

УДК 621.382.002.

*Шангереева Б.А.*

## ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ОКИСНЫХ СЛОЕВ В ИЗГОТОВЛЕНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ И ИС

*Shangereeva B.A.*

## THE MAIN METHODS OF FORMATION OF OXIDE LAYERS IN THE PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICES AND IP

*Пленки окисла кремния играют исключительно большую роль в процессе создания кремниевых структур и полупроводниковых приборов. Статья посвящена методам формирования окисных слоев, которые включают в себя: термическое окисление, анодирование в растворах электролитов, пиролитическое осаждение (осаждение из газовой фазы) и плазменное анодирование, или окисление.*

**Ключевые слова:** пленка, водород, кислород, окисление, материал, адсорбция окислителя, поверхность, диффузия, окисел, процесс, полупроводники, термическое окисление, пиролитическое осаждение, адгезия и формирование.

*Film silicon oxide plays an important role in the process of creating silicon structures and semiconductor devices. The article is devoted to methods of formation of oxide layers, which include: thermal oxidation, anodizing in electrolytes, pyrolytic deposition (deposition from the gas phase and plasma anodizing or oxidation.*

**Key words:** Film, hydrogen, oxygen, oxidation, material, adsorption oxidant, surface diffusion, oxide, process, semiconductors, thermal oxidation, pyrolytic deposition, adhesion and formation.

В технологии формирования полупроводниковых приборов и ИС пленка оксида кремния используется для нескольких целей. Она служит в качестве маски при ионной имплантации или диффузии легирующей примеси в кремний, для пассивирования поверхности структур, для изоляции приборов друг от друга (диэлектрическая изоляция в отличие от изоляции приборов р-п переходами), выступает в роли одного из основных компонентов в МОП- структурах и обеспечивает электрическую изоляцию в системах многослойной металлизации.

Для создания надежных высококачественных полупроводниковых приборов ИС требуется не только понимать основной механизм окисления, но и обладать возможностью формировать высококачественный окисел контролируемым и воспроизводимым образом. Кроме того, нужно знать зависимость электрических свойств окисла от технологических параметров процесса окисления, для того чтобы гарантировать надежность полупроводниковых приборов ИС [1].

Под окислением полупроводников понимают процесс их взаимодействия с окисляющими агентами: кислородом, водой, озоном и т.д. При определенных условиях скорость процесса окисления по мере роста концентрации окислителя уменьшается. Это явление часто называют пассивностью и связывают с образованием тонкой диэлектрической пленки, препятствующей переносу окислителя к реакционной поверхности раздела.

В 1958 г. Вагнер ввел понятие об активном и пассивном окислении, имея в виду в первом случае процессы, не связанные с образованием оксидных пленок на поверхности исходного материала. Пассивное окисление отсутствует, когда выделяющиеся продукты реакции удаляются со скоростями, большими скорости их образования.

В настоящее время процессы активного и пассивного окисления полупроводников широко используются в технологии производства современных полупроводниковых приборов при проведении операций химического или газового травления, эпитаксии, термического окисления и диффузии. При этом основное внимание технологов и разработчиков сосредоточено на процессах пассивного окисления, что объясняется первостепенной ролью пленок термически выращенной двуокиси кремния в планарной технологии

Растворимость кислорода в кремнии довольно высока, поэтому процессы диффузии частиц окислителя в поверхностный слой подложки следует отнести к числу основных факторов, влияющих на кинетику окисления кремниевых пластин и структуру окисных пленок.

Окисление материалов можно свести к трем основным стадиям:

1. Адсорбция окислителя на поверхности материала.
2. Диффузия частиц окислителя или окисляемого материала через пленку окисла.
3. Химическая реакция между окислителем и материалом.

