

©1995 г.

## ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБЛАСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ

*В.П.Шаповалов, В.И.Грядун, А.Е.Королев*

Запорожский государственный технический университет,  
Запорожье, Украина  
(Получена 11 июля 1994 г. Принята к печати 16 декабря 1994 г.)

Построена модель возникновения механических напряжений в системе Si-SiO<sub>2</sub> при высокотемпературном окислении кремния, в которой учитывается скорость окисления и текучесть диоксида кремния при заданной температуре. Рассматриваются начальные стадии окисления в рамках *LP*-модели Дила и Гроува до толщины SiO<sub>2</sub> ~ 0.25 мкм.

Процесс дефектообразования в кремнии на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub> рассматривается как следствие генерации межузельных атомов кремния под действием механических напряжений.

Рассчитаны зависимости поверхностной плотности микродефектов и упругих напряжений в кремнии от толщины окисла. Кривая плотности микродефектов хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными на пластинах кремния с ориентацией (111) при окислении их в атмосфере влажного кислорода при температуре 1000 °С до толщины ~ 0.15 мкм.

Анализ полученных результатов указывает на существование переходного слоя SiO<sub>x</sub> в системе Si-SiO<sub>2</sub>.

Рассчитан стехиометрический коэффициент кислорода в переходном слое SiO<sub>x</sub> на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub>, который составляет величину ~ 0.5.

### Введение

Процессы дефектообразования в кремнии при его термическом окислении являются предметом многих теоретических и экспериментальных исследований, так как возрастающие требования к качеству диоксида кремния и структуре кремния, прилегающей к границе раздела Si-SiO<sub>2</sub>, заставляют вести поиски наиболее оптимальных путей окисления монокристаллических пластин кремния.

Традиционно рассматриваются сухое и влажное окисление кремния при заданной температуре. Теоретическим исследованиям и моделированию легче поддается сухое окисление, так как более простые химические превращения из-за отсутствия воды позволяют быстрее получить искомые результаты. Это отражено в ряде работ, например в моделях Дила и Пламмера [1], где показаны простейшие механизмы генерации дефектов в кремнии в процессе сухого термического окисления.

Быстрое, но более сложное в теоретическом аспекте термическое окисление кремния во влажном кислороде характеризуется значительной деградацией кристаллической структуры кремния на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub>, особенно на начальных стадиях окисления до толщины SiO<sub>2</sub> ~ 0.2 мкм [2].

К настоящему времени предложено несколько механизмов генерации микродефектов в кремнии при термическом окислении. Нами отдано предпочтение механизму упругих напряжений, возникающих в системе Si-SiO<sub>2</sub> при термическом окислении за счет увеличения объема окисленного кремния по сравнению с его первоначальной величиной. Следует заметить, что формируемая в процессе термического окисления кремния пленка SiO<sub>2</sub> также подвергается процессу дефектообразования и, в частности, является неоднородной по составу и слоистой по структуре [3], что в свою очередь влияет на эволюцию дефектов в кремнии на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub>.

Цель настоящей работы — установление функциональной зависимости между толщиной окисла на подложке кремния, величиной упругих напряжений в кремнии на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub> и плотностью микродефектов на поверхности кремния при проведении процесса термического окисления в атмосфере кислорода с парами воды.

## 1. Упругие напряжения в системе Si-SiO<sub>2</sub> при термическом окислении

Основной причиной возникновения механических напряжений в системе Si-SiO<sub>2</sub> является увеличение объема окисленной части кремния более чем в 2 раза [4]. Величина упругих напряжений на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub> достигает величин (2-5) · 10<sup>9</sup> Па. Однако эти значения, приводимые Н.Румаком в монографиях [5,6], отличаются от величин, приводимых другими авторами, например Этрниссом [7], который экспериментально получил упругие напряжения, составляющие 7 · 10<sup>8</sup> Па, что, по-видимому, связано с зависимостью упругих напряжений от конкретных условий получения диоксидных слоев и метода измерения механических напряжений.

