

# Модель термического окисления кремния на фронте объемной реакции

© О.В. Александров<sup>¶</sup>, А.И. Дусь

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 14 января 2008 г. Принята к печати 5 февраля 2008 г.)

Разработана модель термического окисления кремния, в которой взаимодействие с окислителем происходит на фронте объемной реакции. Ширина реакционной зоны соответствует ширине переходного слоя с нарушенной стехиометрией ( $\delta \approx 7.5 \text{ \AA}$ ). Учитывается релаксация коэффициента диффузии окислителя от значения в напряженном диоксиде кремния до значения в ненапряженном диоксиде кремния, равного коэффициенту диффузии в плавленом кварце. Релаксация связывается со структурной перестройкой аморфного диоксида кремния при удалении от границы реакционной зоны. Модель хорошо описывает кинетику термического окисления кремния в сухом кислороде в широком диапазоне толщин диоксида кремния, включая начальный этап.

PACS: 81.65.Mq, 82.20.Nk, 82.33.Pt

## 1. Введение

Термический диоксид кремния остается основным диэлектриком в современных кремниевых сверхбольших и ультрабольших интегральных схемах (СБИС и УБИС). С увеличением степени интеграции толщина используемых в технологии СБИС и УБИС пленок диоксида кремния уменьшается до единиц нанометров [1], поэтому разработка адекватной физической модели термического окисления кремния является важной научно-технической задачей.

В классической модели термического окисления кремния Дила–Гроува [2] полагается, что при окислении кремния в среде сухого кислорода окислителем является молекулярный кислород  $O_2$ , который диффундирует с поверхности диоксида кремния к внутренней границе раздела  $SiO_2$ – $Si$ , где вступает в реакцию с кремнием. Скорость окисления при малых временах лимитируется скоростью химической реакции (линейный закон окисления), а при больших временах — скоростью диффузии окислителя в диоксиде (параболический закон окисления). Уравнение для скорости окисления в модели Дила–Гроува [2] имеет вид

$$v_{ox} = \frac{dx_{ox}}{dt} = \frac{k_p}{k_l/k_l + 2x_{ox}}, \quad (1)$$

где  $x_{ox}$  — толщина диоксида кремния,  $t$  — время окисления,  $k_l$  и  $k_p$  — константы линейного и параболического окисления соответственно:  $k_l = kC_s/C_0$ ,  $k_p = 2DC_s/C_0$ ,  $k$  — константа скорости химической реакции окисления,  $C_s$  — концентрация окислителя на поверхности оксида,  $D$  — коэффициент диффузии окислителя в диоксиде,  $C_0$  — концентрация окислителя в диоксиде ( $C_0 = 2.2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). Из сопоставления с экспериментом были найдены температурные зависимо-

сти  $k_l$  и  $k_p$  [3]:

$$k_l = 0.103 \exp(-2.0/k_B T) \text{ см/с},$$

$$k_p = 2.14 \cdot 10^{-9} \exp(-1.23/k_B T) \text{ см}^2/\text{с},$$

где  $T$  — температура,  $k_B = 8.62 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/град}$  — постоянная Больцмана. Модель Дила–Гроува [2,3] позволяет адекватно описать кинетику роста пленки диоксида кремния в сухом кислороде при толщинах свыше 30–40 нм. При меньших толщинах экспериментальная скорость окисления выше, чем рассчитанная по модели Дила–Гроува.

Для описания ускоренного роста диоксида кремния на начальном этапе термического окисления в сухом кислороде был предложен целый ряд моделей, представляющих собой различные модификации линейно-параболической модели Дила–Гроува (см. обзоры [4,5], монографии [6,7]). Так, в работах Массоуда с соавт. [8,9] в правую часть уравнения (1) были добавлены эмпирические члены, спадающие экспоненциально с толщиной оксида [8] или со временем [9]. В работах Хана и Хелмса [10], а также Вонга и Чена [11] были предложены двухпоточные модели окисления. В качестве второго окислителя помимо нейтрального молекулярного кислорода  $O_2$  предлагались кислородные вакансии в структуре диоксида, атомарный кислород [10] или заряженный молекулярный кислород  $O_2^-$  [11]. В работах [12–15] привлекались дополнительные механизмы ускорения окисления на начальном этапе, такие как перенос окислителя по микропорам и микроканалам [12], образование пространственного заряда и внутреннего электрического поля в оксиде [13], туннелирование электронов из кремния на поверхность диоксида [14], генерация точечных дефектов на границе оксида с кремнием [15]. Фарже, Гибаудо и Камаринос [16] из анализа обратной скорости окисления показали, что аномальная скорость окисления на начальном участке связана не с ускорением химической реакции окисления или диффузии окислителя, как

<sup>¶</sup> E-mail: Aleksandrov@svs.ru

полагалось ранее, а наоборот, с замедлением диффузии окислителя в тонком слое диоксида кремния вблизи МФГ SiO<sub>2</sub>–Si. Замедление диффузии связывалось с внутренними механическими напряжениями сжатия в диоксиде кремния, обнаруженными Соколовым с соавт. [17] и Ернисе [18], и их релаксацией в процессе окисления [16,19]. Тиллером в работе [20] была предложена двухслойная модель пленки оксида с блокирующим пограничным слоем, имеющим транспортные свойства, отличные от остального объема оксида. Критика выше перечисленных моделей приведена в монографиях [6,7].

