

# Анодное окисление нанометровых слоев Si в структурах кремний-на-изоляторе

© В.А. Антонов, Е.В. Спесивцев, И.Е. Тыщенко<sup>¶</sup>

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 13 января 2011 г. Принята к печати 21 января 2011 г.)

Исследован процесс анодного окисления слоев кремния-на-изоляторе в зависимости от толщины слоя Si в диапазоне от 5 до 500 нм. Обнаружено, что уменьшение толщины пленки отсеченного кремния до величин менее 100 нм сопровождается резким снижением скорости анодного окисления. Для пленок кремния-на-изоляторе толщиной менее или порядка 10 нм предельная толщина окисленного слоя кремния составляет 0.4 нм. Показано, что основной причиной снижения эффективности анодного тока при окислении слоев Si нанометровой толщины является увеличение сопротивления рабочего слоя кремния, ограничивающее поток дырок в плоскости пленки и, как следствие, количество катионов кремния, поступающих к границе SiO<sub>2</sub>/электролит для последующего их окисления.

## 1. Введение

Интерес к исследованию ультратонких слоев Si в структурах кремний-на-изоляторе (КНИ) обусловлен их уникальными электронными и оптическими свойствами, которые открывают новые перспективы для их использования при создании полевых транзисторных МДП структур нового поколения, а также механических мембран и источников света [1–3]. Обычно тонкие слои КНИ формируют путем многоступенчатого термического окисления толстых слоев. Однако процесс термического окисления обладает целым рядом недостатков, которые могут привести к деградации свойств тонкого слоя кремния [4,5]. Недостатки термического окисления обусловлены в первую очередь использованием высоких температур. В частности, одна из проблем заключается в генерации больших концентраций неравновесных междоузельных атомов, которые в свою очередь могут приводить к формированию дефектов упаковки протяженностью до единиц микрометров. Другая проблема обусловлена резким увеличением напряжений в плоскости пленки из-за объемной разницы нанослоя Si и слоя SiO<sub>2</sub>. В работе [5] было показано, что для пленок КНИ толщиной менее 6 нм увеличение напряжения в плоскости пленки достигает более 4 порядков величины. Это может привести к структурным изменениям в слое КНИ. Так, для слоев Si толщиной 2 нм пленочная структура может трансформироваться в островковую. Поэтому разработка и исследование методов холодного утончения слоев КНИ до нанометровых величин является весьма актуальной задачей. Недостатков, присущих термическому окислению, лишен метод анодного окисления. Привлекательность этого метода обусловлена протеканием процесса окисления при комнатной температуре, высокой точностью контроля толщины окисленного слоя (до нескольких ангстрем) и воспроизводимостью процесса. Несмотря на то что метод анодного окисле-

ния уже несколько десятков лет успешно используется экспериментаторами с целью прецизионного удаления слоев кремния, возможности его использования для утончения слоев КНИ вплоть до настоящего времени остаются неизученными. С другой стороны, электронные свойства нанометровых слоев кремния имеют целый ряд особенностей, обусловленных, например, квантово-размерным ограничением носителей зарядов в направлении, перпендикулярном поверхности пленки. Возможно и увеличение вклада границ раздела на рассеяние носителей [6,7]. Все это может привести к ограничению поступления катионов в пленку SiO<sub>2</sub> для последующего их окисления на границе раздела SiO<sub>2</sub>/электролит. Иными словами, из-за возможных различий, связанных с протеканием тока, анодное окисление тонких слоев КНИ может сильно отличаться от процесса окисления объемного материала. Поэтому целью настоящей работы было изучение особенностей анодного окисления нанометровых пленок кремния и выяснение основных факторов, лимитирующих эффективность анодного тока.

