

硅线性升温快速热处理氧化动力学模型

汤 庭 鳌

(复旦大学电子工程系, 上海, 200433)

C. A. Paz de Araujo

(University of Colorado at Colorado Springs U.S.A.)

1990年10月15日收到, 1991年3月1日修改定稿

本文采用玻尔兹曼-曼特诺变换方法, 得到了一个新的描述硅快速热氧化生长动力学的解析模型。在靠近硅与二氧化硅界面处产生一个富氧区。在非稳态情况下, 直接从氧扩散方程得到了增强因子。在温度为 1050—1200 °C 范围内, 本解析模型在计算快速热氧化 (RTO) 生长的氧化层厚度方面与测量结果基本一致。

一、引 言

众所周知, 快速热氧化(RTO)是在 VLSI 电路中当器件尺寸趋于亚微米需要生长超薄氧化层时的最重要工艺之一^[1-4]。用常规热氧化法生长超薄氧化层的动力学已有不少报道^[5-11]。其中 Murali 和 Murarka 建立的模型可用于研究快速热氧化生长动力学。他们假定在硅和二氧化硅界面处存在一个富氧的亚表面区, 它能增加氧化速率。我们在先前的工作中曾指出过^[12]在 RTO 期间, 通常无足够的时间完全转化富氧层。故总的工艺过程仅能在增强期间进行。天然氧化层有可能阻止开始时高通量氧扩散的形成并完全掩蔽增强效应。因此表面清洗对工艺的性能至关重要。

在引文^[12]中得到的 RTO 解析模型没有线性升温速率的影响。在本文中, 用玻尔兹曼-曼特诺变换方法求解氧扩散方程。该方法曾成功地用于快速热退火 (RTA) 技术^[13]。本文得到的 RTO 解析模型与测量得的实验数据基本相符。其优点是简单、正确, 可用于一些工艺模拟器中。

二、模 型

超薄氧化层对于制作 VLSI 电路中的很小尺寸 MOS 器件是极为重要的。迄今, 快速热氧化 (RTO) 是生长超薄氧化层最佳工艺之一。若用具有清洁表面的硅片进行快速热氧化, 在初始阶段由于对氧的阻力小, 会形成一层厚度为 δ 的亚表面富氧区。此层亦称为氧扩散区。为了得到 RTO 工艺的解析模型, 我们采用图 1 所示的坐标系。其中 W 为硅片的初始厚度, $W - x_0$ 为天然氧化层厚度。由图 1 可见, 当 $x = x_0$ 时 $z = 0$, 当 $x = x_0 - \delta$ 时 $z = \delta$ 。由于在表面反应处达到平衡氧浓度 C^* , 因此在扩散-反应区形成

过量的氧浓度分布。氧的扩散与时间及温度上升条件密切相关。由于反应不仅发生在表面而且还在整个扩散-反应区内进行,故而产生了增强氧化效应。随着生长的氧化层变厚,较少的氧能通过已生成的氧化层,该过程将回到常规的生长模型。

为了得到 RTO 过程中氧浓度的分布,必须求解下面的非稳态扩散方程:

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = D_{0x} \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2}, \quad (1)$$

$$C(0, t) = C^*(z=0, x=x_0), \quad (2)$$

$$C(\delta, t) = C^0(z=\delta, x=x_0-\delta), \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (\text{当 } t=0). \quad (4)$$

其中(2)和(3)式为边界条件,(4)式为初始条件。 C^0 为硅中的本征氧浓度($C^0 \approx 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), D_{0x} 为氧的扩散系数,通常可表示为:

$$D_{0x} = D_{\infty} e^{-E_A/kT}. \quad (5)$$

氧的激活能 $E_A = 2.54 \text{ eV}$, $D_{\infty} = 0.192 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