Во всех выше упомянутых моделях окисления кремния полагалось, что реакция окисления происходит на плоской межфазной границе диоксида с кремнием SiO<sub>2</sub>–Si. Исследования с помощью различных физических методик показали, что граница термического диоксида кремния с кремнием SiO<sub>2</sub>–Si не является резкой, а имеется переходной слой с нарушенной стехиометрией SiO<sub>y</sub>,  $y < 2$ , шириной 5–10 Å [21–23].

Переходный слой образуется естественным образом при объемной реакции двух первоначально пространственно разделенных реагентов А и В:



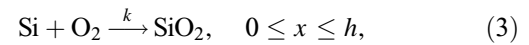
(см., например, [24]). При достаточно больших значениях константы скорости реакции взаимодействие реагентов происходит на фронте реакции — в реакционной зоне, расположенной между этими реагентами. Модели окисления кремния с объемной реакцией типа (2) были предложены Гадияком [25] и Алмейда с соавт. [26]. Окисление описывалось решением диффузионно-реакционных уравнений для окислителя (атомарного [25] или молекулярного [26] кислорода), кремния и продукта их реакции — диоксида кремния. Параметрами моделей [25,26] являлись коэффициент диффузии кислорода в оксиде и константа скорости реакции окисления. В рамках обеих моделей был удовлетворительно описан начальный этап термического окисления кремния без привлечения каких-либо дополнительных механизмов его ускорения. Модель [26] использовалась Кжемински с соавт. [27] для описания кинетики роста нанометровых пленок диоксида кремния. Отметим, однако, что найденные в работах [25–27] коэффициенты диффузии кислорода не соответствовали ни значению, определенному из константы параболического окисления  $k_p$  [3], ни экспериментальным значениям коэффициента диффузии кислорода в плавленом кварце [28,29] — как по величине, так и по энергии активации ( $E = 2.03\text{--}2.46$  эВ в работах [25–27] и  $E = 0.93\text{--}1.23$  эВ в работах [3,28,29]). В модели [25] температурные зависимости найденных коэффициентов диффузии оказались разными для разных экспериментов, а в модели [26] значения найденных констант скорости реакции вообще не укладывались на одну температурную зависимость (см. табл. 1 в работе [26]). Отметим также, что во всех трех упомянутых работах [25–27]

расчетные кинетики соответствовали экспериментальным данным только на самом начальном этапе окисления — при толщинах оксида до 20–30 нм, тогда как при больших значениях толщин наблюдалось расхождение, увеличивающееся по мере увеличения толщины оксида.

Цель данной работы состояла в разработке модели термического окисления кремния в сухом кислороде на основе объемной реакции типа (2) в широком диапазоне толщин диоксида кремния, включая начальный этап.

## 2. Описание модели

В отличие от модели Дила–Гроува [2,3] и других линейно-параболических моделей [8–15] полагаем, что реакция окисления кремния идет не на плоской границе раздела SiO<sub>2</sub>–Si, а может происходить по всему объему рассматриваемой системы SiO<sub>2</sub>–Si между поверхностью SiO<sub>2</sub> ( $x = 0$ ) и некой плоскостью в глубине подложки Si ( $x = h$ ), куда могут дойти молекулы окислителя,



где  $k$  — константа скорости объемной реакции окисления. Диффузия кислорода в рассматриваемой системе SiO<sub>2</sub>–Si с учетом реакции его взаимодействия с кремнием (3) описывается следующей системой диффузионно-реакционных уравнений:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) - k C_A C_B, \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -k C_A C_B, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = k C_A C_B, \quad (6)$$

где  $x$  — координата, отсчитываемая от поверхности диоксида,  $t$  — время окисления,  $C_A$ ,  $C_B$  и  $C_C$  — концентрации окислителя, кремния и диоксида кремния соответственно,  $D_A$  — коэффициент диффузии кислорода. Коэффициенты диффузии кремния и продукта реакции — диоксида кремния в уравнениях (5), (6) полагались нулевыми. Кислород диффундирует в диоксиде кремния и в кремнии со своими парциальными коэффициентами диффузии. Полагаем, что в области изменения состава (реакционной зоне) коэффициент диффузии кислорода линейно зависит от состава:

$$D_A = \frac{D_{AC}C_C + D_{AB}C_B}{C_C + C_B}, \quad (7)$$

где  $D_{AB}$  — коэффициент диффузии кислорода в кремнии ( $D_{AB} = 0.13 \exp(-2.53/k_B T)$  см<sup>2</sup>/с [30]),  $D_{AC}$  — коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния. Как и в [16,19], полагаем, что коэффициент диффузии кислорода в диоксиде кремния замедляется внутренними механическими напряжениями сжатия. Последние максимальны вблизи границы раздела SiO<sub>2</sub>–Si (в нашем случае — на границе реакционной зоны), а при удалении

