

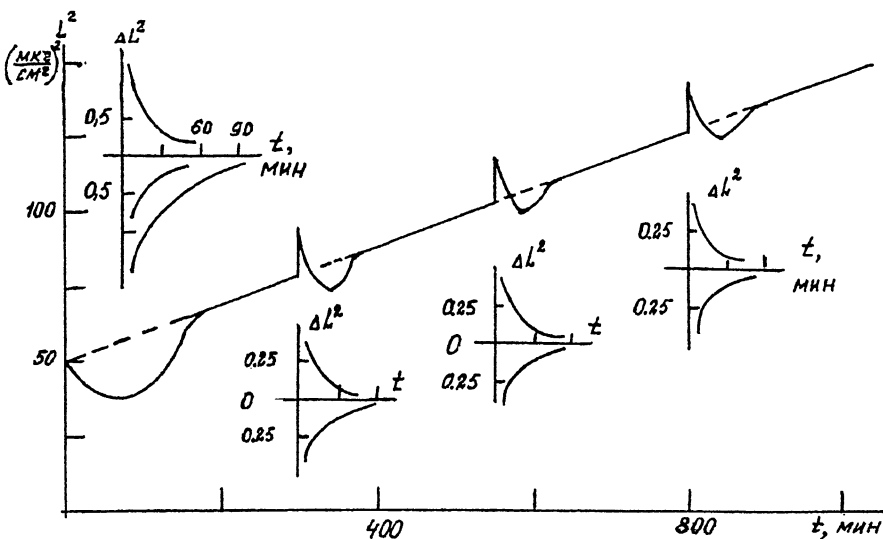
ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ И ДЕСорбЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

А.С. Сафаров

Структура поверхности кристалла представляет интерес при изучении процесса окисления полупроводниковых образцов. С этой точки зрения является важным выяснение связи структуры поверхности кристалла с природой и энергией образования поверхностных комплексов адсорбат-адсорбент. Идеальная поверхность — это поверхность, положения атомов на которой могут быть рассчитаны с помощью знания структуры объема кристалла. Неидеальные поверхности условно могут быть подразделены на две основные группы: “смещенные” поверхности, на которых поверхностные атомы сдвинуты на короткие расстояния, но связи не нарушены, и “перестроенные” поверхности, на которых поверхностные связи разрушены и произошла миграция поверхностных атомов к новым центрам [1,2].

Известно множество литературных данных, например [2,4-6], в которых доказаны имеющиеся связи между поверхностными состояниями и электрофизическими свойствами образованных структур Si-SiO₂ на поверхности кремния при различных режимах окисления.

В связи с этим в настоящей работе исследована кинетика роста диоксида кремния в процессе термического окисления кремния с учетом начальной стадии окисления.



Кинетические кривые с учетом адсорбции и десорбции частиц на поверхности кремния в координатах L^2-t . L — привес образца кремния, t — время окисления.

Для регистрации прироста веса образца кремния в процессе его окисления при различных режимах применялся метод термомикрогравиметрического взвешивания [3], чувствительность которого доведена до 10^{-9} г/см². Регистрация привеса производится автоматически через каждые 30 или 60 с. Поэтому экспериментальные точки при таком масштабе можно представить в виде рисунка.

Для количественного изучения адсорбции и десорбции частиц на поверхности кремния нами была проведена серия экспериментов. Сущность этих экспериментов заключается в следующем. Сортировка проводилась на основе технических данных заводского паспорта кристалла. Некоторые образцы были вырезаны из одного и того же слитка монокристалла кремния, для того чтобы убедиться в однородности образцов. Затем образцы подвергались механической и химической полировке в заводских условиях, после чего проводилось окисление пластины кремния. Окисление производилось двумя методами: 1) перед окислением образец очищался путем термического нагрева в высоком вакууме; 2) окисление проводилось без очистки поверхности образца в высоком вакууме, т. е. в условиях, применяемых в серийном изготовлении на заводах интегральных схем и МОП-структур.

Кинетика роста на начальной и последующей стадиях окисления сильно отличается друг от друга: в процессе окисления без предварительной очистки поверхности образца на начальном этапе наблюдается уменьшение веса образца, которое можно регистрировать только методом термомикрогравиметрического непрерывного взвешивания [3].

В работе [3] было предложено уравнение, описывающее кинетику роста диоксида кремния при термическом окислении в сухом кислороде:

$$L^2 = 2Kt + L_0, \quad (1)$$

где

$$L_0 = 2A\tau_A \left(1 - \exp(-t/\tau_A)\right) + 2B\tau_B \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_B}\right)\right) + Q_0^2, \quad (2)$$

L — количество кислорода, прореагировавшего за время t ; Q_0 — количество кислорода, пошедшее на образование первичной пленки начальной толщины; K — параболическая константа скорости окисления; A и B — постоянные, характеризующие начальную неравновесную концентрацию точечных дефектов в анионной и катионной подрешетках соответственно; τ_A и τ_B — постоянная времени релаксации точечных дефектов кислорода и кремния в окисной пленке соответственно.

Когда окисление производится вышеуказанным первым способом, экспериментальные данные совпадают с расчетными кривыми, построенными на основе уравнения [1].

