Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого

Институт электронных информационных систем

Кафедра «Проектирования и технологии радиоаппаратуры»

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ КРЕМЛЕНИЯ

Реферат по дисциплине:

«Физико-химические основы технологии электронных средств»

Специальность 210201

Руководитель

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Л.В. Быстрова

“\_\_\_” \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2009 г.

Студент группы 6023зу

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Д.А.Смирнов

“\_\_\_” \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2009 г.

# Содержание

1. Оборудование для термического окисления

2. Модель Дила-Гроува

3. Зависимость толщины окисла от времени окисления

4. Особенности роста тонких и толстых плёнок двуокиси кремния

5. Свойства плёнок SiO2

Список литературы

# 1. Оборудование для термического окисления

Слой двуокиси кремния формируется обычно на кремниевой пластине за счет химического взаимодействия в приповерхностной области полупроводника атомов кремния и кислорода. Кислород содержится в окислительной среде, с которой контактирует поверхность кремниевой подложки, нагретой в печи до температуры T = 900 - 1200 ºС. Окислительной средой может быть сухой или влажный кислород. Схематично вид установки показан на рис. 1 (в современных установках пластины в подложкодержателе располагаются вертикально).

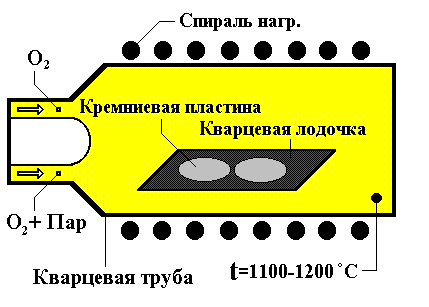


Рис. 1

Требования к оборудованию:

* 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.

Химическая реакция, идущая на поверхности кремниевой пластины, соответствует одному из следующих уравнений:

* окисление в атмосфере сухого кислорода (сухое окисление): Siтверд.+ O2 = SiO2;
* окисление в парах воды (влажное окисление): Siтверд.+2H2O = SiO2 + 2H2;
* термическое окисление в присутствии хлора (хлорное окисление);
* термическое окисление при взаимодействии молекул воды, синтезированных из атомарно чистых кислорода и водорода непосредственно у поверхности кремния, с атомами кремния (пирогенное окисление).

Время окисления в стандартных технологических процессах составляет 4 - 5 часов.

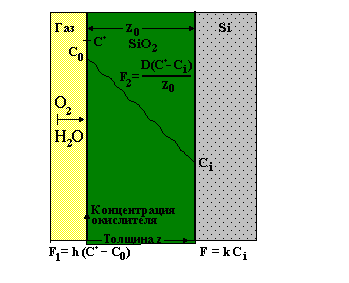
Значительным достижением в совершенствовании технологии окисления кремния явилось добавление в окислительную среду в процессе окисления хлорсодержащих компонентов. Это привело к улучшению стабильности порогового напряжения полевых МДП транзисторов, увеличению напряжения пробоя диэлектриков и повышению скорости окисления кремния. Главная роль хлора в пленках двуокиси кремния (обычно с концентрацией хлора 1016- 1020 см-3) заключается в превращении случайно проникших в SiO2 примесных ионов натрия или калия в электрически неактивные.

# 2. Модель Дила-Гроува

Методом радиоактивного маркера показано, что рост SiO2 происходит за счет диффузии кислорода к поверхности кремния. Выход SiO2 за границы начального объема, занимаемого кремнием, обусловлен их разными плотностями.

Для теоретического обоснования было предложено множество моделей, основанных на объемной диффузии заряженных частиц или нейтральных пар, а также эффектах туннелирования электронов, кинетике адсорбции, образования пространственного заряда, изменении граничных концентраций диффундирующих частиц в зависимости от толщины пленки и многих других.

К сожалению, ни один из указанных механизмов не способен полностью объяснить обширный класс имеющихся к настоящему времени экспериментальных данных. Что касается получения пленок двуокиси кремния, то кинетику ее роста в широком диапазоне толщин SiO2 можно объяснить, исходя из достаточно простой модели Дила-Гроува.



Процесс окисления происходит на границе Si - SiO2, поэтому молекулы окислителя диффундируют через все предварительно сформированные слои окисла и лишь затем вступают в реакцию с кремнием на его границе. Согласно закону Генри, равновесная концентрация твердой фазы прямо пропорциональна парциальному давлению газа P:

C\* = HP, где

C\*- максимальная концентрация окислителя в газе для данного значения давления P,

H - постоянный коэффициент Генри.

В неравновесном случае концентрация окислителя на поверхности твердого тела меньше, чем C\*.

Поток F1 определяется разностью между максимальной и реальной поверхностной концентраций окислителя:

F1 = h(C\* - C0), где

C0 - поверхностная концентрация окислителя,

h - коэффициент переноса.

Значение концентрации окислителя C0 зависит от температуры, скорости газового потока и растворимости окислителя в SiO2.