от нее падают вследствие вязкоупругой релаксации [31]. В рамках линейной вязкоупругой теории Максвелла релаксация напряжений и соответствующая пластическая деформация происходят по экспоненциальному закону от времени [32]. Полагаем, что по аналогичному закону изменяется и коэффициент диффузии кислорода в каждом элементе диоксида кремния:

$$D_{AC} = D_0 + (D_1 - D_0) \exp\left[-\frac{t(x)}{\tau}\right], \quad (8)$$

где  $D_0$  — коэффициент диффузии кислорода в ненапряженном диоксиде кремния вдали от границы с кремниевой подложкой,  $D_1$  — коэффициент диффузии кислорода в напряженном диоксиде кремния на границе реакционной зоны,  $t(x)$  — время существования элемента диоксида кремния  $dx$  с координатой  $x \div (x + dx)$ ,  $\tau$  — характеристическое время релаксации коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии кислорода в ненапряженном диоксиде кремния  $D_0$  полагаем равным коэффициенту диффузии кислорода в плавном кварце:  $D_0 = 4.5 \cdot 10^{-5} \exp(-0.93/k_B T) \text{ см}^2/\text{с}$  [29]. Константа скорости объемной реакции окисления в диффузионном приближении, характерном для взаимодействия точечных дефектов в твердых телах [33], определяется выражением

$$k = 4\pi R D_A, \quad (9)$$

где  $R$  — радиус взаимодействия молекул окислителя с атомами кремния. При достаточно большой константе скорости реакции  $k$  или радиусе взаимодействия  $R$  реакция (3) происходит не по всему рассматриваемому объему ( $0 \leq x \leq h$ ), а сосредотачивается на фронте реакции — в реакционной зоне между растущей пленкой диоксида кремния и кремниевой подложкой. В образующейся реакционной зоне происходит изменение концентрации кремния от 0 до 100%, а концентрации продукта реакции соответственно от 100 до 0%. Эта реакционная зона является аналогом переходного слоя между диоксидом кремния и кремнием, наблюдаемого экспериментально с помощью различных физических методик [21–23], в котором происходит изменение стехиометрии  $\text{SiO}_y$  от  $y = 0$  на границе с кремниевой подложкой до  $y = 2$  на границе со стехиометрическим диоксидом кремния. Начальное распределение оксида задаем в виде гауссиана:

$$C_C(x, 0) = C_{C0} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right), \quad (10)$$

где  $C_{C0}$  — собственная концентрация формульных единиц диоксида кремния ( $C_{C0} = 2.2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ),  $\sigma$  — дисперсия. Величина дисперсии задавалась такой, чтобы начальная толщина диоксида соответствовала толщине естественного оксида на поверхности кремния ( $10 \text{ \AA}$  при

$\sigma = 3.5 \text{ \AA}$ ). Соответственно для начального распределения кремния имеем

$$C_B(x, 0) = C_{B0} \left[1 - \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)\right], \quad (11)$$

где  $C_{B0}$  — собственная концентрация атомов кремния ( $C_{B0} = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). Начальную концентрацию кислорода считаем нулевой

$$C_A(x, 0) = 0. \quad (12)$$

Концентрация кислорода на поверхности диоксида кремния равна предельной растворимости кислорода в аморфном диоксиде кремния при давлении 1 атм [29]

$$C_A(0, t) = 4.8 \cdot 10^{15} \exp(0.18/k_B T) \text{ см}^{-3}. \quad (13)$$

Толщина диоксида кремния рассчитывалась по соотношению

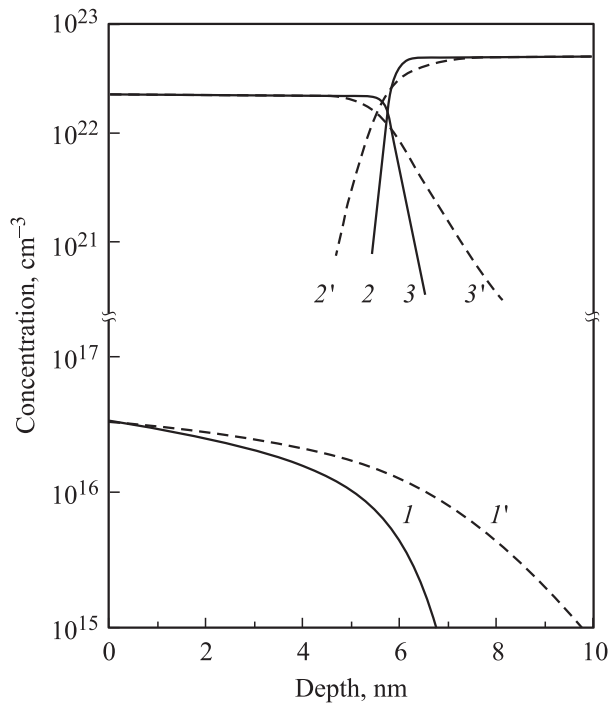
$$x_{\text{ок}}(t) = \int_0^h C_C(x, t) dx / C_{C0}.$$

Скорость окисления рассчитывалась как  $v_{\text{ок}} = dx_{\text{ок}}(t)/dt$ .

