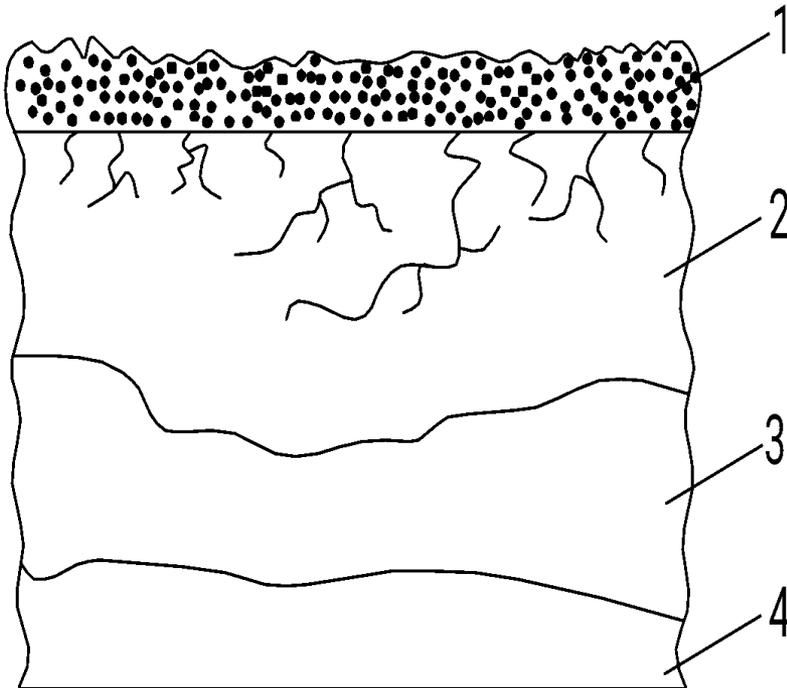


## Механическая обработка кремниевых пластин

<b>Операция</b>	<b>Технические средства</b>	<b>Результат</b>	<b>Примечание</b>
Резка слитка на пластины	специальные диски с алмазной абразивной кромкой	Пластины - полуфабрикат	Перед резкой проводится ориентация слитков рентгеновским методом.
Шлифовка и полировка	осуществляется с использованием алмазной пасты и мелкодисперсных абразивов из окислов редкоземельных элементов с величиной зерна 0,1 - 0,3 мкм.	В процессе формируются геометрические размеры пластины.	После любой из этих операций на поверхности полупроводника остается нарушенный слой.

## Структуру нарушенного слоя полупроводниковой пластины



- Структура нарушенного при механической обработке поверхностного слоя: 1 - рельефный слой; 2 - микротрещины; 3 - область скопления дислокаций; 4 - монокристалл
- В нарушенном слое, кроме структурных, возможно образование и концентрационных неоднородностей, которые связаны с сегрегацией примесей на дислокациях, что может изменять электрофизические свойства материала, влияя на электрические параметры элементов микросхем.

## Виды поверхностных загрязнений

1. **Физические или механические загрязнения** (пыль, волокна, абразивные и другие частицы, не связанные химически с поверхностью). Наличие таких загрязнений приводит к неравномерности травления и дефектам в слоях диэлектрика или полупроводника, наносимых на поверхность полупроводникового материала.

2. **Молекулярные загрязнения** - это природные или синтетические воски, смолы и растительные масла (нефть). Они вносятся после механической резки, шлифовки и полировки пластин. Молекулярные загрязнения включают также отпечатки пальцев и жировые пленки, которые осаждаются под воздействием атмосферы или при длительном хранении пластин в таре. Эти пленки удерживаются на поверхности пластин слабыми электростатическими силами.

3. **Ионные загрязнения** появляются после травления в щелочных или кислотных растворах, особенно содержащих HF, после отмытки в дистиллированной воде. Ионные загрязнения удерживаются на поверхности в результате физической или химической адсорбции. Особенно нежелательно присутствие щелочных ионов, вызывающих нестабильность характеристик приборов при попадании их в слой окисла кремния.

4. **Атомные загрязнения** - это главным образом тяжелые металлы Au, Ag, Cu, осаждающиеся на поверхности кремния при кислотном травлении. Они могут влиять на время жизни носителей заряда, поверхностную проводимость.

## Очистка поверхности пластин после механической обработки

Очистка поверхности начинается с обработки пластин в органических растворителях. Как правило, нельзя ограничиться каким-либо одним из них, следует использовать последовательно несколько растворителей. При их выборе важно учитывать, что:

- 1) растворитель не должен реагировать с материалом подложки;
- 2) каждый последующий растворитель должен растворять предыдущий;
- 3) все растворители должны быть высокой степени чистоты.

Для очистки поверхности используются следующие растворители: трихлорэтилен ( $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ ), толуол ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ), ацетон ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), четыреххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ), этиловый спирт ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) и др.

Наиболее эффективны кипячение в реактиве и очистка в потоке реактива.

Скорость растворения органических загрязнений увеличивается более чем на порядок величины, если растворитель нагревается от комнатной температуры до 70 °С. Нагрев до более высоких температур может приводить к деструкции, разрушению растворителя, которое сопровождается выделением продуктов разложения, часто являющихся отравляющими веществами (например, фосген выделяется при деструкции трихлорэтилена).

Применение щеток и кистей увеличивает степень очистки поверхности от загрязнений, однако при этом возможны механические повреждения поверхности в виде царапин и сколов.

**Эффективна очистка с помощью ультразвука.** В этом случае пластины помещаются в ванну с растворителем, укрепленную на сердечнике магнитостриктора. При воздействии ультразвука в растворе образуются кавитационные пузырьки растворителя, которые с силой ударяют о поверхность пластин, удаляя загрязнения. Однако при ультразвуковой очистке пластины часто крошатся, особенно по краям.

Важнейшим требованием к растворителям является высокая степень их чистоты. Наличие в них малейших следов растворенных жиров и других примесей приводит к загрязнению поверхности пластин и снижению качества очистки.

## **Методы контроля чистоты поверхности**

<b>Прямые методы</b>	<b>Косвенные методы</b>
<p>определяют загрязнения непосредственно на контролируемой поверхности</p>	<p>основаны на экстрагировании загрязнений растворителем с последующим их анализом каким- либо другим методом</p>

## **К прямым методам контроля относятся:**

1) наблюдение поверхности пластины в темном (или светлом) поле микроскопа; загрязнения видны в виде светящихся точек (используют металлографический или интерференционный микроскопы);

2) наблюдение поверхности в косом свете - отражения от зеркальной поверхности пластины и в загрязненных местах различаются;

3) люминесцентный метод, использующий свойство ряда веществ, находящихся на поверхности, светиться под влиянием ультрафиолетовых лучей (может применяться для обнаружения органических пленок, олеиновой кислоты, вакуумных масел и других загрязнений), чувствительность его сравнительно мала и равна  $1 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>;

4) метод, основанный на смачиваемости поверхности, чувствительность которого определяется природой гидрофобных загрязнений, материалом подложки и шероховатостью поверхности, может успешно применяться только для оценки гидрофильной поверхности. Чувствительность метода  $10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>. Такой метод осуществляется либо погружением в чистую воду (гидрофобные включения не смачиваются), либо наблюдением рисунка изморози, по которому судят о наличии загрязнений на поверхности.

# Химическое травление кремния

- Доставка реагента из объема раствора к поверхности пластины
- Химическое взаимодействие реагента с поверхностью
- Десорбция продуктов реакции и их удаление в объем раствора

- Доставка молекул из объема травителя к поверхности пластины
- При однородном распределении травителя в растворе в  $t_0$
- При равновесии скоростей диффузии реагента и химической реакции
- Результирующая скорость реакции травления

- $v_d = k_d (C - C')$

- $v_p = k_p C \exp(-E/kT)$

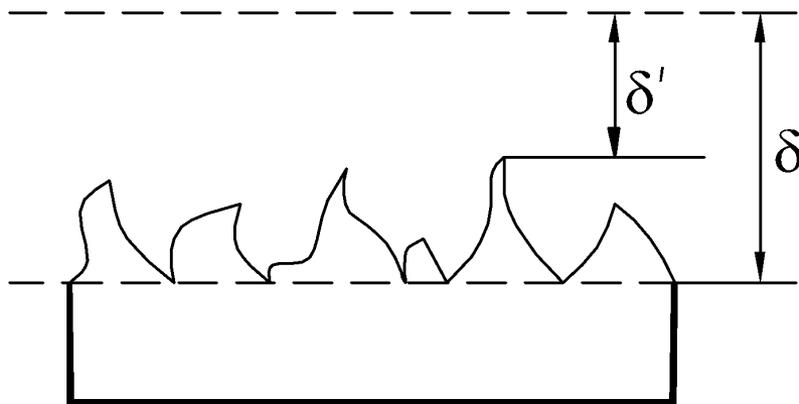
- $k_d (C - C') = k_p C \exp(-E/kT)$

$$v = \frac{k_d k_p \exp(-E/kT)}{k_d + k_p \exp(-E/kT)} C$$

Если  $k_d \gg k_p \exp(-E/kT)$ , то  $v = k_p C \exp(-E/kT)$ .

В этом случае – травление селективное. Процесс используется для выявления структурных дефектов на поверхности полупроводника, кристаллографической ориентации поверхности.

Если  $k_d \ll k_p \exp(-E/kT)$ , то  $v \cong k_d C$ . Травление будет полирующим.



## Варианты травителей

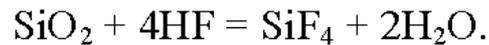
- Полирующие травители
  - $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:10;$
  - $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3;$
  - $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:3:1$
- Травитель для ХДП
  - $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH} = 8:5:5.$
- Селективный травитель
  - $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:3:(8 - 12)$  (Травитель Деша)

## Анизотропное травление

- Селективный травитель называется анизотропным, когда скорость травления кремния в определенном кристаллографическом направлении во много раз превышает скорость в других направлениях.
- Один из вариантов состава таких травителей следующий (мол.%): этилендиамин ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)\text{NH}_2$ ) (35,1) + пирокатехин ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) (3,7) + вода (61,2)
- Также широко используется 5 - 30%-ный водный раствор щелочи КОН или NaOH
- Соотношение скоростей травления для основных плоскостей кремния в этилендиаминовом травителе такое: (111):(110):(100)  
=  
= 3:30:50 мкм/ч

## Травление окисла и нитрида кремния

Для травления окисла кремния (а также БСС и ФСС) используют растворы различной концентрации плавиковой кислоты в воде, а также другие травители, содержащие плавиковую кислоту. Травление идет согласно реакции:



На практике используют **буферный травитель**:

10 см<sup>3</sup> 49%-ный HF, 100 см<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>F (450 г NH<sub>4</sub>F на 650 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) (V<sub>тр</sub>=20 нм/мин)

Его использование предотвращает отслаивание маски фоторезиста.

Для травления нитрида кремния также можно использовать травитель на основе плавиковой кислоты в который для повышения однородности травления добавлен фтористый аммоний. Стандартный травитель:

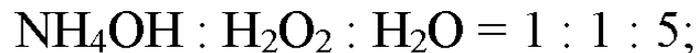
HF (49%-ный): NH<sub>4</sub>F (40%-ный) = 1:7 (V<sub>тр</sub>=3 -5 нм/мин)

При травлении пирога SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> для избежания подтравливания окисла используют фосфорную кислоту H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (T=150 - 200 °C, V<sub>тр</sub>=10 нм/мин)

## Очистка пластин в растворах на основе перекиси водорода

*После травления на поверхности полупроводника имеются органические загрязнения и металлические ионы. Последние высаживаются на поверхности пластин из травителей, причем их концентрация весьма велика, особенно при обработке в плавиковой кислоте.*

Обычно используется последовательная очистка в двух растворах:



В первом растворе хорошо удаляются органические загрязнения и ионы металлов I и II групп, во втором - HCl способствует удалению тяжелых металлов.

Заканчивается процесс промывкой в деионизованной воде.



