

## КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КРЕМНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ

В. П. Шаповалов, В. И. Грядун, В. П. Токарев

Запорожский машиностроительный институт им. В. Я. Чубаря, Запорожье, Украина  
(Получена 12 июля 1991 г. Принята к печати 28 июня 1993 г.)

Исследована кинетика образования и эволюция микродефектов в поверхностном слое кремния на границе с окислом при его термическом окислении в зависимости от толщины окисла. Окислялись пластины  $n$ -Si(P) с концентрацией фосфора  $N_p = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  ориентации (111) в парах  $\text{H}_2\text{O} + 4\% \text{ HCl}$  при температуре  $1000^\circ\text{C}$  с вариацией времени окисления от 4 до 360 мин. Вид и плотность микродефектов на поверхности кремния под окислом исследовались визуально в металлографическом микроскопе при выявлении их путем травления в избирательном травителе Сиртла после стравливания слоя  $\text{SiO}_2$ .

### 1. Кинетика микродефектов в кремнии на границе с окислом

Вопреки утвердившемуся мнению о монотонном возрастании количества структурных дефектов в поверхностном слое кремния с увеличением толщины окисла экспериментально установлена их сложная зависимость от толщины  $\text{SiO}_2$  (рис. 1).

На начальном этапе окисления (участок 1 кривой на рис. 1) вследствие окислительной реакции и диффузии кислорода в кремний образуются микродефекты, представляющие собой междуузельные атомы кремния [1] и комплексы  $\text{Si}-\text{O}$  [2]. При этом в поверхностном слое кремния формируется поле механических напряжений, обусловленное окислом, междуузельными атомами кремния и комплексами типа  $\text{Si}-\text{O}$  с энергией активации образования  $\sim 2.5 \text{ эВ}$ . В начале окисления кремния это единичные далеко отстоящие друг от друга дефекты (рис. 2, а). По мере увеличения толщины окисла поверхностная область кристалла насыщаются кислородом и междуузельными атомами кремния, уменьшаются расстояния между генерируемыми дефектами, увеличиваются их плотность, интегрируются и возрастают механические напряжения в объемах окисла и полупроводника, вследствие чего возрастают тангенциальные механические напряжения на границе раздела  $\text{Si}-\text{SiO}_2$  (рис. 1, участок 1).

Замедление генерации микродефектов на первом участке в области максимума экспериментальной кривой объясняется ослаблением процесса активности образования междуузельных атомов при достаточной толщине окисла и активизацией процесса генерации вакансий [3, 4]. Кроме того, приповерхностная область кремния, насыщенная кислородом и междуузельным кремнием, стимулирует его диффузию в объем кристалла, создавая процесс внутреннего гетерирования мобильных приповерхностных микродефектов [5, 6]. Наряду с этим уругие напряжения в системе  $\text{Si}-\text{SiO}_2$  продолжают возрастать из-за несоответствия объемов окисла и окисленного кремния. Это приводит к увеличению подвижности дефектов и перемещению их вдоль линий направления локальных градиентов механических напряжений [7]. Миграция микродефектов в неоднородном поле

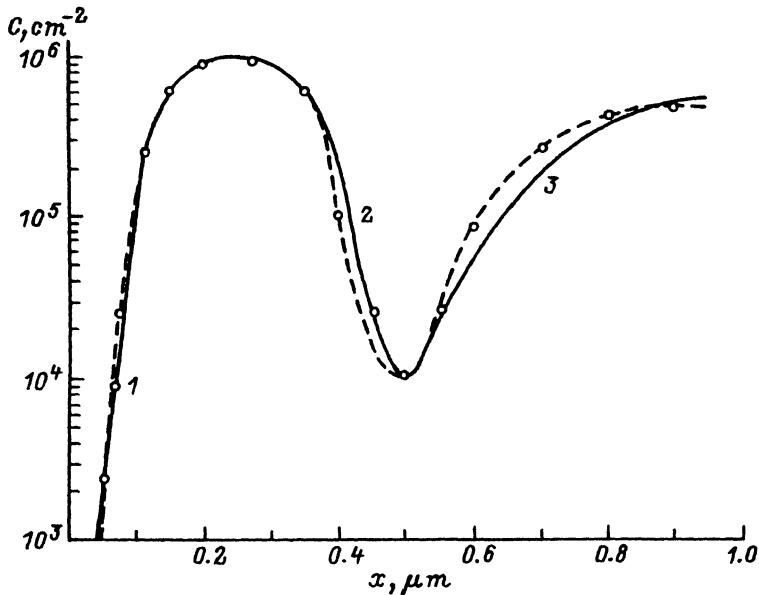


Рис. 1. Зависимость плотности дефектов на поверхности кремния от толщины окисла: 1, 2, 3 — участки зависимости; эксперимент — точки и штриховая линия; расчет — сплошная линия.

