

二氧化硅生长新的动力学模型

卢 豫 曾 郑 耀 宗

(成都电讯工程学院) (香港大学)

1984年3月12日收到

提 要

本文中提出了一个同时适用于描述极薄及厚二氧化硅层生长规律的新的氧化模型. 该模型假定在氧化过程中, 二氧化硅层内的总净电荷具有指数分布. 本文考虑了此氧化层电荷的影响, 并推得了硅热氧化的新关系式. 此新关系式不论是对非常薄或厚氧化层都与实验结果符合得很好. 对于厚氧化层此式则过渡到熟知的 Deal-Grove 关系. 利用本模型还可满意地解释外加电场对氧化速率的影响.

引 言

鉴于氧化在半导体器件和集成电路制造中的重要性, 氧化动力学的研究一直受到许多学者的重视^[1]. 目前对厚氧化层 ($> 300 \text{ \AA}$) 的生长动力学一般比较清楚, 它可用 Deal-Grove 模型^[2] 来解释. 但是在硅表面开始生长几百埃二氧化硅厚度范围内, 实验发现, 实际氧化层的生长速率比 Deal-Grove 模型预言的要快得多. 虽然 $300 \text{ \AA}$ 或更薄的氧化膜已经成了大规模集成电路的重要组成部分, 但其生长动力学问题至今仍不很清楚.

近年来已有不少学者致力于非常薄的二氧化硅层的研究^[3-7], 但寻求解释极薄氧化层动力学的努力至今只获得部分的成功^[3,4,8]. Kamigaki 和 Itoh 曾同时用 Mott-Cabrera 理论^[9] 和 Deal-Grove 理论^[2] 来解释他们的实验结果^[3]. Blanc 提出了另一种模型^[4]: 认为氧以分子状态在无定形氧化层中扩散, 而与硅反应生成二氧化硅的主要是氧原子. Grove 则认为初始几百埃范围内氧化速率的增加是由于氧分子被离化的缘故^[8]. 但是, 至今仍没有一个能同时定量描述极薄和厚氧化层的物理模型^[1]. 本文根据靠近硅-二氧化硅界面有电荷存在的事实, 以及氧化层中的氧分子能被离化的想法, 提出了一个新的物理模型. 我们希望该模型可定量地解释任意厚度氧化层的生长规律.

模 型 和 公 式

在二氧化硅中靠近硅-二氧化硅界面处有固定电荷^[10], 进一步研究已经确定此固定电荷在氧化层中位于靠近界面的某一距离范围内^[11]. 因而, 很自然地想到, 氧化过程中, 在氧化层内靠近界面处也应存在有电荷. 如果假定氧化剂以离子形式在无定形氧化层中扩散, 显然, 上述电荷引起的内建电场将影响氧化速率. 图1为我们提出的硅氧化模型. 氧化层中的电荷分布可近似地表为

$$\rho(y, x) \simeq \rho_s \exp(-y/\delta), \quad (1)$$

其中 ρ_s 为 ρ 的饱和值, δ 为界面与正电荷中心之间的距离. 指数分布的假设与新近关于氧化层电荷生成动力学模型^[12] 是相吻合的.

在氧化速率受外加电场影响实验^[13] 的启发下, Grove 指出, 当氧分子进入氧化层后, 会分解成带负电的氧分子和带正电荷的空穴^[8],



在没有电场时(图 1 中 $x < y < x_i$ 范围内), O_2^- 和空穴由于库仑引力而结合在一起, 其行为同于氧分子. 可是, 当氧进入靠近硅-二氧化硅界面的电场区时(图 1 中 $x_i > y > 0$ 区域内), 氧分子在电场的作用下就被分解成 O_2^- 和 h^+ , 而具有较大迁移率的空穴将运动得快些, 并跑到 O_2^- 的前面. 这样, 在这一区域中又产生了附加电场, 通过此区域的氧化剂流量由下式给出:

$$F_1 = D \frac{dC(y)}{dy} - D \frac{q}{kT} |E(y)| C(y), \quad (3)$$

其中 $C(y)$ 是与硅-二氧化硅界面距离为 y 处的氧化剂密度. $E(y)$ 为电场强度, 它由下列泊松方程决定:

$$\nabla^2 \phi = - \frac{4\pi q}{\epsilon} \left[\rho(y, x) - N_{\text{O}_2^-} + (n_p - n_e) + \sum_l z_l N_l \right] \quad (4)$$