Производство фотошаблонов:

Допустимый дрейф температуры помещения  
в той же зоне:  $0.1 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{неделя}$

Номинальное значение температуры  
в той зоне  $18 \div 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Относительная влажность  $35 \div 45\% \pm 0.1\% / \text{час}$

Класс чистоты помещения 100

в зоне установки основного оборудования

(по стандарту F209E) Класс чистоты на операциях монтажа  $< 1$   
пелликлов

Амплитуда вибраций в зоне установки  
электронно-лучевых генераторов  
изображения

не более  $0.006 \text{ мкм}$   
в диапазоне частот  
от  $0.1 \text{ Гц}$  до  $10 \text{ Гц}$

# Для чего нужна «чистая комната»?

Чистая комната предназначена для защиты от загрязнений следующих типов:

- Неорганических
  - Минеральные частицы
  - Металлические частицы
- Химических
  - Производные углеводорода
  - Органические составы
- Микробиологических
  - Бактерии
  - Вирусы
  - Споры
  - Грибки
  - Клещи
  - Пыльца

- производственные помещения разделены на чистую рабочую зону и зону технического обслуживания оборудования, при этом рабочие столы и оборудование устанавливаются так, чтобы линия разделения воздушного потока находилась на расстоянии, примерно равном  $2/3$  ширины технологической зоны. В противном случае основная масса загрязнений от рук оператора распределяется по всей поверхности стола;

- конструкция ЧПП должна быть прочной, герметичной, удобной при монтаже, эксплуатации и уборке, по возможности недорогой, обеспечивать необходимый воздухообмен, обладать теплоизолирующими свойствами и гибкостью к перепланировке;

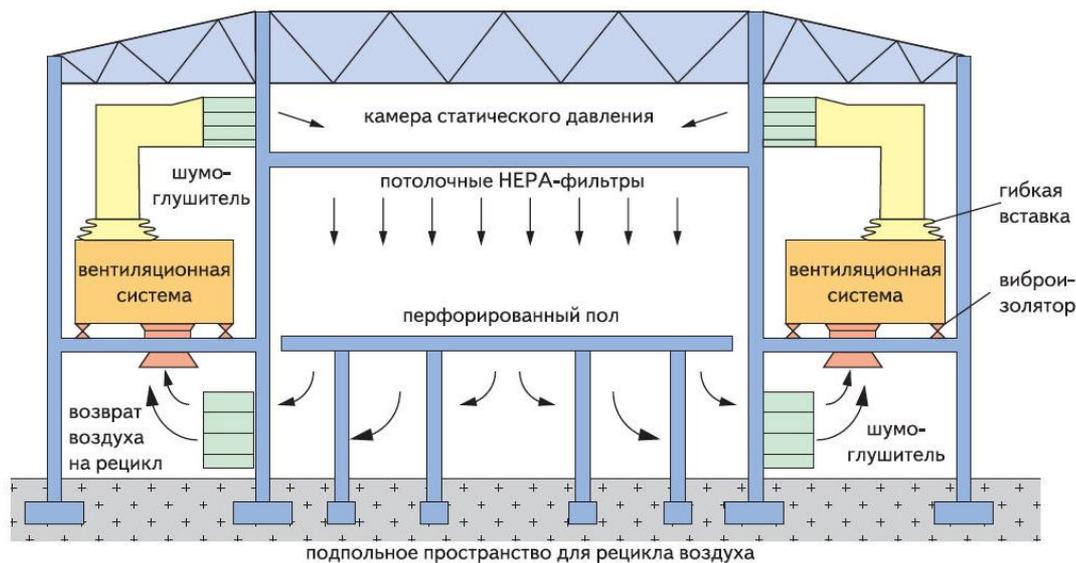


Схема обмена воздуха в чистых помещениях

*Чистым помещением* или чистой комнатой называется помещение, в котором счетная концентрация взвешенных в воздухе частиц и число микроорганизмов в воздухе поддерживаются в определенных пределах.

Под частицей понимается твердый, жидкий или многофазный объект или микроорганизм с размерами от 0.005 до 100 мкм. Важной характеристикой чистого помещения является его класс. Класс чистого помещения характеризуется классификационным числом, определяющим максимально допустимую счетную концентрацию аэрозольных частиц определенных размеров в 1 м<sup>3</sup> воздуха.

Чистые помещения можно условно разбить на две большие группы:

- с *однонаправленным* потоком воздуха (поток воздуха с постоянной скоростью и примерно параллельными линиями тока по всему поперечному сечению чистой зоны);
- с *неоднонаправленным* потоком воздуха.

***Состояния чистого помещения:***

а) *построенное*, когда чистое помещение построено и действует, но технологическое оборудование не установлено или установлено, но не работает, а материалы и персонал отсутствуют;

б) *оснащенное*, когда чистое помещение построено и действует, технологическое оборудование установлено и отлажено, а персонал отсутствует;

в) *эксплуатируемое*, когда чистое помещение функционирует в соответствии с заданными требованиями и с установленной численностью персонала, работающего в соответствии с документацией.

**Класс чистоты (cleanroom class)** – характеристика степени запыленности чистого помещения и чистого рабочего места.

Обычно используются американский стандарт FS209 и международный стандарт ISO14644-1 (Серия стандартов по системному менеджменту качества разработана Техническим комитетом ТК 176 Международной Организации по Стандартизации (ISO, International Organization for Standardization)).

В федеральном стандарте США FS209E концентрация частиц в воздухе выражена в метрических единицах, т.е. в числе частиц в м<sup>3</sup>, а класс в системе СИ определяется как **десятичный логарифм концентрации частиц размером ≥ 0,5 мкм в 1 м<sup>3</sup> воздуха**. В английском варианте предыдущих версий стандарта класс чистоты определяется по количеству частиц размером ≥ 0,5 мкм в 1 фут<sup>3</sup> воздуха.

Классификация ISO14644-1 основана на уравнении:

$$C_n = 10^N (0,1/d)^{2,08}$$

$C_n$  – максимально допустимая концентрация частиц рассматриваемого размера (d),  $C_n$  – округляется до ближайшего целого числа с использованием не более трех значащих цифр. N – класс по ISO, не превышающий 9; допускаются промежуточные классы с минимальным интервалом 0,1N. 0,1 - постоянный параметр с размерностью в мкм.

Классификация ISO гармонизирована с классификацией FS209E так, что класс 3 по ISO соответствует классу 1 или M 1,5 по FS209E, класс 4 по ISO соответствует классу 10 или M 2,5 по FS209E, класс 5 по ISO<sub>19</sub> соответствует классу 100 или M 3,5 по FS209E и т.д.

# Классификация чистых помещений

Класс чистоты	Предельно допустимое число частиц в 1 м <sup>3</sup> воздуха с размерами, равными или превышающими, мкм					
	0,1	0,2	0,3	0,5	1,0	5,0
1 ИСО	10	2				
2 ИСО	100	24	10	4		
3 ИСО	1000	237	102	35	8	
4 ИСО	10000	2370	1020	352	83	
5 ИСО	100000	23700	10200	3520	832	29
6 ИСО	1000000	237000	102000	35200	8320	293
7 ИСО				352000	83200	2930
8 ИСО				3252000	832000	29300
9 ИСО				35200000	8320000	293000

По ГОСТ ИСО  
14644-1

ГОСТ ИСО 14644-1	ГОСТ Р 50766-95	Стандарт США 209 E	Стандарт США 209 D
1 ИСО	Р 1	-	-
2 ИСО	Р 2	-	-
3 ИСО	Р 3 (1)	М 1.5	1
4 ИСО	Р 4 (10)	М 2.5	10
5 ИСО	Р 5 (100)	М 3.5	100
6 ИСО	Р 6 (1000)	М 4.5	1000
7 ИСО	Р 7 (10000)	М 5.5	10000
8 ИСО	Р 8 (100000)	М 6.5	100000
9 ИСО	Р 9 (1000000)	-	-

По различным  
стандартам

*Чистая комната* - это сложное техническое помещение, в котором концентрация частиц загрязняющих веществ поддерживается в определенных пределах в соответствии с требованиями стандартов производства различных продуктов.

Это помещение, в котором контролируется счетная концентрация аэрозольных частиц, построенное и используемое так, чтобы свести к минимуму поступление, генерацию и накопление частиц внутри помещения, и позволяющее, при необходимости, контролировать другие параметры, такие как температура, влажность и давление.

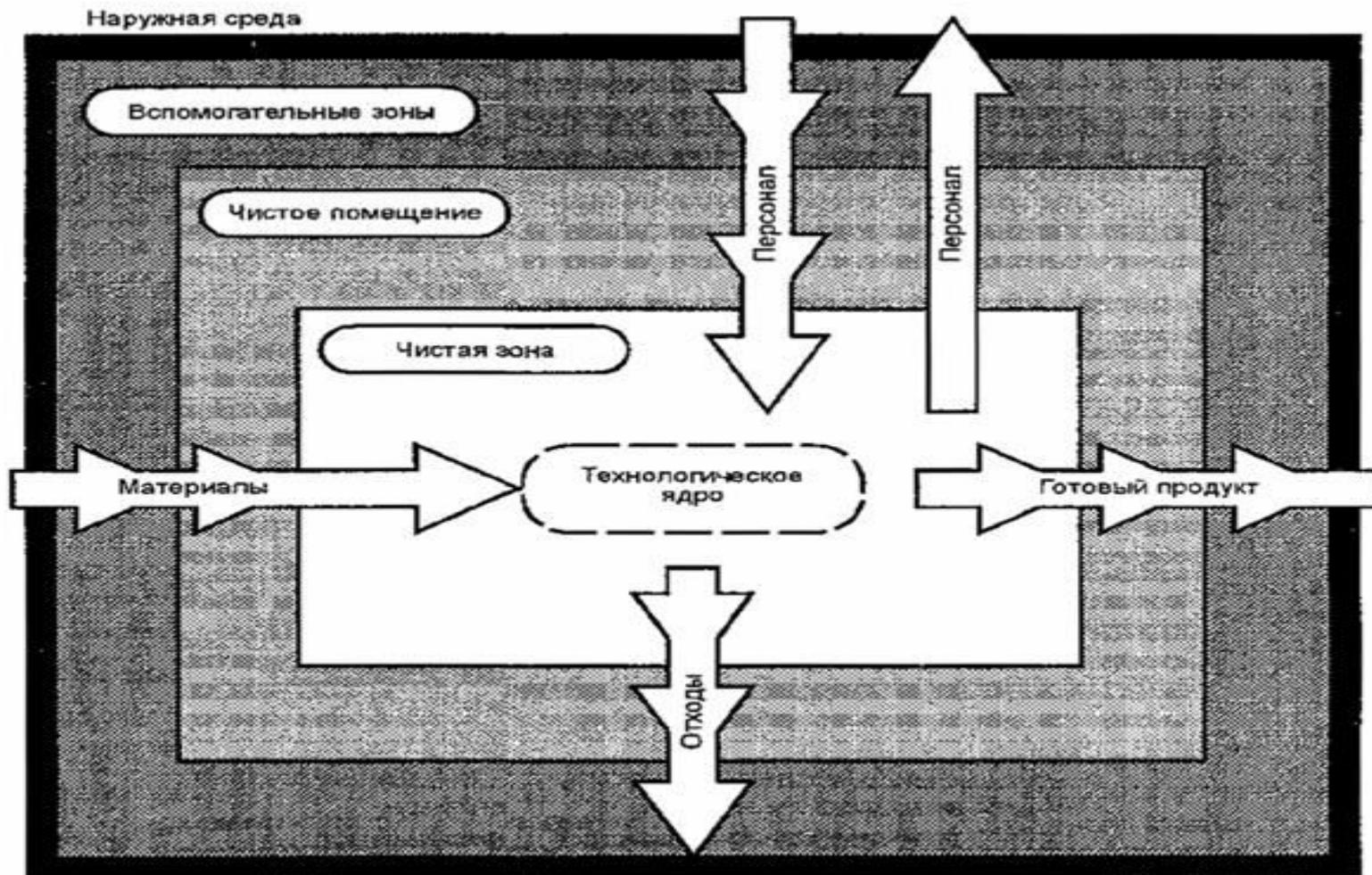






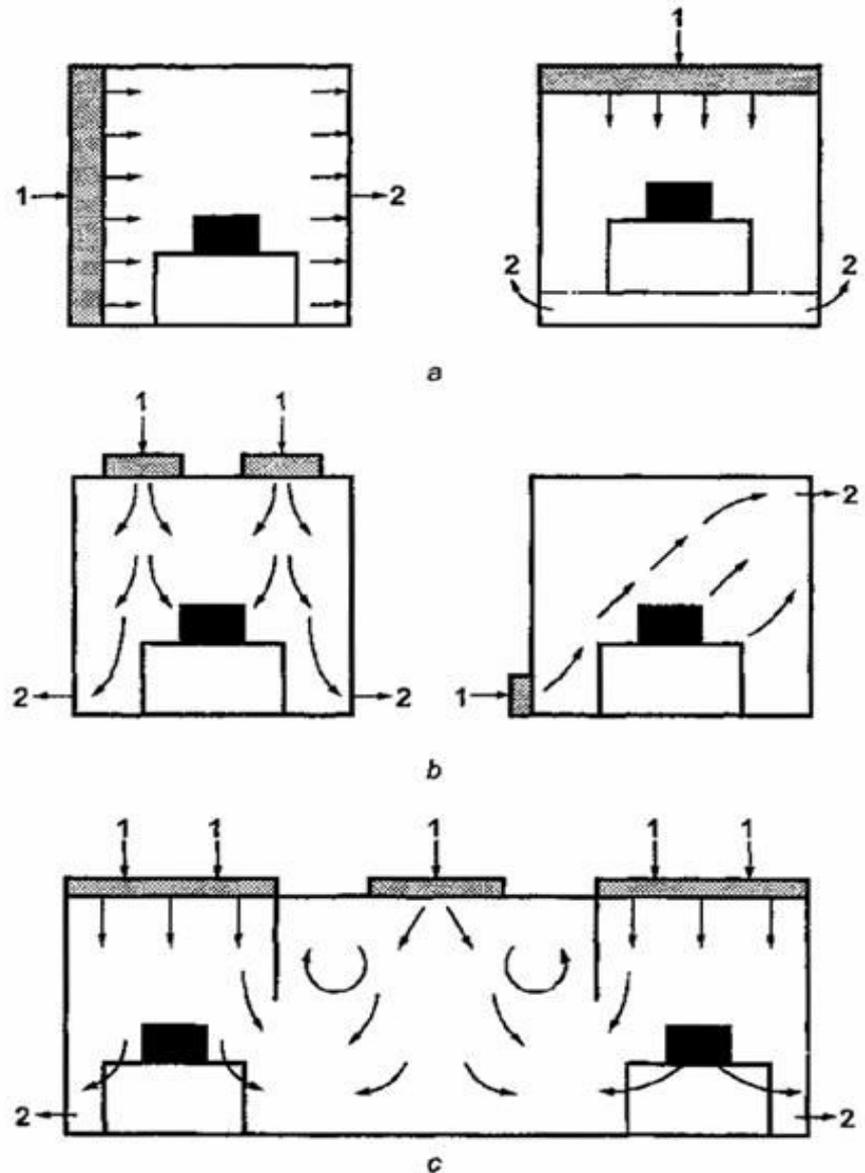
# Концепции контроля и разделения

В силу экономических, технических и эксплуатационных факторов технологическое ядро во многих случаях окружают зоны с меньшим классом чистоты. Это позволяет уменьшить до минимума размер зоны с высоким классом чистоты.



