

Лабораторная работа № 3.  
**Изучение влияния состава рабочей среды на процессы  
термического окисления кремния**

Цель работы: изучение особенностей окисления монокристаллического кремния в воздушной среде в различных содержанием паров воды, определение ряда технологических параметров операции формирования термической пленки  $\text{SiO}_2$  на поверхности кремния.

**Теоретические сведения**

В современной микроэлектронике кремний пока остается основным материалом в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем (ИС). Это во многом связано с уникальным сочетанием физико-химических свойств его оксида  $\text{SiO}_2$ , что обуславливает широкое применение  $\text{SiO}_2$  в качестве универсального многофункционального диэлектрика. Среди примеров применения  $\text{SiO}_2$  можно выделить его использование в качестве *функционального диэлектрического слоя* в полевых транзисторах со структурой металл-диэлектрик-полупроводник или МОП-транзисторах, *электрической изоляции* активных и пассивных элементов ИС, а также межслойной изоляции многоуровневой металлизации, *маски* и источника диффузанта в процессах локального легирования полупроводниковой подложки, *защитного или пассивирующего покрытия*, предохраняющего поверхность полупроводника от воздействия внешних факторов (реагенты, температура, излучение и др.), *геттерирующих слоев*, обеспечивающих удаление нежелательных примесей и дефектов из активных областей полупроводниковых приборов

Пленки, используемые для указанных целей, должны удовлетворять ряду требований по своим электрофизическим свойствам. Наиболее важными электрофизическими параметрами при этом являются удельное сопротивление пленки, пробивное напряжение и электрическая прочность (величина напряженности электрического поля, при которой происходит пробой), относительная диэлектрическая проницаемость, плотность поверхностных состояний, степень стабильности поверхностного заряда и др. Важное значение имеет термическая и химическая стойкость. В зависимости от назначения пленки требования к этим параметрам оказываются различными. Так, для пассивирующих пленок необходимо, чтобы относительная диэлектрическая проницаемость была предельно минимальной, ибо в противном случае паразитная электрическая емкость между металлическими пленочными линиями и полупроводниковой пластиной может оказаться значительной. В то же время для диэлектрика затвора МОП-транзисторов относительная диэлектрическая проницаемость должна быть максимальной для создания эффективного управляющего поля между затвором и полупроводником. Для маскирующих покрытий важна селективность по отношению к определенным технологическим факторам (реагентам, плазме, температуре и др.), отсутствие дефектов, адгезия к

подложке. Во всех случаях пленка должна быть однородна по структуре и составу, что наиболее полно реализуется в аморфных слоях.

Оксид кремния представляет собой широкозонный диэлектрик (ширина запрещенной зоны  $E_g$  равна 8,1 эВ). Величина его собственной электропроводности при комнатной температуре составляет  $10^{-18}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Многие исследователи считают, что границу раздела монокристаллического Si и аморфной пленки SiO<sub>2</sub>, полученной при термическом окислении кремния следует рассматривать как некоторый переходный слой с переменным химическим составом. Предполагается, что на границе монокристаллического кремния находится моноатомный слой нестехиометрического SiO<sub>x</sub> ( $1 < x < 2$ ), представляющий собой не полностью окисленный кремний. Затем следует промежуточный слой SiO<sub>2</sub> с большими внутренними механическими напряжениями толщиной 1 – 4 нм, который переходит в обычный ненапряженный стехиометрический аморфный SiO<sub>2</sub>. Однако в термически выращенном SiO<sub>2</sub> всегда обнаруживается положительный заряд. В результате в прилегающей области кремния индуцируется отрицательный заряд. Положительный заряд в оксиде может проявляться в виде заряженных фиксированных состояний на поверхности или заряда на границе раздела, подвижного заряда в оксиде, заряженных быстрых поверхностных состояний, а также ловушек в оксиде, индуцируемых, например, с помощью радиационного облучения. Накопление зарядов характеризуется выраженной нестабильностью, что вызывает значительную нестабильность выходных параметров приборов.