## 2. Теория

Процесс формирования анодного окисла является многостадийным. В случае гальваностатического режима, который протекает при постоянном токе, изменение падения напряжения на ячейке обусловлено изменением сопротивления образца. При этом можно выделить три характерных стадии процесса окисления, которые определяют вид зависимости падающего на образце напряжения  $U$  от времени окисления  $t$ . На начальной стадии окисления наблюдается ускоренный рост напряжения в зависимости от времени окисления. Эта стадия связана с образованием зародышей оксидной фазы на дефектах и неровностях поверхности кремния. Затем рост напряжения замедляется и реализуется вторая стадия, когда при некотором критическом латеральном размере оксидных островков происходит их перекрытие и формирование

<sup>¶</sup> E-mail: tys@isp.nsc.ru

тонкой (несколько монослоев) пленки  $\text{SiO}_2$ . На третьей стадии реализуется процесс послыонного роста анодного окисла, подробные исследования которого для объемного кремния проведены в работах [8,9]. Зависимость  $U$  от  $t$  на этом участке кривой имеет линейный характер. В общем случае при анодном окислении в тонком сплошном слое окисла, покрывающем образец, устанавливается электрическое поле, под действием которого ионы окисляемого материала или кислородсодержащие ионы (или те и другие одновременно) движутся через оксид. Рост  $\text{SiO}_2$  в основном обусловлен реакциями на границе оксид-электролит за счет движения катионов окисляемого материала через окисел [8]. При этом катионы кремния перемещаются в реакциюную зону, не меняя последовательности, т.е. эстафетным способом [9].

При протекании постоянного тока скорость роста толщины анодной пленки зависит от плотности анодного тока следующим образом [10]:

$$\frac{dd_{\text{ок}}}{dt} = \frac{iM\eta}{nF\rho}, \quad (1)$$

где  $i$  — плотность анодного тока;  $M$  — молярная масса оксида кремния ( $M = 60$  г/моль);  $\eta$  — эффективность анодного тока;  $n$  — число электронов, теряемых атомом анода ( $n = 4$ );  $F$  — постоянная Фарадея ( $F = 96485.3$  Кл/моль),  $\rho$  — плотность пленки  $\text{SiO}_2$  ( $\rho = 2.2$  г/см<sup>3</sup>). Под эффективностью анодного тока понимается доля протекающего через образец анодного тока, затраченная на создание слоя  $\text{SiO}_2$  на окисляемой поверхности образца. Следует заметить, что выражение (1) справедливо для случая, когда скорость окисления определяется лишь значением плотности анодного тока. Все остальные величины при этом остаются постоянными. Соответствующее увеличение толщины слоя оксида кремния на величину  $dd_{\text{ок}}$  за время  $dt$  приведет к увеличению напряжения на  $dU$ :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dU}{dd_{\text{ок}}} \frac{dd_{\text{ок}}}{dt} = E \frac{iM\eta}{nF\rho}, \quad (2)$$

где  $E$  — напряженность электрического поля в слое анодного окисла. Из выражений (1) и (2) видно, что экспериментальный анализ зависимостей  $d_{\text{ок}}(t)$  и  $U(t)$  позволяет определить эффективность анодного тока и величину напряженности электрического поля в окисле.

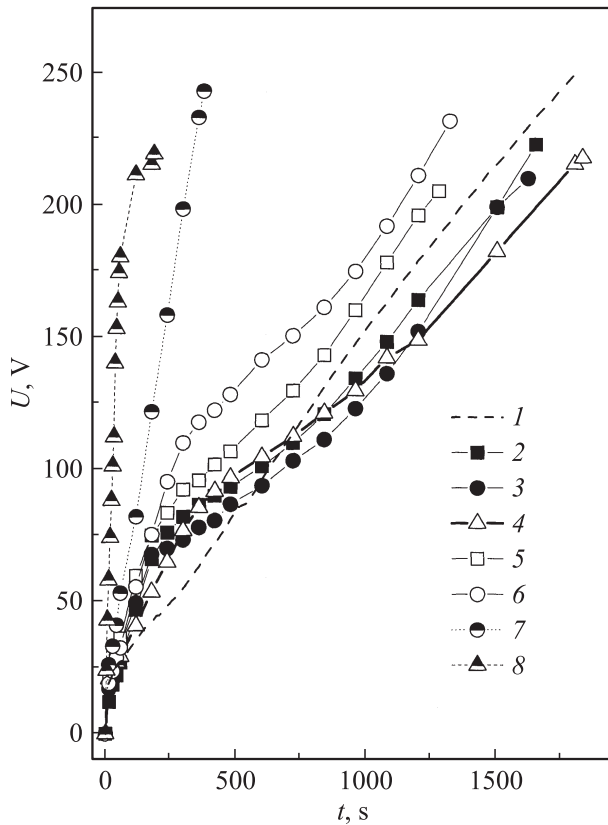
### 3. Методика экспериментов

КНИ структуры были изготовлены методом водородного переноса, описанным в патенте [11]. В качестве исходного материала использовались две монокристаллические пластины кремния марки КДБ 10-20 с ориентацией (100). На первой пластине был выращен слой  $\text{SiO}_2$  толщиной 300 нм. Вторая пластина была имплантирована ионами водорода с энергий 140 кэВ дозой  $\sim 2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Затем со второй пластины на

