

УДК 621.382.049

## РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ДИЛА-ГРОУВА ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

© 2011 А. А. Айзикович, Ю. П. Демаков

Ижевский государственный технический университет

С использованием математического моделирования в среде Mathcad определены значения кинетических коэффициентов (параметров окисления) в модели Дила – Гроува на основе имеющихся экспериментальных данных для сухого и влажного окисления кремния. Получено удовлетворительное совпадение результатов моделирования с экспериментальными кинетическими кривыми.

*Сухое и влажное окисление, диффузия, параметры окисления, константа скорости реакции, энергия активации, закон Аррениуса, математическое моделирование.*

Окисление полупроводника необходимо для создания на его поверхности защитных тонких и прочных окисных плёнок. В технологии кремниевых интегральных схем плёнки SiO<sub>2</sub> получают искусственным путем. Окисление кремния – одна из самых часто повторяемых технологических операций при производстве современных интегральных схем. Полученная плёнка SiO<sub>2</sub> имеет аморфную структуру. Искусственное окисление осуществляется в потоке сухого или увлажнённого кислорода, пропускаемого через кварцевую трубу, нагреваемую токами высокой частоты. Пластины кремния помещаются в специальной лодочке внутри трубы.

Кинетика процесса окисления описывается моделью Дила-Гроува [1]. Авторы модели исходили из того, что процесс окисления и роста окисной плёнки идёт за счет адсорбции и последующей диффузии кислорода через окисел к поверхности кремния.

Согласно этой модели формула для расчёта толщины слоя окисла на поверхности монокристаллического кремния имеет вид:

$$z_0 = \frac{A}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4B(t+\tau)}{A^2}} - 1 \right), \text{ м.} \quad (1)$$

В формуле (1) параметры  $A$  и  $B$  рассчитываются по формулам

$$A = 2D \left( \frac{1}{h} + \frac{1}{k} \right) = 2D \frac{h+k}{h \cdot k}, \text{ м;} \quad (2)$$

$$B = \frac{2DC_0}{C_i}, \text{ м}^2/\text{с}, \quad (3)$$

где  $h$  – константа скорости растворения молекул окислителя в слое SiO<sub>2</sub>, м/с;  $k$  – константа скорости химической реакции окисления кремния, м/с;  $D$  – коэффициент диффузии кислорода в растущем окисле, м<sup>2</sup>/с;  $C_0$  – концентрация молекул кислорода в газовой фазе, м<sup>-3</sup>;  $C_i$  – концентрация атомов кремния в слое SiO<sub>2</sub>, м<sup>-3</sup> (для влажного окисления это количество в два раза больше).

Коэффициент  $\tau$  в формуле (1) рассчитывается по формуле

$$\tau = \frac{z_i^2 + A(T) \cdot z_i}{B(T)}, \text{ с}, \quad (4)$$

где  $z_i$  – начальное значение толщины окисла при  $t=0$ ;  $z_i=2$  нм для сухого O<sub>2</sub>,  $z_i=0$  для влажного O<sub>2</sub>.

Возникает задача определения коэффициентов  $A$  и  $B$  в модели Дила-Гроува на основе имеющихся экспериментальных данных.

Представленные в работе [2] экспериментальные кинетические кривые роста плёнок SiO<sub>2</sub> при получении тонких плёнок во влажном кислороде (при парциальном давлении паров воды 8,5·10<sup>4</sup> Па) и сухого окисления кремния в реакторах атмосферного давления ( $P \approx 0,1013$  МПа) показаны на рис. 1,  $a$  и  $b$  соответственно.

Анализ выражения (1), выполненный в [1], показывает, что при малых временах  $t$ , то есть при выполнении условия

$$\frac{4B(t+\tau)}{A^2} \ll 1 \text{ или } t+\tau \ll \frac{A^2}{4B},$$

выражение (1) при разложении в ряд примет вид

$$z_0 \approx \frac{A}{2} \left( 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{4B(t+\tau)}{A^2} - 1 \right) = \frac{B}{A} (t+\tau). \quad (5)$$

Следовательно, для малых времен окисления толщина окисла определяется постоянной скоростью поверхностной реакции и прямо пропорциональна времени окисления.