在 RTO 期间温度 T 随时间迅速变化。可引进一个 RTO 特征时间常数 τ 来描述 RTO 条件^[4]:

$$\tau = \frac{kT_0^2}{E_A C}, \quad (6)$$

$$D_{0x} = D_{\infty} e^{-E_A/kT_0} e^{t/\tau}. \quad (7)$$

由(6)式可见,特征时间常数与温度上升速率 C , 初始温度 T_0 及材料有关。

令

$$C(z, t) = f(t)\theta(\eta), \quad (8)$$

$$\eta = z \cdot f(t), \quad (9)$$

可以得到

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = f'(t)\theta(\eta) + f(t)\eta \frac{\partial \theta}{\partial \eta}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} = f^3(t) \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2}. \quad (11)$$

将(10)及(11)式代入方程(1)可得

$$\frac{f'(t)}{D_{0x} e^{t/\tau} f^3(t)} = \frac{1}{\frac{\partial}{\partial \eta} [\eta \theta(\eta)]} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial \eta^2} = -K'. \quad (12)$$

其中

$$D_{0x}^0 = D_{\infty} e^{-E_A/kT_0}, \quad (13)$$

K' 是待定常数。由(12)式可得到两个微分方程:

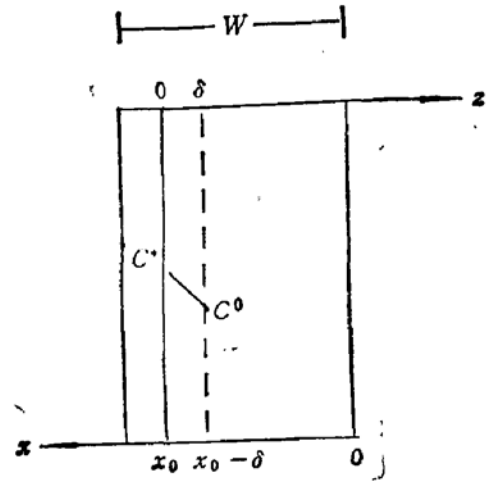


图 1

$$\frac{df(t)}{f^3(t)} = -K'D_0^0 e^{t/\tau} dt, \quad (14)$$

$$\frac{d^2\theta}{d\eta^2} = -K' \frac{d}{d\eta} [\eta\theta(\eta)]. \quad (15)$$

方程(14)的解为

$$f(t) = \frac{f(0)}{[1 + 2D_0^0 K' f^2(0)\tau(e^{t/\tau} - 1)]^{\frac{1}{2}}}. \quad (16)$$

方程(15)可由积分法求解:

$$\frac{d\theta}{d\eta} + K'\eta\theta(\eta) = A, \quad (17)$$

$$\theta(\eta) = e^{-\frac{K'}{2}\eta^2} \left[A \int e^{\frac{K'}{2}\eta^2} d\eta + B \right]. \quad (18)$$

将(18)式代入(8)式使得

$$C(z, t) = f(t) [Ae^{-\frac{K'}{2}\eta^2} \cdot \Gamma(\eta) + e^{-\frac{K'}{2}\eta^2} \cdot B]. \quad (19)$$

其中

$$\Gamma(\eta) = \int e^{\frac{K'}{2}\eta^2} d\eta = f(t) \int e^{\frac{K'}{2}f^2(t)z^2} dz. \quad (20)$$

利用边界条件(2)和(3)式可求得积分常数 A 和 B .

$$A = \frac{C^0 - C^* e^{-\frac{K'}{2}f^2(t)\delta^2}}{f(t)\Gamma(\delta) e^{-\frac{K'}{2}f^2(t)\delta^2}}, \quad (21)$$

$$B = \frac{C^*}{f(t)}. \quad (22)$$

将(21)及(22)式代入(19)式可得

$$C(z, t) = \frac{\Gamma(\eta) e^{-\frac{K'}{2}f^2(t)z^2} (C^0 e^{\frac{K'}{2}f^2(t)\delta^2} - C^*) + \Gamma(\delta) C^* e^{-\frac{K'}{2}f^2(t)\delta^2}}{\Gamma(\delta)}. \quad (23)$$

利用初始条件(4)式可得

$$\frac{K'}{2} f^2(0) = \frac{\ln(C^*/C^0)}{\delta^2}. \quad (24)$$

三、讨 论

A. 增强因子 $E(t)$.

上面提到的增强氧化效应可用增强因子 $E(t)$ 定量描述:

$$R = \gamma E(t). \quad (25)$$

其中 $\gamma = K_i C_i$ 为准一级反应速率, K_i 为表面反应速率常数, C_i 为硅与二氧化硅界面处的氧浓度, (对于反应控制情况, 其值为 $\approx 10^{22} \text{cm}^{-3}$). $E(t)$ 为无量纲的与时间有关的增强因子, 在扩散-反应期间, 其值大于 1.