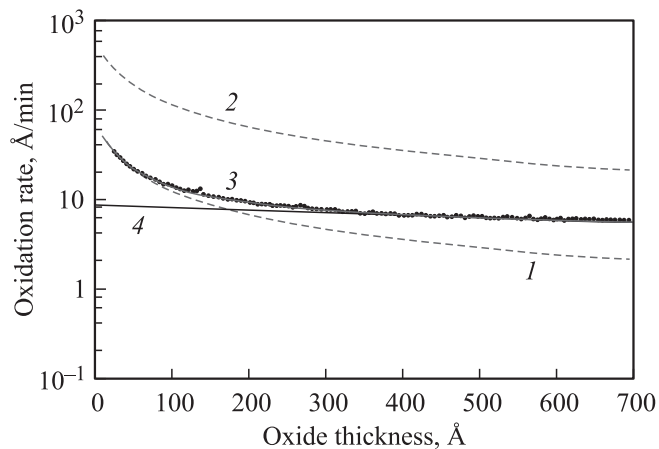
Решение системы (4)–(6) с начальными условиями (10)–(12) и граничным условием (13) проводилось численными методами по неявной и явной разностным схемам. Определяемыми параметрами модели являлись:  $D_1$ ,  $\tau$  и  $R$ . Результаты расчета сравнивались с экспериментальными кинетиками окисления кремния ориентации (100), полученными Массоудом с соавт. в работе [8] методом эллипсометрии пластин непосредственно в термической печи (*in situ*).

### 3. Результаты расчета

Как отмечалось выше, при достаточно больших значениях радиуса  $R$  взаимодействие между кислородом и кремнием происходит на фронте реакции — в реакционной зоне, которая является аналогом переходного слоя. Влияние радиуса взаимодействия на профили компонентов и ширину реакционной зоны показано на рис. 1. Как видно из рисунка, с увеличением радиуса взаимодействия крутизна профилей кремния, оксида и кислорода в реакционной зоне увеличивается, а сама ширина реакционной зоны уменьшается. В качестве ширины реакционной зоны брались разница глубин, соответствующих концентрациям кремния и оксида на уровне 0.95 от соответствующих максимальных. Ширина реакционной зоны устанавливается на стационарном уровне за время образования диоксида такой же толщины и далее не изменяется. Практически не зависит она и от температуры окисления. Значение радиуса взаимодействия  $R$  подбиралось таким образом, чтобы ширина реакционной зоны соответствовала среднему значению ширины переходного слоя  $\delta \approx 7.5 \text{ \AA}$ . По данным работ [21–23] интервал толщин этого слоя составлял ( $5–10 \text{ \AA}$ ). При найденной далее величине  $D_1$  получено значение  $R = 0.15 \text{ \AA}$ .



**Рис. 1.** Концентрационные профили распределения кислорода (1, 1'), кремния (2, 2') и диоксида кремния (3, 3') при значениях  $R, \text{\AA}$ : 1-3 — 0.15, 1'-3' — 0.015. Время окисления, мин: 1-3 — 215, 1'-3' — 370 при  $T = 800^\circ\text{C}$ .



**Рис. 2.** Влияние коэффициента диффузии кислорода в  $\text{SiO}_2$  ( $D_{AC}$ ) на скорость окисления кремния ( $T = 1000^\circ\text{C}$ ). 1 —  $D_{AC} = D_1 = 9.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{c}$ , 2 —  $D_{AC} = D_0 = 9.4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{c}$ , 3 —  $D_{AC}$ , полученное по выражению (8) при  $\tau = 3.2 \text{ ч}$ , 4 — расчет по модели Дила-Гроува [2,3]. Точки — эксперимент [8].

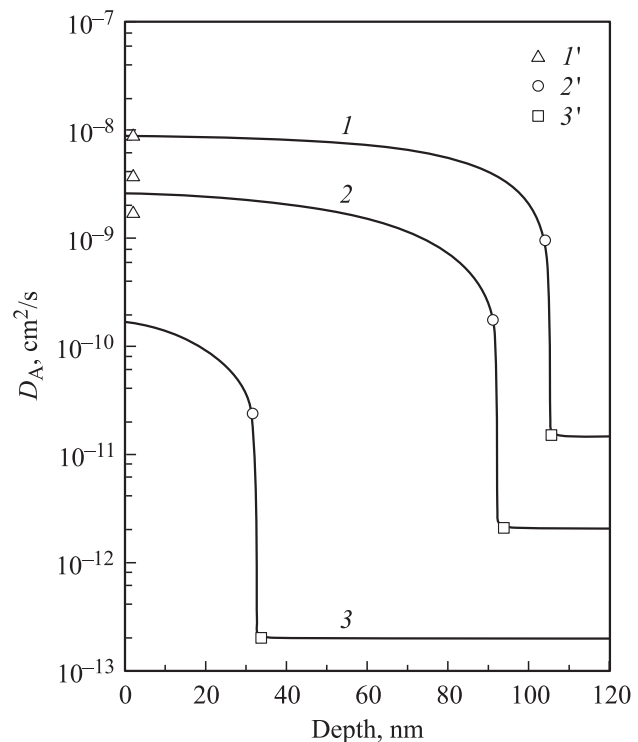
Влияние коэффициента диффузии кислорода в диоксиде кремния на скорость окисления показано на рис. 2. Как видно из рисунка, при малом и постоянном значении коэффициента диффузии ( $D_{AC} = D_1$ ) модель удовлетворительно описывает только самый начальный участок экспериментальной зависимости. При большом и постоянном значении коэффициента диффузии

( $D_{AC} = D_0$ ) (кривая 2) зависимость идет выше экспериментальной. И только при переменном коэффициенте диффузии кислорода в диоксиде кремния в соответствии с выражением (8) расчетная зависимость (кривая 3) удовлетворительно описывает как начальный участок при малых толщинах диоксида, так и конечный участок при больших толщинах диоксида, где она совпадает с расчетом по модели Дила-Гроува [2,3] (кривая 4).