Естественно предположить, что в отсутствие окисла на поверхности кремния нет и механических напряжений. Тогда с ростом толщины окисла в процессе термического окисления должно следовать увеличение механических напряжений в системе Si-SiO<sub>2</sub> и, в частности, в кремнии.

Возникающие на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub> механические напряжения имеют максимальную величину, что обусловлено в отличие от других удаленных слоев SiO<sub>2</sub> отсутствием в момент зарождения деформаций естественной временной релаксации упругих напряжений, обусловленной текучестью окисла.

Рассмотрим закономерности возрастания механических напряжений на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub> в кремнии. Производная упругих напряжений по времени определяется скоростью окисления кремния и релаксацией деформаций за счет текучести окисла, т. е.

$$\frac{d\sigma}{dt} = kve^{-\frac{x}{r}}. \quad (1)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности,  $\tau$  — время релаксации упругих напряжений.

При сдвиговом механизме релаксации механических напряжений в диоксиде кремния время релаксации определяется отношением

$$\tau = \eta/G, \quad (2)$$

где  $\eta$  — вязкость  $\text{SiO}_2$ ,  $G$  — модуль сдвига,

Согласно  $LP$ -моделей Дила и Гроува [8], время окисления кремния определяется суммой

$$t = \frac{Ax}{B} + \frac{x^2}{B}, \quad (3)$$

где коэффициенты линейной  $B/A$  и параболической  $B$  скоростей окисления при  $1000^\circ\text{C}$  составляют величины [9]  $2.97 \cdot 10^{-10}$  м/с и  $8.33 \cdot 10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с соответственно,  $x$  — толщина окисла.

Исключая время из (1) с помощью соотношения (3), получим

$$\frac{d\sigma}{dx} = k \exp \left[ - \left( \frac{Ax}{B} + \frac{x^2}{B} \right) / \tau \right]. \quad (4)$$

Это дифференциальное уравнение решается численными методами при известных граничных условиях и заданной величине времени релаксации  $\tau$ . Положим, что начальные механические напряжения в кремнии отсутствуют, а их предельная величина, известная из эксперимента [6], составляет при полном окислении до толщины окисла  $0.25 \mu\text{м}$  величину  $\sim 5 \cdot 10^9$  Па. Численное значение времени релаксации упругих напряжений в окисле  $\tau$  можно взять из таблицы в работе [10], где для температуры  $1273 \text{ K}$  оно составляет  $715$  с.

Численный расчет зависимости величины упругих напряжений в кремнии на границе раздела  $\text{Si-SiO}_2$  как функции толщины окисла, удовлетворяющий описанным граничным условиям с коэффициентом пропорциональности  $k$ , равным  $5.04 \cdot 10^{16}$  Па/м, приведен на рис. 1.

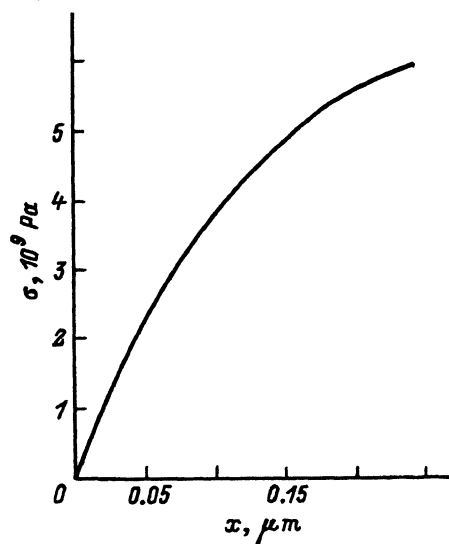


Рис. 1. Зависимость величины упругих напряжений в кремнии от толщины окисла.  $T = 1000^\circ\text{C}$ .