механических напряжений сопровождается их коалесценцией, увеличением размеров, снижением, а затем и прекращением роста общей плотности микродефектов при толщине окисла  $\sim 0.26$  мкм, что соответствует максимуму на рис. 1.

Коалесценция дефектов происходит в местах их стоков, которые характеризуются минимумом химического потенциала и представляют собой кластеры В-типа атомов кремния [8] и, возможно, кислородные преципитаты диффундирующих атомов кислорода (рис. 2, *b*). Следует отметить, что в области кластеров и преципитатов неоднородность деформаций по своей величине максимальна, что способствует ускорению процесса коалесценции микродефектов. Этим объясняется резкое уменьшение общей плотности дефектов на участке 2, рис. 1, при одновременном их укрупнении. Образование В-кластеров междоузельного кремния, вакансий и преципитатов сопровождается релаксацией распределенного механического напряжения решетки и локализацией его в области коттрелловских окружений укрупненных дефектов.

По мере укрупнения дефектов с ростом толщины окисла в локальных участках окисляемой подложки кремния достигаются механические напряжения, соизмеримые с пластической деформацией решетки, интегрально интерпретируемые как нижний предел текучести кремния [9]. Под влиянием пластических деформаций начинают генерироваться дислокации. На рис. 1 этому процессу соответствует минимум на кривой и участок 3. При этом, если преципитаты кислорода простейшим смещением атомных слоев создают линейные дефекты, то процесс зарождения дислокаций на кластерах сложнее. При аннигиляции кластеров дефектов упаковки зарождаются частичные дислокации Шокли, а после прохождения через кластер двух частичных дислокаций Шокли он исчезает и образуется полная дислокация (рис. 2, *c*). На начальном этапе образования полных дислокаций они малоподвижны и по мере роста толщины окисла происходит генерация новых линейных дефектов. Механические напряжения в системе  $\text{Si}-\text{SiO}_2$  продолжают при этом возрастать вплоть до достижения верхнего предела текучести кремния и стабилизации поверхностной концентрации дислокаций [9].

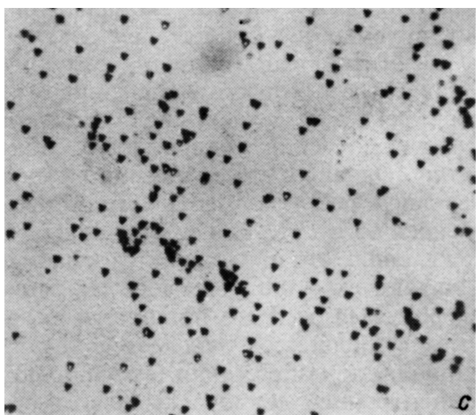
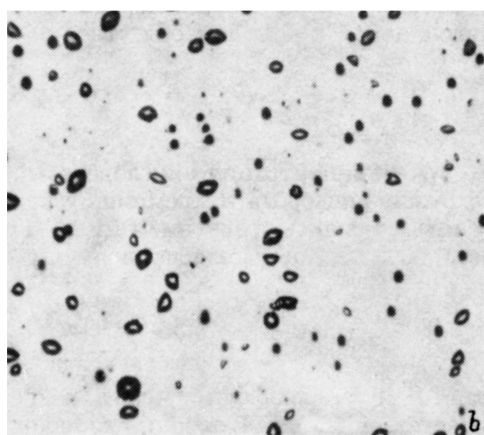
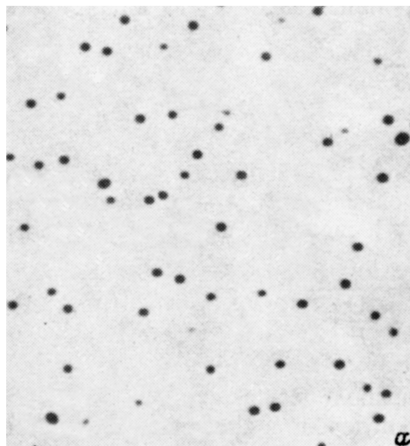


