



УДК 621.315.592.01

Д. М. Беневоленский, А. И. Дусь, С. М. Мовнин, А. К. Шануренко
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Модель термического окисления карбида кремния

Представлена модель термического окисления карбида кремния, в которой взаимодействие с окислителем происходит на фронте объемной реакции. Ширина реакционной зоны соответствует ширине переходного слоя с нарушенной стехиометрией. Модель учитывает релаксацию коэффициента диффузии окислителя от значения в напряженном диоксиде кремния до значения коэффициента диффузии в плавленом кварце. Релаксация связывается со структурной перестройкой аморфного диоксида кремния при удалении от границы реакционной зоны. Характеристическое время релаксации для коэффициента диффузии в диоксиде кремния соответствует времени релаксации внутренних механических напряжений. Результаты расчетов по модели хорошо описывают кинетику термического окисления карбида кремния в широком диапазоне толщин и температур. Модель может использоваться для создания комплекса программного обеспечения, позволяющего прогнозировать рост тонких диэлектрических пленок на полупроводниковых пластинах карбида кремния.

Окисление карбида кремния, диффузия кислорода, переходный слой, вязкоупругое течение оксида

Механизм роста тонких пленок диоксида кремния на карбиде кремния в результате термического окисления последнего сопровождается некоторыми физическими эффектами, которые связываются как со свойствами и характеристиками самой полупроводниковой подложки, так и с особенностями уже выращенного оксидного слоя. К ряду таких эффектов относятся, например, наблюдаемая повышенная, по сравнению с объемной, генерация различного рода дефектов вблизи межфазной границы SiC–SiO₂, изменение плотности и оптических свойств самого диоксида кремния, а также изменение скорости диффузии окислителя и продуктов реакции по мере удаления от объема протекания химической реакции.

Одна из наиболее интересных особенностей термического окисления пластин карбида кремния проявляется в кинетике роста тонких пленок толщиной порядка 50 нм. Экспериментально обнаружено, что тонкие слои диоксида кремния растут с более высокой скоростью, имеют отличную от объемного диоксида структуру, проявляют

себя по-разному при воздействии различных сред, в том числе ориентационную зависимость скорости травления [1], [2]. Для моделирования процессов термического окисления карбида кремния и последующего отжига, в особенности для тонких слоев, было разработано множество физико-математических моделей. Однако практически все разнообразие существующих на сегодня моделей сводится к модификации классической линейно-параболической модели Дила–Гроува [3], дополняя ее различными эмпирическими коэффициентами. К основным недостаткам модели Дила–Гроува [3] можно отнести ее неспособность описать кинетику роста тонких слоев диоксида кремния, а также допущение, что процесс реакции происходит на плоскости, разделяющей границы раздела фаз диоксида кремния и карбида кремния. Последнее допущение не соответствует наблюдаемому экспериментально переходному слою порядка 1 нм [4].

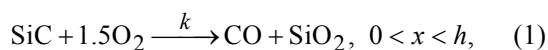
Таким образом, на сегодняшний день отсутствует единая точка зрения на кинетику и механизм термического окисления пластин карбида

кремния, а также на стадии формирования оксидной пленки и влияние генерации и диффузии дефектов на свойства и характеристики системы SiC–SiO₂ в целом.

Цель настоящей статьи состоит в разработке адекватной модели термического окисления карбида кремния в широком диапазоне температур и толщин.

Разработка модели термического окисления карбида кремния. Процесс термического окисления карбида кремния во многом схож с аналогичным процессом окисления кремния, о чем указывается в [1], [2]. В связи с этим разными авторами [1], [2] делаются попытки распространить механизмы и модели образования диоксида кремния на кремнии на основные стадии роста и кинетику термического окисления карбида кремния. Полученные в таких моделях результаты позволяют описать лишь небольшой диапазон экспериментальных данных, используются зачастую приближения, положенные в основу классической линейно-параболической модели Дила–Гроува [3]. В качестве основных допущений, лежащих в этих моделях, можно выделить то, что для описания начального, ускоренного роста тонких диэлектрических слоев используются дополнительные эмпирические коэффициенты, которые лишь дополняют линейно-параболическое уравнение, а также то, что процесс протекания физико-химической реакции взаимодействия окислителя с карбидом кремния происходит на плоской межфазной границе SiC–SiO₂. Однако большое число работ по изучению структуры термически выращенных пленок диоксида кремния говорит о существовании переходного слоя, который представляет собой недоокисленный кремний, обогащенный различного рода дефектами, толщиной порядка 1 нм [4].