слой  $\text{SiO}_2$  первой пластины была перенесена пленка кремния толщиной около 600 нм. С целью удаления возможных приповерхностных нарушений слой КНИ был окислен термически на толщину около 100 нм. После удаления термического окисла были сформированы структуры КНИ с захороненным слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной  $\sim 300$  нм и слоем отсеченного кремния  $\sim 500$  нм. Исследуемые образцы вырезались в форме прямоугольника площадью  $\sim 1$  см<sup>2</sup>. Анодное окисление проводилось в ячейке, в которой анодом являлся окисляемый образец КНИ, а катодом — пластина высокоомного кремния. Образец закреплялся в держателе, выполненном из танталовой фольги, предварительно окисленной в электролите с тем же составом, что и использовавшийся для последующего окисления образцов КНИ. В данной работе в качестве электролита использовался раствор 0.04%  $\text{Na}(\text{KNO}_3)$  и 0.5%  $\text{H}_2\text{O}$  в этиленгликоле. Согласно литературным данным [12,13], такой состав является наилучшим с точки зрения воспроизводимости результатов и позволяет получать слои  $\text{SiO}_2$  с минимальным разбросом по толщине и однородности по всей поверхности образца Si. Окисление проводилось в гальваностатическом режиме, плотность тока составляла 4 мА/см<sup>2</sup>. Образцы окислялись только со стороны слоя КНИ, а сторона подложки во время окисления была закрыта толстым слоем  $\text{SiO}_2$ . Для сравнения в ряде случаев использовались также образцы с открытой, неизолированной, подложкой. Окисление проводилось при комнатной температуре. Окисленные слои последовательно удалялись в растворе  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:100$ . Перед травлением анодного окисла на подложку наносился дополнительный защитный слой расплавленного воска, который затем удалялся в парах толуола. Контроль толщины окисленных слоев осуществлялся методом спектральной эллипсометрии на эллипсометре „Эллипс-1891“, изготовленном в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН. В качестве источника света использовалась галогенная лампа мощностью 10 Вт с монохроматором. Измерения проводились в спектральном диапазоне 350–1100 нм. Световое пятно имело форму эллипса с осями длиной 6 и 3 мм. Измерения проводились в центральной части образца, где толщина растущего окисла была однородной.

### 4. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость падающего на структуре КНИ напряжения  $U$  от времени окисления  $t$  для разных толщин отсеченного слоя кремния ( $d_{\text{SOI}}$ ). Для сравнения на рисунке представлена также соответствующая зависимость для подложки Si (штриховая кривая). Из рисунка видно, что зависимости  $U(t)$  для слоев КНИ имеют тот же вид, что и в случае объемного кремния. Начальная стадия (стадия 1) изменения напряжения на образце, соответствующая образованию зародышей



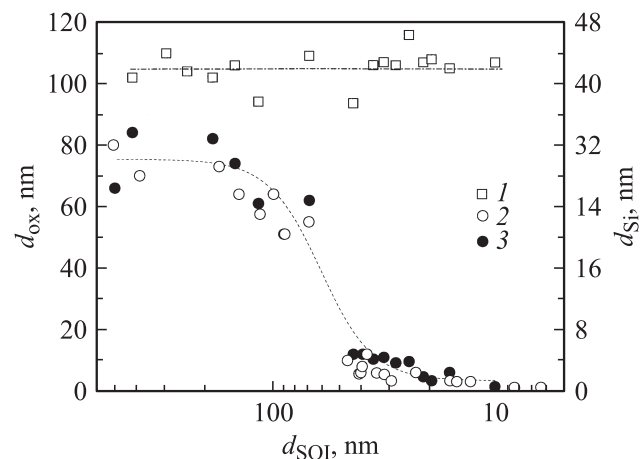
**Рис. 1.** Падение напряжения  $U$  на структуре КНИ в зависимости от времени окисления  $t$  для разных толщин пленки отсеченного кремния. Толщина пленки КНИ,  $d_{\text{SOI}}$  нм: 2 — 506, 3 — 387, 4 — 172, 5 — 114, 6 — 69, 7 — 47, 8 — 10. Штриховая кривая 1 показывает зависимость  $U(t)$  для кремниевой подложки.