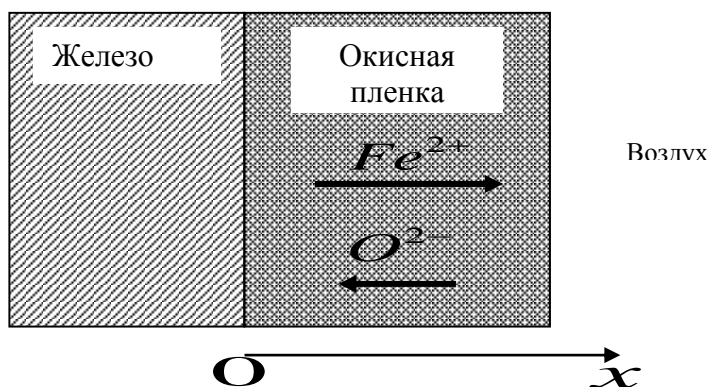


Рисунок 1 – Окисление материалов

При окислении либо атомы окислителя (кислорода) должны проникать внутрь материала через пленку окисла, либо частицы материала должны перемещаться к наружному слою пленки, либо эти два процесса будут происходить одновременно (рис.1). Исходя из этого видно, что в металлах данный процесс будет протекать только в том случае, когда  $E_a = E_{МК} - 0,5Q > 0$ , где  $E_{МК}$  - энергия взаимодействия металла с кислородом;  $Q$  - теплота сублимации (энергия перехода атомов вещества из твердого тела в газ).

По величине  $E_a$  можно судить о возможности протекания процесса окисления. У благородных металлов  $E_a < 0$  и окисление невозможно, а у неблагородных металлов  $E_a > 0$  и процесс окисления весьма интенсивен.

Для формирования окисных слоев в настоящее время разработано несколько методов, которые включают в себя: термическое окисление, анодирование в растворах электролитов, пиролитическое осаждение (осаждение из газовой фазы) и плазменное анодирование, или окисление. В тех случаях, когда на границе раздела фаз необходимо получить низкую плотность поверхностных состояний, предпочтение отдается методу термического окисления. Однако в связи с тем, что маскирующий окисел впоследствии чаще всего удаляют, условие получения минимальной плотности поверхностных состояний не играет роли при выборе метода формирования маскирующего слоя для

процессов диффузии легирующей примеси в кремний. Очевидно, что при необходимости формирования окисной пленки на поверхности металлического слоя (а это характерно для процессов формирования многослойной металлизации) пригодными оказываются только методы газозоного осаждения.

Основными требованиями для пленок, применяемых в качестве масок, являются: селективность по отношению к тем или иным технологическим факторам (к растворам, облучению, газам, плазме и т.п.), отсутствие пор и трещин, равномерность толщины, структуры и физико-химических свойств по площади и глубине маски, хорошая адгезия к пластине.

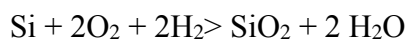
В электронной технике наиболее часто используются окислы кремния с толщиной в несколько десятых долей микрона, а верхний предел по толщине для обычного термического окисления составляет 1 - 2 мкм. В технологии интегральных схем используются также как более тонкие, так и более толстые пленки SiO<sub>2</sub>.

1. Сухое окисление. Кремниевые пластины, подвергаемые окислению, сначала очищаются с помощью детергента и водного раствора, растворителей с ксилолом, изопропиловым спиртом или других веществ. Очищенные пластины высушиваются и загружаются в кварцевый держатель для пластин, который называется лодочкой. Затем они помещаются в кварцевую трубу или ячейку диффузионной печи с операторского конца (загрузочный конец). Через входной конец трубы (источник) подается высокочистый кислород или смесь кислорода и азота. Поток "сухого" кислорода контролируется в кварцевой трубе, он обеспечивает избыток кислорода для выращивания оксида кремния на поверхности кремниевой пластины:

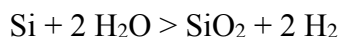


2. Жидкостное окисление. Наиболее распространенные способы введения водяного пара, когда вода является окислителем, следующие: пирофорное окисление, под высоким давлением, барботерное и импульсное имеет следующий вид:

а) окисление и окисление под высоким давлением:



б) барботерное и импульсное окисление:



Окисление (а) включает введение и горение смеси газа-окислителя кислорода и газообразного водорода. Такие системы обычно называются горящими водородными системами или горелками. Водяной пар образуется, когда необходимое количество водорода и кислорода вводится на входе трубы и вступает в реакцию. Данная смесь должна строго контролироваться, чтобы обеспечивалось надлежащее горение и предотвращалось накопление взрывоопасного газообразного водорода.