#### *Получение пленок SiO<sub>2</sub> методом окисления кремния*

Сущность метода термического окисления сводится к окислительной обработке поверхности кремниевых пластин в среде *сухого, влажного кислорода* или *парах воды* при повышенной температуре. Суммарные реакции происходящих химических превращений при такой обработке кремния отражаются уравнениями:



Процесс окисления осуществляется обычно при температурах от 900 до 1350°С. Многочисленными экспериментальными исследованиями было показано, что процесс термического окисления кремния складывается из следующих наиболее важных элементарных актов:

- 1) диффузии окислителей из газового потока к поверхности кремния;
- 2) адсорбции окислителей на поверхности кремния;
- 3) диффузии окислителей через оксидный слой (коэффициент диффузии кислорода и воды в SiO<sub>2</sub> значительно выше коэффициента диффузии Si в SiO<sub>2</sub>);
- 4) химического взаимодействия окислителей с кремнием на границе раздела Si/SiO<sub>2</sub>;
- 5) отвода газообразных продуктов реакции (при участии воды).

Как известно, в общем виде *кинетический закон роста* оксидной пленки имеет линейно-параболический вид:

$$d_{\text{пл}}^2 + Ad_{\text{пл}} = Bt \quad (3)$$

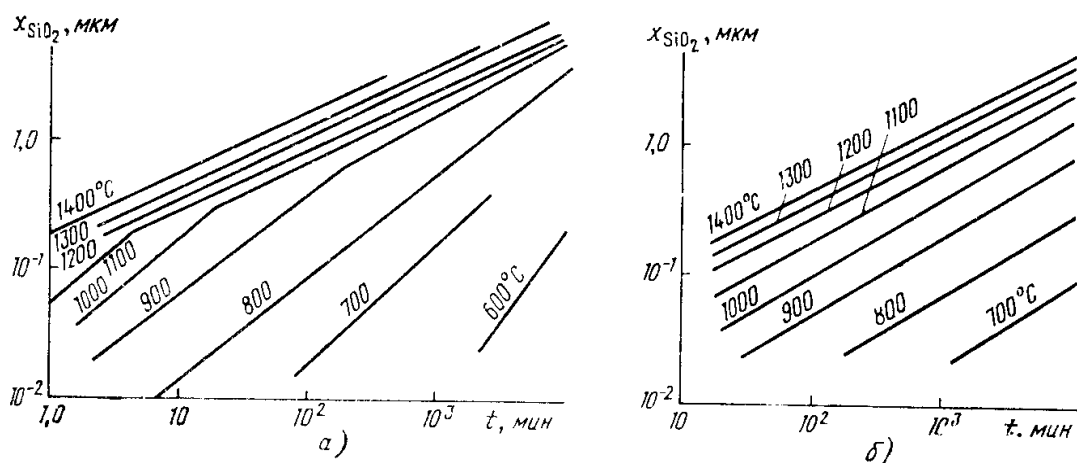
где  $d_{\text{пл}}$  – толщина пленки;

$t$  – время роста;

$A, B$  – константы линейного и параболического роста соответственно. На практике предельный линейный случай кинетического контроля, когда толщина пленки линейно пропорциональна времени окисления, реализуется на первом этапе окисления, когда поверхность кремния свободна или покрыта тонким оксидом, а также при температурах окисления менее 1000 °С. Значительная доля окисления протекает в соответствии с параболическим законом  $d_{\text{пл}}^2 = Bt$ . Наиболее сложно поддается математическому описанию окисление во влажном кислороде, когда в процессе участвуют два окислителя –  $O_2$  и  $H_2O$ . Закон роста оксида зависит также от температуры окисления: при пониженных температурах выполняется линейный закон, а при повышенных – параболический. Следует отметить, что окисление в среде влажного кислорода или парах воды при прочих равных условиях протекает с существенно большей скоростью, чем в среде сухого кислорода (рис. 1), несмотря на то, что скорость диффузии кислорода в несколько раз больше скорости диффузии паров воды в пленке диоксида кремния. Это объясняется тем, что в условиях влажного кислорода поверхностная равновесная концентрация окислителя значительно больше (на три порядка), чем в условиях сухого кислорода.

При изучении кинетики процесса образования оксидной пленки в среде водяного пара был выявлен любопытный факт. С повышением давления пара в реакционном объеме скорость роста окисного слоя снижается, и при некотором критическом давлении рост пленки прекращается. По мнению исследователей, это обусловлено растворением оксида в водяном паре. Вероятность растворения  $SiO_2$  в водяном паре высокого давления подтверждается образованием слоя оксида, осаждающегося на внутренних стенках реакционного сосуда после его охлаждения и вскрытия.