В рассматриваемой модели предполагается, что реакция окисления карбида кремния протекает во всем объеме системы SiC–SiO₂ от поверхности диоксида кремния ($x = 0$) до границы раздела SiC–SiO₂, включая переходный слой ($x = h$):



где k – удельная скорость химической реакции; x – координата, отсчитываемая от границы диоксида кремния с газовой фазой кислорода; h – положение внешней границы переходного слоя.

Процесс окисления начинается с адсорбции молекул кислорода из газовой фазы на поверхность естественного оксида карбида кремния. В стационарных условиях на границе газовой фазы в приповерхностном слое диоксида кремния поддерживается постоянная концентрация молекул окислителя $C_{\text{Ox}}(0, t)$, определяемая растворимостью кислорода в аморфном диоксиде кремния при атмосферном давлении следующей температурной зависимостью [5]:

$$C_{\text{Ox}}(0, t) = 4.8 \cdot 10^{15} \exp\left(\frac{0.18}{k_{\text{B}}T}\right) \text{ см}^{-3}, \quad (2)$$

где k_{B} – постоянная Больцмана; T – температура.

Концентрацию кислорода на внешней границе переходного слоя полагаем нулевой:

$$C_{\text{Ox}}(h, t) = 0. \quad (3)$$

Начальное распределение концентрации диоксида кремния $C_{\text{SiO}_2}(x, 0)$ определяется толщиной естественного оксида. В предложенной модели это соответствует нормальному распределению:

$$C_{\text{SiO}_2}(x, 0) = C_{\text{SiO}_2}^0 \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4)$$

где $C_{\text{SiO}_2}^0 = 2.2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – собственная концентрация диоксида кремния; σ – дисперсия. Значение дисперсии выбиралась таким образом, чтобы начальная толщина оксида составляла 10 Å при $\sigma = 3.5 \text{ Å}$, что соответствует толщине естественного оксида на поверхности карбида кремния. Соответственно, можно считать, что начальное распределение атомов кремния в карбиде кремния также определяется нормальной функцией распределения:

$$C_{\text{Si}}(x, 0) = C_{\text{Si}}^0 \left(1 - \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)\right), \quad (5)$$

где $C_{\text{Si}}^0 = 4.8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ – концентрация атомов кремния в карбиде кремния. Начальную концентрацию кислорода можно принять за ноль:

$$C_{\text{Ox}}(x, 0) = 0. \quad (6)$$

Адсорбированный кислород за счет диффузии проходит сквозь оксидную пленку к зоне реак-

ции, где взаимодействует с кремнием. Необходимо отметить, что кислород диффундирует в нейтральном виде по междоузельному механизму [5]. Вследствие разницы объемов структурной единицы кремния и диоксида кремния на межфазной границе SiC–SiO₂ скапливаются значительные внутренние механические напряжения сжатия [6], которые частично снимаются генерацией собственных междоузельных атомов кремния и вязкоупругим течением диоксида.

Полагаем, что возникающие внутренние механические напряжения сжатия замедляют транспорт кислорода в реакцию зону. Также замедление диффузии кислорода и продуктов реакции может осуществляться в области повышенной плотности, которая зафиксирована в квазикристаллическом диоксиде кремния вблизи границы раздела SiC–SiO₂ [6].

Последовательное соединение упругого элемента, подчиняющегося соотношению в виде закона Гука:

$$\sigma_1 = E\varepsilon_1, \quad (7)$$

и вязкого элемента, определяемого выражением ньютоновского типа:

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{\sigma_2}{\eta},$$

в теории Максвелла образует модель твердого тела, обладающего свойствами жидкости, где $\sigma_{1,2}$ и $\varepsilon_{1,2}$ – механическое напряжение и деформация упругого и вязкого элемента соответственно; E – модуль Юнга; η – вязкость.