Окисление под высоким давлением (HiPox) технически называется системой пиросинтеза воды; водяной пар при этом образуется посредством реакции сверхчистого водорода и кислорода. Затем пар откачивается в камеру высокого давления, в которой создается давление в 10 атмосфер, что ускоряет процесс жидкостного окисления. В качестве источника пара также может применяться деионизованная вода.

При барботерном окислении деионизованная вода подается в контейнер, который называется барботер. В нем поддерживается постоянная температура воды ниже точки кипения (1000 °C) с помощью нагревательной сетки. Газообразный азот или кислород подается на вход барботера, насыщается водяным паром, когда он поднимается через

воду, и выпускается через выход в диффузионную печь (рис. 2). Барботерные системы чаще всего применяются в качестве систем окисления.



Рисунок 2 – Диффузионная печь

При импульсном окислении деионизованная вода непрерывно стекает на поверхность подогреваемого дна кварцевого контейнера. Происходит интенсивное испарение воды при попадании на горячую поверхность. Газообразный азот или кислород течет над испаряющейся водой и переносит водяной пар в диффузионную печь.

Очевидно, что при необходимости формирования защитной окисного слоя на поверхности металлического слоя (а это характерно для процессов формирования многослойной металлизации) пригодными оказываются только методы газофазного осаждения.

Так как скорость образования оксидного слоя в парах воды значительно выше, чем в сухом кислороде, то скорость процесса окисления кремния зависит от содержания влаги в потоке кислорода. Процесс окисления кремния во влажном кислороде проводят на установке, показанной рис.3.

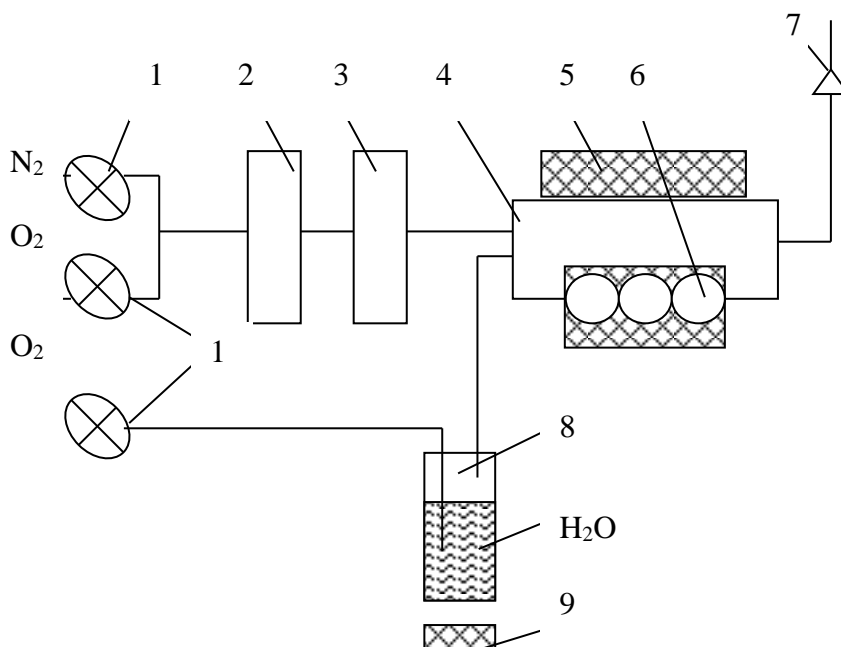


Рисунок 3 - Схема установки для проведения технологического процесса окисления  
1- краны; 2- осушитель; 3- фильтр; 4- рабочая камера; 5- печь; 6- пластины кремния;  
7- вытяжная вентиляция; 8- увлажнитель; 9- подогреватель

Пленки окисла кремния играют исключительно большую роль в процессе создания кремниевых структур и полупроводниковых приборов.