Кроме температуры и давления окислителя, на скорость окисления существенное влияние оказывает концентрация примеси в подложке. Так, например, при окислении пластины кремния с поверхностной концентрацией фосфора  $10^{21} \text{ см}^{-3}$  при 850°С и давлении водяного пара 120 ат за 1 час



образуется слой толщиной 2 мкм. При окислении крем

Рис. 1. Температурная зависимость роста оксидной пленки на кремнии в среде водяного пара (а) и сухого кислорода (б)

ния, не содержащего примесей, в тех же условиях образуется пленка толщиной лишь 0,35 мкм. Легирование бором в широком температурном интервале увеличивает коэффициент диффузии окислителей и соответственно скорость окисления.

Кристаллографическая ориентация поверхности кремния также влияет на скорость окисления. Так, скорость роста оксидной пленки во влажном кислороде при 1000°C в области линейного участка зависимости скорости роста оксидного слоя от времени для грани (100) составляет 0,502, для (110) – 0,577 и для (111) – 0,580 нм/с, т.е. по грани (111) окисление осуществляется на 13% быстрее, чем по грани (100). Однако плотность поверхностных состояний на границе раздела оксид – кремний ориентации (100) – наименьшая, что выгоднее для технологического процесса создания приборов на полупроводниковом кремнии.

На ряду с влажным окислением еще одной разновидностью «скоростного» окисления является *пирогенное окисление* кремния. Суммарный процесс пирогенного окисления описывается уравнением (2). Собственно пирогенным является этап получение паров воды вне реактора окисления при взаимодействии водорода и кислорода. Такой метод гарантирует получение высокочистых паров воды благодаря высокому уровню очистки исходных газов и синтезу воды в непосредственной близости от реактора. Получение паров воды осуществляется в кварцевой колбе – горелке, которая находится вне реактора, для чего подаваемый водород подогревается до воспламенения в атмосфере кислорода. Температура в зоне поджига водорода должна быть не менее 700°C. Соотношение расходов водорода и кислорода должно быть не более 1.8:1. Температура пирогенного окисления составляет обычно 800°C. В ходе процесса в реактор кроме образующихся паров воды, подается кислород для сжигания водорода, выделяющегося при окислении. Время окисления, например, для формирования подзатворного диэлектрика толщиной 80 нм составляет 30 минут. Пример одного из производственных режимов проведения операции "окисление под затвор" приведен в таблице 1.

По своим физическим и химическим свойствам оксидные пленки, полученные термическим окислением кремния, близки к стекловидному кремнезему. Они растворимы только в плавиковой кислоте, имеют удельное электрическое сопротивление примерно  $10^{16}$  Ом\*см при 25°C, обладают электрической прочностью  $5 \cdot 10^6$  –  $1 \cdot 10^7$  В/см, диэлектрической проницаемостью примерно 3,7. Показатель светопреломления составляет 1,458 – 1,462, в то время как для кварцевого стекла он равен 1,459. Присутствие паров воды способствует дефектообразованию в оксидных слоях. Для улучшения свойств оксида и кремниевой подложки при окислении в газовую среду вводят галогены (например, HCl). При этом увеличивается диэлектрическая прочность, уменьшается плотность поверхностных состояний, а также уменьшается содержание примесей (например, натрия) в пленке (за счет образования летучих хлоридов), то есть обеспечивается

эффект геттерирования нежелательных примесей. Введение HCl в окислительную среду сухого кислорода на несколько процентов увеличивает скорость окисления, а в пары воды – в той же мере уменьшает скорость роста пленки.