В случае, когда окисление проводится по второму способу, расчетные кривые, построенные на основе уравнения [1] и экспериментальных данных на начальном этапе окисления, резко отличаются друг от друга. Многочисленные экспериментальные результаты показали, что в этом случае они практически согласуются с расчетными данными по уравнению, предложенному в работе [5,6]:

$$L^2 = 2Kt + L_0 - 2B\tau_g \left(1 - \exp(-t/\tau_g)\right), \quad (3)$$

где B — постоянная, характеризующая начальную неравновесную концентрацию десорбирующих частиц; τ_g — постоянная времени десорбирующих частиц; t — время окисления. Как доказали эксперименты, в [3,5,6] при окислении в заводских условиях практически всегда происходит десорбция различных типов частиц на поверхности кремния. Для выяснения природы, а также количества адсорбированных

и десорбированных частиц были осуществлены специальные эксперименты. Окисление кремния проводилось в атмосфере сухого кислорода при различных температурах и давлениях. Процесс окисления проводился до установления кинетики роста пленки по параболическому закону, т. е. когда кинетические кривые выходят на прямолинейную часть в координатах L^2-t , а уравнение [3] приобретает следующий вид:

$$L^2 = 2Kt + C, \quad (4)$$

где C — постоянная величина, равная

$$C = 2A\tau_A + 2B\tau_B - 2B\tau_g + Q_0^2. \quad (5)$$

Затем образцы охлаждались до комнатной температуры, после чего эксперимент повторялся без изменения на том же режиме, который был установлен в начале опыта. Согласно теории кинетики окисления, после установления предыдущего режима следовало бы ожидать параболического роста окисной пленки.

Результаты экспериментов, проведенных в последние годы [4-6] показывают, что если, охладив до комнатной температуры окисленный кремний, затем продолжать окисление в том же режиме, то в начальном этапе продолжения окисления того же образца наблюдаются интересные эффекты. После установления параболического роста режима окисления вместо ожидаемого привеса образца происходит убывание его веса. На рисунке приведена одна из типичных экспериментальных кривых в полуквадратичных координатах, т. е. L^2-t . Как видно из рисунка, охлаждение и повторный нагрев приводят к вторичному появлению релаксационных эффектов ускоренного роста окисной пленки. По-видимому, это связано с тем, что при охлаждении образцов происходит дополнительное поглощение кислорода, однако при последующем нагреве до температуры, установленной в начале опыта, происходит десорбция поглощенного кислорода [3].

Эксперименты показали, что начальные этапы кинетики окисления образцов, подвергнутых высоковакуумной обработке, и образцов, которые не подвергались высоковакуумной обработке, отличаются, а последующие этапы кинетики окисления совпадают.

Такая аномалия объясняется тем, что в процессе окисления кристалла кремния при первичном взаимодействии кислорода с поверхностью происходит разрушение его поверхностных структур. Это приводит к образованию огромного количества точечных дефектов из-за экзотермичности химических реакций кремния с молекулами кислорода [3-5]. С другой стороны, когда образцы не подвергают-

ся высоковакуумной обработке, в процессе первичного окисления происходит десорбция частиц на поверхности кристалла. Для кристаллов, предварительно подвергнутых высоковакуумной обработке, десорбция на первичном этапе окисления не наблюдается. Кроме того, в обоих случаях при первичном окислении происходит ускоренный рост окисления кремния. В случае окисления кремния без предварительной высоковакуумной обработки происходит параллельно два противоположных явления: наблюдается одновременное поглощение кислорода и десорбция частиц на поверхности кремния. Десорбируемые частицы могут быть различными: атомы, ионы, молекулы и т. д.

Адсорбционные и десорбционные состояния на поверхности кремния сильно влияют на электронные состояния приповерхностных слоев кремния. Для изготовления высококачественного диоксида кремния и кремний-диоксид кремния структур всегда необходимо уметь управлять этими процессами [4,6]. К сожалению, до сих пор почти всегда изготовление качественных окисных пленок и на их основе Si-SiO₂ структур получают методом проб и ошибок.

Таким образом, на наш взгляд, целесообразно с научной и экономической точек зрения проводить технологический процесс окисления кремния с использованием уравнения [3]. Семейство кинетических расчетных кривых можно построить при помощи ЭВМ на основе уравнения [3] до окисления. Из этого семейства можно выделить те режимы окисления, которые удовлетворяют требованиям к качеству образованных SiO₂ и Si-SiO₂ структур, а также МОП-транзисторов, интегральных схем, изготовленных на их основе.

Список литературы

- [1] Джайядевайя Т., Ванселов Р. Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977. В. 1. С. 314.
- [2] Поверхностные свойства твердого тела / Под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972. С. 155-195.
- [3] Арсламбеков В.А., Сафаров А.С. // Микроэлектроника. 1977. Т. 6. В. 1. С. 74-81.
- [4] Арсламбеков В.А., Сафаров А.С. // Микроэлектроника. 1980. Т. 9. В. 1. С. 54-60.
- [5] Сафаров А.С. // Материалы II Международной конференции ВИС-93. М., 1993. Т. 2. С. 99-101.
- [6] Safarov A.S. // Materials silicon dioxide. Istanbul, 1992. V. 13. P. 126.

Поступило в Редакцию
18 ноября 1994 г.

В окончательной редакции
1 июня 1995 г.