При больших временах, то есть при выполнении условия

$$\frac{4B(t+\tau)}{A^2} \gg 1 \text{ или } t+\tau \gg \frac{A^2}{4B},$$

выражение (1) примет вид (единицей в скобках пренебрегаем):

$$z_0 \approx \frac{A}{2} \left( \sqrt{\frac{4B(t+\tau)}{A^2}} - 1 \right) = \sqrt{B(t+\tau)}. \quad (6)$$

Таким образом, на начальной стадии окисления толщина оксидной пленки увеличивается со временем по линейному закону (5), а при больших временах окисления зависимость толщины от времени (6) становится корневой.

Имеющиеся экспериментальные данные с учётом соотношений (4)...(6) позволяют рассчитать значения параметров  $A$  и  $B$  модели Дила-Гроува. Моделирование проводилось в среде Mathcad 14.

Коэффициент  $B$  на параболическом участке кинетической кривой можно рассчитать по формуле (6), воспользовавшись кинетическими кривыми, представленными на рис.1,а для больших времён окисления ( $1,8 \cdot 10^4$  с) в атмосфере влажного кислорода (то есть при значении параметра  $\tau=0$ ).

На рис. 2 представлена температурная зависимость параметра  $B=f(1/T)$ , построенная в полулогарифмических координатах для температур 900, 1000 и 1100 °С. Представляется естественным, что параметр  $B$  зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$B = B_0 e^{-\frac{W_B}{kT}}, \text{ м}^2/\text{с}, \quad (7)$$

где  $B_0$  – начальный коэффициент, являющийся характеристикой параметра при  $T=\infty$ ;  $W_B$  – энергии активации процесса, эВ;  $k=8,6173 \cdot 10^{-5}$  эВ/К – постоянная Больцмана;  $T$  – температура процесса окисления, К;  $e=2,7183$  – основание натурального логарифма.

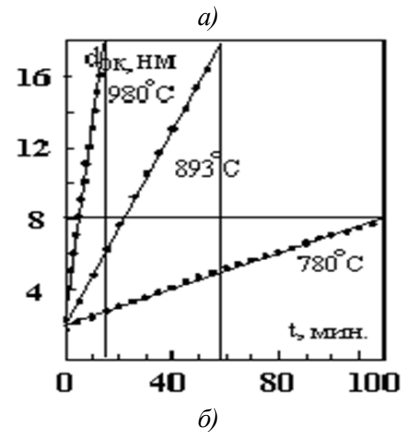
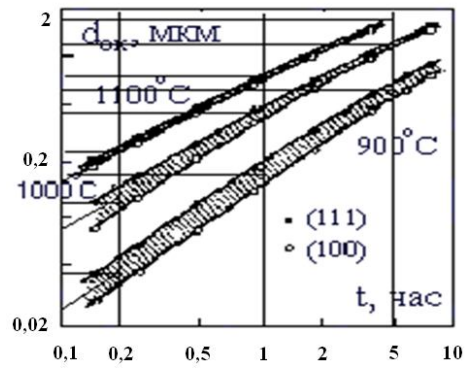


Рис. 1. Кинетика роста плёнок двуокиси кремния [2]:  
а – толстых (в атмосфере влажного кислорода);  
б – тонких (сухое окисление)

Согласно литературным данным [3], энергия активации  $W_B$  константы скоростей параболического участка при влажном и сухом окислении составляют 0,78 эВ и 1,23 эВ соответственно. Однако использование этих параметров не позволяет получить удовлетворительную аппроксимацию результатов, приведённых на рис. 1, а и б.

В нашем случае хорошие результаты при аппроксимации получаются при использовании данных [4], согласно которым энергия активации  $W_B$  процесса термического окисления кремния при атмосферном давлении составляет около 40 ккал/моль, то есть 1,735 эВ. При этом значение коэффициента  $B_0$  составило  $(5,16 \pm 01) \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с. Значение коэффициента  $A_B$  при «влажном» окислении рассчитывалось по формуле (4), справедливой для малых времён окисления.