Таблица 1

**Режим выполнения операции "окисление под затвор"**

Наименование операции	Температура в рабочей зоне, °С			Время, мин.	Температура газа, °С	Расход газов, л/ч		
	Загр.	Центр	Газ			N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Начало	750±5	750±5	750±5					
Герметизация	750±5	750±5	750±5	1		100		
Продувка	750±3	750±3	750±3	5		1400		
Загрузка	750±20	750±50	750±25	20		1400		
Прогрев	750	750	750	10		700		
Нагрев1	790±10	790±10	790±10	10		700		
Нагрев2	815±10	800±10	810±10	5		700		
Стабилизация	815	800	810	10	800	700		
Поджиг	815±1	800	810±2	1	800	100	700	75
Горение	815±1	800±1	815±2	2	800	100	750	250
Пир.окисление	815±1	800±1	810±21	30	800	100	750	250
Гашение	815±1	800±1	810±2	2	800	100	700	75
Охлажд.	650±10	650±10	650±10	60	700			
Выгрузка	650±10	650±50	650±25	20	700			

К недостаткам термического оксида кремния следует отнести высокие температуры обработки, что приводит к автолегированию и изменению параметров распределения примесей в активных областях полупроводниковых структур. Окисление поверхности кремния в потоке очень сухого кислорода с содержанием воды, меньшим 10<sup>-7</sup> г/л, при температурах 900 – 1200°С и давлении 1 ат приводит к образованию более чистого оксида. Однако следует иметь в виду, что окисление в среде сухого кислорода производится в течение длительного времени с малой скоростью. В этих условиях при высоких температурах и при недостаточной очистке поверхности кремния перед окислением в пленке возможно образование кристаллических участков с микротрещинами, что снижает ее защитные свойства.

Выбор способа окисления зависит от назначения оксида. Скорость окисления в водяном паре выше, следовательно, для получения толстых пленок этот метод предпочтительнее. При необходимости получать тонкие

оксидные пленки высокой плотности с минимальным зарядом на границе кремний-оксид предпочтение отдается окислению в среде сухого кислорода. Пленки толщиной более 0,5 мкм формируют во влажном кислороде. Присутствие HCl в рабочей среде уменьшает содержание ионов натрия в оксиде. Достаточно толстые пленки получают в технологическом цикле «сухой – влажный – сухой» (толщина оксида соответственно 0,1 мкм - 0,5 мкм – 0,1 мкм), что позволяет сочетать хорошую скорость и приемлемое качество оксида.

Среди прямых методов получения SiO<sub>2</sub> можно назвать *электрохимическое окисление* кремния. Процесс проводят либо в специальной электролитической ячейке, либо в кислородсодержащей низкотемпературной плазме. Электролитом служит деионизованная вода, органические растворители, высшие спирты, гликоли. Неорганические компоненты добавляются для регулирования проводимости. Анодом является кремний. Подавая определенное напряжение на электроды (до 300 - 400 В), создают условия для осуществления, например, диссоциации молекул воды с образованием атомарного кислорода, который окисляет кремниевый анод. Окисление кремния р-типа может быть осуществлено в растворе азотной или фосфорной кислоты, в н-метилацетамиде при плотности тока 7 мА/см<sup>2</sup>. При этом, только 54 мкА, т.е. 0,8%, расходуется на окисление, а в основном ток расходуется на электролиз электролита. Электрические и маскирующие характеристики анодных пленок не выше оксидов, полученных во влажном кислороде. Лучшими характеристиками обладают пленки, сформированные с помощью *низкотемпературного ионно-плазменного окисления*. Скорость такого окисления составляет 8-10 нм/мин.

#### *Осаждение пленок диоксида кремния*

Существует несколько способов получения пленок SiO<sub>2</sub> осаждением в вакууме. Пленки могут быть получены методом *термовакуумного испарения, катодного, ионно – плазменного и реактивного распыления*. В случае термовакуумного испарения оксидные мишени (в частности, SiO<sub>2</sub>) подвергаются термической диссоциации. Это приводит к тому, что состав осажденных пленок существенно отличается от состава исходного оксида. Распад оксидов происходит тем интенсивнее, чем больше разница между величинами давления диссоциации оксида и давления кислорода в вакуумной системе. Принято считать, что для получения пленки SiO<sub>2</sub> оптимальное остаточное давление должно составлять 10<sup>-4</sup> мм. рт. ст. Разложение оксидов при испарении в вакууме может быть обусловлено не только термической диссоциацией. Оно также может быть следствием химического взаимодействия оксида с материалом испарителя или тигля. Например, для понижения скорости процесса восстановления диоксида кремния материал испарителя покрывают слоем платины или палладия. Использование покрытий из благородных металлов иногда на два порядка снижает скорость восстановления оксида. Тем не менее в процессе вакуумного испарения SiO<sub>2</sub> частично восстанавливается до SiO. Если

содержание SiO в пленке диоксида кремния недопустимо, то напыленную в вакууме оксидную пленку подвергают кратковременной термоокислительной обработке для перевода SiO в SiO<sub>2</sub>.