或

$$|E(y)| = \frac{4\pi q}{\epsilon} \int_y^x \left[\rho(z, x) - N_{\text{O}_2^-} + (n_p - n_e) + \sum_l z_l N_l \right] dz, \quad (5)$$

$N_{\text{O}_2^-}$ 为离化氧分子密度, n_p 和 n_e 分别为空穴和电子的密度, N_l 代表带电空位, 带电硅间隙原子等, l 表示不同的带电结构类型.

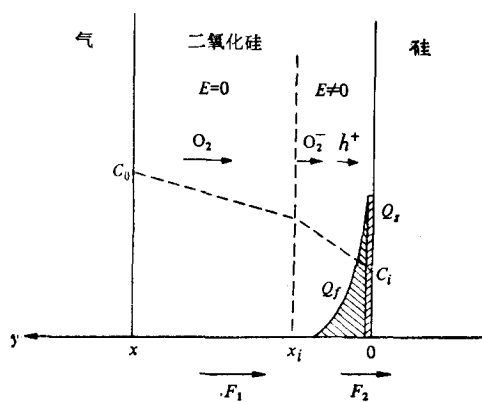


图 1

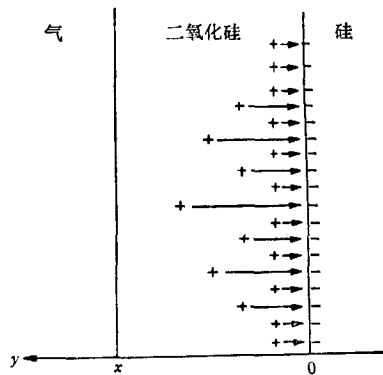


图 2 氧化层中的净电荷

显然, 方程(4)和(5)的求解是相当复杂的. 为了简化起见, 我们假定总的净电荷分布仍然具有指数函数的形式(见图 2),

$$Q(y) = Q_0 \exp(-y/L), \quad (6)$$

其中 L 为电荷分布参数, 其值大约在几十埃到 $200 \text{ \AA}$ 范围内, 具体数值与氧化时间和氧化温度有关. 氧化层中电场的表示式(5)便简化为

$$|E(y)| = \frac{4\pi}{\varepsilon} \int_y^x Q_0 \exp(-z/L) dz = \frac{4\pi}{\varepsilon} L [Q(y) - Q(x)]. \quad (7)$$

利用方程(7), 方程(3)就容易求解. 注意到在硅-二氧化硅界面处的稳定性条件 (见图 1)

$$F_1 = F_2 = k_s^0 C_i, \quad (8)$$

就可求得在界面处带电氧分子的密度 (参见附录)

$$C_i = C_0 / \left\{ \left[1 + \frac{k_s^0 x}{D} \exp \left(\int_0^{x_m} P(z) dz \right) \right] \exp \left(- \int_0^x P(z) dz \right) \right\}, \quad (9)$$

其中 x_m 是由积分中值定理决定的距离,

$$\int_0^x \exp \left[\int_0^{y'} P(z) dz \right] dy' = \exp \left[\int_0^{x_m} P(z) dz \right] \cdot x, \quad (10)$$

而

$$P(z) = - \frac{4\pi q}{\varepsilon k T} L [Q(z) - Q(x)]. \quad (11)$$

因此氧化层的生长速率可用下列微分方程来描述:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{F_2}{N_1} = \frac{k_s^0 C_i}{N_1} \\ &= \frac{C_0/N_1}{\left[k_s^0 \cdot \exp \left(\int_0^x P(z) dz \right) \right]^{-1} + x \left[D \cdot \exp \left(\int_{x_m}^x P(z) dz \right) \right]^{-1}}. \end{aligned} \quad (12)$$

如果令

$$k_{lin}(x) = \frac{C_0}{N_1} k_s^0 \exp \left[\int_0^x P(z) dz \right] = k_{lin}^0 \exp \left[\int_0^x P(z) dz \right], \quad (13)$$

$$k_{par}(x) = \frac{2DC_0}{N_1} \exp \left[\int_{x_m}^x P(z) dz \right], \quad (14)$$