# Примеры потоков воздуха в чистых помещениях

В чистом помещении применяются однонаправленные и неоднаправленные потоки воздуха. Комбинация двух потоков дает смешанный поток. В чистых помещениях классов 1-5 ИСО, как правило, применяются однонаправленные потоки воздуха, а для помещений классов 6-9 ИСО - неоднаправленные.

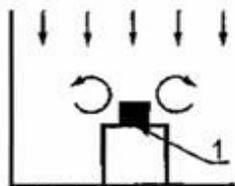
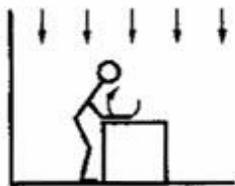
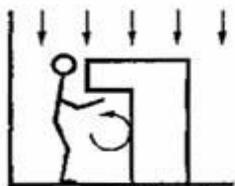
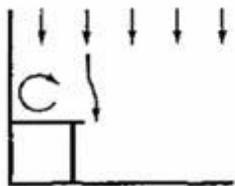


a - однонаправленный поток воздуха;  
b - неоднаправленный поток воздуха;  
c - смешанный поток воздуха; 1 - приточный воздух;  
2 - вытяжной воздух

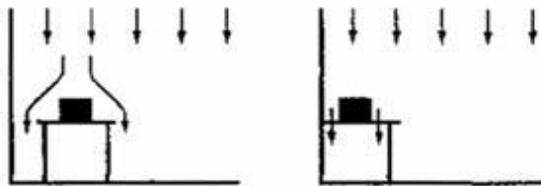
# Влияние персонала и объекта на однонаправленный поток воздуха

Чтобы избежать значительной турбулентности вблизи чувствительной к загрязнениям зоны в чистых помещениях с однонаправленным потоком воздуха, необходимо учитывать основные аэродинамические требования, характер физических препятствий потоку воздуха (технологическое оборудование), выполняемые операции, движения персонала и перемещение продукта.

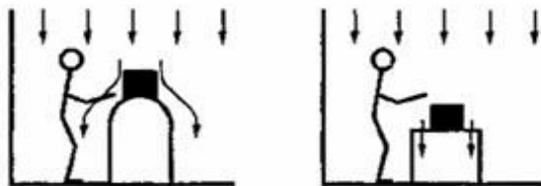
Факторы, нарушающие форму потока воздуха



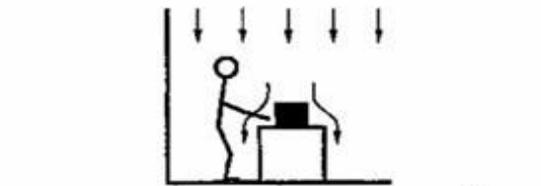
Методы улучшения формы потока воздуха



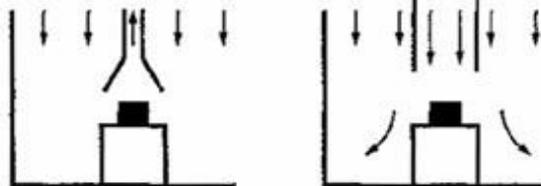
a



b



c



d

a - за счет лучшего расположения оборудования;

b - за счет лучшей формы оборудования и рабочего места;

c - за счет правильного поведения персонала; d - за счет специальной организации потоков воздуха;

1 - источник тепла; 2 - локальный поток с повышенной скоростью



План чистой комнаты

# Функциональное назначение пленок термического $\text{SiO}_2$ в ИС

- пассивация поверхности интегральных структур;
- изоляция приборов и элементов разводки в схеме;
- маскирование поверхности полупроводника при диффузии и ионном легировании;
- в качестве подзатворного диэлектрика в МДП-приборах и структурах.

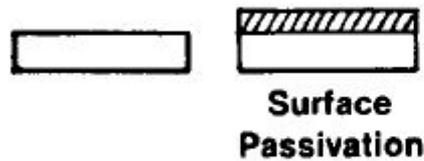


Figure 7.1 Surface passivation with silicon dioxide layers.

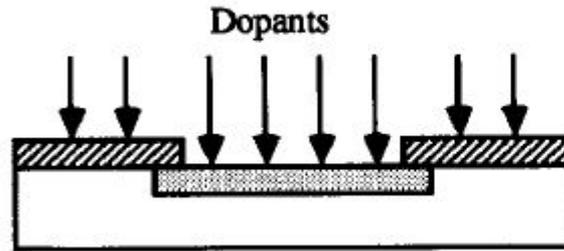


Figure 7.2 Silicon dioxide layer as dopant barrier.

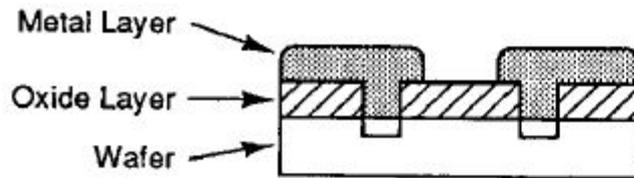


Figure 7.3 Oxide layer used as dielectric layer between wafer and metal.

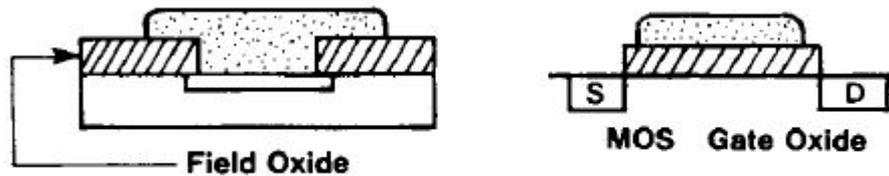


Figure 7.4 Silicon dioxide as field oxide and in MOS gate.

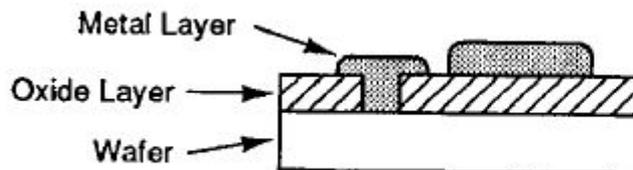


Figure 7.5 Silicon dioxide layer in solid-state capacitor.

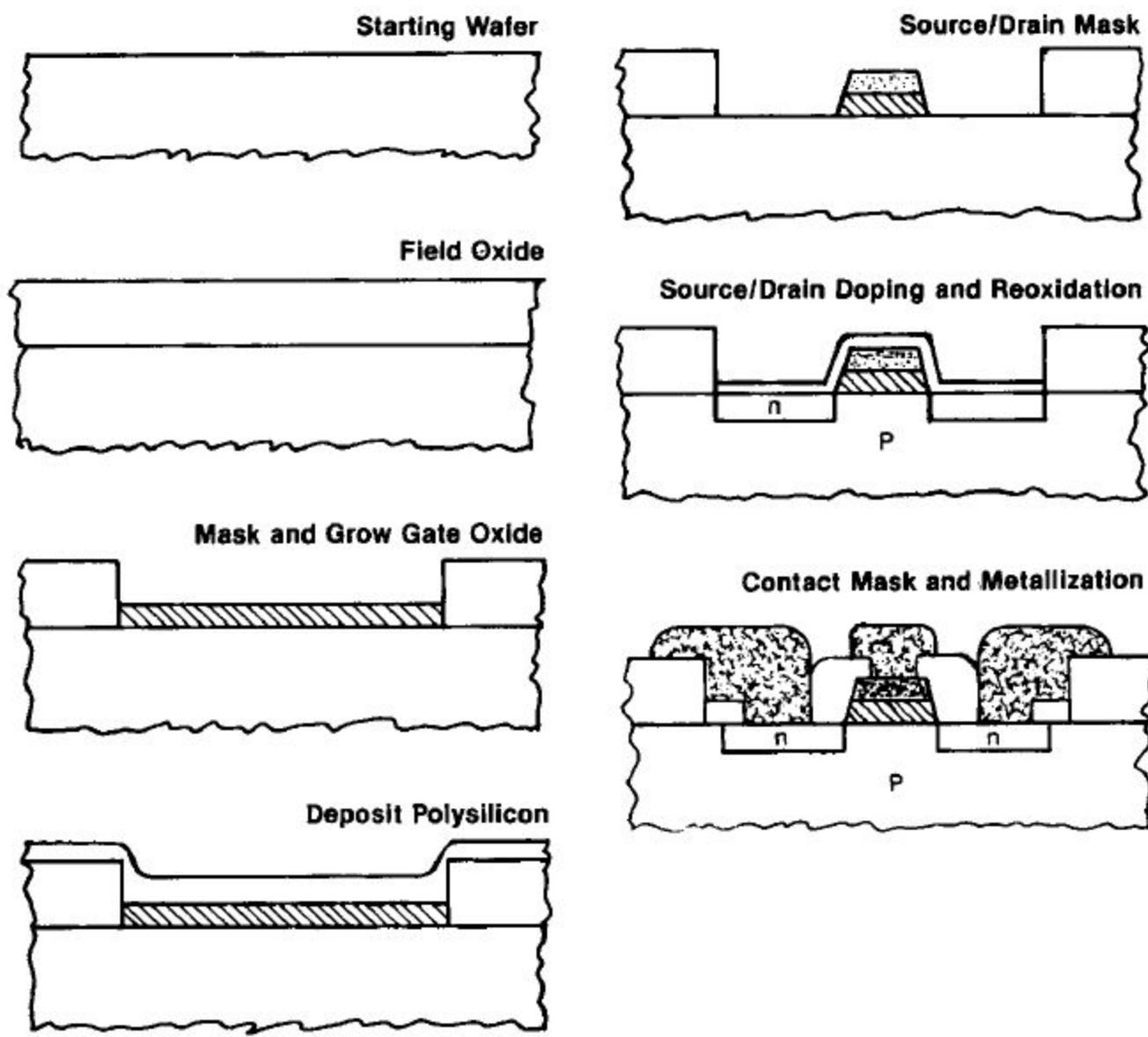


Figure 4.15 Silicon gate MOS process steps.

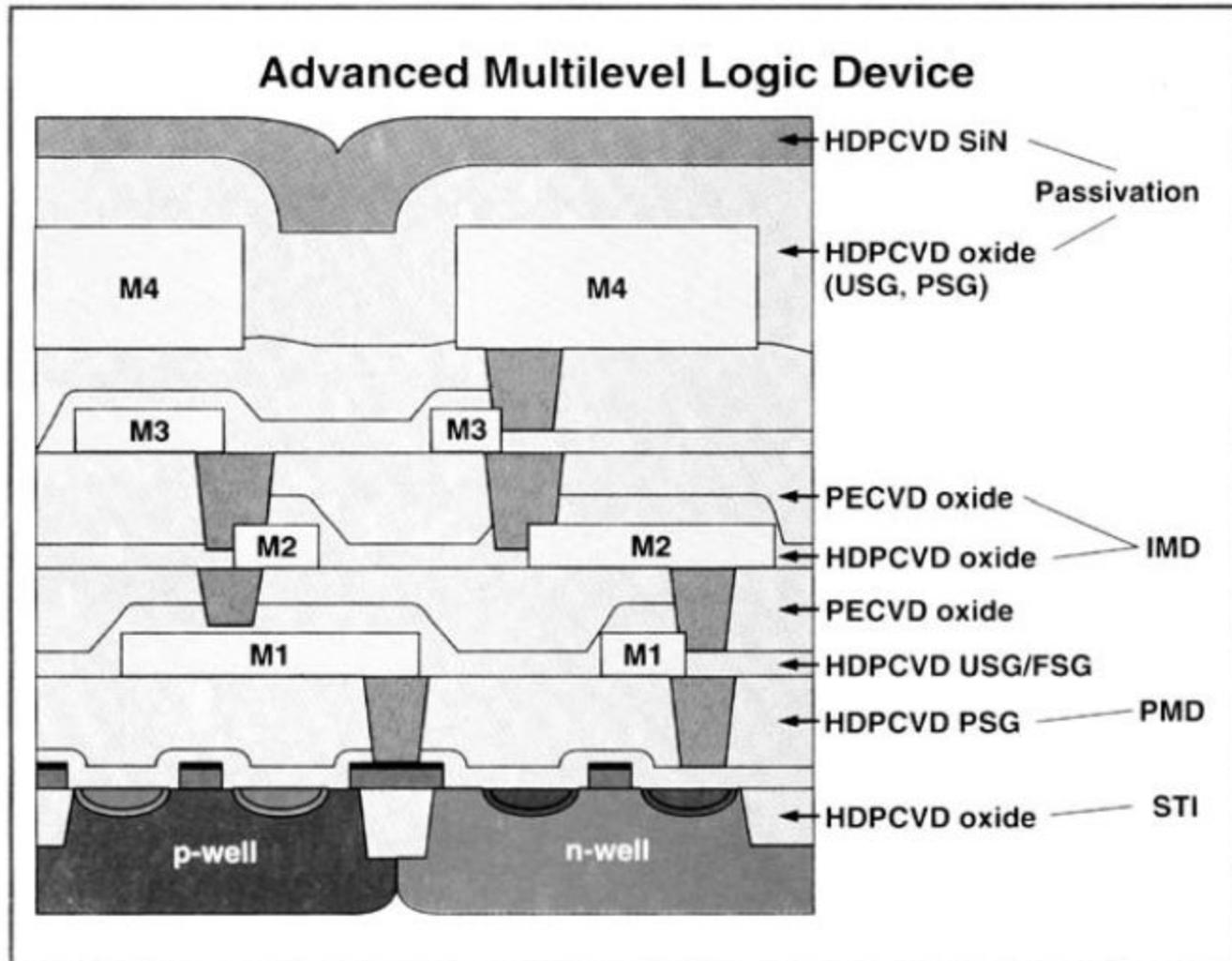
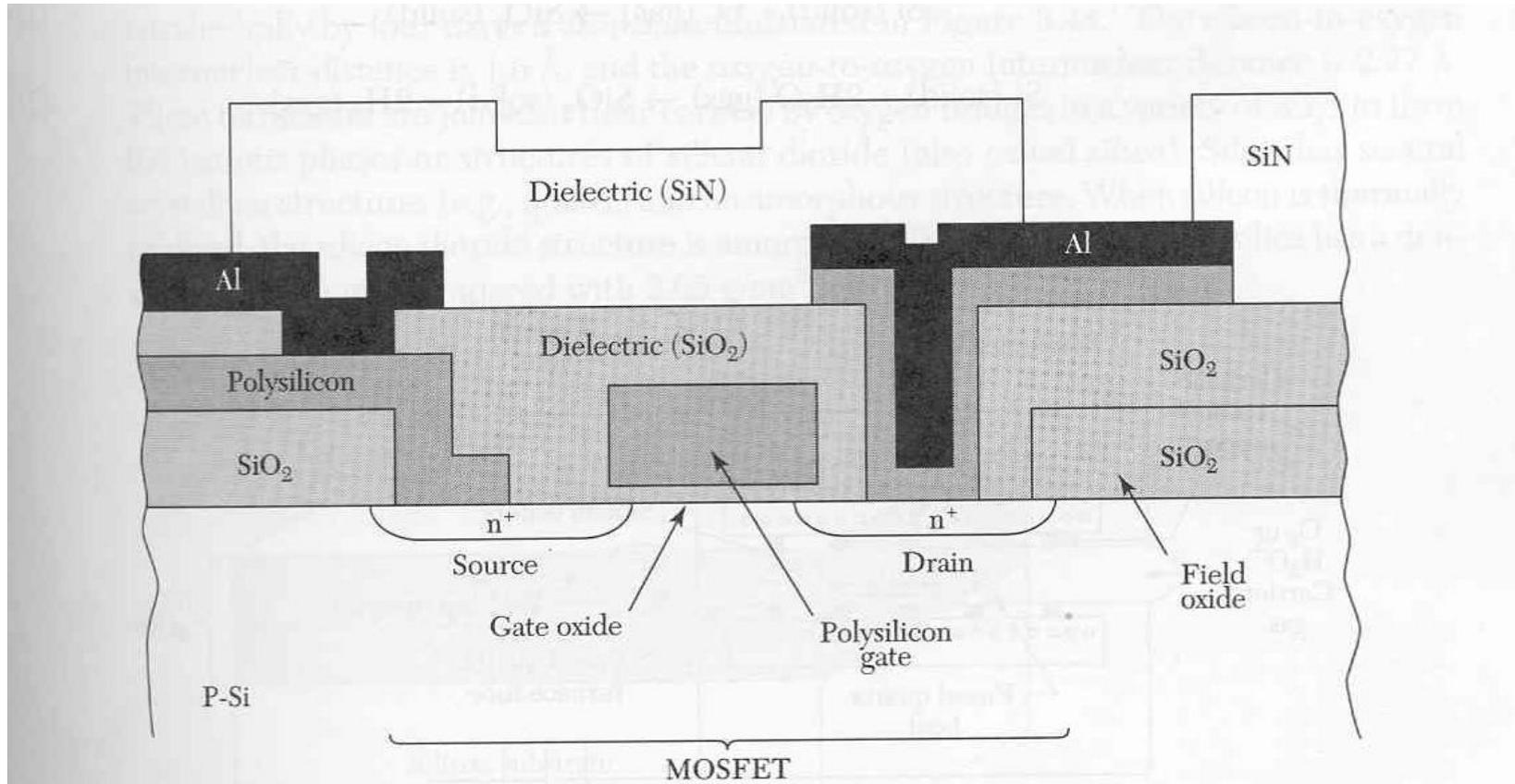


