

# Fachpraktikum

## *Mikroelektronik und Sensorik*

### Versuch: Thermische Oxydation



# Versuchsanleitung Thermische Oxydation

## 1. Versuchsziel

Kennenlernen und Vertiefen der Kenntnisse zur thermischen Oxydation von Silizium, insbesondere der physikalischen Grundlagen der Oxydation, der Wachstumskinetik und des Aufbaus von Oxydationsanlagen. Der experimentelle Teil umfasst die Feinreinigung von Siliziumscheiben, die Herstellung einer Oxidschicht und die Bestimmung der Schichtdicke.

## 2. Versuchsgrundlagen

Die Herstellung von  $\text{SiO}_2$  auf einem Si Substrat ist ein wesentlicher und häufig auftretender Prozessschritt bei der Fertigung von Halbleiterbauelementen insbesondere von integrierten Schaltkreisen [1-3]. Bei der Bipolartransistortechnologie werden 7 mal Oxidschichten erzeugt (6 mittels thermischer Oxydation und eine durch die chemische Dampfabcheidung).

### 2.1. Anwendung von Oxidschichten

Die häufigste Anwendung von Oxidschichten ist als **Maske oder Barriere gegen die Dotantendiffusion und -implantation** in das Siliziumsubstrat. Mittels der Fotolithografie wird eine Lackmaske auf das Oxid aufgebracht, die bestimmte Bereiche des Oxides im nachfolgenden Ätzschritt schützt. Die so erzeugten Fenster im Oxid gestatten im Dotierungsprozess an dieser Stelle das Eindringen der Dotanten in das Substrat. Auf diese Weise ist es möglich sehr präzise unterschiedlich dotierte Gebiete zu erzeugen.

$\text{SiO}_2$ -Schichten werden als **Isolatorschichten** zwischen den einzelnen Bauelementen auf dem Chip genutzt. Da diese Schichten gegenüber den Maskenoxiden auf dem Bauelement bestehen bleiben, sind deren Herstellung mit höheren Sauberkeitsanforderungen verbunden.

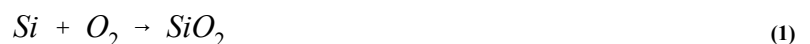
In Metall-Isolator-Bauelementen (MIS-Feldeffekttransistoren) werden dünne  $\text{SiO}_2$ -Schichten als **Dielektrikum** eingesetzt. Diese Anwendung erfordert gute Isolatoreigenschaften (hohe Durchbruchfeldstärke), was ein chemisch reines Oxid verlangt.

Die Oberfläche des Siliziumkristalls stellt eine Diskontinuität in der Perfektion des Einkristalls dar. Die offenen Bindungen ("dangling bonds") der Oberflächenatome wirken als akzeptorähnliche Zustände auf den Ladungsträgertransport an der Oberfläche. Dieser Effekt hat schädlichen Einfluss auf des elektronische Verhalten der Bauelemente. Durch das Aufwachsen einer SiO<sub>2</sub>-Schicht werden eine große Menge der offenen Bindungen abgesättigt und damit die Zahl der Oberflächenzustände reduziert. Sie bewirkt eine "**elektronische Passivierung**".

Siliziumdioxid ist ein glasähnliches Material und damit undurchlässig für Feuchtigkeit und andere Chemikalien. Wegen dieser Eigenschaft wird dieses Material als Schutzbeschichtung (**Passivierungsschicht**) der Bauelemente genutzt.

## 2.2. Die Oxydationskinetik

Die Siliziumoberfläche besitzt eine hohe Affinität zu Sauerstoff, so dass sich bei Kontakt mit einer oxydierenden Atmosphäre sehr schnell ein Oxid bildet. Die chemischen Reaktionen mit Sauerstoff bzw. Wasserdampf laufen summarisch nach folgenden Gleichungen ab