фазы оксида кремния, является быстрой и протекает в течение первых 10–15 с. Вторая стадия (стадия 2), соответствующая росту и перекрытию зародшей оксидной фазы, протекает за времена около 250 с в образцах, толщина слоя КНИ которых не ниже 100 нм. Следует заметить, что длительность этой стадии для слоев КНИ оказывается более затянутой по сравнению с объемным образцом. Затем для  $t > 250$  с начинается линейный участок зависимости  $U(t)$ , соответствующий росту толщины слоя  $\text{SiO}_2$ . Уменьшение толщины слоя КНИ до значений около 70 нм приводит, с одной стороны, к небольшому увеличению наклона зависимости  $U(t)$  на стадии 2, а с другой — к сокращению стадии линейного роста 3. Дальнейшее уменьшение толщины слоя КНИ сопровождается как дальнейшим ростом крутизны зависимости  $U(t)$ , так и полным изменением ее вида. Теперь четко наблюдается наличие лишь двух участков — соответствующего зарождению фазы  $\text{SiO}_2$  и участка линейного роста. Участок нелинейного изменения  $U(t)$  практически не виден. Полное напряжение, падающее на структуре за время окисления, остается практически одинаковым для всех значений  $d_{\text{SOI}}$ .

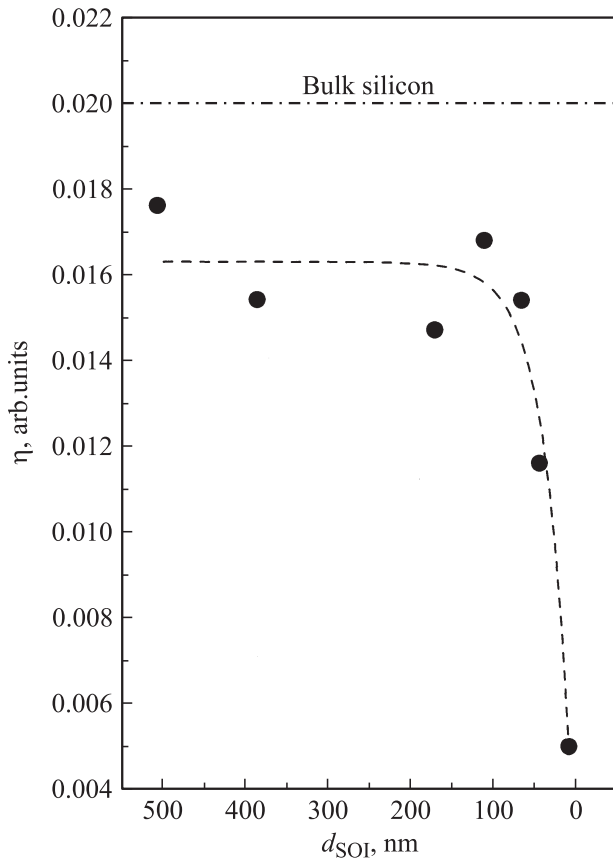
На рис. 2 приведена толщина окисленного слоя ( $d_{\text{ox}}$ ), измеренная методом спектральной эллипсометрии, в зависимости от толщины пленки КНИ. На рисунке кривая 2 соответствует образцам, одновременно окисляемым с двух сторон (со стороны слоя КНИ и подложки Si), а кривая 3 — случаю, когда кремниевая подложка во время окисления была закрыта толстым слоем  $\text{SiO}_2$  и окислению подвергался лишь слой КНИ. Из рисунка видно, что для толстых слоев КНИ (100–500 нм) толщина анодного оксида не меняется с толщиной пленки отсеченного кремния и близка к значениям, полученным при окислении кремниевой подложки (кривая 1). Для тонких пленок КНИ (менее 100 нм) наблюдается резкое снижение толщины вырастающего оксида. При окислении 10-нанометровых слоев КНИ предельная толщина анодного оксида падает на 2 порядка величины по сравнению с объемным кремнием. При этом видно, что процесс окисления подложки не влияет на толщину оксида, растущего со стороны пленки КНИ.