При последовательном соединении напряжение σ в каждом элементе одинаковое, а общая деформация определяется суммой из деформаций частей:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt}. \quad (8)$$

Дифференцируя соотношение (7) и подставив в (8), можно получить связь напряжения и деформации вязкоупругого тела:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}. \quad (9)$$

Если зафиксировать деформацию и нагрузить элемент напряжением σ_0 , то решение дифференциального уравнения (9) при $\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$ будет выражено в виде экспоненциальной зависимости напряжения от времени

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где $\tau = \frac{\eta}{E}$ – время релаксации.

Полагаем, что зависимость коэффициента диффузии окислителя от времени в диоксиде D_{SiO₂} носит аналогичный характер и определяется следующим соотношением:

$$D_{\text{SiO}_2} = D_0 + (D_1 - D_0) \exp\left(\frac{-t(x)}{\tau}\right),$$

где D_0 – коэффициент диффузии кислорода в ненапряженном диоксиде кремния, удаленном от зоны реакции; D_1 – коэффициент диффузии кислорода в напряженном диоксиде кремния, образующемся в непосредственной близости к переходному слою; $t(x)$ – время окисления или отжига диоксида кремния толщиной dx ; τ – характеристическое время релаксации коэффициента диффузии.

В области переходного слоя диффузия кислорода D_{Ox} определяется пропорционально соотношению концентрации реагирующих фаз:

$$D_{\text{Ox}} = \frac{D_{\text{SiO}_2} C_{\text{SiO}_2} + D_{\text{Si}} C_{\text{Si}}}{C_{\text{SiO}_2} + C_{\text{Si}}},$$

где D_{Si} – коэффициент диффузии кислорода в карбиде кремния; C_{Si} и C_{SiO_2} – концентрации кремния в SiC и молекул диоксида кремния соответственно.

Значение коэффициента диффузии кислорода в ненапряженном диоксиде кремния соответствует коэффициенту диффузии нейтрального кислорода в плавленом кварце из [5]:

$$D_0 = 4.5 \cdot 10^{-5} \exp\left(-\frac{0.93}{k_B T}\right) \text{ см}^{-3}/\text{с}.$$

Удельная скорость химической реакции в диффузионно-контролируемых реакциях определяется соотношением

$$k = 4\pi R D_{\text{Ox}},$$

где R – радиус взаимодействия молекул кислорода с молекулами карбида кремния. Можно показать, что при достаточно больших значениях радиуса взаимодействия R реакция (1) происходит в непосредственной близости от межфазной границы SiC–SiO₂, переходный слой в этом случае сужается, приводя к увеличению скорости про-

цесса роста на начальных этапах, когда толщина растущего слоя диоксида соизмерима с шириной переходного слоя.

Для определения скорости роста диоксида кремния в каждый момент времени t необходимо искать профиль распределения концентрации диоксида кремния во всей рассматриваемой системе SiC–SiO₂, который может быть найден из системы дифференциальных уравнений параболического типа:

$$\frac{\partial C_{Ox}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Ox} \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right) - k C_{Ox} C_{Si}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_{Si}}{\partial t} = -k C_{Ox} C_{Si}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_{SiO_2}}{\partial t} = k C_{Ox} C_{Si}, \quad (12)$$

где t – время окисления; C_{Ox} , C_{Si} и C_{SiO_2} – концентрации молекул междузельного кислорода, кремния в SiC и молекул диоксида кремния соответственно; D_{Ox} – коэффициент диффузии кислорода. Математическим аналогом экспериментально-наблюдаемого переходного слоя [4] полагаем пространство, в котором происходит изменение концентрации диоксида кремния и кремния в карбиде кремния от 100 до 10 %.