Рис. 2. Микрофотографии характерных дефектов на поверхности окисленных образцов кремния после травливания окисла и избирательного травления в травителе Сиртла, поверхность (111). *a* — участок 1,  $x = 0.07$  мкм,  $C_{def} \approx 10^4$  см<sup>-2</sup>; *b* — участок 2,  $x = 0.4$  мкм,  $C_{def} \approx 10^5$  см<sup>-2</sup>; *c* — участок 3,  $x = 0.6$  мкм,  $C_{def} \approx 10^5$  см<sup>-2</sup>. Увеличение: *a*, *b* —  $240\times$ , *c* —  $100\times$ .

## 2. Расчет плотности микродефектов на начальных стадиях окисления

Зависимость поверхностной плотности микродефектов от толщины окисла  $C(x)$  на начальных стадиях окисления кремния до толщины 0.12 мкм, представленная в полулогарифмическом масштабе, близка к линейной (рис. 1, участок 1)

$$\lg C/C_0 = k(x - x_0), \quad (1)$$

где начальная расчетная плотность микродефектов  $C_0$  равна  $10^3$  см<sup>-2</sup> при толщине окисла  $x_0$ , составляющей 0.04 мкм;  $k = 3.43 \cdot 10^5$  см<sup>-1</sup> — коэффициент линейной пропорциональности.

Такая быстрая структурная деградация решетки, приграничной с окислом области кремния, связана с тремя основными процессами.

Первый — выталкивание атомов кремния в междоузлия, описывающийся выражением [1]

$$C_i - C_{i0} = k_i V^n, \quad (2)$$

где  $C_{i0}$  и  $C_i$  — концентрации междоузельного кремния в начале и в конце окисления;  $V$  — скорость окисления;  $k_i$ ,  $n$  — константы.

Второй — диффузия кислорода в кремний, приводящая к его накоплению в приграничной с окислом области

$$Q_0 = 2N_0 \sqrt{\frac{D_0 t}{\pi}}, \quad (3)$$

где  $N_0$  — концентрация кислорода на границе Si—SiO<sub>2</sub>,  $D_0$  — коэффициент диффузии кислорода в кремнии, ускоренный окислением,  $t$  — время окисления. Воспользовавшись уравнением Дила—Гроува [10], связывающим время окисления кремния и толщину окисла, получим

$$Q_0 = 2N_0 \sqrt{\frac{D_0}{\pi} \left( \frac{x^2}{B} + \frac{Ax}{B} \right)}, \quad (4)$$

где  $B/A$  и  $B$  — коэффициенты линейной и параболической скорости окисления соответственно. Из (4) видно, что накопление кислорода в кремнии сверхлинейно зависит от толщины окисла.

Третий процесс — возникновение тангенциальных упругих напряжений величиной  $\sim 10^9$  Па в системе Si—SiO<sub>2</sub>, стимулируемых несоответствием объемов окисленного кремния и окисла. Следует заметить, что такие напряжения релаксируют во времени и, следовательно, зависят от скорости окисления.

Таким образом, быстрое накопление микродефектов в приграничной с окислом области кремния можно объяснить суммируя рассмотренные явления, возникающие на начальных стадиях окисления кремния. Однако следует упомянуть еще об одном немаловажном факторе, способствующем росту концентрации микродефектов на рассматриваемом участке. Речь идет об отсутствии протяженных и линейных дефектов на начальных стадиях окисления, что приводит к скоплению микродефектов в тонком слое кремния, составляющем  $\sim 0.01$  мкм для дефектов типа Si—O из-за медленной диффузии кислорода. По этой же причине и междоузельные атомы кремния, генерируемые в процессе окисления, слабо диффундируют в объем, хотя упругие тангенциальные напряжения и расширяют толщину области кристалла с увеличенной концентрацией междоузельных атомов, так как выполняется соотношение

$$\frac{N_{\text{Si}}}{N_{\text{Si}}^*} = \exp \frac{\Delta E}{kT}, \quad (5)$$

где  $N_{\text{Si}}^*$  — равновесная концентрация междоузельных атомов,  $\Delta E$  — изменение энергии активации образования междоузельных атомов кремния в поле упругих напряжений.