Отмеченные трудности получения оксидных пленок в условиях термовакuumного испарения отсутствуют при использовании ионноплазменного или реактивного распыления. В качестве мишени при получении пленок SiO<sub>2</sub> ионноплазменным методом используют плавленный кварц. При реактивном распылении исходным материалом является кремний. Скорость осаждения пленок SiO<sub>2</sub> этими методами может быть доведена до 100 нм/с и более.

В технологии полупроводниковых приборов и схем широко применяются методы осаждения SiO<sub>2</sub> из рабочей среды, содержащей газообразный источник кремния. Для этого используют реакции пиролиза, окисления или гидролиза легколетучих соединений кремния в соответствии со схемами:



Наиболее широко распространен пиролиз кремнийоксиорганических соединений, при котором в качестве твердого продукта реакции выделяется SiO<sub>2</sub>. Достоинствами этого метода являются высокая однородность, высокое качество пленки и воспроизводимость рельефа. Однако повышенные температуры процесса и выделение углеводородных радикалов затрудняют использование этого метода для пленки SiO<sub>2</sub> в контакте с алюминиевой металлизацией. Слои SiO<sub>2</sub> поверх алюминия предпочтительнее осаждают более низкотемпературным силановым методом (реакция 5), хотя в этом случае плохо воспроизводится рельеф и происходит осаждение хлопьевидного продукта на стенках реактора. Температура около 350 °C необходима для уплотнения пленки и удаления воды. Процесс (6) возможен даже при комнатной температуре. Однако на практике его ведут при 500-550°C, чтобы уплотнить образующийся рыхлый осадок SiO<sub>2</sub>. Дополнительную термообработку (около 900°C) часто применяют для улучшения свойств пленки SiO<sub>2</sub> во всех методах осаждения. Процессы (5)-(6) возможно проводить в установке эпитаксиального наращивания кремния, что уменьшает загрязнение слоев посторонними примесями.

При выборе метода получения пленки SiO<sub>2</sub> необходимо учитывать назначение слоя, скорость роста, физико-химические особенности образующейся в данном методе пленки (таблица 2), структуру, на которой формируется оксид, и другие требования.

### Свойства и получение нитрида кремния

Промышленное применение нитрида кремния в технологии полупроводниковых приборов и схем активизировалось после выявления хороших пассивирующих свойств этого материала в МОП-структурах. В сравнении с оксидом кремния (таблица 3) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обладает повышенной диэлектрической проницаемостью, лучшими маскирующими свойствами, а также более высокой химико-термической стабильностью. Однако Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> характеризуется повышенной плотностью заряда на границе с кремнием и затрудненностью процессов травления. Хорошее сочетание свойств диэлектриков можно достичь в многослойных пленках SiO<sub>2</sub>/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Таблица 2

Свойства пленок SiO<sub>2</sub>, полученных различными методами

№ п. п.	Метод получения	Температура, °С	Скорость роста, нм/мин	Плотность, г/см <sup>-3</sup>	Уд. сопротивление, Ом·см	Диэл. прочность, ·10 <sup>6</sup> В/см	Отн. диэл. проницаемость	Скорость травления в HF, нм/мин
1.	Сухое окисление	1200	0,8	2,25	10 <sup>15</sup> -10 <sup>16</sup>	9	3,4	80
2.	Окисление в парах воды	800	0,5	2,1	10 <sup>15</sup> -10 <sup>17</sup>	2	3,2	100
3.	Анодное окисление	Без нагрева	зависит от плотности и тока (5–10 мА/см <sup>2</sup> )	1,8	10 <sup>12</sup> -10 <sup>16</sup>	5,2-20	-	300-450
4.	Реактивное напыление	200	до 30	2,2-2,3	10 <sup>15</sup> -10 <sup>16</sup>	6-10	2,5	-
5.	Пиролиз ТЭОС Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	750	до 100	2,2	10 <sup>15</sup> -10 <sup>16</sup>	10	3,4	3
6.	Силановый метод	300	50	2,1	10 <sup>14</sup> -10 <sup>16</sup>	10	3	6

На практике для получения пленок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> прямое азотирование кремния не используется в силу высоких температур и малых скоростей такого процесса.

