\text{ }^\circ\text{C}$  требуется 15 часов.

### 1.10.3. ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ПАРАХ ВОДЫ

Для описания механизма окисления кремния в парах воды (влажного окисления) существует две теории. Согласно первой, сначала образуется несколько монослоев оксида кремния за счет хемосорбции, после чего молекулы воды диффундируют через этот окисел к границе раздела  $SiO_2-Si$ . На границе протекает химическая реакция:



Согласно второй гипотезе, с  $Si$  реагирует не вода, а силановая группа  $[Si-OH]$ :



Окисление кремния в парах воды протекает намного быстрее, чем в сухом  $O_2$ , за счет того, что скорость диффузии молекул воды сквозь окисную пленку примерно на 3,5 порядка выше скорости диффузии сухого кислорода.

Скорость роста пленки оксида прямо пропорциональна давлению водяного пара. При давлении пара  $P=50\text{ кгс/см}^2$  и  $t = 650\text{ }^\circ\text{C}$  пленка толщиной  $1\text{ мкм}$  получается за 400 мин;

При нормальном давлении пара за это же время и при той же температуре образуется пленка толщиной лишь  $0,02\text{ мкм}$ . Достоинством процессов окисления при высоком давлении пара является возможность одновременного снижения температуры и времени обработки. Однако, при  $P > 100\text{ кгс/см}^2$  начинается процесс травления кремния парами воды и поверхность пластин становится матовой. Недостатком процесса является необходимость герметичной и прочной металлической камеры вместо простой открытой системы. При высоких давлениях водяного пара и повышенной температуре происходит интенсивная реакция воды со стенками камеры, что вынуждает прибегать к покрытию внутренних стенок камер инертными материалами, например, золотом.

Существует 3 вида установок для влажного окисления:

- система типа «Котел» (рис. 1.10.7);
- барботер (рис. 1.10.8);
- промывка струей воды (рис. 1.10.9).

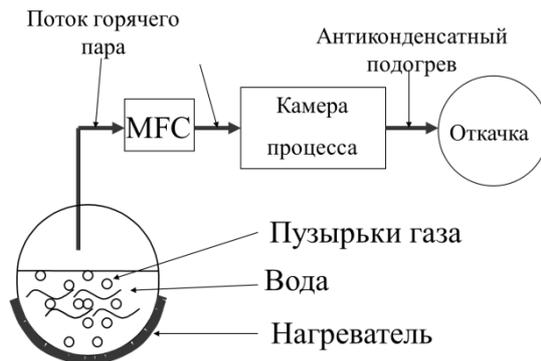


Рис. 1.10.7. Система влажного окисления типа «Котел»

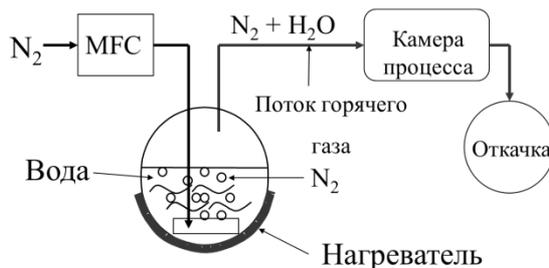


Рис. 1.10.8. Система влажного окисления барботер

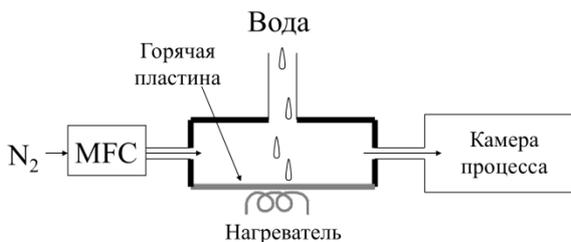


Рис. 1.10.9. Система влажного окисления промывкой струей воды

Общим недостатком процессов окисления в атмосфере водяного пара является невысокое качество получаемых пленок и связанное с этим ухудшение маскирующих свойств. Пониженная плотность пленки ( $\sim 2 \text{ г/см}^3$ ) указывает на пористость из-за наличия водорода и гидроксильных групп *ОН*.

На практике используется чередование окисление кремния во влажном и сухом кислороде при нормальном давлении. Изменяя степень увлажнения, можно менять энергию активации процесса окисления от 1,33 эВ (для сухого кислорода) до 0,8 эВ (для паров воды) и управлять структурой

окисных пленок и скоростью окисления. При приемлемых скоростях роста достигается плотность пленки порядка  $2,18...2,2 \text{ г/см}^3$ . При этом пленка толщиной 1 мкм является достаточной для проведения многократной диффузии.