Die Bindung basiert auf der gemeinsamen Benutzung von Elektronenpaaren, sie ist weitgehend kovalent. Während des Oxydationsprozesses bewegt sich die SiO<sub>2</sub>-Si-Grenzfläche unter Verbrauch von Si in das Siliziumsubstrat hinein. Das Volumen des entstehenden Oxides ist größer als das des verbrauchten Si (bei einer erzeugten SiO<sub>2</sub>-Schicht der Dicke  $x_{ox}$  wird eine Siliziumschicht von  $0,44 \cdot x_{ox}$  umgesetzt). Dieses Verfahren der Oxidherstellung wird als thermische Oxydation bezeichnet. Übliche Prozesstemperaturen liegen im Bereich von 800 - 1200°C. Der Prozess mit Sauerstoff als Oxydationsmittel wird als trockene Oxydation und der mit Wasserdampf als feuchte Oxydation bezeichnet. Für beide Methoden ist charakteristisch, dass das Siliziumsubstrat oder die Siliziumschicht für das Oxydationsmittel zugänglich sein muss und relativ hohe Prozesstemperaturen erforderlich sind.

Siliziumdioxid kann auch durch einen CVD-Prozess (Chemical Vapor Deposition - chemische Dampfabscheidung) hergestellt werden. Bei dieser Methode werden Reaktionsgase, die zum einen Silizium zum anderen Sauerstoff enthalten, verwendet. Sie reagieren auf einem erhitzten Substrat unter Bildung von

Siliziumdioxid miteinander, welches auf selbigen aufwächst. Zwei Beispiele sind:

- TEOS (Tetraäthylorthosilikat)-Oxydation
- Dichlorsilan-Stickoxid-Oxydation



Dieses Verfahren läuft bei niedrigeren Temperaturen ab und die Oxidschicht wächst auf beliebigen Substraten und Schichten auf. Hieraus resultiert die Anwendung des CVD-Verfahrens zur Herstellung von Passivierungsschichten.

### 2.3. Das Oxydationsmodell

Das Wachstumsgesetz für die Oxydation von Silizium soll am Beispiel der thermischen Oxydation im trockenen Sauerstoff **(1)** hergeleitet werden.

Bei Oxydation eines reinen Siliziumsubstrats entsteht eine Oxidschicht, so dass für ein Fortschreiten des Oxydationsprozesses der Sauerstoff durch den Oxidfilm zur Si-Oberfläche diffundieren muss, um dort mit weiterem Silizium zu reagieren. Das heißt, das Oxidwachstum besteht aus den zwei wesentlichen Prozessschritten:

- der Diffusion des Sauerstoffs durch die gewachsene Oxidschicht und
- die Reaktion an der Oxid-Silizium-Grenzfläche.

Beide Grenzflächen der Oxidschicht, die Gas-Oxid-Oberfläche und die Oxid-Silizium-Grenzfläche, verändern ihre Lage mit der Zeit während des Prozesses. Ein geeignetes Modell müsste die transiente Diffusionsgleichung mit veränderlichen Grenzflächen beinhalten. Ein Vergleich des zeitlichen Ablaufs der Diffusion mit dem des Oxidwachstums soll an folgendem Beispiel erörtert werden. Bei einem 1000°C Prozess benötigt der Sauerstoff ca.  $10^{-3}$ h, um durch einen 1µm dicken SiO<sub>2</sub>-Film zu diffundieren, für das Wachstum eines solchen Oxidfilmes werden hingegen bei gleicher Temperatur 10h benötigt. Die Diffusionszeit ist um 4 Größenordnungen kleiner als die Oxydationszeit. Unter diesen Umständen kann bei Betrachtung des Oxydationsprozesses in dessen Zeitskalierung davon ausgegangen werden, dass der Diffusionsprozess einen stationären Zustand erreicht. Andererseits bedeutet das, dass zur Beschreibung der Diffusions- und Reaktionsprozesse die Oxiddicke als konstant angenommen werden kann. Unter diesen quasistationären Bedingungen lautet die Diffusionsgleichung

$$D \cdot \frac{d^2C}{dx^2} = 0 \quad (5)$$

mit  $D$  dem Diffusionskoeffizienten und  $C$  der molaren Sauerstoffkonzentration. Die Randbedingungen sind an der Oxid-Gas-Oberfläche ( $x = 0$ )