Для того чтобы определить скорость роста окисла, рассмотрим потоки окислителя в объеме окисла F2 и на его границе с кремнием F3. Согласно закону Фика, поток через объем окисла определяется градиентом концентрации окислителя:

F2 = - D(dC/dz) = D(C0 - Ci)/z0, (1)

где Ci - концентрация окислителя в молекулах на кубический сантиметр при z = z0,

D - коэффициент диффузии при данной температуре,

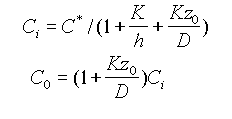
z0 - толщина окисла.

Величина потока F3 на границе окисла с полупроводником зависит от постоянной K скорости поверхностной реакции и определяется как:

F3= kCi (2)

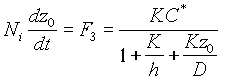
При стационарных условиях эти потоки равны, так что F3 = F2 = F1 = F. Следовательно, приравняв соотношения (1) и (2), можно выразить величины Ci и C0 через C\*:

(3)



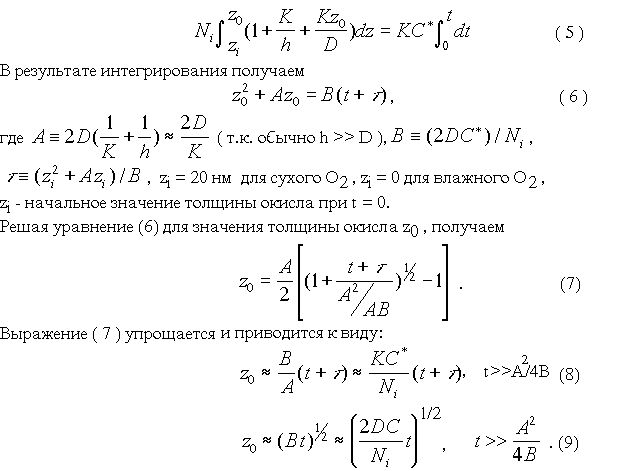
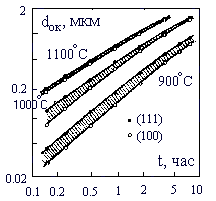
Для того чтобы определить скорость роста окисла, представим поток F3 как изменение числа молекул в слое dz0 за время dt. Тогда уравнение потока на границе SiO2 - Si будет иметь следующий вид:

(4)



Скорость роста окисла определяется потоком F3 и количеством молекул окислителя Ni , входящих в единичный объем окисла. Поскольку концентрация молекул SiO2 в окисле равна 2.2\*1022 см-3, то для получения двуокиси кремния требуется такая же концентрация молекул кислородаили в два раза большая концентрация молекул воды.

Соотношение между величинами z0 и t определяется интегралом вида



# 

# 3. Зависимость толщины окисла от времени окисления

Следовательно, для малых времен окисления толщина окисла определяется постоянной скорости поверхностной реакции K и прямо пропорциональна времени окисления (8). Для больших времен окисления скорость роста зависит от постоянной диффузии D (9), а толщина окисла пропорциональна корню квадратному из времени процесса.

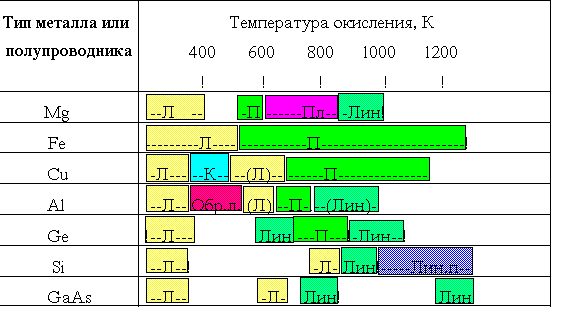
На скорость окисления влияют также ориентация подложки, присутствие паров воды, наличие натрия, хлора и концентрация легирующей примеси в кремнии. На рис. 3 приведена зависимость толщины пленки SiO2 от времени окисления во влажном кислороде при парциальном давлении паров воды 85\*103 Па.

Для широкого класса полупроводников и металлов кинетика процесса активного окисления характеризуется в равновесии линейным законом, то в случае пассивного окисления физическая картина процесса усложняется процессом переноса реагента к реакционной поверхности раздела сквозь растущую пленку. При этом кинетика окисления может быть аппроксимирована следующими законами:

* линейным Х(т) = К1\*т; (1)
* параболическим Х2(т) = К2\*т; (2)
* кубическим Х3(т) = К3\*т; (3)
* логарифмическим Х(т) = К4\*lg(В\*т+ 1); (5)
* обратно логарифмическим K5/X(т) = А - lg(т) (6)

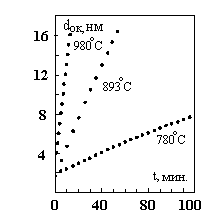
Существование каждого из этих законов определяется условиями проведения процесса окисления и свойствами исходного материала. Константы К1- К5 зависят от температуры, давления реагента и природы окисляемого материала.