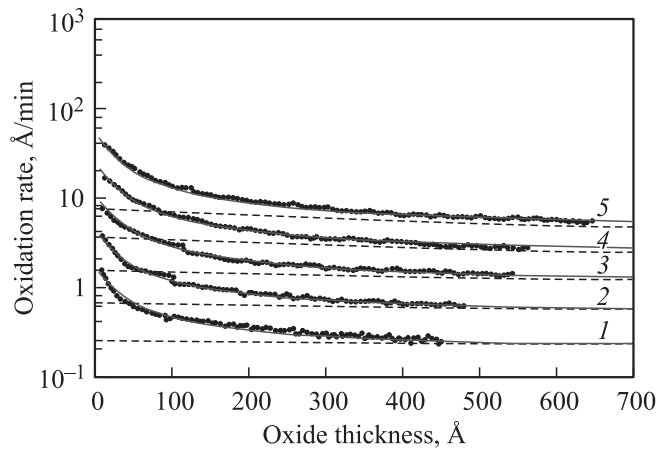
Зависимости коэффициента диффузии кислорода  $D_A$  от координаты в системе  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  в соответствии с выражениями (7) и (8) показаны на рис. 3. При температуре  $1000^\circ\text{C}$  (кривая 1) коэффициент диффузии падает от значения  $D_A = D_0$  в ненапряженном диоксиде кремния на поверхности диоксида кремния (1') до значения  $D_A = D_1$  в напряженном диоксиде кремния на границе реакционной зоны (2') и далее до значения коэффициента диффузии кислорода в кремниевой подложке  $D_A = D_{AB}$  (3').

При уменьшении температуры до  $900$  (кривая 2) и  $800^\circ\text{C}$  (кривая 3) скорость восстановления коэффициента диффузии кислорода в диоксиде кремния от  $D_1$  до  $D_0$  уменьшается из-за возрастания  $\tau$ , поэтому на поверхности диоксида коэффициент диффузии кислорода  $D_A$  не достигает значения  $D_0$ .

Сопоставление расчетных зависимостей скорости окисления от толщины диоксида кремния с экспери-



**Рис. 3.** Зависимости коэффициента диффузии кислорода в системе  $\text{SiO}_2\text{-Si}$  ( $D_A$ ) от координаты при температурах,  $^\circ\text{C}$ : 1 —  $1000$  ( $\tau = 3.2 \text{ ч}$ ), 2 —  $900$  ( $\tau = 33.6 \text{ ч}$ ), 3 —  $800$  ( $\tau = 548 \text{ ч}$ ) и временах окисления, мин: 1 — 500, 2 — 1700, 3 — 2500. Значками обозначены значения: 1' —  $D_0$ , 2' —  $D_1$ , 3' —  $D_{AB}$ .



**Рис. 4.** Зависимости скорости термического окисления Si (100) от толщины диоксида кремния. Температура окисления, °C: 1 — 800, 2 — 850, 3 — 900, 4 — 950, 5 — 1000. Сплошные линии — расчет по рассматриваемой модели, штриховые — расчет по модели Дила-Гроува [2,3], точки — эксперимент [8].

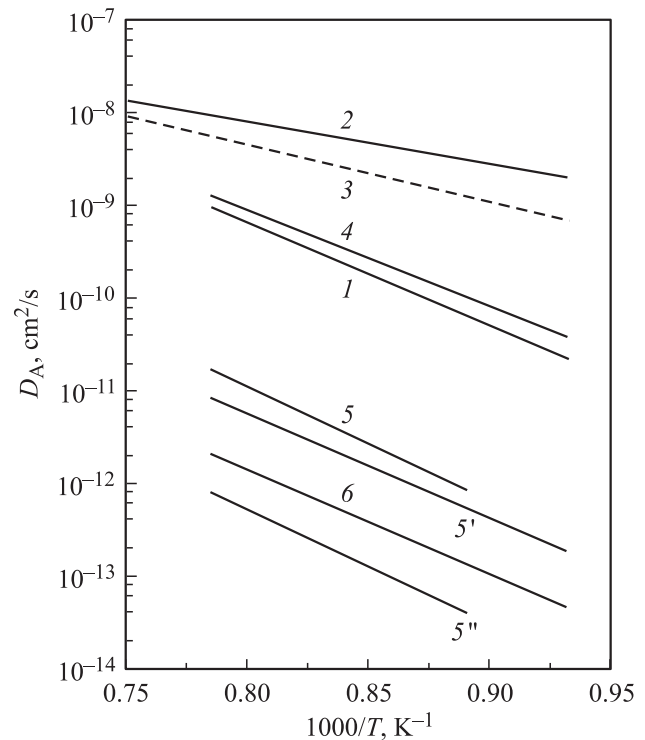
ментальными данными для температур в диапазоне 800–1000°C из работы [8] показано на рис. 4. Как видно из рисунка, хорошее соответствие расчета по рассматриваемой модели (сплошные линии) с экспериментом в отличие от расчета по модели Дила-Гроува [2,3] (штриховые линии) получено во всем интервале толщин диоксида кремния, включая начальный участок, при следующих температурных зависимостях параметров модели (кривые 1 на рис. 5 и 6):

$$D_1 = 0.34 \exp\left(-\frac{2.17}{k_B T}\right) \text{ см}^2/\text{с}, \quad (14)$$