R 也能由 γ 与富氧亚表面区中的氧扩散速率 $R_D(t)$ 之和表示, 即有

$$R = \gamma + R_D(t). \quad (26)$$

根据 $R_D(t)$ 的定义

$$R_D(t) = -D_{0z} \left. \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0}, \quad (27)$$

将(23)式代入上式可得

$$R_D(t) = - \frac{D_{0z} [C^0 e^{\frac{K' f^2(t) \delta^2}{2}} - C^*] f(t)}{\Gamma(\delta)}. \quad (28)$$

增强因子可表示为

$$E(t) = 1 + \frac{R_D(t)}{\gamma}. \quad (29)$$

显然, 由(28)式可知当 $t \rightarrow \infty$ 时, $R_D(t)$ 将趋于零. 在此情况下 $E(t) = 1$. 这对应于厚氧化层已生长的情况. 对于 RTO, 在非常短的时间内此情况不会发生. (28) 式还表明 $R_D(t)$ 及 E 将随着初始硅片氧本征浓度 C^0 的增加而减少.

B. 氧化层的厚度 $d(t)$.

如果硅片的初始厚度为 W , 氧化层厚度 $d(t)$ 为

$$d(t) = W - x(t). \quad (30)$$

由于 Si 和 SiO_2 密度的差别, 每消耗厚度为 x 的硅, 形成的 SiO_2 厚度为 αx .

$$\alpha = \frac{\text{形成的 } \text{SiO}_2 \text{ 厚度}}{\text{消耗的 Si 厚度}} = 2.27.$$

硅厚度减小 dx , 则 dW 将增加 $(\alpha - 1)dx$. 若令 $(\alpha - 1) = \beta$, 便有

$$dW = -\beta dx. \quad (31)$$

上式中的负号意味着 Si 厚度的减小. 如果天然氧化层厚度为 W_0 , 氧化前硅的厚度为 x_0 , 则有

$$W = -\beta x + W_0 + \alpha x_0, \quad (32)$$

$$d(t) = W_0 + \alpha(x_0 - x). \quad (33)$$

氧消耗的速率 R 为

$$R = - \frac{1}{A} \frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} = E(t)\gamma. \quad (34)$$

考虑到氧消耗的速率与硅消耗的速率相等.

$$- \frac{1}{A} \frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} = - \frac{1}{A} \frac{dN_{\text{Si}}}{dt} = -\rho \frac{dx}{dt}. \quad (35)$$

其中 A 为反应面积, ρ 为硅密度(单位体积克原子数).

$$-\rho \frac{dx}{dt} = E(t)\gamma, \quad (36)$$

$$x_0 - x = \frac{\gamma}{\rho} \int_0^t E(t) dt. \quad (37)$$

将(29)式代入(37)式, 然后代入(33)式便有

$$d(t) = W_0 + \alpha \left[\frac{\gamma}{\rho} t + \frac{1}{\rho} \int_0^t R_D(t) dt \right]. \quad (38)$$

上式表明在 $t = 0$ 时, $d(0) = W_0$; 在 RTO 期间, 氧化速率非线性。这时 SiO_2 厚度主要由 RTO 的时间, 上升速率 C , 温度 T_0 决定。将(28)式代入(38)式, 忽略掉与时间关系不灵敏的因素, 经计算可得

$$d(t) = W_0 + \alpha \left[\frac{\gamma}{\rho} t + \frac{\tau D_{0x}^2 \sqrt{K' f(0)} C^*}{\sqrt{2 Q \rho a}} \tan^{-1} \frac{\sqrt{a e^{t/\tau}} - a}{a} \right], \quad (39)$$

