

11;12  
©1995

## НОВЫЕ АСПЕКТЫ В ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

*А.С. Сафаров*

При изучении процесса окисления кремния появился интерес к адсорбционно-десорбционным явлениям на поверхности кремния. Как известно, явление адсорбции по энергии связи условно делится на физическую и химическую адсорбцию. Если частицы на поверхности находятся при энергии связи более 0.5 эВ, это принято считать химической адсорбцией. При меньших энергиях связи адсорбция считается физической. Конечно, четкое различие между этими двумя явлениями не всегда возможно [1-7].

На начальном этапе окисления наблюдали вместо увеличения привеса его уменьшение. Этот эффект связан с тем, что в начале окисления кремния происходит десорбция частиц с поверхности кристалла.

Из анализа полученных экспериментальных данных видно, что в начальном этапе окисления кремния участвуют, как минимум, три вида точечных дефектов. Релаксацию этих избыточных точечных дефектов можно представить следующим образом:

$$\frac{dn_t}{dt} = \alpha_1 n_1 n_t. \quad (1)$$

Интегрирование этого уравнения дает экспоненту с постоянной Вени

$$\tau_1 = \frac{1}{\alpha_1 n_1}, \quad (2)$$

которая и определяет начальную стадию процесса релаксации. Здесь  $\alpha_1$  — средняя по состояниям зоны проводимости вероятность захвата электрона,  $n_1$  — концентрация электронов в зоне проводимости в том случае, когда положение уровня Ферми на поверхности совпадает с положением центра захвата  $\mathcal{E}_t$ . Тогда  $n_1$  можно выразить следующим соотношением:

$$n_1 = N_0 e^{-\mathcal{E}_t/kT}, \quad (3)$$

где  $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура.

$$N_c = \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3}. \quad (4)$$

Здесь  $m^*$  — эффективная масса ( $10^{-27}$  г);  $h = 2\pi\hbar$  — постоянная Планка.

Эффективные концентрации (плотность) состояний в зонах для  $n$ -типа кремния при комнатной температуре имеют вид и равняются соответственно

$$N_c = 2.5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_e^*}{m} \right)^{3/2} \text{ см}^{-3} = 2.5 \cdot 10^{19} (1.1)^{3/2} = 2.89 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3},$$

а для  $p$ -типа кремния

$$\begin{aligned} N_a &= 2.5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_p^*}{m} \right)^{3/2} \text{ см}^{-3} = \\ &= 2.5 \cdot 10^{19} (0.57)^{3/2} = 1.08 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}. \end{aligned}$$

Здесь  $m_e^*/m = 1.1$  и  $m_p^*/m = 0.57$ .

В пределах эксперимента можно считать, что сечение захвата  $\sigma_s$  не зависит от температуры. Из этих соображений начальный момент концентрации поверхностных центров соответствует  $N_t = n_{t0}$  и временную релаксационную зависимость можно выразить соотношением следующего вида:

$$\frac{dn_t}{dt} = \alpha_1 n_1 N_1. \quad (5)$$

Проводя некоторые математические приемы из зависимости этой величины от температуры, можно определить энергетическое положение уровня захвата.

На основании многочисленных экспериментальных данных вышепредложенные явления будем рассматривать как изменения концентрации избыточных точечных дефектов и напишем в виде

$$\frac{dn_t}{dt} = -\alpha_1 n_t D_0 e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (6)$$

Здесь  $\varepsilon_i$  — энергия активации релаксационного процесса.

С учетом величины  $\Delta n_t$ , получаемой из экспериментальных кинетических данных, концентрацию центров захвата можно вычислить непосредственно при помощи уравнения следующего вида:

$$\Delta n_t = \frac{dn_t}{dt} \cdot \tau_1 = N_t. \quad (7)$$

Уравнение (6) является общей формулой, отражающей закономерности релаксационного процесса точечных дефектов различного рода, например дефектов анионного типа, адсорбированных частиц и т. д.

Уравнение (6) применяем для случая релаксации концентрации избыточных точечных дефектов — адсорбционных частиц:

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t \alpha_0 D_{\text{ОВ}} e^{\varepsilon_B/kT} = \frac{n_t}{\tau_B}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_B$  — энергия активации адсорбированных частиц;  $D_{\text{ОВ}}$  — предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии адсорбированных частиц;  $\alpha_0$  — коэффициент, связанный с толщиной слоя, в котором существует объемный заряд и электрическое поле и искривляются заметным образом зоны энергии, характеризуется дебаевской длиной:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 kT}{e^2 n}}. \quad (9)$$

Здесь  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника;  $\varepsilon_0 = 8.86 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — диэлектрическая постоянная;  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $n$  — концентрация примесей в полупроводнике;  $L_D$  — дебаевская длина.