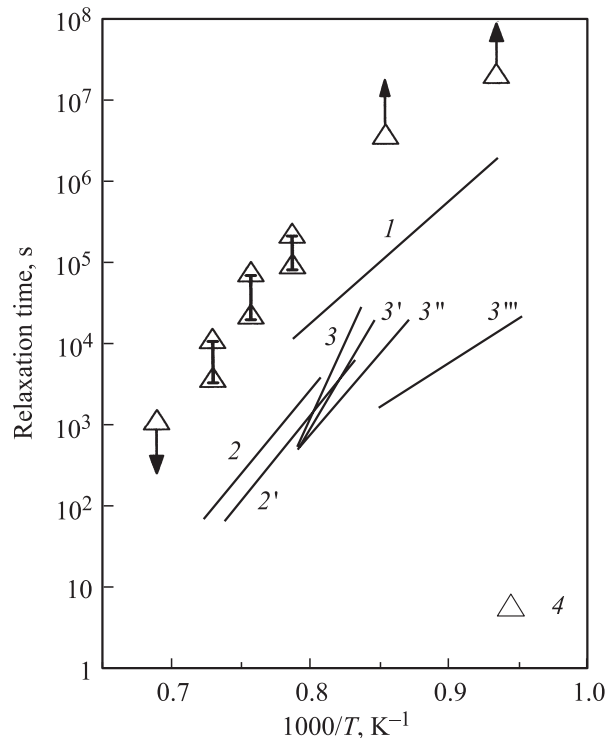
$$\tau = 1.17 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{3.03}{k_B T}\right) \text{ с}. \quad (15)$$

#### 4. Обсуждение результатов

В рассматриваемой модели радиус взаимодействия окислителя с кремнием  $R = 0.15 \text{ \AA}$  находился по ширине реакционной зоны  $\delta \approx 7.5 \text{ \AA}$ , которая соответствует среднему значению ширины переходного слоя из работ [21–23] (5–10 Å). Найденное значение радиуса взаимодействия составляет 6% от межатомного расстояния в кремнии ( $a = 2.35 \text{ \AA}$ ) и 9% от длины связи Si–O в диоксиде кремния ( $b = 1.62 \text{ \AA}$ ), что ниже типовых значений радиуса взаимодействия для точечных дефектов в твердых телах ( $R \approx a, b$ ). Таким образом, в предлагаемой модели внутренние механические напряжения в диоксиде кремния оказывают влияние на константу скорости химической реакции окисления не только опосредованно — через уменьшение коэффициента диффузии кислорода в реакционной зоне на границе с кремнием (см. выражения (7)–(9)), но и непосредственно —



**Рис. 5.** Температурные зависимости коэффициента диффузии кислорода в диоксиде кремния: 1 — рассматриваемая модель ( $D_1$ ), 2 — [29] ( $D_0$ ), 3 — [2,3], 4 — [26], 5–5'' — [25], 6 — [27].



**Рис. 6.** Температурные зависимости времени релаксации коэффициента диффузии: 1 — рассматриваемая модель; 2, 2' — [38], 3–3''' — [39], 4 — [40].

через радиус взаимодействия окислителя с кремнием. Этот результат объясняется необходимостью свободного объема для протекания твердотельной реакции (3).

Коэффициент диффузии кислорода в ненапряженном диоксиде кремния  $D_0$  в нашей модели соответствует коэффициенту диффузии в плавленом кварце из работы [29] (рис. 5, кривая 2, энергия активации  $E = 0.93$  эВ), а также близок к коэффициенту диффузии кислорода, определенному из константы параболического окисления в модели Дила–Гроува [2,3] (рис. 5, кривая 3,  $E = 1.23$  эВ). Найденный в рассматриваемой модели коэффициент диффузии кислорода в напряженном диоксиде кремния на границе реакционной зоны  $D_1$  (14) (рис. 5, кривая 1,  $E = 2.17$  эВ) на 1–1.5 порядка меньше  $D_0$  и близок к коэффициенту диффузии, найденному в работе Алмейда и др. [26] (кривая 4,  $E = 2.03$  эВ), но значительно выше соответствующих коэффициентов диффузии, найденных в работах Гадияка [25] (кривые 5–5'',  $E = 2.25$ – $2.46$  эВ) и Кжемински [27] (кривые 6,  $E = 2.22$  эВ) при близких энергиях активации. Разброс значений коэффициентов диффузии кислорода в напряженном диоксиде кремния в объемных моделях [25–27], описывающих только начальный этап окисления, связан, на наш взгляд, с тем обстоятельством, что константа скорости реакции в этих моделях не фиксировалась, как в нашей модели, а подбиралась вместе с коэффициентом диффузии. Не учитывалась в [25–27] также и релаксация коэффициента диффузии со временем окисления. Отметим, что увеличение энергии активации константы параболического окисления, связанной с коэффициентом диффузии кислорода, на начальном этапе окисления отмечалось и в линейно-параболических моделях [10,34,35]. Увеличение энергии активации диффузии кислорода до 2.0–2.4 эВ в тонких слоях аморфного диоксида кремния повышенной плотности на кремнии наблюдается экспериментально [36], а также следует из расчетов по методу Монте-Карло [37].