Практика показала, что чередование этапов окисления в сухом кислороде и в увлажненном позволяет получить качественные пленки при удовлетворительной производительности процесса. Это объясняется тем, что пористая пленка, полученная в увлажненном кислороде и обработанная затем сухим кислородом, уплотняется («подсушивается») за счет удаления гидроксильных групп и десорбции водорода.

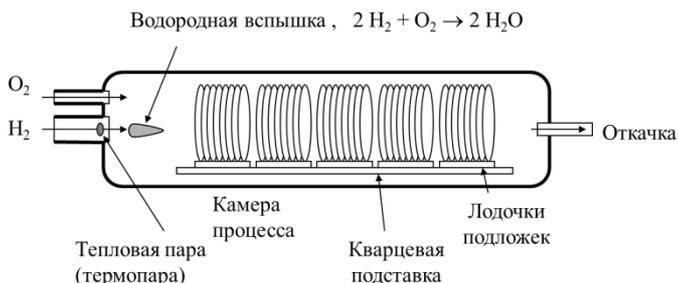
Примерный технологический процесс окисления подложек из кремния:

- нагрев рабочей зоны до  $1150^\circ\text{C}$  и выдержка 30 мин;
- установка кассеты с пластинами в рабочую зону;
- окисление в сухом кислороде ( $T = 1050^\circ\text{C}$ ;  $t = 15$  мин);
- окисление во влажном кислороде в течение 1 часа 45 мин ( $T = 1050^\circ\text{C}$ , температура в увлажнителе  $80^\circ\text{C}$ , расход кислорода  $0,5 \text{ л/мин}$ ;  $t = 105$  мин);
- окисление в сухом кислороде ( $T = 1050^\circ\text{C}$ ,  $t = 60$  мин).

В отлаженном процессе термического окисления толщина выращенной пленки контролируется временем окисления.

Одной из разновидностей влажного окисления является пирогенное окисление. Оно происходит при взаимодействии молекул воды, синтезированных из атомарно чистых кислорода и водорода непосредственно у поверхности кремния, с атомами кремния.

Схема установки для пирогенного окисления приведена на рис. 1.10.10.



**Рис. 1.10.10.** Система пирогенного окисления

Достоинства:

- всё из газовой фазы;
- точный контроль скорости роста.

Недостаток:

- чрезвычайно взрывоопасно, взрывчатое вещество – водород.

Типичное соотношение  $H_2:O_2$  находится между 1,8:1 и 1,9:1.

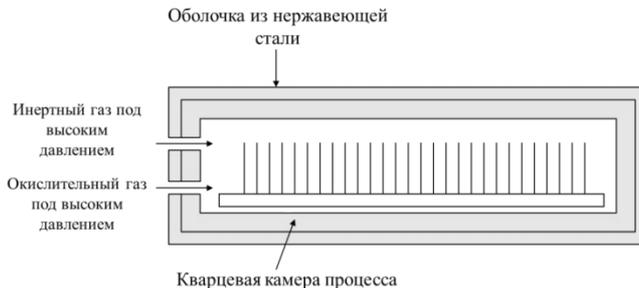
#### 1.10.4. СКОРОСТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРЕМНИЯ

Одной из проблем, которая возникает при термическом окислении кремния, является перераспределение примесей из-за высокой температуры. Использование скоростного термического окисления (СТО) позволяет значительно уменьшить перераспределение примесей, что особенно актуально для субмикронных интегральных схем. СТО, например, используется для формирования подзатворного оксида субмикронных устройств, толщина которого составляет несколько нм. При этом необходимо тщательно следить за температурной однородностью.

Увеличить скорость окисления можно либо увеличением температуры, либо увеличением давления.

Окисление при высоком давлении приводит к более высокой скорости роста оксидной пленки. Кроме того, можно уменьшать температуры окисления: увеличение давления на 1 атмосферу позволяет снизить температуру на 30 °С. При этом получаемые пленки имеют более высокую диэлектрическую прочность.

Схема установки для окисления под давлением приведена на рис. 1.10.11.