### 3. Расчет плотности В-кластеров междоузельного кремния

Известно, что ростом толщины окисла замедляется генерация междоузельных атомов кремния и начинается процесс генерации вакансий [3]. Тем не менее общая плотность микродефектов на участке  $l$  рис. 1 возрастает, стремясь к максимуму. Увеличение плотности микродефектов в приграничном с окислом слое кремния естественно ведет к уменьшению среднего расстояния между ними и при максимальной их плотности составляет в среднем примерно 10 мкм. Возрастающие механические напряжения в системе Si—SiO<sub>2</sub> и сократившиеся расстояния между микродефектами создают благоприятные условия для их движения вдоль линий максимальных градиентов деформационных потенциалов, что приводит к скоплению микродефектов в локальных областях с пониженным значением энергии активации перескоков и к образованию кластеров междоузельного кремния.

Таким образом, среднее расстояние между микродефектами в кремнии, равное  $\sim 10$  мкм, может рассматриваться как эффективное расстояние взаимодействия дефектов упаковки. В результате такого взаимодействия общее число микродефектов на единице поверхности кремния уменьшается при одновременном укрупнении двумерных дефектов упаковки.

Для расчета зависимости плотности кластеров от толщины окисла рассмотрим следующую систему дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dC}{dx} = a_1 - a_2 C - a_3 (x - x_1) C C_v, \\ \frac{dC_v}{dx} = b_1 (x - x_1) - a_3 (x - x_1) C C_v, \end{cases} \quad (6)$$

где  $C_v$  — концентрация вакансий в приповерхностной области кремния;  $x_1 = 0.11$  мкм — толщина окисла, при которой начинаются процессы взаимодействия микродефектов.

В первом уравнении системы (6) коэффициентом  $a_1$  учтена генерация микродефектов, коэффициент  $a_2$  описывает взаимодействие, приводящее к укрупнению и кластеризации микродефектов, коэффициентом  $a_3$  учтена рекомбинация вакансий с междоузельными атомами. Следует отметить, что вакансии также могут рекомбинировать и с дефектами типа Si—O, после чего будут разорваны напряженные связи между атомами кремния, занявшими места вакансий, и атомами кислорода. В то же самое время рекомбинация вакансий на кластерах лишь замедлит процесс роста их размеров.

Результаты расчета плотности микродефектов в условиях кластеризации атомов кремния и генерации вакансий представлены теоретической кривой на рис. 1 (сплошная линия, участок 2). Для расчета использованы следующие значения коэффициентов

$$a_1 = 1.05 \cdot 10^{11}, \quad a_2 = 3400, \quad a_3 = 2 \cdot 10^5, \quad b = 7.5 \cdot 10^{15}.$$

#### 4. Расчет плотности дислокаций, генерируемых в кремнии при длительном термическом окислении

Для описания генерации дислокаций в поверхностном слое кремния на границе с окислом в процессе его термического окисления до толщины более 0.5 мкм можно записать систему дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dC_c}{dx} = \beta_1 (x - x_2) - (\beta_2 C_c + \beta_3 C_c C_d) (x_3 - x) \\ \frac{dC_d}{dx} = (\beta_2 C_c + \beta_3 C_c C_d) (x_3 - x) - \beta_4 C_d \end{cases} \quad (7)$$

где  $C_c$  и  $C_d$  — плотности кластеров и дислокаций, соответственно;  $x_2$  — толщина окисла, соответствующая минимуму на рис. 1 ( $\approx 0.5$  мкм);  $\beta_i$  — коэффициенты пропорциональности;  $x_3$  — толщина окисла, при которой наблюдается насыщение плотности дислокаций ( $\approx 0.91$  мкм). Первое слагаемое в правой части уравнения для кластеров системы (7) описывает их генерацию, а второе — убыль за счет образования дислокаций. Второе слагаемое в правой части уравнения для дислокаций описывает убыль дислокаций за счет текучести кремния и релаксации упругих напряжений.