Характеристическое время релаксации, найденное в рассматриваемой модели для коэффициента диффузии в диоксиде кремния (15) (рис. 6, кривая 1), примерно на порядок выше экспериментальных зависимостей времен релаксации внутренних напряжений в пленках диоксида кремния на кремнии, определенных рентгеновским методом в работах [38,39] (кривые 2, 2' и 3–3'''), но уступает временам релаксации, найденным из коэффициента преломления, определенного эллипсометрическим методом в работе [40] (точки 4 на рис. 5). Поскольку коэффициент преломления связан с плотностью диоксида кремния [40], можно сделать вывод, что релаксация коэффициента диффузии связана не только с релаксацией внутренних механических напряжений, как это полагалось в [16,19], но также и с релаксацией плотности диоксида кремния. Последняя происходит в результате процессов перестройки и полимеризации в структуре аморфного диоксида кремния при удалении от реакционной зоны и кремниевой подложки, оказыва-

ющей упорядочивающее влияние на прилегающий к ней новообразованный диоксид кремния [7,41].

Характеристическая длина изменения коэффициента диффузии кислорода в диоксиде кремния, соответствующая толщине диоксида, выросшего за время релаксации коэффициента диффузии  $\tau$ , изменяется от 450 нм при  $T = 800^\circ\text{C}$  до 110 нм при  $T = 1000^\circ\text{C}$ . Это значительно больше, чем ширина переходного слоя (5–10 Å), в котором только и полагалось изменение коэффициента диффузии ранее [20,42]. Такое широкодиапазонное изменение коэффициента диффузии коррелирует с результатами экспериментальных работ [43,44] по измерению проницаемости и внутренних напряжений в пленках диоксида кремния в зависимости от их толщины. В работе [43] показано, что проницаемость пленки диоксида кремния на кремнии для водорода увеличивается с толщиной пленки с градиентом, сохраняющимся до толщин диоксида 80–120 нм при температурах окисления кремния 1000–900°C. Градиент внутренних напряжений сохраняется до несколько меньших толщин 40–80 нм при температурах окисления кремния 1000–800°C [44], т. е. характеристическая длина изменения коэффициента диффузии кислорода сопоставима с толщинами пленок термического диоксида кремния на кремнии, в которых имеет место структурная неоднородность.

## 5. Заключение

Разработана модель термического окисления кремния, в которой взаимодействие окислителя с кремнием происходит на фронте объемной реакции — в реакционной зоне. Ширина реакционной зоны в этой модели ( $\delta \approx 7.5$  Å) соответствует средней ширине переходного слоя с нарушенной стехиометрией, наблюдаемого экспериментально [21–23], и определяется радиусом взаимодействия ( $R = 0.15$  Å). Коэффициент диффузии кислорода в ненапряженном диоксиде кремния  $D_0$  соответствует коэффициенту диффузии в плавленом кварце [28], а при приближении к реакционной зоне спадает по экспоненциальному закону со временем до значения  $D_1$  в напряженном диоксиде кремния. Энергия активации коэффициента диффузии кислорода в напряженном диоксиде кремния  $D_1$  (2.17 эВ) выше, чем в ненапряженном диоксиде кремния  $D_0$  (0.93 эВ), и соответствует экспериментальным [36] и теоретическим [37] данным по диффузии кислорода в уплотненном диоксиде кремния. Характеристическое время релаксации коэффициента диффузии сопоставимо с временами релаксации внутренних механических напряжений [38,39] и коэффициента преломления или плотности диоксида кремния [40]. Соответствующая характеристическая длина изменения коэффициента диффузии кислорода сопоставима с толщинами пленок термического диоксида кремния на кремнии, в которых имеет место широкодиапазонная структурная неоднородность — изменение проницаемости [43] и внутренних механических напряжений [44].

Модель хорошо описывает кинетику термического окисления кремния в сухом кислороде в широком диапазоне толщин диоксида кремния, включая начальный этап.