Зависимость экспериментально наблюдаемых кинетических закономерностей от температуры процесса приведена в Таблице 1.



# 4. Особенности роста тонких и толстых пленок двуокиси кремния

Отметим, что в микроэлектронике наиболее часто используются окислы кремния толщиной в несколько десятых долей микрона а верхний предел по толщине для обычного термического окисления составляет 1-2 мкм. В технологии СБИС используются также как более тонкие, так и более толстые пленки SiO2.



Одним из приборов, в которых используются сверхтонкие слои двуокиси кремния толщиной 2 - 5 нм являются энергонезависимые элементы памяти. Обычно для этих целей применяется многослойная структура - металл - нитрид кремния - двуокись кремния - кремний (МНОП транзистор). SiO2 в данной системе позволяет произвести контролируемую инжекцию заряда в нитрид кремния при подаче высокого потенциала на затвор транзистора (цикл записи или стирания информации) и препятствует растеканию этого заряда в отсутствии потенциала на затворе (хранение информации).

По мере повышения степени интеграции ИС становится необходимым получение пленок подзатворного диэлектрика с хорошо контролируемыми параметрами толщиной 20-50 нм. В ряде случаев необходимо иметь качественные пленки SiO2 толщиной 5 - 100 нм под маскирующими слоями нитрида кремния для предотвращения появления дефектов в кремниевой подложке, обусловленных наличием механических напряжений.

Обычно для получения воспроизводимых по свойствам пленок в реакторах атмосферного давления подбирают соответствующие температурно-временные условия (см. рис. 4). Однако необходимо учитывать, что для пассивирования ионов натрия хлором, вводимым в пленку в процессе окисления, требуются достаточно высокие температуры окисления. Плотность окисла и концентрация дефектов в кремнии также определяются температурой. Часто применяется двухстадийный процесс сухого окисления кремния, состоящий из окисления с добавлением HCl при средних температурах (около 1000 ºС), с последующей термообработкой в атмосфере O2, N2 и HCl при температуре 1150 ºС.

Для получения высокооднородных пленок SiO2 с воспроизводимыми свойствами используют также реакторы пониженного давления (РПД реакторы). Окисление, проводимое в РПД, позволяет синтезировать тонкие слои SiO2 с точностью до нескольких ангстрем. Температура окисления T = 900 - 1000 ºС, давление P = 30 - 300 Па. Окислы гомогенны, аналогичны окислам, полученным в реакторах атмосферного давления, напряженность электрического пробоя пленок E = 10 - 13 МВ/см. Толщина синтезируемых в РПД пленок составляет 2 - 14 нм.

Еще одним способом, используемым для производства тонких пленок SiO2, является их получение во влажной атмосфере, но при пониженной температуре (T = 750 ºС) и атмосферном давлении (P = 1 МПа).

Толстые окисные пленки получают, как правило, во влажной атмосфере при повышенном давлении. По своим свойствам они более пористые, имеют меньшие значения напряженности пробоя. Такие пленки используются в биполярной технологии для создания окисной изоляции и в МОП технологии - для выращивания толстых изолирующих слоев. Верхний предел по толщине для термического окисления составляет 1-2 мкм. Пленку такой толщины получают при давлении 2\*106 Па при окислении в парах воды и температуре 900 ºС в течение 1 - 2 часов.

# 

# 5. Свойства пленок SiO2

Основными контролируемыми параметрами пленок являются: коэффициент преломления, химический состав пленки, пористость, плотность, скорость травления, напряженность поля пробоя. Значения некоторых типичных характеристик термических пленок SiO2 приведены в таблице 2.

Таблица 2

|  |  |
| --- | --- |
| Параметр | Значение параметра |
| Плотность, г/см3 | 2.2 |
| Показатель преломления | 1.46 |
| Диэлектрическая постоянная | 3.82 |
| Ширина запрещенной зоны, эВ | 8.9 |
| Удельное сопротивление постоянному току при T = 25 ºС, Ом\*см | 1014-1016 |
| Скорость травления в буферном растворе HF, нм/мин | 100 |
| Линия ИК поглощения, мкм | 9.3 |
| Коэффициент теплового расширения, С-1 | 5\*10-7 |
| Механические напряжения в окисле, дин/см2 | 3\*109 |

# Список литературы

1. Маслов А.А., Технология и конструкции полупроводниковых приборов, М.: Энергия, 1970. – 296 с.: ил.

2. Курносов А.И., Юдин В.В., Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. – 5-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, - 1986.

3. Технология СБИС: в 2-х книгах, пер с англ., под ред. Зи С. - М.: Мир, 1986. – 404 с.: ил.

4. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные деффекты в полупроводниках. – Л.: Наука, 1972. – 384 с.: ил.

5. Готра З.Ю Технология микроэлектронных устройств: Справочник. – М.: Радио и связь, 1991. – 528 с.: ил.