其中

$$k_{lin}^0 = \frac{C_0}{N_1} k_s^0,$$

并注意到其中

$$\int_0^x P(z) dz = - \frac{4\pi q Q_0 L^2}{\varepsilon k T} \left[1 - \left(1 + \frac{x}{L} \right) e^{-\frac{x}{L}} \right], \quad (15)$$

则(12)式可化为

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{lin}(x)} + \frac{2x}{k_{par}(x)}}. \quad (16)$$

与实验结果的比较

1. 厚氧化层 ($x \gg L$)

对于厚氧化层, 大部分区域内 $y > L$, 故方程(6), (7), (13), (14)和(15)变为

$$Q(y) = Q_0 e^{-y/L} \simeq 0,$$

$$|E| = \frac{4\pi}{\varepsilon} \int_y^x Q dz \simeq 0 \quad (\text{对于大部分区域}),$$

$$k_{\text{lin}} = \frac{C_0}{N_1} k_s^0 \cdot \exp - \frac{4\pi q Q_0 L^2}{\varepsilon k T} = \frac{C_0}{N_1} \cdot k_s = \text{常数}, \quad (17)$$

$$k_{\text{par}} = \frac{2C_0 D}{N_1} \cdot \exp \left[- \frac{4\pi q Q_0 L^2}{\varepsilon k T} \cdot \exp(-y_m/L) \right] = \frac{2CD_{\text{eff}}}{N_1} = \text{常数}, \quad (18)$$

其中

$$k_s = k_s^0 \exp - \frac{4\pi q Q_0 L^2}{\varepsilon k T} = k_s^0 e^{-\alpha},$$

$$D_{\text{eff}} = D \exp \left[- \frac{4\pi q Q_0 L^2}{\varepsilon k T} \cdot \exp(-x_m/L) \right] = D \exp[-\alpha \cdot \exp(-x_m/L)],$$

$$\alpha \equiv \frac{4\pi q Q_0 L^2}{\varepsilon k T}.$$

从上述式子可以得出下列结论:

1) 厚氧化层中的绝大部分区域电场接近于零. 因而氧不产生分离, 氧化剂行为与氧分子同.

2) 对于厚氧化层, (17), (18) 式中的参数 k_{lin} 和 k_{par} 变成常数. 这两个常数分别就是 Deal-Grove 模型中的线性氧化速率常数和抛物线氧化速率常数.

利用(17), (18)式并在初始条件 $x(0) = x_i$ 下, 解微分方程(16), 我们立即可以得到 Deal-Grove 公式

$$\frac{x^2 - x_i^2}{k_{\text{par}}} + \frac{x - x_i}{k_{\text{lin}}} = t. \quad (19)$$

因此, 我们的模型对于厚氧化层与 Deal-Grove 模型相一致. 与实验数据的比较在后面讨论薄氧化层时一起给出.

2. 薄氧化层 ($x \lesssim L$)

对于厚度小于 $500 \text{ \AA}$ 的薄氧化层, 由于存在空间电荷作用, 氧化层的生长受到影响. 这时的氧化速率可由方程(16)求得. 图 3 是使用就地椭圆测厚仪监测在有效时间内氧化层生长所得的最近实验数据与理论计算的比较. 正如图 3 所示, 实验数据与理论曲线符合得很好. 参数 L 和 α 的数值我们是这样选取的, 使得实验与理论的偏差最小. 为了便于比较, 图 3 中同时给出了根据 Deal-Grove 模型求得的理论曲线. 在 $x < 500 \text{ \AA}$ 范围内, Deal-Grove 曲线明显地偏离我们的理论曲线及实验数据. 但在 $x > 1000 \text{ \AA}$ 范围内, 两种模型都同样得出与实验相符合的结果.