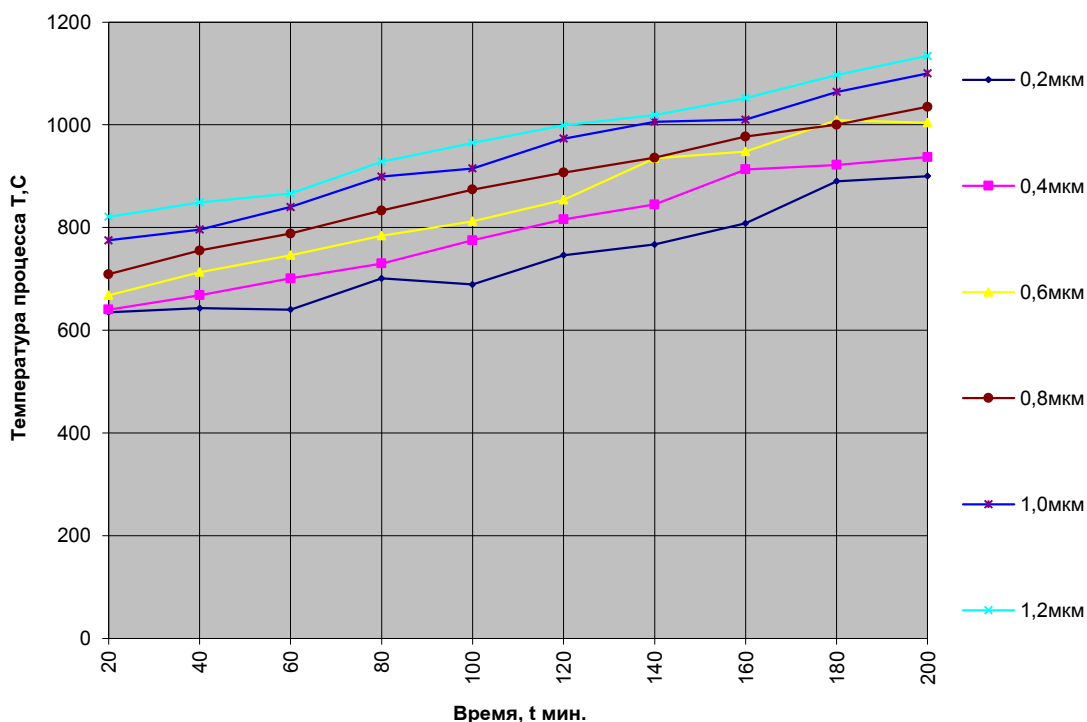
Защитные окисные слои, выращенные во влажном кислороде, обладают худшими электрическими и защитными свойствами, чем слои, выращенные в сухом кислороде. Поэтому на практике используются комбинированные режимы окисления - чередование этапов выращивания окисла в сухом и влажном кислороде.

Нами был проведен ряд экспериментов для получения равномерного окисного слоя на поверхности кремниевых структур.

Технологический процесс формирования окисного слоя на поверхности кремниевых структур проводился с применением оборудования «СДОМ-3/100» (система диффузионная однозонная многотрубная) и кварцевой трубы.

Кремниевые структуры располагаются на кварцевой и кремниевой лодочках с соблюдением расстояния между структурами. Предварительно кремниевые структуры нагревают до температуры 880°C, при расходе азота  $N_2 = 400$  л/ч. Сухое окисление при расходе азота  $O_2 = 400$  л/ч проводят в течение 15 мин. После чего пускают  $H_2$  на поджиг с расходом водорода ( $H_2 = 75$  л/ч) и кислорода  $O_2 = 500$  л/ч, а затем происходит горение водорода и кислорода в течение 1 минуты. При таких технологических режимах образуется равномерная окисная пленка. Этот технологический процесс требует чистой среды, то есть процессы проводятся в инертной среде, очищенной от водяных паров и кислорода.