Следует заметить, что время релаксации  $\tau$  не является постоянной величиной по толщине окисла, так как термически выращенный слой  $\text{SiO}_2$  не является однородным, особенно вблизи границы раздела  $\text{Si-SiO}_2$ . Поэтому используемое нами время релаксации  $\tau$  может быть заниженным для переходного слоя  $\text{SiO}_z$ , который может характеризоваться величинами  $z < 2$ .

## 2. Расчет поверхностной плотности микродефектов в кремнии с ростом толщины окисла

Простейшими дефектами, возникающими при термическом окислении в кремнии, являются межузельные атомы кремния и вакансии. Причем на начальных стадиях окисления генерируются межузельные атомы, а при длительности окисления начинает преобладать генерация вакансий [11,12]. Таким образом, для описания процесса дефектообразования на начальной стадии окисления следует учитывать генерацию межузельных атомов кремния. Действительно, начало окисления кристалла сопровождается возникновением механических напряжений в образовавшейся двухслойной структуре, под влиянием которых генерируются межузельные атомы кремния [13].

Экспериментально наблюдается близкая к линейной, в полулогарифмическом масштабе, зависимость поверхностной плотности микродефектов на кремнии от толщины окисла [2]. Такую закономерность генерации микродефектов можно объяснить в рамках воздействия упругих напряжений. Известно [5], что концентрация межузельного кремния описывается выражением

$$C_i = C_i^* \exp \frac{\Delta E_i}{kT}, \quad (2.1)$$

где  $C_i^*$  — концентрация межузельного кремния в отсутствие поля упругих напряжений,  $\Delta E_i$  — энергия межузельного атома кремния в поле упругих напряжений.

Равновесную концентрацию межузельных атомов кремния можно рассчитать по формуле [14]

$$C_i^* = N_i \exp - \frac{\Delta H_i}{kT}, \quad (2.2)$$

где  $N_i$  — общая концентрация междоузлий,  $\Delta H_i$  — изменение энтальпии при переходе атома из узла в междоузлие.

Учтем теперь, что энергия межузельного атома кремния в поле упругих напряжений может быть вычислена с помощью произведения величины упругих напряжений в области локализации межузельного атома и изменения объема, занимаемого атомом [15]

$$\Delta E_i = \sigma \Delta V_i. \quad (2.3)$$

Подставляя (2.2) в (2.3) в (2.1), получим

$$C_i(x) = N_i \exp \frac{\sigma(x) \Delta V_i - \Delta H_i}{kT}, \quad (2.4)$$

где величина упругих напряжений, как функция от толщины окисла, может быть найдена численным решением дифференциального уравнения (1.4).

Увеличение концентрации межзельных атомов кремния с ростом толщины окисла будет сопровождаться усилением их взаимодействия с ловушками, которыми могут быть другие дефекты, такие как дислокации, преципитаты, кластеры [16]. Такое взаимодействие способствует образованию микродефектов упаковки, размеры которых будут возрастать в течение термического окисления кремния. Следует отметить, что межзельные атомы кремния могут также взаимодействовать между собой, образуя межзельные пары, а затем генерировать кластеры межзельных атомов [17].

Естественно, что поверхностная концентрация микродефектов в кремнии на границе раздела Si-SiO<sub>2</sub> будет пропорциональна концентрации межзельного кремния  $C_i$  и толщине дефектной области кремния  $w$ , взаимодействие межзельных атомов в которой приводит к генерации и росту дефектов упаковки с поверхностной плотностью

$$C_s = wC_i. \quad (2.5)$$

Подставляя (2.4) в (2.5), найдем формальное выражение зависимости поверхностной плотности микродефектов в кремнии от толщины слоя

$$C_s(x) = wN_i \exp \frac{\sigma(x)\Delta V_i - \Delta H_i}{kT}. \quad (2.6)$$

Для расчета конкретной зависимости  $C_s(x)$  используем следующие численные значения:  $\Delta H_i = 4.25$  эВ [14];  $w = 1.4 \cdot 10^{-7}$  м.