其中

$$a = 2 D_{0x}^2 K' f(0) \tau - 1. \quad (40)$$

$$Q = \int_0^{\sqrt{\frac{K'}{2} f(0) \delta}} e^{x^2} dx. \quad (41)$$

Q 可用数值近似方法计算。 $\sqrt{K' f(0)}$ 可由(24)式得到。天然氧化层厚度通常取为 20 \AA , 硅的克原子密度 $\rho = 1.168 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ 。对于 RTO 生长薄氧化层情况, 精确的 δ, C^* 及 K_s 值很难获得。通常采用某些近似值。根据文献[5], [12], 这些值列于表 1。

表 1

$T(^{\circ}\text{C})$	$D_{0x}(\text{cm}^2/\text{s})$	$\delta(\text{\AA})$	$K_s(\text{cm}/\text{s})$	$C^*(\text{cm}^{-3})$	$M(\text{cm}^4/\text{s})$
1050	4.072×10^{-11}	10	5×10^{-9}	1.4×10^{21}	1.20×10^{-26}
1100	9.117×10^{-11}	12	8×10^{-9}	1.5×10^{21}	2.24×10^{-26}
1150	1.932×10^{-10}	24	8.5×10^{-9}	2.1×10^{21}	2.42×10^{-26}
1200	3.886×10^{-10}	25	9×10^{-9}	2.3×10^{21}	4.67×10^{-26}

(39)式也可重新写为

$$d(t) = W_0 + \alpha \left[\frac{\gamma}{\rho} t + \frac{\tau M C^*}{Q a} \tan^{-1} \frac{\sqrt{a e^{t/\tau}} - a}{a} \right]. \quad (42)$$

式中

$$M = \frac{D_{0x}^2 \sqrt{K' f(0)}}{\sqrt{2 \rho}} [\text{cm}^4/\text{s}]. \quad (43)$$

对于一定 C^0 值, 在不同温度下的 M 值也列于表 1 中。表 2 给出 $T_0 = 750^{\circ}\text{C}$ 时的特征时间常数 τ 以及 a 的值。

Q 可用数值积分作近似计算。

$$Q = \int_0^{\sqrt{\frac{K'}{2} f(0) \delta}} e^{x^2} dx = h(Y_0 + Y_1 + \cdots + Y_{n-1}), \quad (44)$$

$$Y_K \Rightarrow e^{x^2} (K = 0, 1, 2, \cdots, n-1). \quad (45)$$

$$X_K = X_0 + Kh \quad (46)$$

表 2

C(°C/s)		10	20	30
τ (s)		3.5708	1.7854	1.1903
	1050°C	1038.90	518.95	345.65
	1100°C	725.18	362.09	241.08
	1150°C	185.70	92.35	61.24
	1200°C	172.32	85.66	56.77

$$0 = X_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n = \sqrt{\frac{K'}{2}} f(t) \delta. \quad (47)$$

图 2 给出本解析模型的结果与实验数据^[1,2]的比较。图中实线表示解析结果,“+”号表示实验结果,温度上升速率分别为 10°C/s, 20°C/s 及 30°C/s。工艺进行前的氧化层厚度为 20 Å。

图 3 也给出本解析模型的结果与实验数据的比较。比较是在不同温度情况下进行的。

本文研究了 RTO 的生长动力学及其解析模型。所得结果基本上能预言 RTO 期间的生长规律。它对生长薄氧化层的 RTO 工艺设计是有用的。模拟结果与测量值的一些差距是由于采取了一些近似计算而引进的。