Толщина диоксида кремния определяется по соотношению

$$x_{Ox}(t) = \int_0^h C_{SiO_2}(x,t) dx / C_{SiO_2}^0.$$

Скорость окисления определяется как

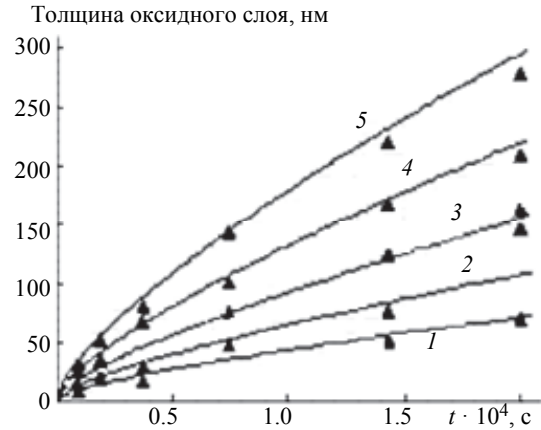
$$v_{Ox} = dx_{Ox}(t) / dt.$$

Система дифференциальных уравнений (10)–(12) с граничными (2)–(3) и начальными (4)–(6) условиями решалась численным методом по неявной разностной схеме. Размер сетки определялся по наилучшей сходимости результата, чтобы обеспечить погрешность численного метода на уровне не более 1 %.

Модель имеет только два определяемых параметра: D_1 и τ . Значение радиуса взаимодействия R было найдено из соответствия наблюдаемой экспериментально [4] найденной толщине переходного слоя порядка 1 нм.

Результаты расчета по модели и сравнение с экспериментом. Рассчитанные по модели кинетические зависимости скорости роста диоксида от времени и результаты эксперимента в диапа-

зоне температур 950...1150 °С из [7] показаны на рисунке. Приведены зависимости толщины оксида [нм] от температуры (кривая 1 – 950 °С, кривая 2 – 1000 °С, кривая 3 – 1050 °С, кривая 4 – 1100 °С, кривая 5 – 1150 °С) и времени окисления [с] ($000\bar{1}$) С–границы 4Н–SiC (кривые – расчет по предложенной модели, значки – эксперимент из [7]).



Как видно из рисунка, результат расчета по предложенной модели хорошо коррелирует с экспериментальными данными во всем интервале температур, показывая адекватность полученных результатов, в том числе для тонких оксидов на начальной стадии окисления. Температурные зависимости параметров модели получены из соответствия расчета с экспериментом и определяются следующим образом:

$$\tau(T) = 6.11 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{2.33}{k_B T}\right); \quad (13)$$

$$D_1(T) = 3.66 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-1.67}{k_B T}\right). \quad (14)$$

Сравнив найденную зависимость коэффициента диффузии в напряженном диоксиде кремния от температуры (14) с литературными данными для коэффициента диффузии в плавленом кварце [5], можно сказать, что повышенная плотность и механические напряжения приводят к уменьшению скорости диффузии в тонких слоях примерно на порядок. Также в [8] экспериментально показано, что в тонких слоях аморфного диоксида наблюдается повышение энергии активации диффузии молекул кислорода примерно до 2.2 эВ.

Величина характеристического времени релаксации коэффициента диффузии окислителя в диоксиде кремния (13) примерно одного порядка

со временем релаксации внутренних механических напряжений из экспериментальной работы [9], обнаруженных по изменению оптических свойств тонких слоев диоксида кремния. Поскольку оптические свойства, в частности угол поляризации отраженного и преломленного излучения, зависят от плотности среды, можно говорить, что релаксация коэффициента диффузии отражает как релаксацию механических напряжений, так и плотности. Это происходит вследствие изменения внутренней структуры диоксида кремния по мере удаления от границы реакционной зоны, связанной с изменением ориентации мостикового кислорода в структуре Si–O–Si в сторону увеличения угла связи. Также на изменение структуры диоксида кремния при отжиге в инертных средах указывает ряд экспериментов по изменению рентгеновского контраста тонких пленок.