Изменение объема, занимаемого атомом кремния, за счет энергии химической реакции под действием упругих сил механических напряжений рассчитывается по формуле

$$\Delta V_i = \alpha a^3, \quad (2.7)$$

где  $\alpha = 0.256$  — коэффициент пропорциональности, связанный со стехиометрическим коэффициентом атомов кислорода, образующих химические связи с атомами кремния.

Концентрация междоузлий пропорциональна плотности кремния и обратно пропорциональна атомарному весу, т. е.

$$N_i = \frac{\rho N_A}{A}, \quad (2.8)$$

где  $N_A$  — число Авогадро, моль.

Используя численные значения и выражения (2.7), (2.8), нетрудно рассчитать поверхностную плотность микродефектов, решая совместно дифференциальное уравнение (1.4) и уравнение (2.6). На рис. 2 приведены результаты расчета. Видно, что до толщины SiO<sub>2</sub>  $\sim 0.12$  мкм теоретическая кривая хорошо отображает характер эксперимента, а при дальнейшем окислении экспериментальные точки смещаются в сублинейную область для данной зависимости. Это свидетельствует о нелинейных процессах взаимодействия микродефектов при достаточной их плотности, составляющей величину  $\sim 2 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup>, что приводит к

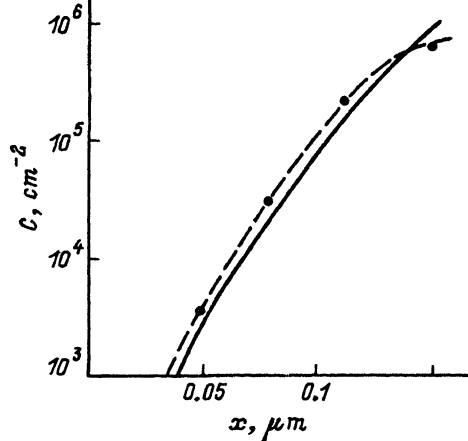


Рис. 2. Зависимость поверхностной плотности микродефектов в кремнии от толщины окисла. Точки — экспериментальные значения, сплошная линия — расчетные значения.

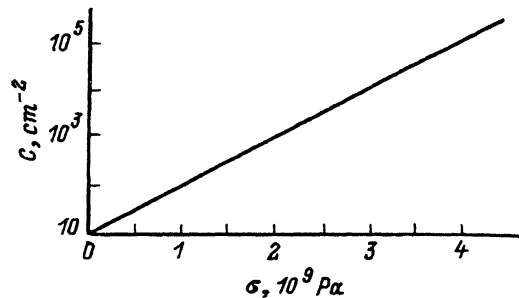


Рис. 3. Зависимость поверхностной плотности дефектов от упругих напряжений.

росту размеров сформировавшихся микродефектов и замедлению скорости генерации новых.

Из (2.6) видно, что плотность микродефектов экспоненциально растет с увеличением механических напряжений при постоянной величине изменения объема, занимаемого атомом кремния при термическом окислении. На рис. 3 показана теоретически рассчитанная зависимость поверхностной плотности микродефектов от величины механических напряжений в кремнии в реальном диапазоне изменения упругих напряжений.

### Заключение

Проведенные исследования показали, что термическое окисление кремния во влажном кислороде генерируется в приповерхностной области кремния, прилегающей к границе раздела Si-SiO<sub>2</sub>, микродефекты, поверхностная плотность которых на начальных стадиях окисления до толщины SiO<sub>2</sub> ~ 0.12 мкм экспоненциально возрастает.

Для объяснения экспериментальных результатов разработана модель генерации микродефектов в кремнии за счет возникающих при термическом окислении в системе Si-SiO<sub>2</sub> механических напряжений. Предполагается, что на процесс возбуждения упругих напряжений основное влияние оказывают два конкурирующих процесса — темп окисления, функционально связанный с толщиной SiO<sub>2</sub>, и текучесть SiO<sub>2</sub>, обусловленная конечной величиной коэффициента вязкости.