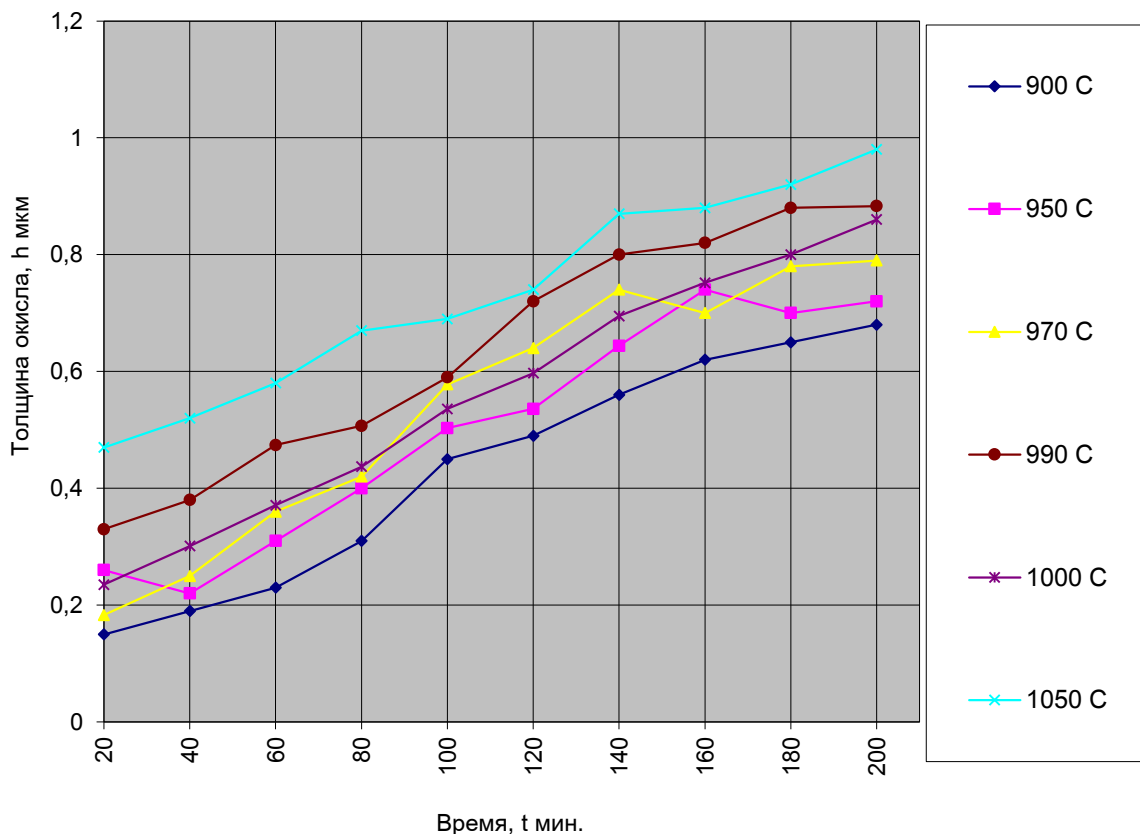
Процесс формирования окисного слоя на поверхности кремниевых структур заключается в том, что газ-носитель пропускают через водяной барботер, где вода нагревается до 900°C. Такая температура соответствует давлению водяных паров  $\sim 85 \cdot 10^3$  Па. При этом получается образование паров воды с более высокой чистой используемых газов в соотношении:  $N_2 = 400$  л/ч;  $H_2 = 65$  л/ч;  $O_2 = 400 - 750$  л/ч. Загрузка и выгрузка кварцевых лодочек производится с помощью кварцевого крючка.



**Рисунок 4** - Зависимость температуры процесса, толщины окисла кремния и времени окисления

Для определения зависимостей толщины оксида кремния от времени и температуры процесса при комбинированном методе окисления использовались кремниевые структуры, после фотолитографических операций предварительно проводив химическую обработку в перекисно-аммиачном растворе и в смеси «КАРО» с последующей отмывкой в деионизованной воде при сопротивлении равной 15-18 МОм·см.