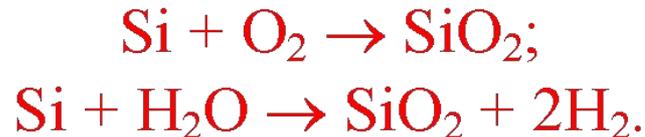
Figure 4.16 Modern chip structure.



Schematic cross section of a metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

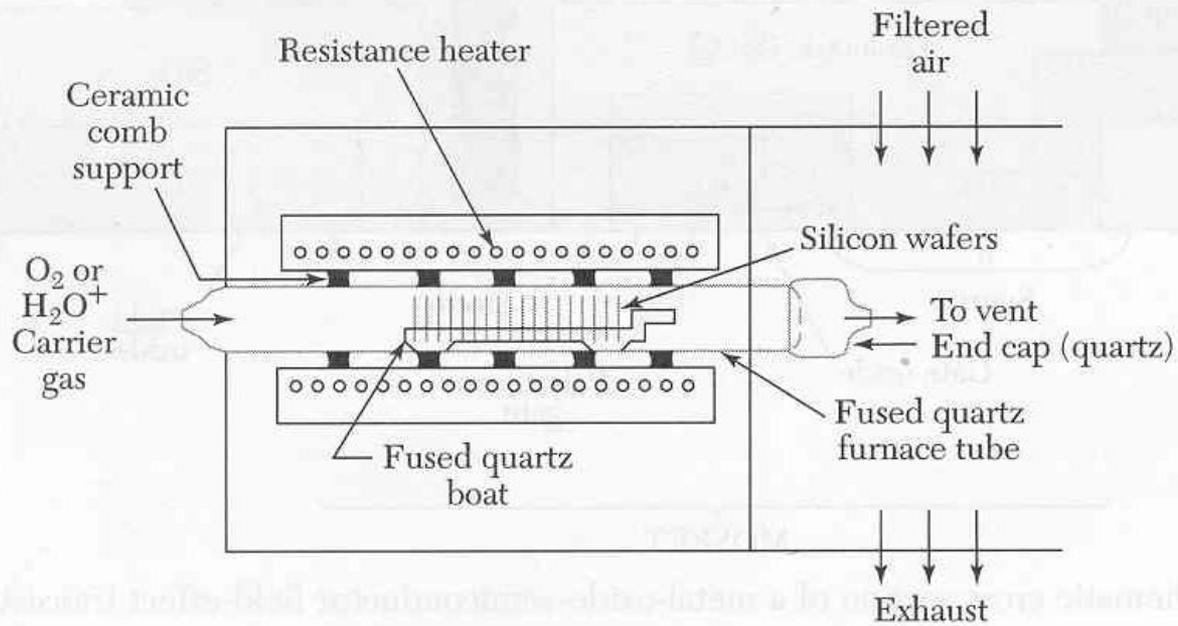
# Физический механизм роста окисла при высокой температуре

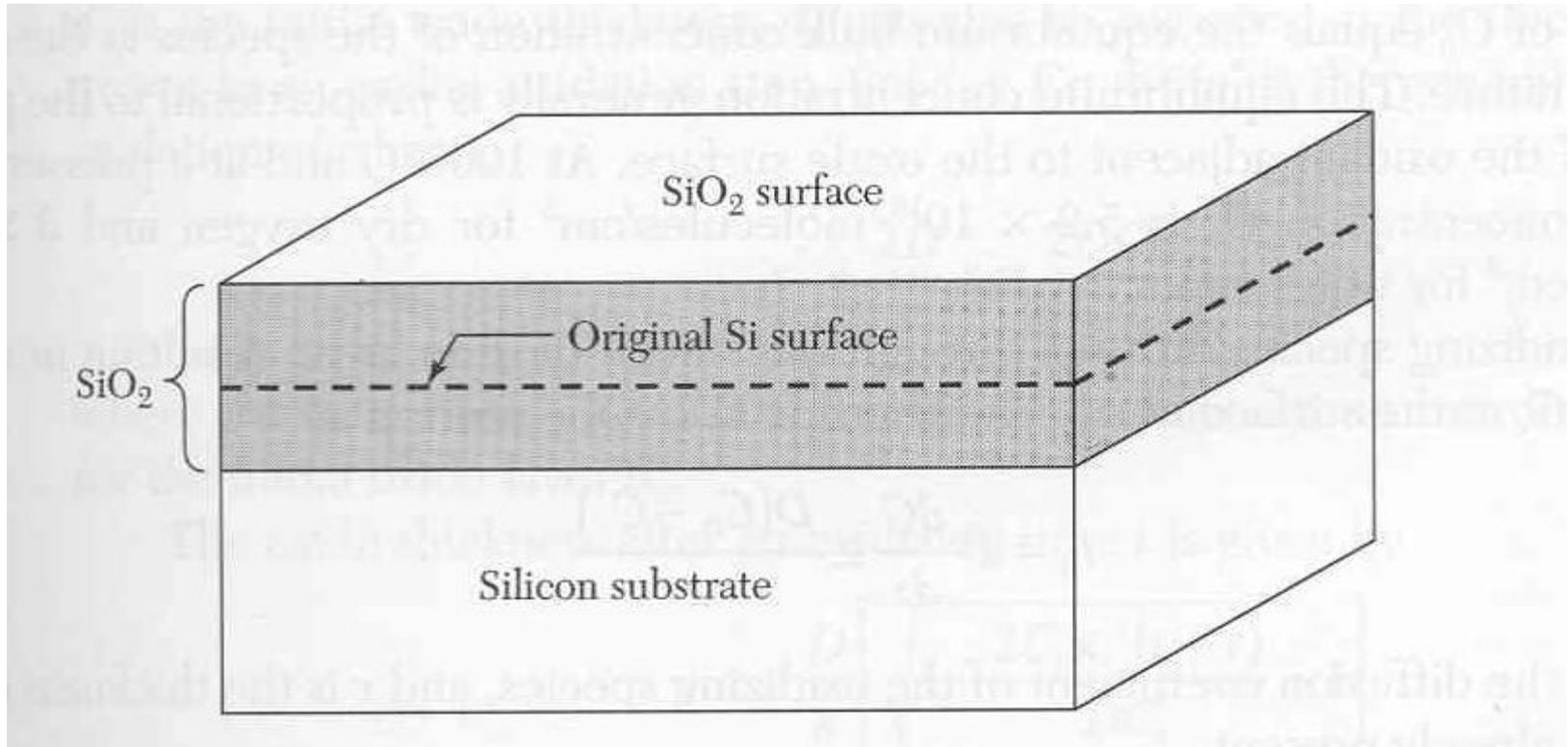
Рост окисла кремния  $\text{SiO}_2$  происходит на границе раздела кремний - окисел в атмосфере сухого кислорода или паров воды согласно реакциям



При этом граница двух фаз  $\text{Si} - \text{SiO}_2$  движется в глубь полупроводника, часть кремния поглощается окислом.

Высокотемпературный процесс окисления кремния рассматривается обычно состоящим из двух этапов: диффузии окисляющих частиц через растущий окисел и их химического взаимодействия с кремнием на границе раздела двух фаз  $\text{Si} - \text{SiO}_2$ . Диффундирующими частицами в случае окисления в сухом кислороде считаются либо молекулы кислорода  $\text{O}_2$ , либо атомы кислорода. При окислении в парах воды окисляющими частицами могут быть молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$ , а также ионные пары  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$





Толщина пленки  $\text{SiO}_2$ , равная  $x$ , поглощает слой кремния толщиной  $0,44 x$ . Таким образом, можно считать, что толщина окисла примерно в два раза больше толщины поглощенного им кремния.

If a silicon oxide layer of thickness  $x$  is grown by thermal oxidation, what is the thickness of silicon being consumed? The molecular weight of Si is 28.9 g/mol, and the density of Si is 2.33 g/cm<sup>3</sup>. The corresponding values for SiO<sub>2</sub> are 60.08 g/mol and 2.21 g/cm<sup>3</sup>.

**SOLUTION** The volume of 1 mol of silicon is

$$\frac{\text{Molecular weight of Si}}{\text{Density of Si}} = \frac{28.9 \text{ g/mol}}{2.33 \text{ g/cm}^3} = 12.06 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

The volume of 1 mol of silicon dioxide is

$$\frac{\text{Molecular weight of SiO}_2}{\text{Density of SiO}_2} = \frac{60.08 \text{ g/mol}}{2.21 \text{ g/cm}^3} = 27.18 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Since 1 mol of silicon is converted to 1 mol of silicon dioxide,

$$\frac{\text{Thickness of Si} \times \text{area}}{\text{Thickness of SiO}_2 \times \text{area}} = \frac{\text{Volume of 1 mol of Si}}{\text{Volume of 1 mol of SiO}_2}$$