Линеаризация экспериментальных результатов в рамках рассмотренной модели позволяет определить величину изменения объема, занимаемого атомом кремния под воздействием упругих сил в системе Si-SiO<sub>2</sub> за счет энергии химической реакции. Она составляет величину ~ 0.256a<sup>3</sup>, что примерно в 4 раза меньше изменения объема Si, происходящего при полном его окислении. Это позволяет определить состав

структуры  $\text{SiO}_z$ , в которой зарождаются микродефекты. Действительно, полагая изменение объема пропорциональным стехиометрическому коэффициенту кислорода, получим

$$z = \frac{2\Delta V_{\text{Si-SiO}_z}}{\Delta V_{\text{Si-SiO}_2}} \approx 0.5.$$

Таким образом, состав структуры, в которой генерируются микродефекты, представляет собой слой  $\text{SiO}_{0.5}$ , в котором половина атомов кремния образует комплексы  $\text{Si-O}$ .

Следует заметить, что толщина слоя  $\text{SiO}_z$  с величиной  $z = 1$ , экспериментально определенная К.Гровенором и приведенная в работе [18], составляет 0.4 нм. Это позволяет определить толщину переходного слоя в системе  $\text{Si-SiO}_2$ , составляющую 1.2 нм, а также оценить толщину структуры, в которой генерируются микродефекты, составляющую  $\sim 0.2$  нм.

#### Список литературы

- [1] Дж. Пламмер, Б. Дил. *МОП-СВИС: Моделирование элементов и технологических процессов* (М., Мир, 1988) с. 44.
- [2] В.П. Шаповалов, В.И. Грядун, В.П. Токарев. *ФТП*, **27**, 1851 (1993).
- [3] В.Г. Литовченко, Р.И. Марченко, Г.Ф. Романова. *Электронные процессы на поверхности полупроводников и границ раздела полупроводник-диэлектрик* (Новосибирск: Ин-т физики полупроводников, 1974) с. 50.
- [4] N.P. Mott. *Phil. Mag.* **B**, **55**, 117 (1987).
- [5] Н.В. Румак, В.В. Хатько. *Диэлектрические пленки в твердотельной микроэлектронике* (Минск, Наука і техника, 1990).
- [6] N.V. Rumak, V.V. Khatko, V.N. Plotnikov. *Phys. St. Sol. A*, **86**, 98 (1984).
- [7] Е.Р. Etrnisse. *Phil. Mag.* **B**, **55**, 159 (1987).
- [8] В.Е. Deal, A.S. Grove. *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965).
- [9] A.S. Grove. *Physics and Technology of Semiconductor Devices* (Wiley, Pergamon Press, 1967).
- [10] К.Г. Глухенький, Н.А. Зайцев, Н.В. Суриков. *Электрон. техн., сер. 6, Материалы*, вып. 1 (255), 3 (1991).
- [11] К. Nauka, J. Lagowski, H.C. Gatos, O. Ueda. *J. Appl. Phys.*, **60**, 615 (1986).
- [12] N.T. Bagraev, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko, V.L. Sukhanov. *Sol. St. Electron.*, **34**, 1149 (1991).
- [13] T.Y. Tan, U. Goesele. *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 86 (1981).
- [14] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. *Материаловедение полупроводников и диэлектриков* (М., Металлургия, 1988).
- [15] Я.Е. Гегузин, М.А. Кривоглаз. *Движение макроскопических включений в твердых телах* (М., Металлургия, 1971).
- [16] Е.П. Прокофьев. *Электрон. техн., сер. 6, Материалы*, вып. 4 (249), 58 (1990).
- [17] A. De Kock. *Phil. Res. Rep.*, **16**, 1 (1973).
- [18] C.R. Grovenor. *Semicond. Insul. and Thin Film Transistor Technol. Symp.* (Boston, USA, December 3-6, 1985) p. 301.

Редактор В.В.Чалдышев

## Defect formation in surface region of silicon under its thermal oxidation

V.P.Shapovalov, V.I.Gryadun, A.E.Korolev

Zaporozhe State Technical University, Zaporozhe, the Ukraine