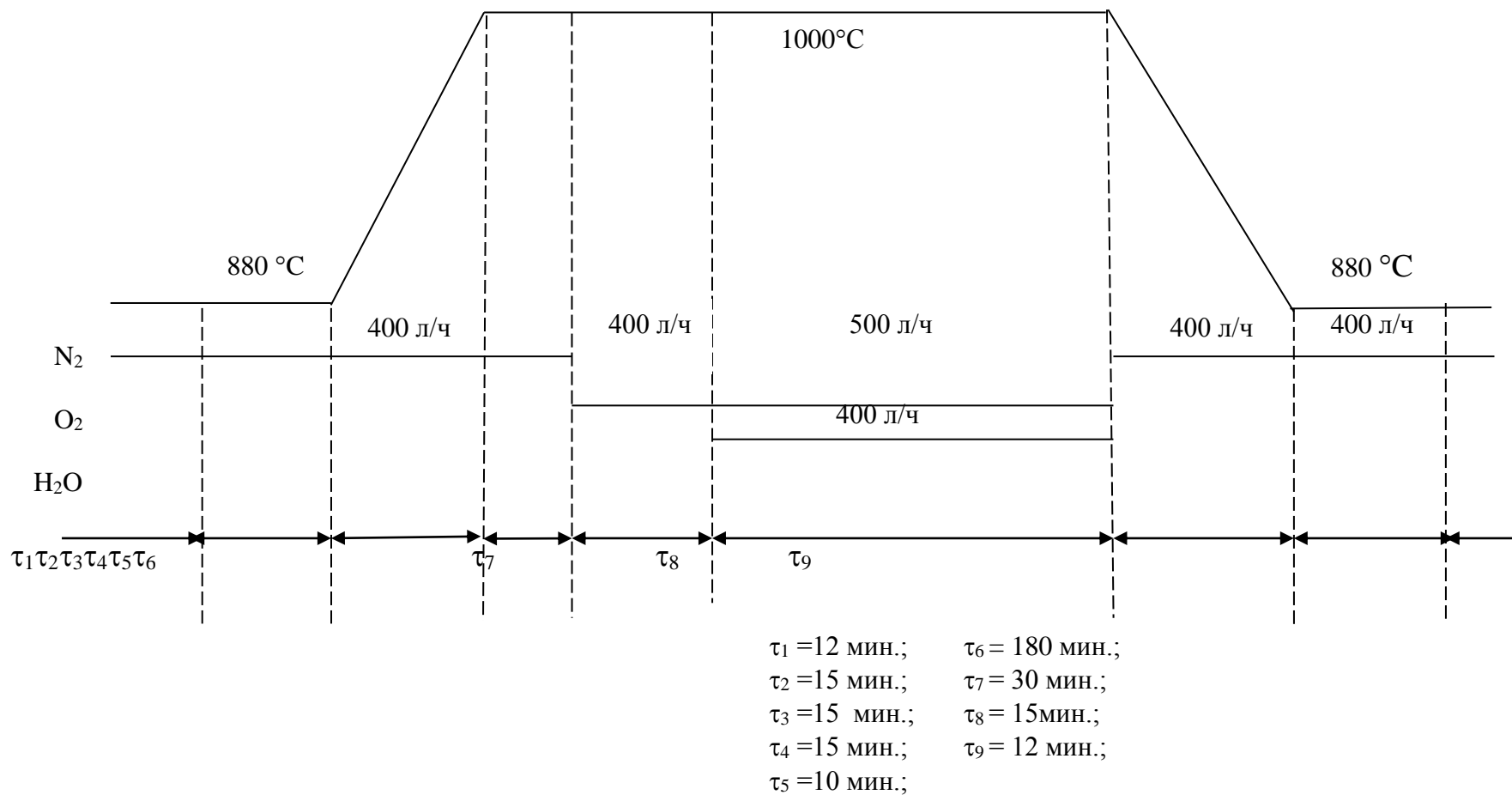
Контроль проводится на установке «MPV-SP». Разброс по толщине слоя оксида кремния на кремниевых структурах составил  $3,5 \div 4,0$  %.



**Рисунок 5** - Зависимость толщины оксида кремния, температуры процесса и времени окисления

Из полученных зависимостей (рис.4-5) можно сделать следующий вывод, что увеличением времени технологического процесса толщина оксида кремния растет. Исходя из графика зависимости оптимальную толщину равную  $0,8 \div 0,9$  мкм получаем при температуре процесса -1000°C, времени окисления -180 минут и расходов технологических газов:  $N_2$ -400 л/ч,  $H_2$ -75 л/ч,  $O_2$ -500 л/ч. (рис. 6).

Таким образом, основное преимущество комбинированного метода заключается в том, что он позволяет получить ровный, ненарушенный слой на поверхности структуры при формировании рисунка топологии кремниевого транзистора и повысить выход годных приборов.



**Рисунок 6** - Гистограмма технологического процесса «Окисление» при комбинированном методе

**Библиографический список:**

1. Пленочная микроэлектроника. Перевод с англ. Под ред. М.И. Елинсона. Изд.-во. «МИР», 1968.
2. Технология СБИС под редакцией С.Зи. в 2-х кн.. –М.:,1986, -с174-226.
3. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов Ю.М. Таиров В.Ф.Цветков Москва «Высшая школа» 1990г