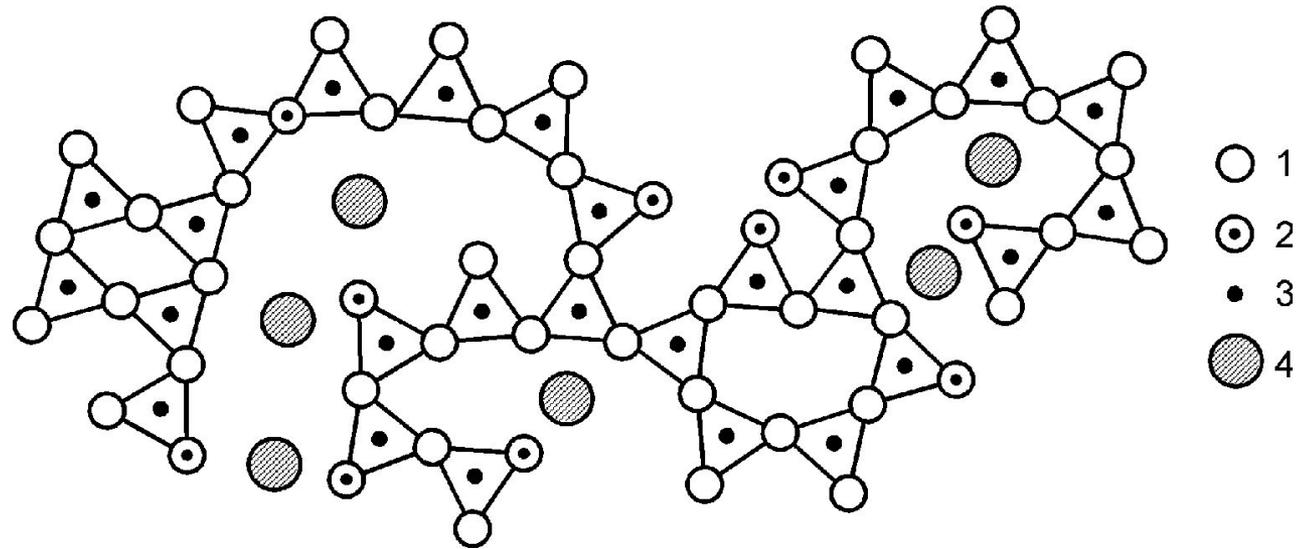
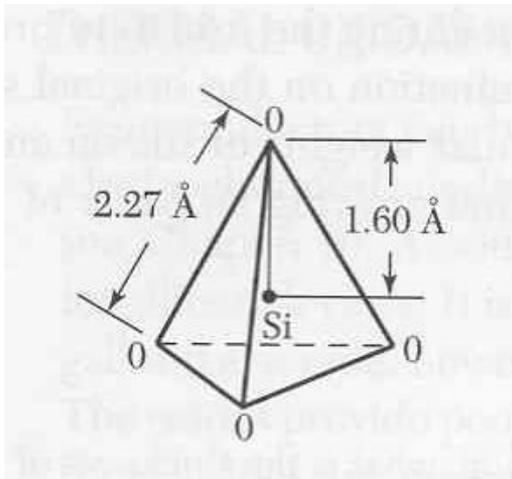
$$\frac{\text{Thickness of Si}}{\text{Thickness of SiO}_2} = \frac{12.06}{27.18} = 0.44$$

Thickness of silicon = 0.44 (thickness of SiO<sub>2</sub>). For example, to grow a silicon dioxide layer of 100 nm, a layer of 44 nm of silicon is consumed. ◀

По современным представлениям структура аморфного окисла кремния - кварцевого стекла - это разупорядоченная трехмерная сетка состоящих из кремния и кислорода тетраэдров, которые соприкасаются только своими вершинами, но не ребрами или гранями.

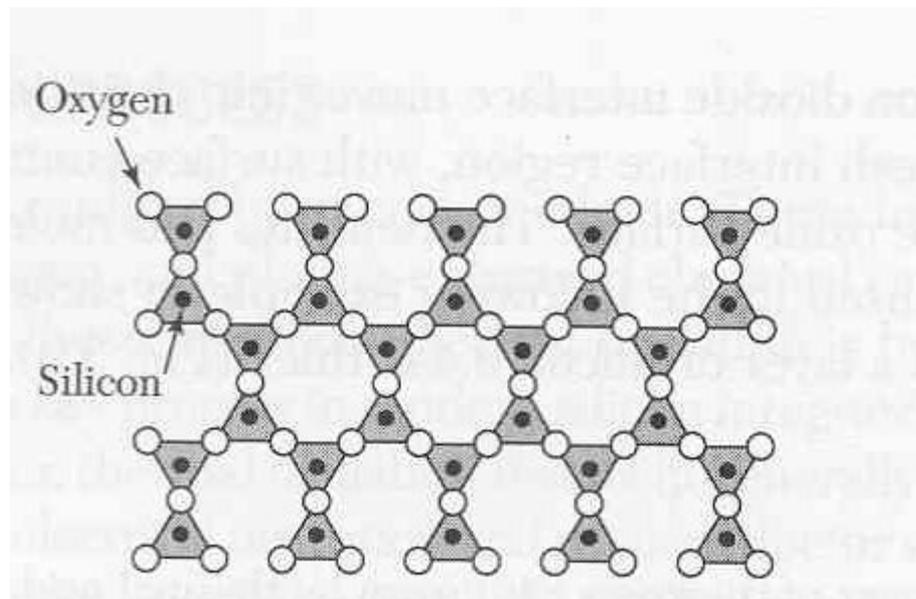
Каждый атом кремния в сетке является центром тетраэдра, в вершинах которого расположены четыре атома кислорода. Каждый такой атом кислорода связан с двумя атомами кремния.

## Структура двуокиси кремния (двумерная модель)

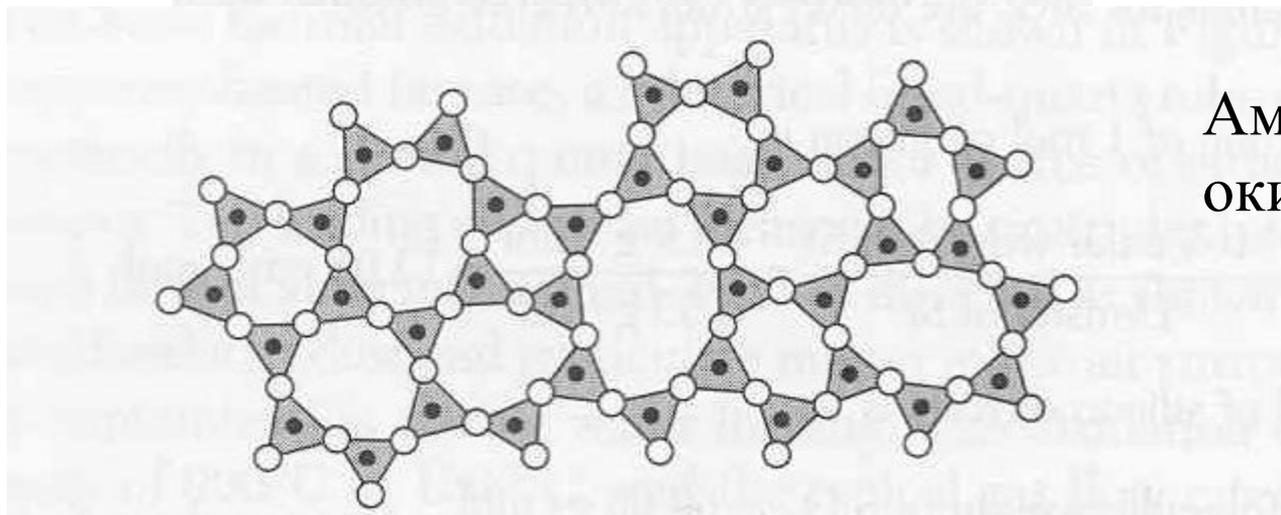


1 – мостиковый кислород; 2 - немостиковый кислород;  
3 - модификатор; 4 - стеклообразователь

Угол Si-O-Si равен  $143 \pm 17^\circ$ . Тетраэдры в кварцевом стекле и кристаллическом кварце подобны, но в стекле они образуют неупорядоченную сетку, а в кристаллическом кварце - правильную решетку



Кварц



Аморфный  
окисел

Только 43% объема занята молекулами окисла. Остальной объем может быть занят молекулами различных примесей, например натрием, который может довольно быстро диффундировать сквозь окисел.

Стеклообразующие элементы в кварцевом стекле могут заменять кремний при построении решетки. Важными стеклообразующими примесями являются бор, фосфор и алюминий. Их валентность отличается от валентности кремния. Например, бор имеет валентность три и в  $B_2O_3$  окружен только тремя кислородными атомами.

Катионы-модификаторы (такие, как натрий, калий, свинец, и др.) в решетке кварцевого стекла играют роль примесей внедрения. В этой группе может оказаться также и алюминий. При введении модификаторов в форме окислов они ионизируются и отдают кислород в решетку. Металлический атом занимает междоузельное положение в решетке, а кислородный атом входит в решетку и образует два немостиковых атома там, где раньше был один мостиковый кислород

# Модель Дила - Гроува

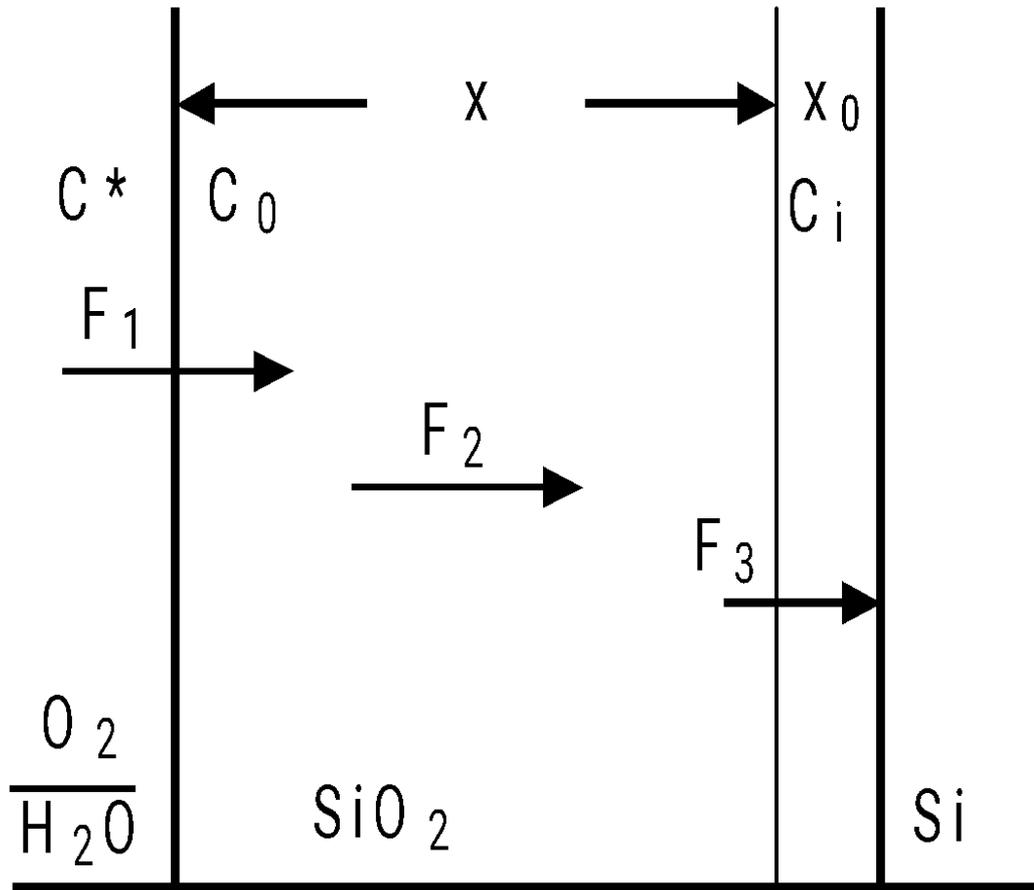


Диаграмма высокотемпературного окисления кремния

Модель предполагает три потока:

1) массоперенос окислителя через внешнюю границу растущего окисла  $\text{SiO}_2$  из газовой фазы (поток  $F_1$ ):

$$F_1 = h(C^* - C_0),$$

где  $h$  - коэффициент переноса окисляющих частиц через внешнюю границу окисла;  $C^*$  и  $C_0$  - концентрации окисляющих частиц вне окисла и вблизи поверхности внутри окисла в любой момент времени окисления  $t$  ( $C_0$  принимается обычно равной предельной растворимости окислителя в  $\text{SiO}_2$ . При 1 атм и 1000  $^\circ\text{C}$   $C_0 = 5,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  для сухого кислорода и  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для водяного пара);

2) диффузию окисляющих частиц через окисел к границе раздела  $\text{SiO}_2 - \text{Si}$  (поток  $F_2$ ):

$$F_2 = D \frac{C_0 - C_i}{x}$$

где  $D$  - коэффициент диффузии окисляющих частиц;  $C_i$  - концентрация окислителя на границе  $\text{SiO}_2 - \text{Si}$ ;

3) химическую реакцию взаимодействия окислителя с кремнием (поток  $F_3$ ):

$$F_3 = kC_i,$$

где  $k$  - скорость реакции. (2.1)

В условиях установившегося равновесия (поток  $F = F_1 = F_2 = F_3$ ) решается дифференциальное уравнение для скорости

окисления:

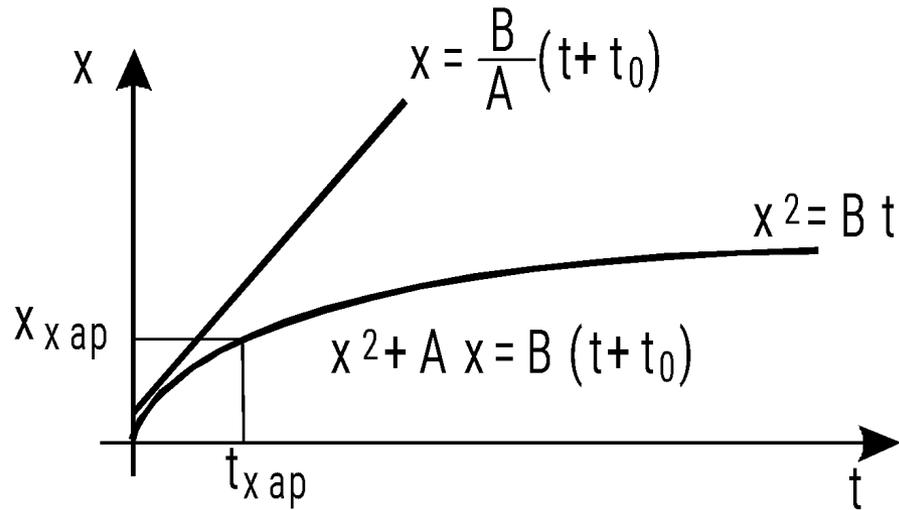
$$\frac{dx}{dt} = \frac{F}{N} = \frac{kC^* / N(2.1)}{1 + \frac{k}{h} + \frac{kx}{D}},$$

где  $N$  - число частиц окислителя, необходимое для создания единицы объема окисла.