**Рис. 1.10.11.**Схема установки для окисления под высоким давлением

Однако подобный метод имеет ряд недостатков:

- сложная система;
- проблемы безопасности;

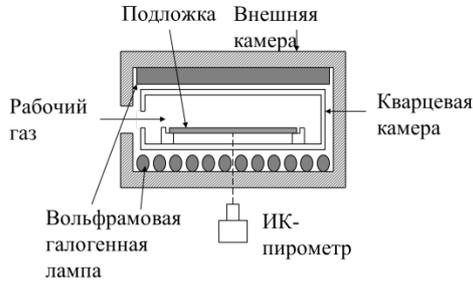
В результате его редко используется при изготовлении интегральных схем.

Положительные качества СТО?

- более высокая скорость повышения температуры (от 75 до 150 °С/сек);
- более высокая температура (до 1200 °С);

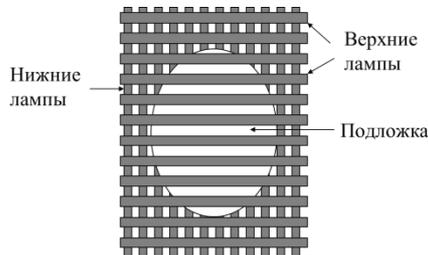
- большая скорость протекания процесса;
- уменьшена боковая диффузия примесей;
- лучше контроль термического режима;
- выше воспроизводимость режимов.

Схема установки для СТО приведена на рис. 1.10.12.



**Рис. 1.10.12.** Схема установки для СТО

Лампы сверху и снизу подложки располагаются перпендикулярно друг другу (рис. 1.10.13).



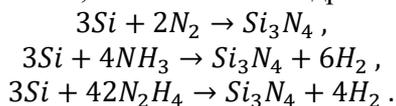
**Рис. 1.10.13.** Расположение ламп в установке для СТО

Главным образом СТО используется для послеимплантационного быстрого термического отжига.

### 1.10.5. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА КРЕМНИЯ

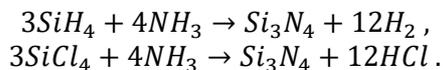
Иногда применение диэлектрических слоев  $SiO_2$  по тем или иным причинам невозможно. Это может быть связано с отсутствием маскирующих способностей слоя, используемого при фотолитографии. Такие примеси, как  $Al$ ,  $Ga$ ,  $In$  диффундируют в  $SiO_2$  в десятки и сотни раз быстрее, чем в кремнии, поэтому использовать в качестве маски слои из  $SiO_2$  в данном случае невозможно. Поэтому достаточно широкое распространение получили слои из нитрида кремния  $Si_3N_4$ .

Для многих диффузантов проницаемость слоев из  $Si_3N_4$  значительно меньше, чем слоев из  $SiO_2$ . Это позволяет делать их более тонкими, что повышает разрешающую способность фотолитографии. Использование слоев из нитрида кремния имеет и свои недостатки, в частности, более высокую плотность заряда на границе раздела  $Si - Si_3N_4$ , чем в системе  $Si - SiO_2$ . Есть сложности с травлением рельефа из  $Si_3N_4$ . Поэтому часто используют комбинации слоев типа  $SiO_2 - Si_3N_4$ , или  $SiO_2 - Si_3N_4 - SiO_2$ . Получить слои из нитрида кремния можно в методом прягонитрирования поверхности кремния азотом, аммиаком или гидразином:



Однако даже при температурах порядка 1300 °С скорость роста слоев  $Si_3N_4$  очень мала (меньше 0,1 нм/мин). Поэтому методы прямого нитрирования в технологии применения не получили.

Хорошие результаты получаются при использовании следующих реакций:



Температура процессов составляет 600...1100 °С. Скорость роста слоев  $Si_3N_4$  получается на уровне 1...20 нм/мин. Слои получаются аморфные, с хорошей маскирующей способностью.

### ТЕСТЫ К ЛЕКЦИИ 10

Вопрос	Какой из методов оксидирования позволяет получать оксидную пленку быстрее?
Ответы:	
1	Влажное оксидирование.
2	Сухое оксидирование.
3	Скорость окисления от метода не зависит.
Вопрос	При каком методе оксидирования оксидная пленка получается с лучшими характеристиками?
Ответы:	
1	При сухом оксидировании.
2	При влажном оксидировании.
3	Качество оксидной пленки не зависит от метода ее получения.