

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 SiO₂ получают искусственным путем. Окисление кремния – одна из самых часто повторяемых технологических операций при производстве современных интегральных схем. Полученная плёнка SiO₂ 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 SiO₂, м/с; k – константа скорости химической реакции окисления кремния, м/с; D – коэффициент диффузии кислорода в растущем окисле, м²/с; C_0 – концентрация молекул кислорода в газовой фазе, м⁻³; C_i – концентрация атомов кремния в слое SiO₂, м⁻³ (для влажного окисления это количество в два раза больше).

Коэффициент τ 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 O₂, $z_i=0$ для влажного O₂.

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 SiO₂ при получении тонких плёнок во влажном кислороде (при парциальном давлении паров воды 8,5·10⁴ 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.

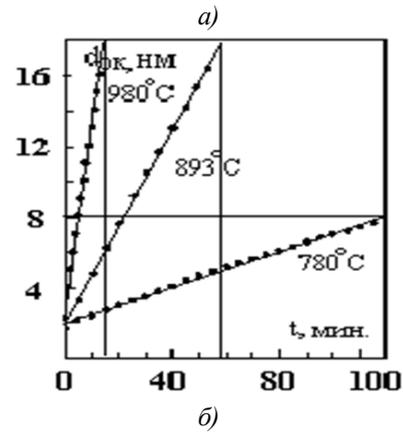
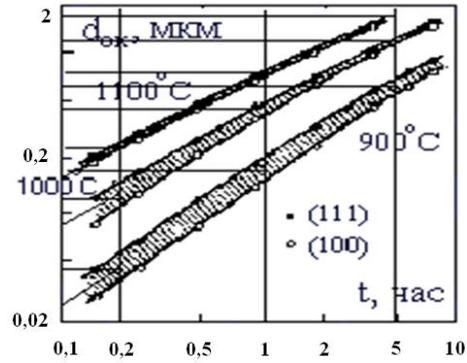


Рис. 1. Кинетика роста плёнок двуокиси кремния [2]:
а – толстых (в атмосфере влажного кислорода);
б – тонких (сухое окисление)

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 $(5,16 \pm 01) \cdot 10^{-10}$ м²/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,

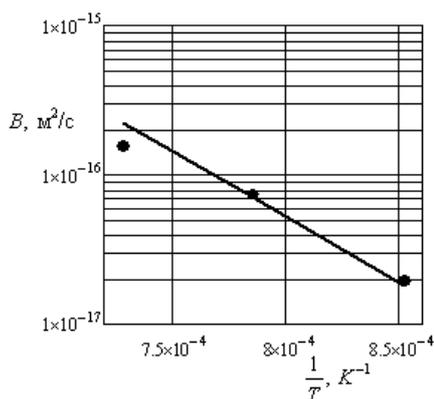


Рис. 2. График зависимости $B = f(T)$:
● – эксперимент, — расчет

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 τ 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 τ принимает значения 2300...120 с в диапазоне температур 780...980 °С соответственно.

Таблица 1. Параметры окисления кремния

Параметр	Величина	Влажный (в присутствии H ₂ O)	Сухой (O ₂)
Константа скорости параболического участка, B , м ² /с	B_0 , м ² /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

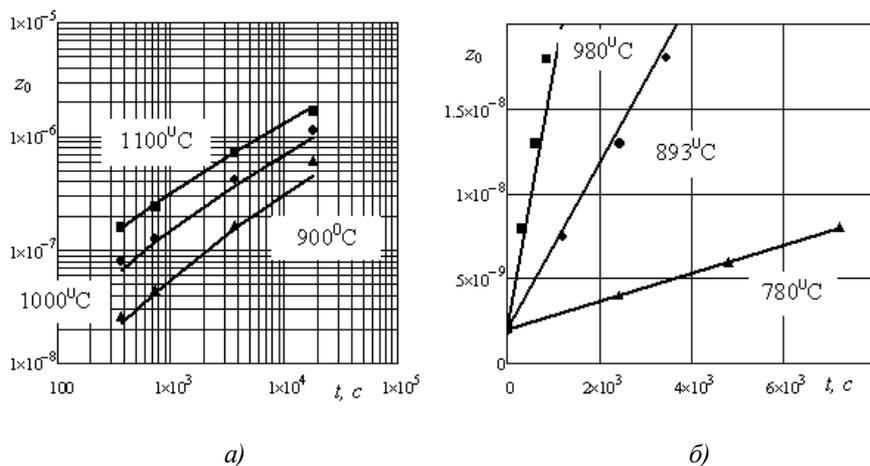


Рис. 3. Результаты моделирования кинетики роста плёнок двуокиси кремния:
 а – в атмосфере влажного кислорода; б – при сухом окислении.
 На графике: точки – экспериментальные результаты, линии – расчётные кривые

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 (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. 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. 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. 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. Area of research: physics of semiconductors and dielectrics, microelectronics.