С учетом уравнения (9) коэффициент  $\alpha_0$  можно выразить в следующем виде:

$$\alpha_0 = \frac{\pi^2}{L_D^2}. \quad (10)$$

Из уравнения (8) получим соотношение

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{\pi^2}{L_D^2} D_{\text{ОВ}} e^{-\varepsilon_B/kT}. \quad (11)$$

Из соображений математических закономерностей и из того, что единицы измерения физических величин в правой и левой части уравнения должны быть одинаковыми, предэкспоненциальные множители представим в виде

$$\frac{1}{\tau_{\text{ОВ}}} = \frac{\pi^2}{L_D^2} D_{\text{ОВ}} = \alpha_0 D_{\text{ОВ}}. \quad (12)$$

Подставляя значение (12) в уравнение (2), получим соотношение такого вида:

$$\tau_B^{-1} = \alpha_0 D_{\text{ОВ}} e^{-\varepsilon_B/kT} = \frac{1}{\tau_{\text{ОВ}}} e^{-\varepsilon_B/kT}. \quad (13)$$

Во время десорбции этот процесс предшествует диффузии частиц. Коэффициент диффузии этих частиц можно

определить, проведя некоторые математические преобразования из уравнения (13):

$$D_B = D_{OB} e^{-\varepsilon_B/kT}. \quad (14)$$

Коэффициент диффузии представим в координатах Аррениусова и по тангенсу угла наклона определим энергию активации десорбирующих частиц ( $\varepsilon_B$ ). А также можно определить предэкспоненту  $D_{OB}$ . С учетом процесса десорбции во время окисления величину параболической константы скорости окисления  $K$  выразим следующим образом:

$$K = \beta(\Delta C_A D_A + q D_B \Delta C_B - \Delta C_B D_B), \quad (15)$$

$$K = \beta \delta C_A D_{OA} e^{-(\varepsilon_A + U_A)/kT} + \beta q \Delta C_B D_{OB} e^{-(\varepsilon_B + U_B)} - \beta \Delta C_B D_{OB} e^{-(\varepsilon_B + U_B)/kT}, \quad (16)$$

где индексы А, В и Б означают, что частицы относятся к аниону (кислороду), катиону (положительные ионы и вакансии) и десорбированным частицам

$$K = K_A + K_B + K_{\text{Б}}. \quad (17)$$

Параболические константы скорости окисления этих частиц соответствуют следующим зависимостям:

$$K_A = \beta \Delta C_A D_A, \quad (18)$$

$$K_B = \beta q \Delta C_B D_B, \quad (19)$$

$$K_{\text{Б}} = \beta \Delta C_B D_B, \quad (20)$$

$$K_{\text{Б}} = \beta \Delta C_B D_{OB} e^{-(\varepsilon_B + U_B)/kT} = K_{OB} e^{-E_B/kT}. \quad (21)$$

Здесь

$$K_{OB} = \beta \Delta C_B D_{OB}, \quad (22)$$

$$E_B = \varepsilon_B + U_B, \quad (23)$$

$E_B$  — энергия активации процесса диффузии для десорбирующих частиц.

Коэффициент Б можно определить по формуле

$$B = \beta \Delta C_B D_{OB} e^{-U_B/kT} \frac{n_{OB}}{N_A}, \quad (24)$$

$$\Delta C_B = \frac{\pi^2 K_{OB} T_{OB}}{L_D^2 \beta}. \quad (25)$$

Начальную концентрацию неравновесных и равновесных адсорбированных частиц определяем из соотношения

$$\frac{n_{OB}}{N_B} = \frac{B\tau_B}{K_{OB}\tau_{OB}} \quad \text{или} \quad \frac{n_b}{N_B} = \frac{K_B\tau_B}{K_{OB}\tau_{OB}}. \quad (26)$$

Множитель  $2B$  вычисляется из уравнения вида

$$B\tau_B = \frac{n_{OB} L_D^2 \beta \Delta C_B}{\pi^2 N_B}. \quad (27)$$

Вычисленные по формуле (27) величины  $B\tau_B$  сопоставляются с их экспериментальными значениями.

Таким образом, вышеприведенные теоретические выкладки дают нам реальную картину, происходящую в процессе получения Si-SiO<sub>2</sub> систем. Знание реальных процессов, происходящих на границе Si-SiO<sub>2</sub> систем, с учетом процесса десорбции при окислении, может открыть возможность регулирования свойств образованных систем, т. е. электрофизических свойств изготовленных на основе Si-SiO<sub>2</sub> систем.

### Заключение

Установлено, что при стандартном технологическом режиме в заводском производстве получения оксида кремния во всех случаях происходит десорбция на поверхности кремния, которую необходимо учитывать для получения высококачественных пленок оксида кремния. Благодаря чувствительности применяемого микрогравиметрического метода и экспериментальной установки для наблюдения процесса кинетики роста окисной пленки установлены закономерности десорбции частиц на поверхности кремния. Теоретически выведено совершенно новое, оригинальное уравнение в виде (13), описывающее кинетику десорбции адсорбированных частиц на поверхности кремния в начальном этапе окисления кремния. Доказано, что диффузия адсорбированных частиц (ионов) выводится при помощи постоянной времени релаксации избыточных частиц. Предложено уравнение в виде (14), выражающее диффузию адсорбированных частиц на поверхности кремния.

### Список литературы

- [1] Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978.
- [2] Джайядевайя Т.С., Ванселов Р. Новое исследование поверхности твердого тела / Пер. с англ. Под ред. Гиваргизова Е.И. и др. М.: Мир, 1977. Вып. 1.
- [3] Арсламбеков В.А. Проблемы физической химии поверхности полупроводников / Под ред. чл.-корр. АН СССР А.В. Ржанова. Новосибирск: Наука, СО АН СССР, 1978. С. 107.

- [4] *Валиев К.А. и др.* // МЭ. 1990. Т. 19. № 5. С. 419.
- [5] *Ржанов В.А.* Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971.
- [6] *Поверхностные свойства твердых тел* / Под ред. М. Грина. М.: Сов. радио, 1971.
- [7] *Литовченко В.Г., Горбан А.П.* Основы физики микроэлектронных систем МДП. Киев: Наук. думка, 1978.

Институт точной  
механики и оптики  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
19 августа 1994 г.

---