氧化层厚度 x 与氧化时间 t 之间的关系, 可由方程(12)求得

$$t = \int_0^x \left\{ \frac{1}{k_{\text{lin}}^0} \exp \left\{ \alpha \left[1 - \left(1 + \frac{y}{L} \right) \exp(-y/L) \right] \right\} + \frac{2y}{k_{\text{par}}(y)} \right\} dy, \quad (20)$$

其中

$$k_{\text{par}}(y) = \begin{cases} \simeq \frac{2C_0 D_{\text{eff}}}{N_1} = k_{\text{par}} & (y \gg L); \\ > k_{\text{par}} & (y \lesssim L). \end{cases}$$

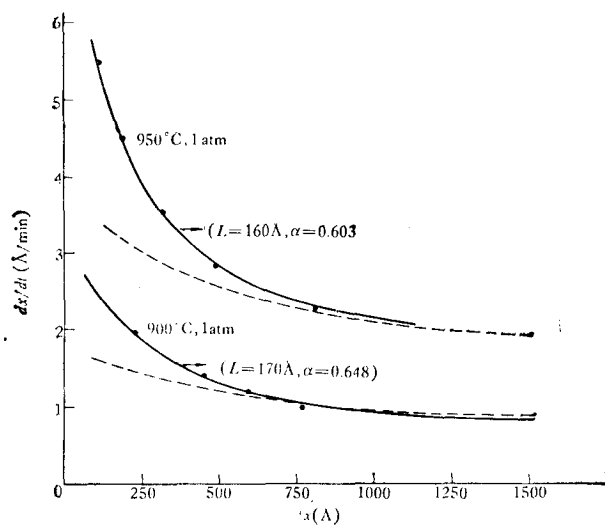


图3 氧化生长速率 $\frac{dx}{dt}$ 与氧化层厚度 x 的关系

气氛为干氧; 实线为本文理论; 虚线为 Deal-Grove 理论; 圆点为实验结果^[11]

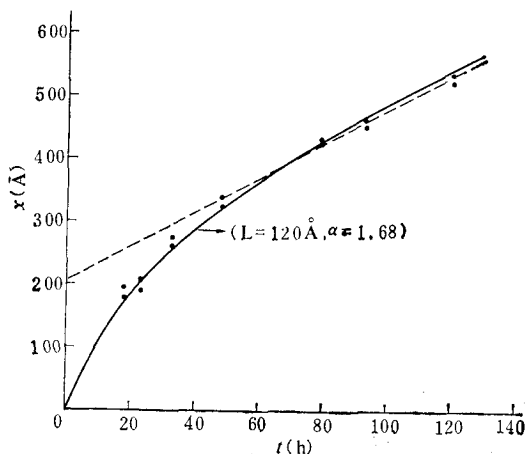


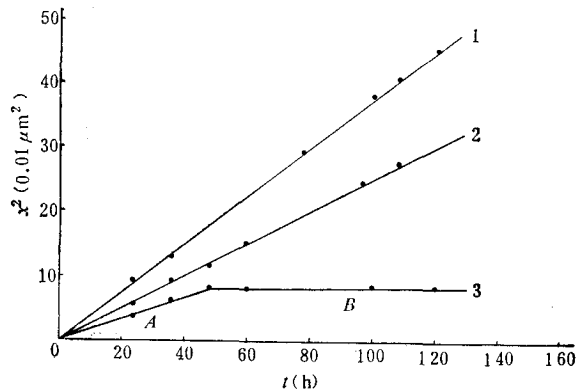
图4 氧化层厚度 x 与氧化时间 t 的关系

气氛为干氧; 温度为 700°C; 晶面为(111); 实线为本文理论;
虚线为 Deal-Grove 理论; 圆点为实验结果^[12]

在方程(20)中,我们可以用常用值 k_{par} 来代替其中的 $k_{\text{par}}(y)$ 不会引起明显的误差。图4给出了在上述近似条件下理论计算求得的 $x-t$ 关系及实验结果。图4表明从极薄氧化层到厚氧化层的广阔厚度范围内,理论与实验都符合得很好。但在氧化层厚度小于 400 Å 区域内,根据 Deal-Grove 模型计算的结果明显地偏离实验数据。

3. 外加电场对氧化的影响

用本模型不难解释 Jorgensen 的实验结果^[13]。当无电场作用时,它可用 Deal-Grove 模

图5 x^2-t 关系实线为理论曲线；圆点为实验结果^[13]

型来描述,即 x 与 t 的关系可由方程(19)确定,对于厚氧化层服从抛物线关系

$$x^2 \simeq k_{\text{par}} t, \quad (21)$$

即 x^2 正比于 t , 斜率为 k_{par} . 图5曲线2是当 k_{par} 取 $2.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{h}$ 时的计算曲线,它较好地符合 850°C 时的实验结果. 曲线1, 3和2分别对应于加速电场、减速电场和通常情况.