## Список литературы

- [1] R.L. Opila, D.W. Hess. J. Electrochem. Soc., **150**, S1 (2003).
- [2] B.E. Deal, A.S. Grove. J. Appl. Phys., **36**, 3770 (1965).
- [3] B.E. Deal. J. Electrochem. Soc., **125**, 576 (1978).
- [4] N.F. Mott, S. Rigo, F. Rochet, A.M. Stoneham. Phil. Mag. B, **60**, 189 (1989).
- [5] I.J.R. Baumvol. Surf. Sci. Rep., **36**, 1 (1999).
- [6] Н.А. Колобов. В кн.: *Математическое моделирование процессов тепло и массопереноса* (М., Наука, 1987) с. 280.
- [7] Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев. *Система кремний-диоксид кремния субмикронных СБИС* (М., Техносфера, 2003).
- [8] H.Z. Massoud, J.D. Plummer, E.A. Irene. J. Electrochem. Soc., **132**, 2685, 2693 (1985).
- [9] H.Z. Massoud, J.D. Plummer. J. Appl. Phys., **62**, 3416 (1987).
- [10] C.-J. Han, C.R. Helms. J. Electrochem. Soc., **134**, 1297 (1987).
- [11] H. Wong, Y.C. Cheng. J. Appl. Phys., **64**, 893 (1988).
- [12] E.A. Irene. J. Appl. Phys., **54**, 5416 (1983); A.G. Revesz, B.J. Mrstik, H.L. Hughes, D. McCarthy. J. Electrochem. Soc., **133**, 587 (1986).
- [13] S.A. Schafer, S.A. Lion. Appl. Phys. Lett., **47**, 154 (1985).
- [14] R.B. Beck, B. Majkusiak. Phys. Status Solidi A, **116**, 313 (1989).
- [15] В.А. Арсламбеков, А. Сафаров. Микроэлектроника, **6**, 75 (1977).
- [16] A. Fargeix, G. Ghibaudo, G. Kamarinos. J. Appl. Phys., **54**, 2878 (1983).
- [17] В.И. Соколов, Н.А. Федорович, В.А. Шеленшкевич. ФТТ, **18**, 1794 (1976).
- [18] E.P. Eernisse. Appl. Phys. Lett., **38**, 8 (1979).
- [19] A. Fargeix, G. Ghibaudo. J. Appl. Phys., **56**, 589 (1984).
- [20] W.A. Tiller. J. Electrochem. Soc., **130**, 501 (1983).
- [21] K.T. Queeney, M.K. Weldon, J.P. Chang, Y.J. Chabal, A.B. Gurevich, J. Sapjeta, R.L. Opila. J. Appl. Phys., **87**, 1322 (2000).
- [22] K. Kimura, K. Nakajima. Appl. Surf. Sci., **216**, 283 (2003).
- [23] A.R. Chowdhuri, D.-U. Jim, C.G. Takoudis. Thin Sol. Films, **457**, 402 (2004).
- [24] H. Larralde, M. Araujo, S. Havlin, H.E. Stanley. Phys. Rev. A, **46**, 855 (1992).
- [25] Г.В. Гадияк. Микроэлектроника, **27**, 288 (1998).
- [26] R.M.C. de Almeida, S. Goncalves, I.J.R. Baumvol, F.C. Stedile. Phys. Rev. B, **61**, 12 992 (2000).
- [27] C. Krzeminski, G. Larrieu, J. Penaud, E. Lampin, E. Dubois. J. Appl. Phys., **101**, 064 908 (2007).
- [28] F.J. Norton. Nature, **191**, 701 (1961).
- [29] K. Kajihara, M. Hirano, M. Uramoto, Y. Morimoto, L. Skuja, H. Hosono. J. Appl. Phys., **98**, 013 527 (2005).
- [30] M. Stavola, J.R. Patel, L.C. Kimerling, P.E. Freeland. Appl. Phys. Lett., **42**, 73 (1983).
- [31] E. Kobeda, E.A. Irene. J. Vac. Sci. Technol. B, **6**, 574 (1988).
- [32] E.A. Irene, E. Tierney, J. Angilello. J. Electrochem. Soc., **129**, 2594 (1982).
- [33] T.R. Waite. Phys. Rev., **107**, 463 (1957).
- [34] E.A. Irene, Y.J. van der Meulen. J. Electrochem. Soc., **123**, 1380 (1976).
- [35] S. Kamohara, Y. Kamigaki. J. Appl. Phys., **69**, 7871 (1991).
- [36] M.L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve, E.L. Garfunkel. J. Appl. Phys., **90**, 2057 (2001).
- [37] A. Bongiorno, A. Pasquarello. Phys. Rev. B, **70**, 195 312 (2004).
- [38] W. Hartman, G. Franz. Appl. Phys. Lett., **37**, 1004 (1981).
- [39] Y. Nishino, T. Imura. Phys. Status Solidi A, **74**, 193 (1982).
- [40] L.M. Landsberger, W.A. Tiller. Appl. Phys. Lett., **51**, 1416 (1987).
- [41] Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев, И.В. Матюшкин. ФТП, **37**, 44 (2003).
- [42] T. Watanabe, K. Tatsumura, I. Ohdomari. Phys. Rev. Lett., **96**, 196 102 (2006).
- [43] K. Taniguchi, M. Tanaka, C. Hamaguchi. J. Appl. Phys., **67**, 2195 (1990).
- [44] B.J. Mrstik, P.J. McMarr. Phys. Rev. B, **48**, 17 972 (1993).

Редактор Т.А. Полянская

## Model of thermal silicon oxidation at the front of volumetric reaction

O.V. Aleksandrov, A.I. Dusi

The St. Petersburg State Electrotechnical University „LETI“,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The model of thermal silicon oxidation has been developed, in which the interaction with an oxidizer occurs at the front of volumetric reaction. Width of a reaction zone corresponds to width of a transition layer with broken stoichiometric ( $\delta \approx 7.5 \text{ \AA}$ ). Relaxation of oxidizer diffusion coefficient from meaning in stressed silicon dioxide up to meaning in unstressed silicon dioxide which equal to diffusion coefficient in a fused quartz was taken into account. Relaxation is related with structural reorganization of amorphous silicon dioxide at move away from a reaction zone boundary. The model describes well the thermal silicon oxidation kinetic in dry oxygen in a wide range of silicon dioxide thickness, including an initial stage.