В этом случае по кинетическим кривым на рис.1,а предварительно определялись значения константы скорости линейного участка  $X_B=B/A_B$  при малых временах окисления,

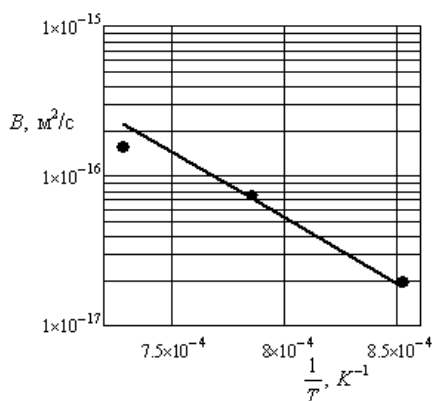


Рис. 2. График зависимости  $B = f(T)$ :  
● – эксперимент, — расчет

составляющих 360 с, а затем рассчитывались значения параметра  $A_B$ . Параметр  $X$  зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$X = X_0 e^{\frac{W_X}{kT}}, \text{ м/с},$$

где  $X_0$  – начальный коэффициент, являющийся характеристикой параметра при  $T=\infty$ ;  $W_X$  – энергия активации процесса, эВ.

Значения коэффициентов  $X_0$  и  $W_X$  для расчёта параметра  $X$  при различных условиях окисления приведены в табл. 1.

Величина параметра  $A_B$  при влажном окислении растёт с температурой по закону Аррениуса:

$$A_a = 2,42 \cdot 10^{-6} e^{\frac{0,22}{kT}}, \text{ м}.$$

При температурах окисления 900...1100 °С значение параметра  $A_B$  возрастает от 0,27 до 0,37 мкм.

Аналогичным образом определялось значение параметра  $A_C$  в случае окисления в атмосфере сухого кислорода. В этом случае использовались кинетические кривые рис. 1,

$\bar{b}$ , полученные при температурах 780, 893 и 980 °С.

В отличие от «влажного» при «сухом» окислении значение параметра  $A_C$  практически не зависит от температуры и в диапазоне рабочих температур 780...980 °С его значение составляет  $3,3 \pm 0,3$  мкм. Лучшая аппроксимация достигается в предположении слабого роста параметра  $A_C$  с температурой  $T$  по линейному закону:

$$A_c = 9,6 \cdot 10^{-7} + T \cdot 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ м},$$

хотя эта оценка является статистически незначимой.

Из формулы (3) можно рассчитать значение коэффициента диффузии кислорода в двуокиси кремния по формуле

$$D = \frac{B}{2(C_0/C_i)}, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (8)$$

Значения коэффициентов  $B_0$ ,  $A_0$ ,  $X_0$  и  $W$  для расчёта параметров  $A$  и  $B$  при той или иной температуре, полученные в результате анализа графиков, приведенных на рис. 1, а и б, представлены в табл. 1.

На рис. 3 представлены кинетические кривые окисления кремния, полученные в результате подстановки параметров  $A(T)$ ,  $B(T)$  из табл. 1 в выражение (1).

Значение параметра  $\tau$  при сухом окислении рассчитывалось по формуле (4).

Температурная зависимость  $\tau(T)$  для сухого окисления подчиняется соотношению  $\tau(T) = 5,246 \cdot 10^9 \exp(-0,014 \cdot T)$ , где  $\tau$  принимает значения 2300...120 с в диапазоне температур 780...980 °С соответственно.

Таблица 1. Параметры окисления кремния

Параметр	Величина	Влажный (в присутствии H <sub>2</sub> O)	Сухой (O <sub>2</sub> )
Константа скорости параболического участка, $B$ , м <sup>2</sup> /с	$B_0$ , м <sup>2</sup> /с	$5,16 \cdot 10^{-10}$	$5,16 \cdot 10^{-10}$
	$W_B$ , эВ	1,735	1,735
Константа скорости линейного участка, $X$ , м/с	$X_0$ , м/с	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$6,93 \cdot 10^{-5}$
	$W_X$ , эВ	1,20	1,64
Константа линейного участка, $A$ , м	$A_0$ , м	$2,42 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$
	$W_A$ , эВ	0,22	$a = 2 \cdot 10^{-9}$ м/с