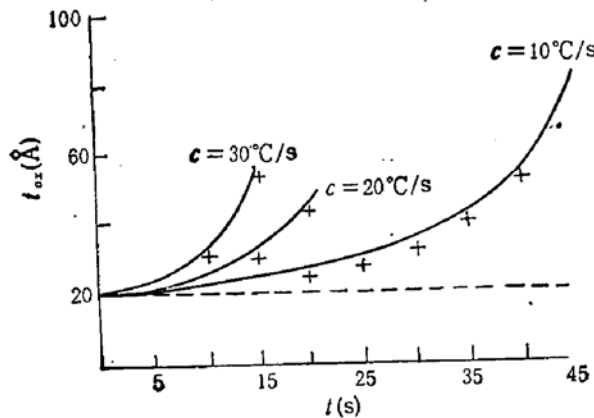


图 2

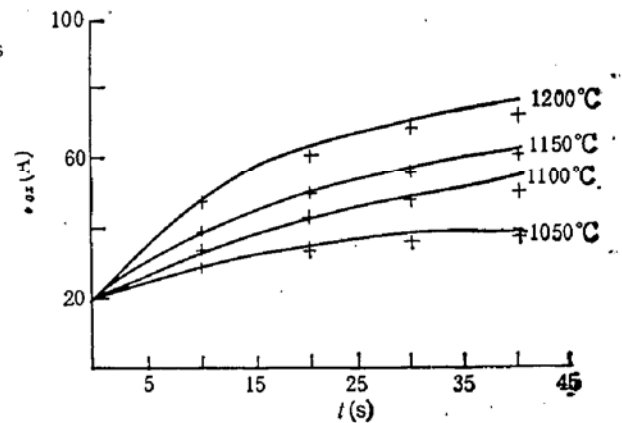


图 3

参 考 文 献

- [1] S. T. Ang and J. J. Wortman, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2361 (1986).
- [2] J. Nulman; J. Krusius and A. Gat, *IEEE Electron Device Lett.*, **EDL-6**, 205 (1985).
- [3] C. Grant, G. Brown, J. Shu, E. Lee and J. Reynolds, Paper 692 RNP presented at the Electrochemical Society Meeting, New Orleans, LA, Oct. 7-12 (1984).
- [4] M. M. Moslehi, S. C. Shatas and K. C. Saraswat, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 1335 (1985).
- [5] V. Murali and S. P. Murarka, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2106 (1986).
- [6] B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3770 (1965).
- [7] A. G. Restesz and R. J. Evans, *J. Appl. Phys. Chem. Solids*, **30**, 551 (1969).

- [8] A. C. Adams, T. E. Smith and C. C. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1787 (1980).
- [9] R. Flitsch and S. I. Raider, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 305 (1975).
- [10] J. Blanc, C. J. Buiochi, M. S. Abrahams, and W. E. Ham, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 120 (1977).
- [11] O. L. Krivanek, T. T. Sheng and D. C. Tsui, *ibid*, **32**, 437 (1987).
- [12] C. A. Paz de Araujo, R. W. Gallegos and Y. P. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, (9), 2675 (1989).
- [13] C. A. Paz de Araujo, Tang Ting-Ao, R. Y. C. Kwor and R. W. Gallegos, Proc. of the Symposium on Reduced Temperature Processing for VLSI, **5**, 58 (1986).
- [14] 汤庭鳌, C. A. Paz de Araujo 适用于获得砷硼浅结的快速热退火解析模型, 复旦大学学报(自然科学版), Vol. **26**, No. 3, 313(1987).
- [15] Mehrdad M Moslehi, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(12), 1104 (1988).

Kinetics Model of Linearly Ramped Rapid Thermal Oxidation in Silicon

Tang Tingao

(Department of E. E., Fudan University Shanghai, China 200433)

C. A. Paz de Araujo

(University of Colorado, Colorado Springs, U. S. A.)

Abstract

A new analytical model for describing the growth kinetics of Rapid Thermal Oxidation of Si with the use of Boltzmann-Mantano transformation is reported. The creation of an oxygen-rich region near the Si-SiO₂ interface is assumed. The enhancement factor is derived directly from the oxygen diffusion equation in the case of non-steady state.

The measured results are in good agreement with the oxide thickness predicted by the analytical model in the temperature range from 1050°C to 1200°C.