Если ввести обозначения:

$$A = 2D \left( \frac{1}{k} + \frac{1}{h} \right), \quad B = \frac{2DC^*}{N}$$

то уравнение примет вид:  $dx/dt = B/(A + 2x)$ . (2.2)



Для исследуемого процесса следует иметь в виду, что при  $t = 0$  на поверхности кремния уже мог быть слой окисла толщиной  $x_0$ . Поэтому интегрирование уравнения (2.2) ведется в пределах  $x_0 - x$ , и решение его имеет вид:

$$x^2 + Ax = B(t + t_0), \quad (2.3)$$

где  $t_0$  - время, соответствующее начальной толщине окисла  $x_0$ . Зависимость толщины окисла от времени окисления при высокой (от 700 до 1200 °С) температуре изображена на рисунке.

*При малых временах* окисления  $t \ll A^2/4B$  рост окисла описывается линейным законом

$$x = \frac{B}{A}(t+t_0) \equiv k_l t, \quad (2.4)$$

*при больших временах окисления*  $t \gg A^2/4B$  - параболическим

$$x^2 = Bt \equiv k_p t, \quad (2.5)$$

где  $k_l$  и  $k_p$  - константы линейного и параболического роста соответственно. Имеется некоторое характерное время  $t_{\text{хар}}$ , при превышении которого линейный закон роста окисла переходит в параболический

Уравнение (2.3) можно записать также в виде

$$x^2/B + (A/B)x = t \quad (2.6)$$

(если  $t_0 \ll t$ , то  $t_0$  можно не учитывать).

Поделив все части уравнения (2.6) на  $x$  и проведя небольшие преобразования, получим:

$$x = B(t/x - A/B). \quad (2.7)$$

Уравнение (2.7) есть уравнение прямой в координатах  $[x, t/x]$ , которая отсекает на оси абсцисс отрезок, численно равный обратной величине **линейной константы**  $A/B = k_l$ , и имеет угол наклона, тангенс которого равен **параболической константе роста окисла**  $B = K_p$ .

$$X = B/A t$$

Linear oxidation of silicon

$$X = \sqrt{B t}$$

Parabolic oxidation of silicon

**X** = oxide thickness

**B** = parabolic rate constant

**B/A** = linear rate constant

**t** = oxidation time

Figure 7.9 Linear and parabolic growth of silicon dioxide.

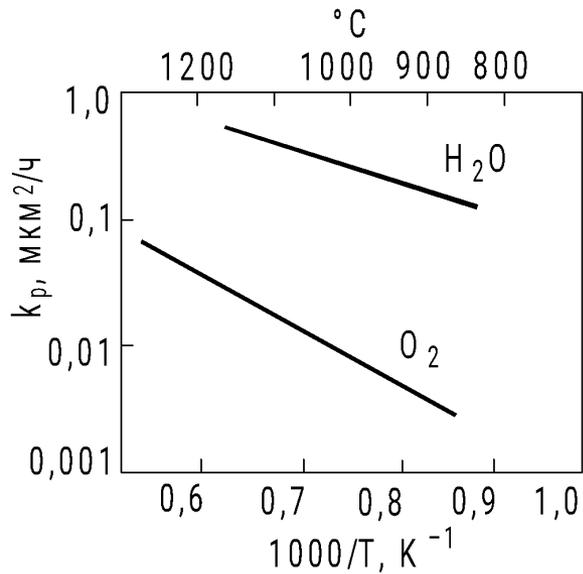
Rate Constants for Oxidation of Silicon in Wet Oxygen

Oxidation Temperature (°C)	Parabolic Rate Constant		Linear Rate Constant	
	A (μm)	B (μm <sup>2</sup> /h)	B/A (μm/h)	(h)
1200	0.05	0.720	14.40	0
1100	0.11	0.510	4.64	0
1000	0.226	0.287	1.27	0
920	0.50	0.203	0.406	0

Rate Constants for Oxidation of Silicon in Dry Oxygen

Oxidation Temperature (°C)	Parabolic Rate Constant		Linear Rate Constant	
	A (μm)	B (μm <sup>2</sup> /h)	B/A (μm/h)	(h)
1200	0.040	0.045	1.12	0.027
1100	0.090	0.027	0.30	0.076
1000	0.165	0.0117	0.071	0.37
920	0.235	0.0049	0.0208	1.40
800	0.370	0.0011	0.0030	9.0
700	—	—	0.00026	81.0

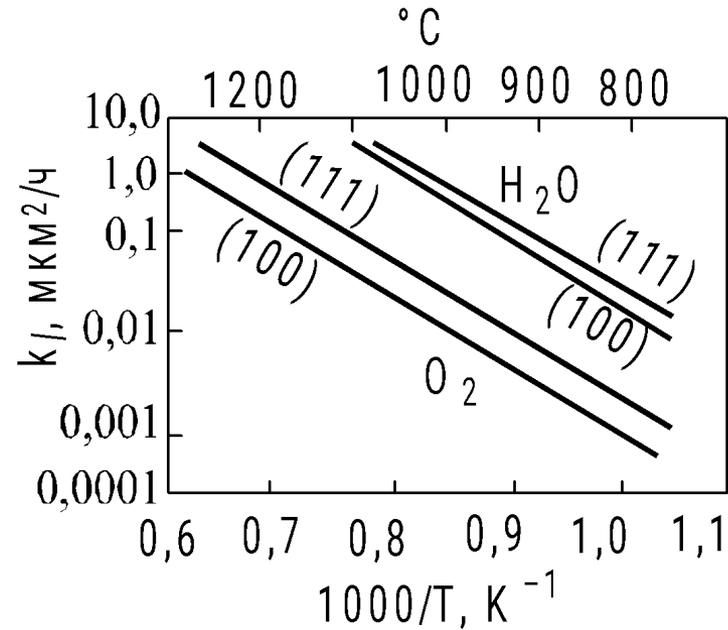
## Влияние температуры окисления



Зависимость параболической константы  $k_p$  закона Дила - Гроува от температуры при окислении кремния в пироженном паре и сухом кислороде

В модели Д-Г параболическая константа роста

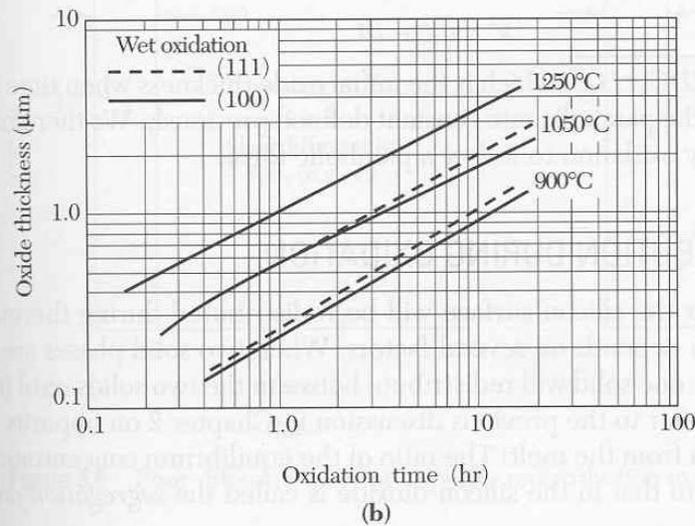
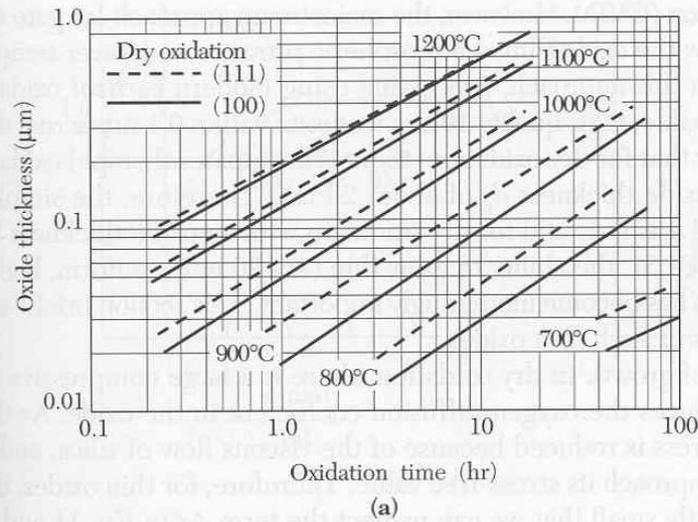
$k_p$  определяет процесс диффузионного массопереноса окислителя через растущую пленку и имеет размерность коэффициента диффузии [ $\text{см}^2/\text{с}$ ]



Зависимость линейной константы  $k_l$  от температуры при окислении кремния (111) и (100) в пироженном паре и сухом кислороде

Линейная константа  $k_l$ , определяет протекание химической реакции окисления

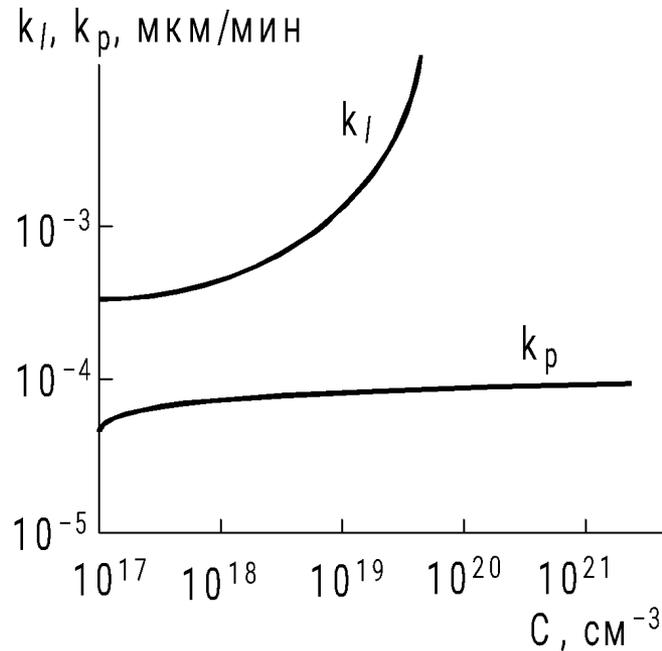
# Влияние ориентации подложки



Experimental results of silicon dioxide thickness as a function of reaction time and temperature for two substrate orientations. (a) Growth in dry oxygen. (b) Growth in steam.<sup>3</sup>

Ориентационная зависимость  $k_l$  определяется различием энергий активации окисления на поверхностях с разной кристаллографической ориентацией, связанной с различным количеством и направлениями связей на поверхности Si, т.е. числом реакционноспособных мест

## Влияние типа и концентрации примеси в подложке



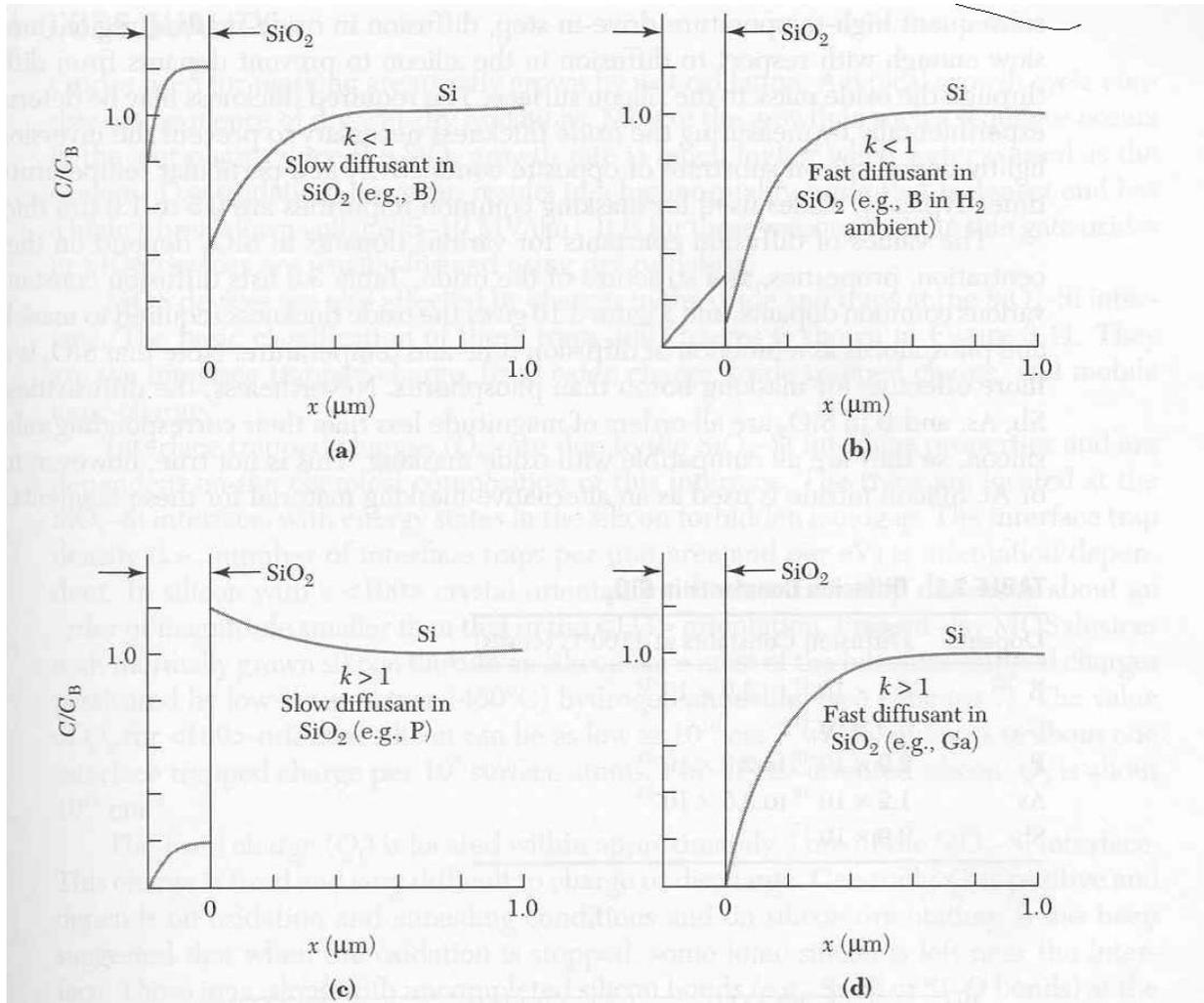
Зависимость параболической и линейной констант скорости окисления в сухом кислороде от концентрации примеси (фосфор) в подложке

( $T = 1173 \text{ K}$ )

В зависимости от величины коэффициента сегрегации, определяемого как отношение равновесных концентраций примеси при данной температуре в кремнии и окисле

$$k = C_{\text{si}} / C_{\text{siO}_2}$$

примесь будет либо оттесняться в кремний ( $k > 1$ ), либо накапливаться в окисле ( $k < 1$ ). Известно, что для бора  $k \approx 0,3$ , а для доноров (фосфора и мышьяка)  $k \approx 10$



## Влияние парциального давления окислителя

Константа  $k_p$  в модели Д-Г линейно зависит от парциального давления окислителя, вследствие чего может быть использован закон Генри:

$$C = HP_s,$$

где  $C$  - концентрация окислителя;  $H$  - постоянная Генри;  $P_s$  - парциальное давление окислителя. Экспериментально показано, что в диапазоне температур 850 - 1000 °С при давлениях порядка  $10^4$  -  $10^6$  Па закон Генри соблюдается. Это свидетельствует о том, что диссоциация молекул окислителя на границе газ -  $\text{SiO}_2$  отсутствует, следовательно, через окисел идет диффузия и сухого кислорода, и воды в молекулярной форме.