$$C(x=0) = C_S \quad (6)$$

und an der Oxid-Silizium-Grenzfläche

$$-D \cdot \frac{dC}{dx} \Big|_{x=x_{ox}} = F = k \cdot C(x_{ox}) \quad (7)$$

mit  $C_S$  der molaren Sauerstoffkonzentration im  $\text{SiO}_2$  unmittelbar an der Oberfläche,  $x_{ox}$  der Oxidschichtdicke,  $F$  der Reaktionsrate (Anzahl der Mole Sauerstoff, die pro Fläche und Zeiteinheit mit Silizium unter Bildung von  $\text{SiO}_2$  reagieren) und  $k$  der Reaktionsratenkonstante. Die zweite Randbedingung beinhaltet, dass sämtlicher Sauerstoff der zur Siliziumgrenzfläche diffundiert, zu  $\text{SiO}_2$  umgesetzt wird. Unter der Annahme, dass dies in molekularer Form erfolgt, ergibt sich die lineare Abhängigkeit der Reaktionsrate von der  $\text{O}_2$ -Konzentration. Als Lösung der Diffusionsgleichung erhält man

$$C(x) = C_S - \frac{k \cdot C_S}{k \cdot x_{ox} + D} \cdot x \quad (7)$$

Somit werden im betrachteten Fall die folgende Molzahl Sauerstoff pro Fläche und Zeiteinheit

$$F = k \cdot C(x=x_{ox}) = k \cdot C_S - \frac{k^2 \cdot C_S}{k \cdot x_{ox} + D} \cdot x_{ox} = \frac{k \cdot D \cdot C_S}{k \cdot x_{ox} + D} \quad (8)$$

zu  $\text{SiO}_2$  umgesetzt, was zu einem Zuwachs in der Oxidschichtdicke  $dx_{ox}/dt$  führt. Unter Benutzung der Dichte  $\rho$  und der molaren Masse  $M$  für  $\text{SiO}_2$  gilt

$$\rho_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{dx_{ox}}{dt} = M_{\text{SiO}_2} \cdot F \quad (9)$$

Für das Oxidwachstum ergibt sich die folgende Differentialgleichung

$$\frac{dx_{ox}}{dt} = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{k \cdot D \cdot C_S}{k \cdot x_{ox} + D} = \frac{2 \cdot M_{\text{SiO}_2} \cdot D \cdot C_S}{\rho_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{1}{2 \cdot x_{ox} + \frac{2 \cdot D}{k}} = B \cdot \frac{1}{2 \cdot x_{ox} + A} \quad (10)$$

deren Lösung das linear-parabolische Wachstumsgesetz nach Deal und Grove [4]

$$x_{ox}^2 + A \cdot x_{ox} = B \cdot (t + \tau) \quad (11)$$

ist. Der Parameter  $\tau$  enthält die Anfangsbedingungen der Oxydation, das heißt die Oxidschichtdicke zu

Beginn des Oxydationsprozesses.

Betrachten wir die Oxydation einer blanken Si-Scheibe, so werden für sehr kurze Prozesszeiten nur sehr dünne Oxidschichten erreicht. Unter der Voraussetzung  $x_{ox} \ll A$  vereinfacht sich das Wachstumsgesetz zu