На рис. 3 представлена эффективность анодного тока как функция толщины окисляемого слоя КНИ, рассчитанная с использованием выражения (1) и экспериментально полученной зависимости  $d_{\text{ox}}(t)$ . Из рисунка видно, что эффективность анодного тока  $\eta$  для объемного кремния составляет 0.02. Эта величина совпадает с известными литературными данными [9]. В случае окисления толстых пленок КНИ (100–500 нм) эффективность анодного тока несколько меньше по сравнению с ее значением в объемном кремнии и составляет 0.015–0.017. Уменьшение толщины окисляемого слоя до  $\sim 50$  нм сопровождается падением  $\eta$  в 2 раза по сравнению с ее значением в объемном Si, а для пленок КНИ толщиной 10 нм это уменьшение достигает 4 раз.

Используя полученные значения эффективности анодного тока и выражение (2), можно оценить величину



**Рис. 2.** Зависимости толщины анодного оксида  $d_{\text{ox}}$  от толщины пленки КНИ  $d_{\text{SOI}}$ : 2 — одновременное окисление слоя КНИ и кремниевой подложки, 3 — окисление только слоя КНИ. Кривая 1 соответствует окислению только кремниевой подложки.



**Рис. 3.** Зависимость эффективности анодного тока от толщины пленки КНИ  $d_{\text{SOI}}$ . Штрихпунктирной линией показана эффективность анодного тока при окислении объемного кремния.

напряженности электрического поля в пленке анодного окисла. Зависимости  $dU/dt = f(t)$ , необходимые для определения эффективности анодного тока, показаны на рис. 4 для пленок КНИ разной толщины. Видно, что скорость роста анодного окисла остается практически неизменной и составляет  $\sim 0.12$  нм/с. На вставке к рис. 4 показана зависимость напряженности электрического поля  $E$  в слое  $\text{SiO}_2$  от толщины окисляемого слоя КНИ  $d_{\text{SOI}}$ . Видно, что с уменьшением толщины пленки КНИ происходит постепенный рост напряженности поля, и для 10-нанометровых слоев ее величина достигает  $E = 8 \cdot 10^7$  В/см. Это соответствует величине напряжения, падающего на слое анодного окисла, равной  $U = 28$  В. Следует отметить, что полученное значение напряженности поля несколько завышено, поскольку при расчетах мы использовали величину  $dU/dt$  на линейном участке, характерную для толстых пленок КНИ.

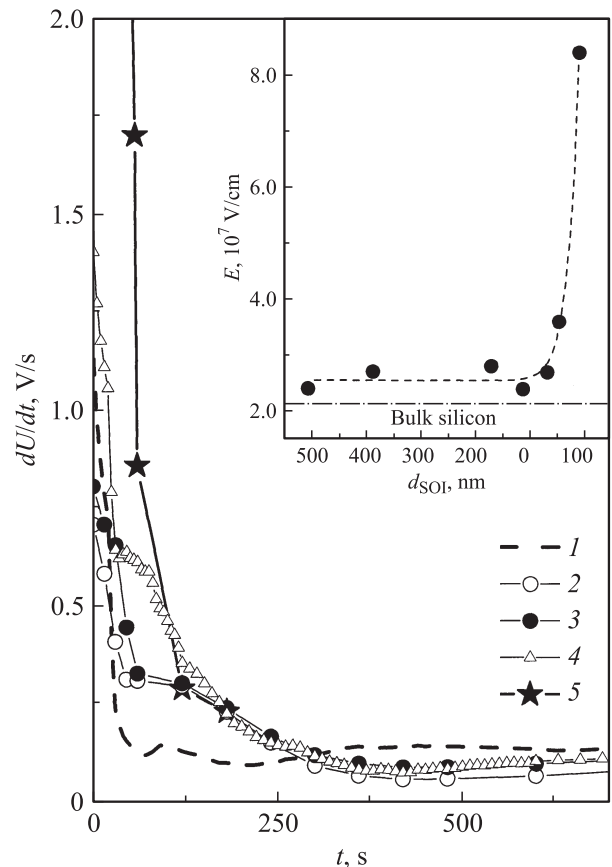
Как показывают данные рис. 4, при окислении 10-нанометровых слоев КНИ максимальное напряжение, обусловленное слоем выросшего анодного окисла в центральной части образца, составляет лишь 28 В. При этом полное изменение напряжения за время окисления составляет около 230 В (см. рис. 1). Это означает, что наряду с сопротивлением анодного окисла существует еще одно последовательное сопротивление, величина