Для расчета были использованы следующие численные значения коэффициентов:  $\beta_1 = 1.188 \cdot 10^{15}$ ;  $\beta_2 = 5.927 \cdot 10^7$ ;  $\beta_3 = 6.366 \cdot 10^6$ ;  $\beta_4 = 5.72 \cdot 10^4$ . Система дифференциальных уравнений была решена численным методом с начальным

условием  $C_c(x_2) = 1 \cdot 10^4$ ,  $C_d(x_2) = 0$ . Результаты расчета общей плотности микродефектов  $C = C_c + C_d$  с ростом толщины окисла представлены на рис. 1, участок 3.

## Выводы

В результате проведенной работы экспериментально установлено, что на начальном этапе окисления пластин кремния генерируемые структурные микродефекты представляют собой междоузельные атомы кремния и комплексы Si-O, их плотность монотонно возрастает. При достижении плотности  $(2-5) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  они становятся мобильными и под действием упругих сил механических напряжений перемещаются к локальным областям с минимумами потенциальной энергии деформации кристаллической решетки, образуя двухмерные дефекты упаковки. При толщине окисла  $\approx 0.24-0.26 \text{ мкм}$  эти процессы начинают преобладать над другими и общая плотность микродефектов уменьшается, достигая своей минимальной величины  $\approx 10^4 \text{ см}^{-2}$  при толщине окисла  $\sim 0.5 \text{ мкм}$ . В дальнейшем при увеличении толщины окисла наблюдается рост плотности и размеров дефектов упаковки за счет их преобразования в дислокации, плотность которых стабилизируется при толщине окисла  $\sim 0.9 \text{ мкм}$ .

Предложен физический механизм теоретического описания эволюции микродефектов, генерирующих в приповерхностном слое кремния по мере наращивания окисла. Полученные экспериментальные и расчетные зависимости удовлетворительно совпадают. Теоретическая модель позволяет рассчитать параметры дефектов, генерируемых в процессе термического окисления. Так, по предложенной модели рассчитаны:

1) среднее расстояние между микродефектами, составляющее  $\sim 10 \text{ мкм}$ , при котором начинается эффективное взаимодействие между ними за счет перекрытия деформационных потенциалов;

2) количество атомов, входящих в образуемые кластеры В-типа междоузельных атомов кремния и составляющее  $\sim 100$ ;

3) плотность дислокаций  $\approx 4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , при которой процесс их образования стабилизируется верхним пределом текучести кремния при толщине окисла  $\approx 0.9 \text{ мкм}$ .

Расчитаны деформация и упругие напряжения вблизи междоузельного атома кремния.

Полученные результаты могут быть использованы в технологии и исследованиях, связанных с термическим окислением кремния.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] D. A. Antoniadis, A. M. Lin, R. W. Dutton. Appl. Phys. Lett., 33, 1030 (1978); D. A. Antoniadis. J. Electrochem. Soc., 129, 1093 (1982).
- [2] Н. В. Румак, В. В. Хатько. Диэлектрические пленки в твердотельной микроэлектронике. 191. Минск, (1990).
- [3] W. Frank, U. Gosele, H. Mehrer, A. Seeger. Diffusion in crystalline solids. / Edited by G. E. Murch and A. S. Nowick. 63 (1984).
- [4] N. T. Bagraev, L. E. Kklyachkin, A. M. Malyarenko, V. L. Suchanov, Sol. St. Electr., 34, 1149 (1991).
- [5] К. Наука, J. Lagowski, H. C. Gates, O. Ueda. J. Appl. Phys., 60, 615 (1986).
- [6] O. Ueda, K. Nauka, J. Lagowski, H. C. Gatos. J. Appl. Phys., 60, 622 (1986).
- [7] Я. Е. Гегузин, М. А. Кривоглаз. Движение макроскопических включений в твердых телах. 344. М. (1971).
- [8] A. de Kock. Philips Res. Rep., 16, 1 (1973).
- [9] К. Рейли. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. 472. М. (1984).
- [10] В. Е. Deal, A. S. Grove. J. Appl. Phys., 36, 3770 (1965).
- [11] П. И. Баранский, В. П. Ключков, И. В. Потыкевич. Полупроводниковая электроника: Свойства материалов / Справочник. Киев, 704 (1975).