$$x_{ox} = \frac{B}{A} \cdot t \quad (12)$$

Die Oxiddicke wächst linear mit der Zeit. Die lineare Wachstumskonstante

$$\frac{B}{A} = \frac{q_{SiO_2} \cdot k \cdot C_S}{M_{SiO_2}} \quad (13)$$

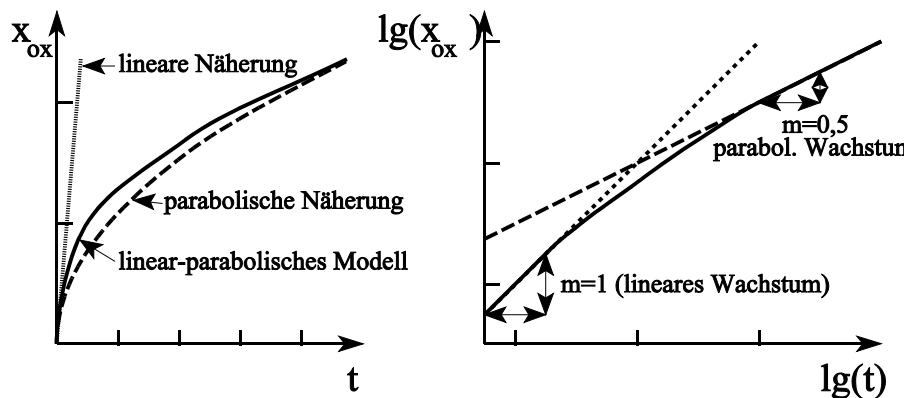
hängt von der Reaktionsratekonstante und der Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs im Oxid ab. Sie ist unabhängig von der Diffusionskonstante. Das bedeutet, dass wegen der dünnen Oxidschicht der Sauerstoff nahezu ungehindert zur Reaktionsfläche diffundieren kann und damit das Oxidwachstum durch die Reaktion begrenzt ist. Im Grenzfall dicker Oxidschichten (langer Prozesszeiten)  $x_{ox} \gg A$  ergibt sich ein parabolisches Wachstum

$$x_{ox} = \sqrt{B \cdot t} \quad (14)$$

Die parabolische Konstante

$$B = \frac{2 \cdot M_{SiO_2} \cdot D \cdot C_S}{q_{SiO_2}} \quad (15)$$

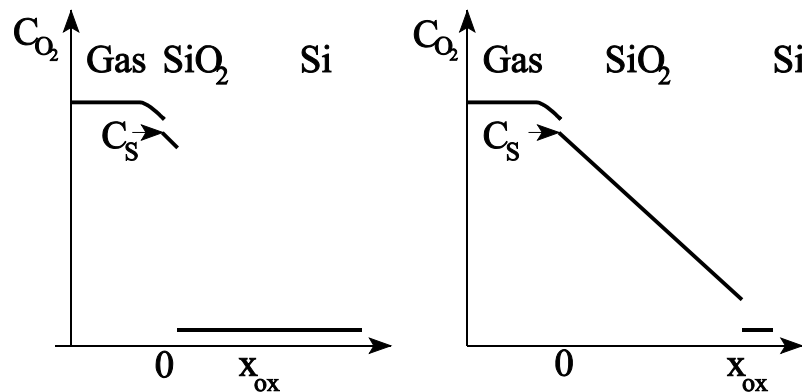
ist von der Diffusionskonstante und der Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs abhängig. Man spricht



**Abb. 1** Das linear-parabolische Wachstumsgesetz (Oxiddicke als Funktion der Prozesszeit, durchgezogene Linie) mit den beiden Näherungen in linearer bzw. logarithmischer Darstellung.

vom diffusionsbegrenzten Fall, bei dem der Sauerstofftransport zur Reaktionsfläche wegen der dicken Oxidschicht stark eingeschränkt ist und dadurch das Oxidwachstum begrenzt wird. Das Wachstumsgesetz

mit seinen beiden Näherungen ist in **Abb. 1** qualitativ veranschaulicht. Über den Anstieg der Kurve in der logarithmischen Darstellung kann geprüft werden, ob lineares oder parabolisches Wachstum vorliegt.