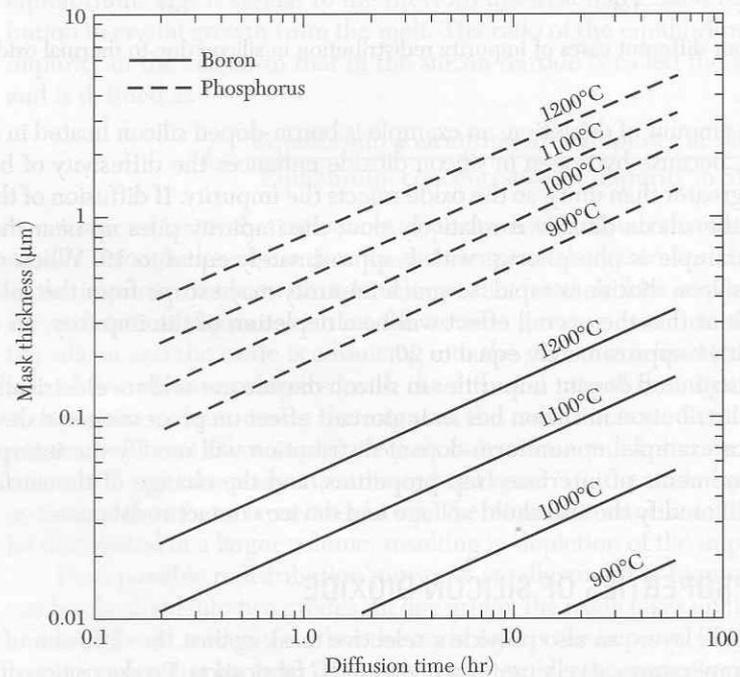
Для линейной константы зависимость от давления окислителя оказалась также линейной, только в узком диапазоне высоких температур (1000 - 1200 °С) и давлений  $(0,1 - 1,0) \cdot 10^5$  Па окислителя. Более точная зависимость может быть описана соотношением:

$$k_l \sim P^n.$$

Для окисления в сухом  $\text{O}_2$ , по данным различных экспериментов, показатель  $n$  меняется от 0,59 до 0,70 при температурах до 900 °С и от 0,8 до 1,0 при более высоких температурах.

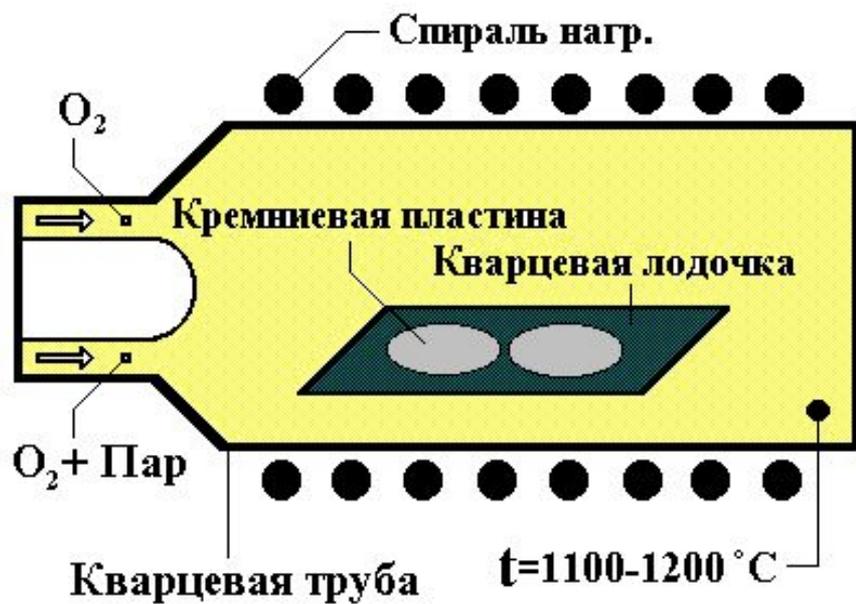
# Маскирующие свойства

Diffusion Constants in SiO <sub>2</sub>	
Dopants	Diffusion Constants at 1100°C (cm <sup>2</sup> /s)
B	$3.4 \times 10^{-17}$ to $2.0 \times 10^{-14}$
Ga	$5.3 \times 10^{-11}$
P	$2.9 \times 10^{-16}$ to $2.0 \times 10^{-13}$
As	$1.2 \times 10^{-16}$ to $3.5 \times 10^{-15}$
Sb	$9.9 \times 10^{-17}$



Thickness of silicon dioxide needed to mask boron and phosphorus diffusions as a function of diffusion time and temperature.

## Оборудование для окисления



Обычно для получения воспроизводимых по свойствам пленок в реакторах атмосферного давления подбирают соответствующие температурно-временные условия. Однако необходимо учитывать, что для пассивирования ионов натрия хлором, вводимым в пленку в процессе окисления, требуются достаточно высокие температуры окисления. Плотность окисла и концентрация дефектов в кремнии также определяются температурой. Часто применяется двухстадийный процесс сухого окисления кремния, состоящий из окисления с добавлением HCl при средних температурах (около 1000 °С), с последующей термообработкой в атмосфере O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и HCl при температуре 1150 °С.

**Для получения высокооднородных пленок SiO<sub>2</sub>** с воспроизводимыми свойствами используют также реакторы пониженного давления (РПД реакторы). Окисление, проводимое в РПД, позволяет синтезировать тонкие слои SiO<sub>2</sub> с точностью до нескольких ангстрем. Температура окисления **T** = 900 - 1000 °С, давление **P** = 30 - 300 Па.. Толщина синтезируемых в РПД пленок составляет 2 - 14 нм.

Еще одним способом, используемым для производства тонких пленок SiO<sub>2</sub>, является их получение во влажной атмосфере, но при пониженной температуре (**T** = 750 °С) и атмосферном давлении (**P** = 1 МПа).

**Толстые окисные пленки** получают, как правило, во влажной атмосфере при повышенном давлении. По своим свойствам они более пористые, имеют меньшие значения напряженности пробоя. Такие пленки используются в биполярной технологии для создания окисной изоляции и в МОП технологии - для выращивания толстых изолирующих слоев. Верхний предел по толщине для термического окисления составляет 1-2 мкм. Пленку такой толщины получают при давлении  $2 \cdot 10^6$  Па при окислении в парах воды и температуре 900 °С в течение 1 - 2 часов.

## Свойства пленок SiO<sub>2</sub>

Параметр	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2.2
Показатель преломления	1.46
Диэлектрическая постоянная	3.82
Ширина запрещенной зоны, эВ	8.9
Удельное сопротивление постоянному току при T = 25 Ом*см	10 <sup>14</sup> -10 <sup>16</sup>
Скорость травления в буферном растворе HF, нм/мин	100
Линия ИК поглощения, мкм	9.3
Коэффициент теплового расширения, С <sup>-1</sup>	5*10 <sup>-7</sup>
Механические напряжения в окисле, дин/см <sup>2</sup>	3*10 <sup>9</sup>

# Методы Контроля Параметров Диэлектрических Слоев

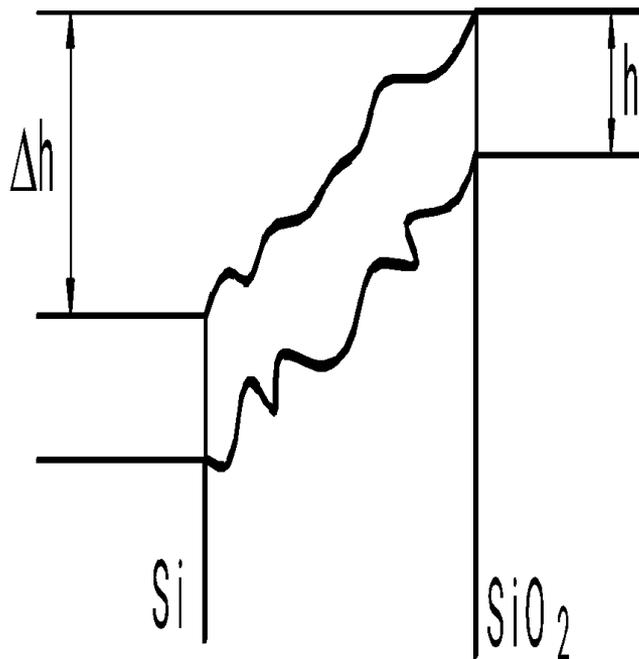
- Основные параметры слоя  $\text{SiO}_2$ , учитываемые при проектировании ИС:
  - плотность
  - коэффициент преломления
  - удельное сопротивление
  - диэлектрическую постоянную
  - диэлектрическую прочность
  - скорость травления
- В производстве контролируют:
  - скорость травления
  - толщину
  - плотность дефектов
  - заряд в структуре кремний - диэлектрик.

## Контроль толщины

- Метод цветowych оттенков Ньютона
- основан на наблюдении интерференционных цветов в отраженном свете, возникновение которых обусловлено двойным отражением и преломлением белого света, проходящего через прозрачную пленку и отражающегося от непрозрачной подложки. Цветность пленок зависит только от их толщины и показателя преломления  $\Delta = 2nx\sin\alpha$ , где  $\Delta$  - разность хода лучей;  $n$  - показатель преломления пленки;  $\alpha$  - угол отражения;  $x$  - толщина пленки. Если отраженный свет наблюдать под прямым углом к поверхности пленки, то  $\Delta = 2nx$ . Зная показатель преломления материала, по цвету пленки легко определить ее толщину.

Film Thickness (μm)	Color and Comments	Film Thickness (μm)	Color and Comments
0.05	Tan	0.68	“Bluish” (not blue but borderline between violet and blue green; appears more like a mixture between violet red and blue green and looks grayish)
0.07	Brown	0.72	Blue green to green (quite broad)
0.10	Dark violet to red violet	0.77	“Yellowish”
0.12	Royal blue	0.80	Orange (rather broad for orange)
0.15	Light blue to metallic blue	0.82	Salmon
0.17	Metallic to very light yellow green	0.85	Dull, light red violet
0.20	Light gold or yellow; slightly metallic	0.86	Violet
0.22	Gold with slight yellow orange	0.87	Blue violet
0.25	Orange to melon	0.89	Blue
0.27	Red violet	0.92	Blue green
0.30	Blue to violet blue	0.95	Dull yellow green
0.31	Blue	0.97	Yellow to “yellowish”
0.32	Blue to blue green	0.99	Orange
0.34	Light green	1.00	Carnation pink
0.35	Green to yellow green	1.02	Violet red
0.36	Yellow green	1.05	Red violet
0.37	Green yellow	1.06	Violet
0.39	Yellow	1.07	Blue violet
0.41	Light orange	1.10	Green
0.42	Carnation pink	1.11	Yellow green
0.44	Violet red	1.12	Green
0.46	Red violet	1.18	Violet
0.47	Violet	1.19	Red violet
0.48	Blue violet	1.21	Violet red
0.49	Blue	1.24	Carnation pink to salmon
0.50	Blue green	1.25	Orange
0.52	Green (broad)	1.28	“Yellowish”
0.54	Yellow green	1.32	Sky blue to green blue
0.56	Green yellow	1.40	Orange
0.57	Yellow to “yellowish” (not yellow but is in the position where yellow is to be expected; at times appears to be light creamy gray or metallic)	1.45	Violet
0.58	Light orange or yellow to pink	1.46	Blue violet
0.60	Carnation pink	1.50	Blue
0.63	Violet red	1.54	Dull yellow green