которого на порядок величины больше сопротивления растущего слоя окисла кремния. Иными словами, полное изменение напряжения на структуре можно записать в виде

$$\Delta U = (R_{\text{ox}} + R_x)I, \quad (3)$$

где  $I$  — анодный ток,  $R_x$  — паразитное сопротивление. Из выражения (3) видно, что при условии  $R_x \ll R_{\text{ox}}$ , которое выполняется при окислении толстых пленок кремния, все изменение напряжения на образце определяется лишь сопротивлением растущего окисла. Пользуясь выражением (3) и данными рис. 3 и 4, можно оценить сопротивление  $R_x$  в зависимости от толщины слоя КНИ. Из наших экспериментов следует, что условие  $R_{\text{ox}} = R_x$  выполняется для слоев КНИ толщиной около 70 нм.

Обсудим природу сопротивления  $R_x$ . В случае окисления структур КНИ с изолированной подложкой в гальваностатическом режиме напряжение на ячейке складывается из сопротивлений электролита ( $R_E$ ), сопротивления контактов ( $R_C$ ), сопротивления отсеченного слоя кремния ( $R_{\text{SOI}}$ ) и сопротивления анодного окисла ( $R_{\text{ox}}$ ).  $R_C$  и  $R_E$  являются постоянными величинами



**Рис. 4.** Изменение производной  $dU/dt$  во времени для разных толщин слоя КНИ, нм: 2 — 506, 3 — 114, 4 — 99, 5 — 10. Штриховая кривая 1 показывает зависимость  $U(t)$  для кремниевой подложки. На вставке — зависимость напряженности электрического поля в анодном окисле  $E$  от толщины пленки отсеченного кремния  $d_{\text{SOI}}$ , рассчитанная с использованием выражения (5).

и определяются соответственно конструкцией ячейки и составом электролита,  $R_{ox}$  — переменная величина. Сопротивление слоя КНИ ( $R_{SOI}$ ) в общем случае также является переменной величиной. Однако для толстых пленок КНИ, когда  $R_{SOI}$  мало по сравнению с сопротивлением  $R_{ox}$ , геометрические размеры слоя кремния не влияют на процесс переноса носителей к границе раздела Si/SiO<sub>2</sub> и, как следствие, на поступление катионов в пленку SiO<sub>2</sub>. Уменьшение толщины слоя КНИ до нанометровых значений приведет к росту его сопротивления до величин, сопоставимых с сопротивлением слоя SiO<sub>2</sub>. Так, например, если сопротивление пленки кремния с удельным сопротивлением 10 Ом·см толщиной 500 нм составляет  $2 \cdot 10^5$  Ом, то для пленки толщиной 10 нм его значение увеличивается до  $10^7$  Ом. В этом случае сопротивление кремния будет ограничивать дырочный ток в плоскости пленки. Это может привести к тому, что рост анодного окисла будет проходить преимущественно в областях, близких к металлическим контактам. В пользу этого свидетельствует и практически полное исчезновение участка 2 зависимости  $U(t)$ , характеризующего стадию зарастания пленки вдоль всей поверхности образца. Отсутствие участка 2 на кривых 7 и 8 рис. 1 четко указывает на то, что рост анодного окисла происходит локально. Процесс зарастания пленки по всей поверхности образца оказывается подавленным, а быстрое изменение функции  $U(t)$  до предельных значений происходит за счет окисления областей слоя КНИ вблизи металлических контактов. В вертикальном направлении толщина растущего окисла ограничена толщиной нанометрового слоя КНИ. В направлении плоскости пленки толщина слоя SiO<sub>2</sub> будет лимитирована сопротивлением слоя КНИ, а также предельной толщиной слоя SiO<sub>2</sub>, при котором в нем достигаются напряженности электрического поля, соответствующие напряжению пробоя. Следует также заметить, что рост сопротивления слоя КНИ нанометровой толщины является также причиной увеличивающейся напряженности электрического поля в окисле (см. вставку к рис. 4).