在氧化过程中,当有外加电场施于氧化层上时,如同前面在阐明我们的模型时所讨论的那样,在此电场的作用下,进入氧化层中的氧分子就会分离成带负电的氧分子和带正电的空穴. 如果电场方向是从硅-二氧化硅界面指向气体-二氧化硅界面,则电场将加速带负电氧分子的运动. 这时氧化剂流和氧化层的生长速率分别由方程(3)和(12)决定. 同前面做法一样,对于厚氧化层,我们可以略去描述硅-二氧化硅界面反应项,得

$$\frac{dx}{dt} \simeq \frac{C_0}{N_1} D \exp\left(\int_{x_m}^x P(z) dz\right) / x. \quad (22)$$

对上式微分方程积分,就得到

$$x^2 \simeq \frac{2C_0 D}{N_1} \exp\left(\int_{x_m}^x P(z) dz\right) \cdot t = k_{\text{par}} \exp\left(\int_{x_m}^x P(z) dz\right) \cdot t.$$

这里

$$\int_{x_m}^x P(z) dz = \frac{q}{kT} \int_{x_m}^x \tilde{E} dz = \frac{qV_{x_m}^*}{kT},$$

其中 $\tilde{E}$ 为外加电场强度, $V_{x_m}^*$ 为中值位置与气体-二氧化硅界面间的电压降. 总的电压降 $V_0 \sim \tilde{E} \cdot x$. 根据 Jorgensen 的实验条件: $\tilde{E} \sim 10^4 \text{V}/\text{cm}$, $x \sim 10^{-5} \text{cm}$, 故 V_0 为 0.1V 的数量级. $V_{x_m}^* < V_0 < 0.1\text{V}$, 如果我们假设 $V_{x_m}^*$ 为 0.043V , 就得到图5曲线1所示的线性关系. 比较理论计算与实验结果,我们看到它们也是符合得很好.

当外加电场方向是从气体-二氧化硅界面指向硅-二氧化硅界面时,电场将阻碍氧化剂向硅-二氧化硅界面运动. 在氧化的开始阶段,方程(3)中的扩散项仍然比相反方向的电场漂移项大,故氧化剂流不为零,类似于前面的做法,对于这开始阶段可求得

$$x^2 = k_{\text{par}} \exp\left(-\int_{x_m}^x P(z) dz\right) \cdot t.$$

我们仍假设 $V_{x_m}^*$ 为 0.043V, 就得到如图 5 曲线 3 的 A 段所示的曲线.

当氧化层的厚度增加到某一数值时, 方程(3)中的第一项变得和与之相反符号的第二项相等, 这时氧化剂流减到了零, 氧化过程停止. 图 5 曲线 3 的水平部分(B 段)表示了这种情况. 与 Jorgensen 的实验结果相比较, 总的来看, 理论曲线与实验结果都符合得不错.

结 论 和 讨 论

总之, 我们考虑了在氧化过程中空间电荷的影响, 并在此基础上提出了一个描述在含氧气氛中硅氧化新的动力学模型. 理论曲线与实验数据相比较表明: 此模型可同时描述极薄氧化层及厚氧化层的氧化规律. 并能满意地解释在有外加电场作用下的氧化现象. 本模型中包含有两个调节参数, 我们这样选取其数值, 使计算结果与实验数值符合得最好. 参数 α 与 L 的数值从物理上看是合理的, 它们主要取决于氧化层生长过程中固定电荷的多少和位置(其电荷密度的典型值约为 10^{11} , 界面到电荷中心的距离为 $150 \text{ \AA}$ 左右). 对于许多未经退火的样品, 的确都接近于这些典型值. 本模型的主要假设是在氧化过程中靠近硅-二氧化硅界面的电荷具有指数分布形式. 这一假设不是没有道理的, 已经发现氧化层样品中的固定电荷的确具有指数分布.