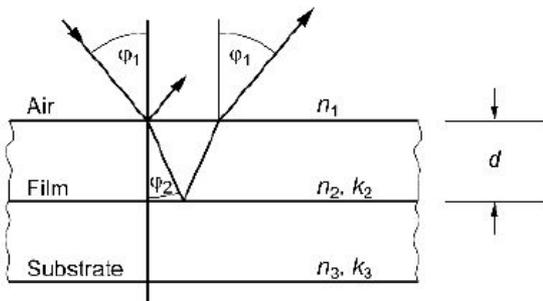
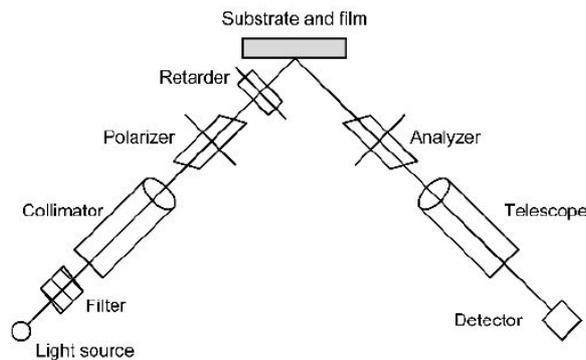
# Интерферометрия



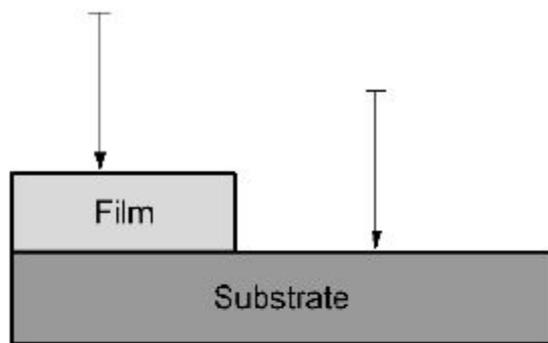
- Сущность метода заключается в измерении высоты "ступеньки" после сравнения пленки диэлектрика с части пластины. При наблюдении ступеньки с помощью микроинтерферометра на фоне поверхности видны серии интерференционных полос, которые претерпевают излом на ступеньке (рис.2.10). Толщина пленки пропорциональна сдвигу интерференционных полос:  $x = (\Delta h/h) \lambda/2$ , где  $\Delta h$  - сдвиг полосы, отн. ед.;  $h$  - расстояние между соседними интерференционными полосами, мкм;  $\lambda$  - длина волны для видимого света,  $\lambda/2 = 0,27$  мкм.

# Эллипсометрический метод

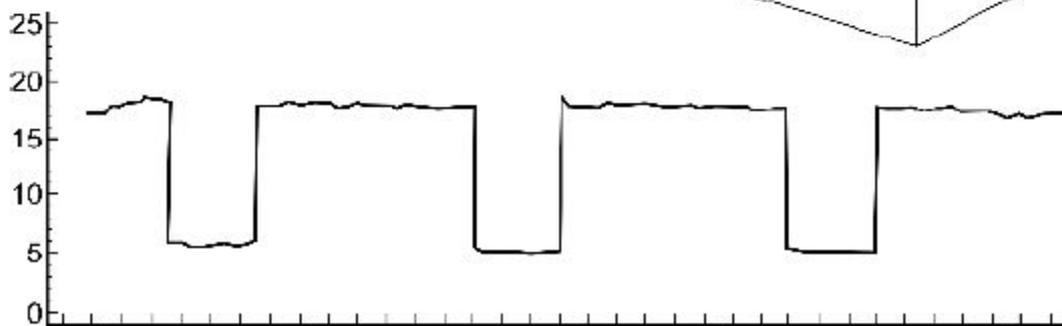
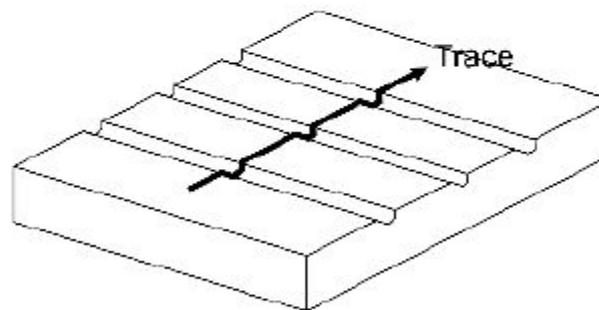
После отражения от верхней и нижней границ раздела изменяются амплитуды перпендикулярной и параллельной составляющих монохроматического излучения, а также разница фаз между ними. Величина этих изменений зависит от коэффициентов отражения  $n_2$  и  $n_3$ , коэффициентов поглощения  $k_2$  и  $k_3$ , угла падения  $\phi$  и толщины пленки  $d$ . Если мы знаем  $k_3$  и  $n_3$ , а  $k_2=0$  (пленка прозрачна), коэффициент преломления и толщина пленки могут быть определены.

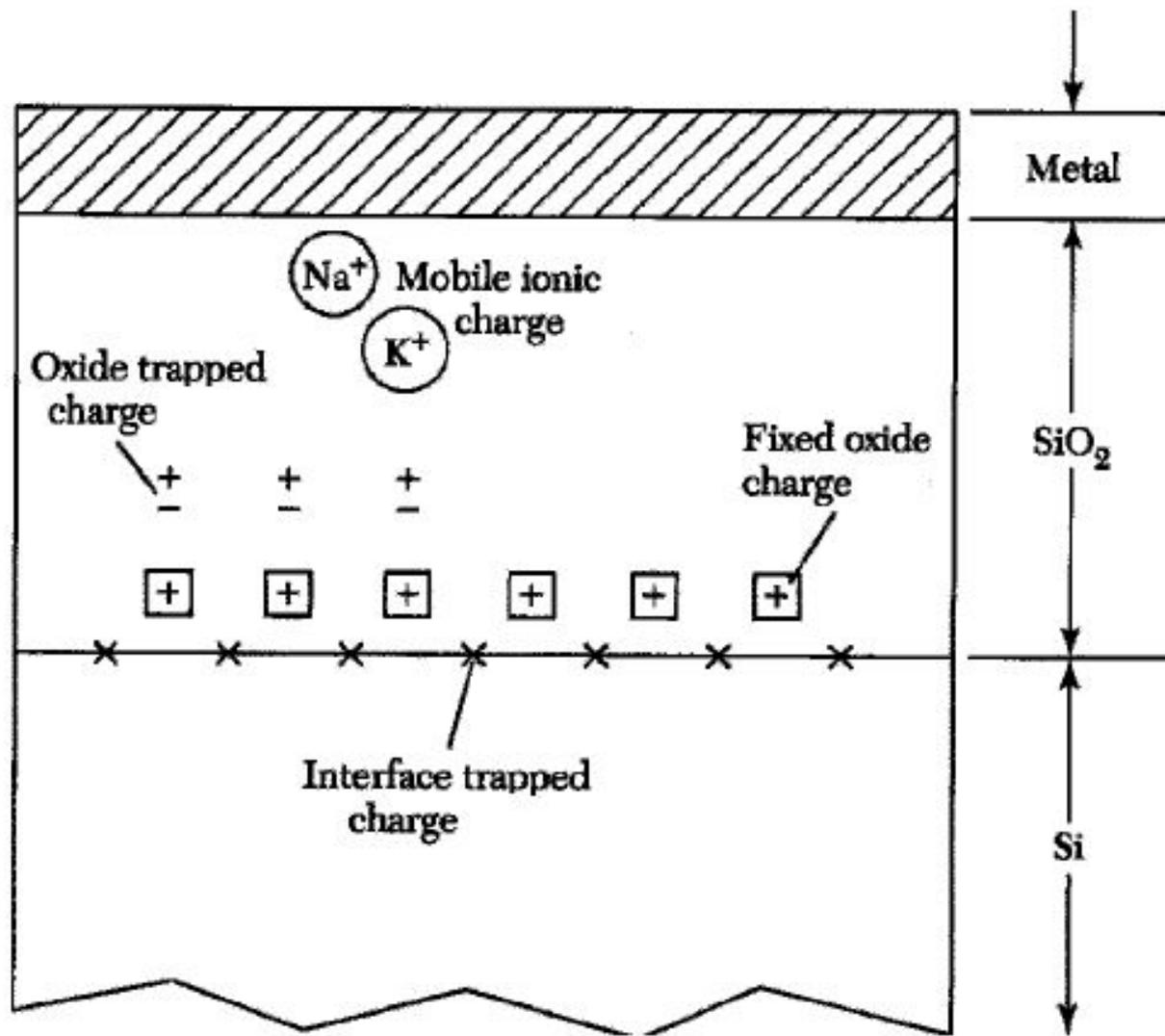


# Профилометр



**Fig. 4.39** Thickness measurement with a needle





## Контроль заряда на границе раздела полупроводник – диэлектрик

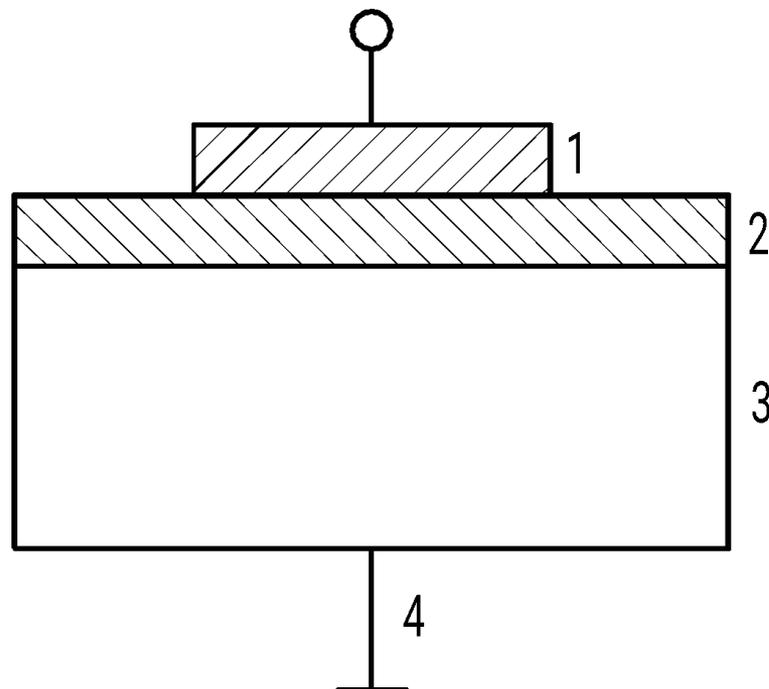
Классификация состояний и зарядов на границе раздела Si - SiO<sub>2</sub>.

1. Поверхностные состояния определяются как энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника, способные обмениваться зарядом с объемом полупроводника в течение короткого времени. Их плотность  $N_{ss}$  измеряется количеством состояний на квадратный сантиметр на единичном энергетическом интервале ( $\text{см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$ ).
2. Неподвижный (фиксированный) заряд в окисле  $Q_{so}$  локализуется вблизи поверхности полупроводника (около 20 нм) и не способен перемещаться под действием приложенного нормально поверхности полупроводника электрического поля, измеряется в кулонах на квадратный сантиметр ( $\text{Кл}/\text{см}^2$ ).
3. Подвижный (медленнорелаксирующий) заряд  $Q_i$  ( $\text{Кл}/\text{см}^2$ ) изменяется при наличии значительного поперечного поля, совмещенного с термическими воздействиями в диапазоне умеренных температур (примерно 100 - 300 °C).
4. Заряд на ловушках в диэлектрике  $Q_+$  возникает под действием ионизирующего излучения или большого по величине электронного тока, протекающего через диэлектрик ( $\text{Кл}/\text{см}^2$ ).

Суммарный заряд на границе раздела кремний - термический окисел равен:

$$Q_s = Q_{so} + Q_{ss} + Q_i.$$

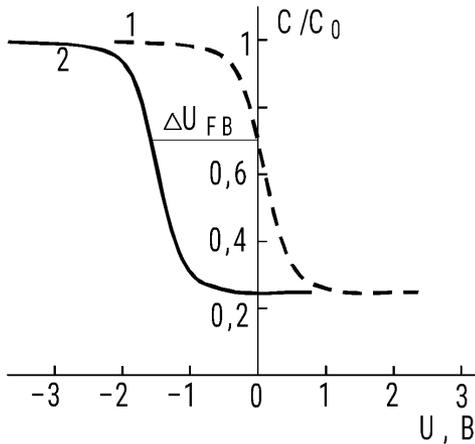
## метод вольт-фарадных характеристик



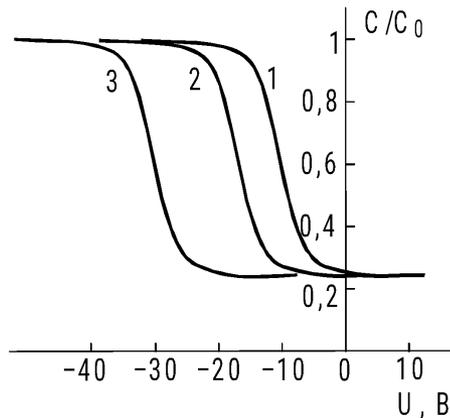
Структура металл - диэлектрик - полупроводник: 1 - металл;  
2 - изолятор; 3 - полупроводник;  
4 - контакт к подложке

Измерение вольт-фарадных характеристик до внешних воздействий на МДП-структуру и после них позволяет разделить различные виды зарядов в структуре и исследовать их стабильность.

<http://dssp.petrSU.ru/book/chapter3/part6.shtml>



Изменение вольт-фарадной характеристики МДП-структуры под действием фиксированного заряда:  
 1 - идеальная характеристика,  
 2 - реальная



Влияние медленнорелаксирующего заряда на вольт-фарадную характеристику МДП-структуры:  
 1 - исходная кривая; 2 - термополевая обработка ( $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 30\text{ мин}$ ) при  $U = +10\text{ В}$ ; 3 - термополевая обработка при тех же условиях, но при  $U = -10\text{ В}$

Суммарный заряд в диэлектрике и на границе раздела находится из соотношения

$$\Delta U_{FB} = \frac{Q_s}{C_0} + \varphi_{Ms}$$