## 5. Заключение

Таким образом, в процессе анодного окисления нанометровых слоев кремния полное сопротивление образца растет одновременно двумя путями: за счет роста толщины слоя SiO<sub>2</sub> и за счет увеличивающегося сопротивления оставшейся пленки кремния. Геометрические размеры слоя КНИ в данном случае являются основным фактором, ограничивающим дырочный ток в плоскости пленки кремния, что замедляет поступление катионов в пленку SiO<sub>2</sub> для последующего их окисления на границе раздела SiO<sub>2</sub>/электролит. Это приводит к падению эффективности анодного тока и нелинейной зависимости падающего напряжения от толщины пленки SiO<sub>2</sub>.

Авторы выражают благодарность В.П. Попову за полезное обсуждение работы.

## Список литературы

- [1] M. Jeong, B. Doris, J. Kedziersli, K. Rim, M. Yang. *Science*, **306**, 2057 (2004).
- [2] S. Saito, D. Hisamoto, H. Shimizu, H. Hamamura, R. Tsuchiya, Y. Matsui, T. Mine, T. Arai, N. Sugii, K. Torii, S. Kimura, T. Onai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L679 (2006).
- [3] P. Zhang, R. Tevaarwerk, B.-N. Park, D.E. Savage, G. Celler, I. Knezevic, P.G. Evans, M.A. Eriksson, M.G. Lagally. *Nature*, **439**, 703 (2006).
- [4] V.P. Popov, I.V. Antonova, V.F. Stas, L.V. Mironova, A.K. Gutakovskii, E.V. Spesivtsev, A.S. Mardegzhov, A.A. Franzusov, G.N. Feofanov. *Mater. Sci. Eng. B*, **73**, 82 (2000).
- [5] H. Omi, T. Kawamura, Y. Kobvayashi, S. Fujikawa, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima, J. Matsui. *Appl. Phys. Exp.*, **2**, 126 503 (2009).
- [6] A. Ohata, M. Casse, Sorin Cristoloveanu, T. Porioux. *Mobility issues in ultra-thin SOI MOSFETs: thickness variations, GIFBE and coupling effects* (ESSDERC, 2004) p. 109.
- [7] K. Uchida, J. Koga, S.-I. Takagi. *J. Appl. Phys.*, **102**, 074 510 (2007).
- [8] И.П. Щелпакова, Б.М. Аюпов, П.Б. Орлов, О.И. Щербакова, И.Г. Юделевич. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **7** (3), 40 (1982).
- [9] G. Mende. *Semicond. Micromachin.*, **2**, 263 (1998).
- [10] С.Дж. Дель'Ока, Д.Л. Пулфри, Л. Янг. *Анодные окисные пленки*. В кн.: *Физика тонких пленок*, под ред. М.Х. Франкомба, Р.У. Гофмана (М., Мир, 1973) т. VI, с. 12.
- [11] В.П. Попов, И.Е. Тыщенко. Патент РФ № 2217842 (Бюл. № 33, 27.11.2003).
- [12] А.В. Двуреченский, В.Г. Серяпин. *Анодное окисление кремния* (Новосибирск, Ин-т физики полупроводников СО АН СССР, 1977) с. 12.
- [13] Л. Юнг. *Анодные окисные пленки*. (Л., Энергия, 1967) с. 115 [Пер. с англ.: L. Young. *Anodic Oxide Films* (Academic Press, London–N.Y., 1961)].

Редактор Т.А. Полянская

## Anodic oxidation of nanometer Si layers in the silicon-on-insulator structures

V.A. Antonov, E.V. Spesivtsev, I.E. Tyschenko

Rzhanov Semiconductor Physics Institute,  
Siber Department of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** Anodic oxidation of silicon-on-insulator (SOI) structures was investigated as a function of the silicon layer thickness ranging from 5 to 500 nm. It was obtained that as the SOI layer thickness becomes less than 100 nm the oxidation rate drops dramatically. Under these conditions, the lowest thickness of the oxidized Si layer was found to be about 0.4 nm. It was shown that an increase in silicon layer resistance is the dominating cause for the anodic current efficiency reducing. This limits the hole current in the plane of the SOI film and therefore the number of silicon cations entering the anodic SiO<sub>2</sub> layer for their subsequent oxidation on the „SiO<sub>2</sub>/electrolyte“ interface.