值得指出的是, 至今我们只讨论了离化氧分子与 Si-Si 键反应形成 Si-O-Si 和 O. 但是离化氧原子 O^- 同时与 Si-Si 键反应形成 Si-O-Si 也是可能的. 以后我们将着重研究这个问题, 并考查氧化速率与氧分压及硅片晶向的依赖关系.

在结束本文以前再把我们的模型总结一下: 从本质上讲, 我们使用了 Grove 关于氧分子可分离成 O_2^- 和空穴的概念, 并假设氧化过程中在靠近硅-二氧化硅界面处存在有指数分布的总净正电荷产生的内建电场. 这些电荷中心的位置显然很可能是氧化过程中氧化层厚度的函数, 而电荷中心到界面的距离很可能随氧化时间或氧化层厚度的增加而增加. 当氧化层厚度增加到一定程度后, 这个距离就达到某一渐近值. 上述假设可通过研究一系列不同厚度极薄氧化层中固定电荷的数量和分布得到验证. 这些固定电荷显然与电荷中心的位置有关. 我们希望本工作会有助于进一步弄清氧化动力学和极薄氧化层中固定电荷的属性.

附 录

将方程(7)代入方程(3)即得关于氧化剂浓度的微分方程

$$\frac{dC(y)}{dy} - \frac{4\pi q}{\epsilon kT} L[Q(y) - Q(x)]C(y) = \frac{F_1}{D}$$

根据微分方程理论, 以上方程的通解如下:

$$C(y) = \exp\left(-\int_0^y P(z) dz\right) \cdot \left[\int_0^y \frac{F_1}{D} \exp\left(\int_0^w P(z) dz\right) \cdot dw + C_i\right].$$

再利用稳定性条件方程(8)和积分中值定理方程(10), 就可由以上方程解出

$$C_i = \frac{C(y)}{\left[1 + \frac{k_i^0 \cdot y}{D} \exp\left(\int_0^y P(z) dz\right)\right] \cdot \exp\left(-\int_0^y P(z) dz\right)}.$$

令 $y = x$ 并将此时的 y_m 表为 x_m , 注意到 $C(x) = C_0$ 则得

$$C_i = \frac{C_0}{\left[1 + \frac{k_i^0 \cdot x}{D} \exp\left(\int_0^x P(z) dz\right)\right] \cdot \exp\left(-\int_0^x P(z) dz\right)}.$$

参 考 文 献

- [1] J. D. Plummer and B. E. Deal, NATO Advanced Study Institute on Process and Device Simulation for MOS-VLSI Circuits, Sogesta Urbino, Italy, July 12—23, (1982).
- [2] B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 3770.
- [3] Y. Kamigaki and Y. Itoh *J. Appl. Phys.* **48** (1977), 2891.
- [4] J. Blanc, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978), 424.
- [5] S. I. Raider and L. E. Forget, *J. Electrochem. Soc.* **127**(1980), 1783.
- [6] C. G. Sodini, T. W. Ekstedt and J. L. Moll, *Solid-Stat. Electron.*, **25**(1982), 833.
- [7] H. P. Vyas, G. D. Kirchner and S. J. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982), 1757.
- [8] A. S. Grove, *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, New York, (1967).
- [9] N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, **12**(1949), 163.
- [10] Y. C. Cheng (郑耀宗), *Prog. Surf. Sci.*, **8**(1977), 181.
- [11] B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove and E. H. Snow, *J. Electrochem. Soc.*, **114**(1967) 266.
- [12] M. Hamasaki, *Solid-Stat. Electron.*, **25**(1982), 205.
- [13] P. J. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **37**(1962), 874.

A NEW MODEL FOR THE GROWTH OF SILICON DIOXIDE LAYERS

LU YU-ZENG

(Chengdu Institute of Radio Engineering)

Y. C. CHENG

(University of Hong Kong)

ABSTRACT

A new model of oxidation is proposed to describe the growth of both thin and thick silicon dioxide layers. The assumption of the model is the presence of an exponential distribution of total net charges during oxidation. In this paper, we take into account the influence of the oxide charges and derive a new thermal-oxidation relationship of silicon, which agrees reasonably well with experimental data covering both thin and thick oxides. The relationship can be reduced to the well-known formula of Deal and Grove in the limit of thick oxide. With this model, we can also explain the effect of an external field on the oxidation rates satisfactorily.