Таблица 3

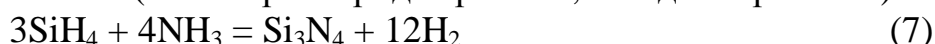
Свойства нитрида и диоксида кремния

Матери	E <sub>g</sub> ,	Относ.	Показат	Элек.	Коэф.	Миним.
--------	------------------	--------	---------	-------	-------	--------

ал	эВ	диэл. проницаемость	ель преломления	прочность, В/см	диф. На, см <sup>2</sup> /с	плотность заряда на границе с Si, см <sup>-2</sup>
SiO <sub>2</sub>	8	4	1,5	10 <sup>7</sup>	10 <sup>-14</sup>	10 <sup>10</sup>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4,5	6-9	2	10 <sup>7</sup>	10 <sup>-18</sup>	10 <sup>12</sup>

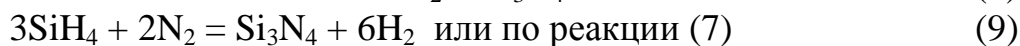
В технологических маршрутах применяют в основном два способа формирования Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:

1) Аммонолиз силана (или тетрахлорида кремния, или дихлорсилана)



Этот метод характеризуется скоростью около 10 нм/мин при температурах 700-900 °С. Повышение температуры увеличивает плотность и маскирующую способность диэлектрика.

2) Вакуумные методы (катодное распыление, плазмохимическое осаждение)



Для данных методов наблюдается повышенное содержание водорода в пленке (десятки ат.%), пониженная плотность, сопротивление и электрическая прочность. Положительными особенностями являются пониженные температуры (около 300°С при сохранении скорости на уровне нескольких нм/мин), что позволяет использовать нитрид кремния в качестве пассивирующего покрытия для готовой структуры прибора.

### Выполнение работы

*Оборудование:* фторопластовая и стеклянная посуда для химической обработки и промывки образцов; тигли для высокотемпературной обработки (с металлической оснасткой для фиксации пластин); пинцет; сушильный шкаф; аналитические весы; высокотемпературная печь.

*Материалы:* образцы монокристаллического кремния; дисциллированная вода; толуол (этанол); HF; фильтровальная бумага.

Работа заключается в проведении и обработке результатов экспериментов по окислению кремния в условиях различной влажности окислительной атмосферы. Она включает следующие этапы:

1. Подготовка тигля и металлической оснастки (изготовление необходимых элементов из металлической фольги, обезжиривание в щелочном растворе, сборка «влажного» блока).

2. Подготовка фрагментов кремниевых пластин (обезжиривание, сушка, взвешивание на аналитических весах).

3. Проведение отжига пластин в соответствии с заданием преподавателя ( температура 800-1100 °С, время 1-3 часа) с термометрическим контролем.

4. Взвешивание образцов после отжига.

5. Определение толщины пленки методом цветных оттенков Ньютона (методика приведена в приложении 2).

6. Построение температурной кривой процесса окисления по данным

термохронометрии.

7. Расчет толщины оксидной пленки и скорости окисления для «влажного» и «сухого» окисления. Анализ полученных результатов и сопоставление с литературными сведениями (рис.1).

#### **Контрольные вопросы**

1. Назначение оксидных слоев в технологии полупроводниковых приборов и интегральных схем. 2. Методы получения пленок  $\text{SiO}_2$  при окислении кремния (сухое, влажное, пирогенное окисление). 3. Сравнительная характеристика технологических параметров окисления кремния и свойств получаемых пленок. 4. Вакуумные и другие методы осаждения пленок  $\text{SiO}_2$ . 5. Выбор метода получения  $\text{SiO}_2$  для формирования пленок заданного качества и назначения. 5. Использование и получение пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

#### **Литература**

1. Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. – М.: Высшая школа, 1987. – с. 97 – 112. 3. Технология СБИС / Под ред. Зи С. – В 2-х кн., кн.1. – 1986. – с.174 – 211. 3. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. – М.: Радио и связь, 1991. – с. 145 – 149.