В статье рассмотрен механизм и особенности формирования тонких пленок диоксида кремния на карбиде кремния в процессе термического окисления. Отмечено, что тонкие слои диоксида кремния существенно отличаются по своим структурным свойствам от объемного оксида. В частности, наблюдаемые повышенные механические напряжения и более высокая плотность слоев диоксида кремния, непосредственно примыкающих к межфазной границе зоны реакции, существенным образом оказывают влияние на

кинетику термического окисления. В тонких напряженных квазикристаллических слоях диоксида кремния происходит заметное замедление транспорта окислителя, выраженное уменьшением коэффициента диффузии кислорода. Последующая полимеризация диоксида кремния вдали от зоны реакции приближает его по свойствам к аморфному плавленому кварцу. По результатам анализа процессов и структуры термически выращенных слоев разработана новая модель термического окисления карбида кремния. В модели предполагается, что реакция взаимодействия протекает не на конкретной плоскости границы раздела фаз, а распространяется на все пространство разделенных реагентов, вследствие чего образуется переходный слой, представляющий собой слой недоокисленного кремния в непосредственной близости от межфазной границы. Модель имеет только два параметра – коэффициент диффузии кислорода в напряженном оксиде и характеристическое время его релаксации. Разработанная модель позволяет описать кинетику термического окисления пластин карбида кремния в широком диапазоне температур и толщин. Модель является отправной точкой для создания программного обеспечения, позволяющего прогнозировать рост тонких диэлектрических пленок на полупроводниковых пластинах диоксида кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О. А. Агеев, А. Е. Беляев, Н. С. Болтовец, В. С. Киселев, Р. В. Конакова, А. А. Лебедев, В. В. Миленин, О. Б. Охрименко, В. В. Поляков, А. М. Светличный, Д. И. Чередниченко. Харьков: ИСМА, 2010. 532 с.
2. Physics and Technology of Silicon Carbide Devices / Yasuto Hijikata, Shuhei Yagi, Hiroyuki Yaguchi, Sadafumi Yoshida. 2012. URL: <https://www.intechopen.com/books/physics-and-technology-of-silicon-carbide-devices>.
3. Deal B. E., Grove A. S. General relationship for the thermal oxidation of silicon // J. Appl. Phys. 1965. Vol. 36, № 12. P. 3770–3778.
4. Transition layers at the SiO₂/SiC interface / T. Zheleva, A. Lelis, G. Duscher, F. Liu, I. Levin, M. Das // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 022108.
5. Interstitial oxygen molecules in amorphous SiO₂ / K. Kajihara, M. Hirano, M. Uramoto et al. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98, № 1. P. 013527.
6. Deaton R., Massoud H. Z. Effect of thermally induced stresses on the rapid-thermal oxidation of silicon // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. № 7. P. 3588.
7. Song Y., Dhar S., Feldman L. C. Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 4953.
8. Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits / M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, E. L. Garfunkel // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90, № 5. P. 2057.
9. Landsberger L. M., Tiller W. A. Nonlinear viscoelastic dilation of SiO₂ films // Appl. Phys. Lett. 1989. № 54. P. 151.

D. M. Benevolensky, A. I. Dus, S. M. Movnin, A. K. Shanurenko
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

MODEL OF THERMAL OXIDATION OF SILICON CARBIDE

A model of the thermal oxidation of silicon carbide is presented, in which the interaction with the oxidant occurs at the front of the bulk reaction. The depth of the reaction zone corresponds to the depth of the transition layer with broken stoichiometry. The model takes into account the oxidizer diffusion coefficient relaxation from the value in the stressed silicon dioxide to the value of the diffusion coefficient in fused quartz. Relaxation is associated with the structural rearrangement of amorphous dioxide at a distance from the boundary of the reaction zone. The characteristic relaxation time for the diffusion coefficient in silicon dioxide corresponds to the relaxation time of internal mechanical stresses. The results of calculations based on the model describe well the kinetics of thermal oxidation of silicon carbide in a wide range of thicknesses and temperatures. The model can be used for creating a software package that allows to prognosticate the growth of thin dielectric films on semiconductor silicon carbide plates.

Oxidation of silicon carbide, oxygen diffusion, transition layer, viscoelastic oxide flow