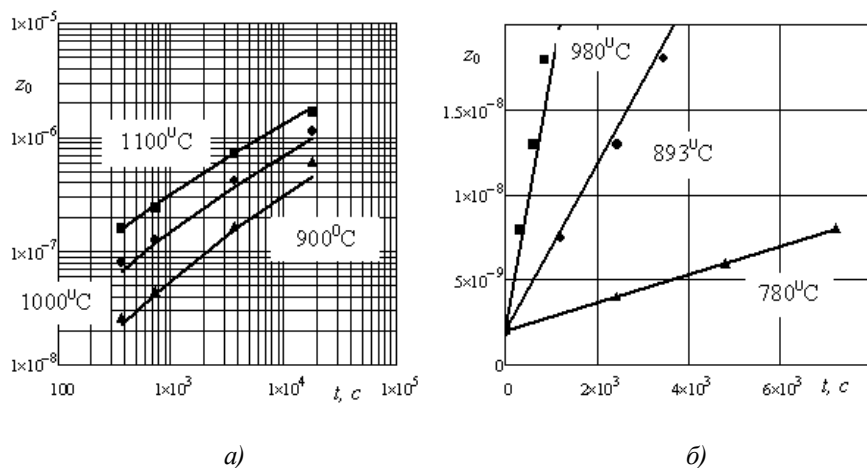


Рис. 3. Результаты моделирования кинетики роста плёнок двуокиси кремния:  
 а – в атмосфере влажного кислорода; б – при сухом окислении.  
 На графике: точки – экспериментальные результаты, линии – расчётные кривые

### Библиографический список

- Deal, B. E., Grove A. S. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon // Journal of Applied Physics, 36 (12): 3770–3778p.
- Термическое окисление кремния. URL: [http://dssp.petsu.ru/~KOF/OLD/phys/spesh/vlsi/okisterm\\_a.html#oborud](http://dssp.petsu.ru/~KOF/OLD/phys/spesh/vlsi/okisterm_a.html#oborud) (дата обращения: 04.05.2011).
- Richard, C. Jaeger Thermal Oxidation of Silicon // Introduction to Microelectronic Fabrication. – Upper Saddle River: Prentice Hall, 2002.
- Гаврилов, Р. А. Технология производства полупроводниковых приборов [Текст] / Р. А. Гаврилов, А. М. Скворцов. – Л.: Энергия, 1968. – 240с.

## CALCULATION OF PARAMETERS OF THE DEAL – GROVE MODEL FOR THE OXIDATION OF SILICON

© 2011 A. A. Aizikovich, Yu. P. Demakov

Izhevsk State Technical University

By means of mathematical modeling with the use of Mathcad software kinetic coefficients in the Deal - Grove model are determined on the basis of available experimental data for the dry and damp oxidation of silicon. A satisfactory agreement between the results of the modeling and experimental kinetic curves is obtained.

*Dry and damp oxidation, diffusion, parameters of oxidation, reaction rate constant, activation energy, Arrhenius's law, mathematical modeling.*

### Информация об авторах

**Айзикович Александр Аркадьевич**, заведующий кафедрой прикладной математики и информатики, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой прикладной математики и информатики, Ижевский государственный технический университет. E-mail: [pmi@istu.ru](mailto:pmi@istu.ru). Область научных интересов: математическое моделирование в радиотехнике.

**Демаков Юрий Павлович**, декан приборостроительного факультета, кандидат физико-математических наук, профессор, Ижевский государственный технический университет. E-

mail: [pribor@istu.ru](mailto:pribor@istu.ru). Область научных интересов: физика полупроводников и диэлектриков, микроэлектроника.

**Aizikovich Alexander Arkadjevich**, head of the department of applied mathematics and computer science, physics and mathematics, associate professor, head of the department of applied mathematics and computer science, Izhevsk State Technical University. E-mail: [pmi@istu.ru](mailto:pmi@istu.ru). Area of research: mathematical modeling in radio engineering.

**Demakov Yury Pavlovich**, dean of faculty instrument, candidate of physical and mathematical sciences, Izhevsk State Technical University. E-mail: [pribor@istu.ru](mailto:pribor@istu.ru). Area of research: physics of semiconductors and dielectrics, microelectronics.