**Abb. 2** Sauerstoffkonzentrationsverlauf für den reaktionsbegrenzten (links) und diffusionsbegrenzten (rechts) Fall

Für beide Grenzfälle ist die Konzentrationsverteilung des Sauerstoffs in **Abb. 2** dargestellt. Im reaktionsbegrenzten Fall kann der Sauerstoff durch die dünne Oxidschicht unbegrenzt nachgeführt werden, so dass sich im Oxid durchgängig die Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs  $C_s$  einstellt. Sie ist gemäß dem Henry'schen Gesetz abhängig vom Partialdruck des Sauerstoffs im Gas. Für dicke Oxidschichten kann der Sauerstoff durch Diffusion nicht so schnell nachgeführt werden, wie er an der Reaktionsfront verbraucht wird. Es stellt sich wegen des Konzentrationsgefälles eine geringe Sauerstoffkonzentration an der SiO<sub>2</sub>-Si-Grenzfläche ein, die zu einer Verringerung des Oxidwachstums führt. Die Abnahme der O<sub>2</sub>-Konzentration im Gas nahe der Oxidoberfläche ist durch den Übergang des Sauerstoffs in das Oxid (Absorption) bedingt und charakterisiert den O<sub>2</sub>-Transport im Gas. Er erfolgt dort durch Diffusion. Da dieser Prozess im Vergleich zu den beiden anderen (Diffusion durch das Oxid und Reaktion) sehr schnell abläuft, hat er "keinen" Einfluss auf das Oxidwachstum.

#### 2.4. Verfahren und Systeme der thermischen Oxydation

Die Verfahren zur Herstellung von Oxiden werden entsprechend der geforderten Oxiddicken und Eigenschaften gewählt:

- ◆ Dünne Oxide mit geringen Grenzflächenladungen werden durch trockene Oxydation (Oxydationsmittel reiner Sauerstoff) hergestellt.
- ◆ Niedrige Natriumkonzentrationen im Oxid werden durch Chlorzusätze im Prozessgas erreicht.
- ◆ Dicke Oxidschichten (<0,5µm) erzeugt man durch feuchte Oxydation (H<sub>2</sub>O als Oxydationsmittel)

bei hohen Drücken (1...25atm). Hohe Drücke erlauben die Herstellung dicker Oxide bei moderaten Temperaturen in vertretbaren Zeiten.

Eine Oxydationsanlage besteht prinzipiell aus den folgenden Funktionseinheiten:

- ◆ dem Hochtemperaturofen mit Reaktorrohr,
- ◆ der Gasversorgungseinheit,
- ◆ der Chargiereinrichtung,
- ◆ der Steuer- und Regeleinheit (rechnergesteuert),
- ◆ dem Absaugsystem für Abgase.

Normaldruckoxydationen werden in Reaktoren aus Quarzglas ausgeführt, wobei mehrere Wafer senkrecht nebeneinanderstehend in einem Boot (Horizontalreaktor) bzw. waagrecht übereinander in einem Träger (Vertikalreaktor) angeordnet sind. Die Oxydationstemperaturen (typische Werte sind 800... 1200°C) müssen auf  $\pm 1^\circ\text{C}$  eingestellt werden.

Mit der Gasversorgungseinheit wird bei der trockenen Oxydation der Sauerstoff in einer definierten Menge und Sauberkeit (insbesondere muss die Restfeuchte  $< 5\text{ppm}$  betragen) bereitgestellt. Bei der feuchten Oxydation wird das Oxydationsmittel ( $\text{H}_2\text{O}$ ) zugeführt, indem ein Trägergas (Stickstoff oder Sauerstoff) durch eine mit  $\text{H}_2\text{O}$  gefüllte Befeuchterflasche geleitet wird und sich mit Wasserdampf belädt. Der Partialdruck des Wasserdampfes wird über die Temperatur in der Befeuchterflasche (typische Werte 90...97°C) eingestellt.

Vor der Durchführung von Hochtemperaturschritten (dazu zählt die thermische Oxydation) ist eine Reinigung der Scheiben von organischen und anorganischen Verunreinigungen aus vorherigen Prozessschritten und Behandlungen notwendig, da diese die elektrischen Eigenschaften und die Zuverlässigkeit der Bauelemente beeinträchtigen.

Partikel können durch mechanische und Ultraschallreinigung entfernt werden.

Eine chemische Reinigung wird durch Eintauchen der Scheiben in eine Lösung durchgeführt. Sie ist mit dem Aufbau von Kontaminationen während des Reinigungsprozesses verbunden. Der Einsatz einer zentrifugalen Spraymethode unterbindet dieses Problem. Das Standardverfahren zur chemischen Reinigung der Scheiben, die sogenannte RCA-Reinigung [5], verwendet zwei Mixturen:

- ◆ Die  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung (verdünnte Ammoniaklösung mit Wasserstoffperoxidzusatz) dient dem Entfernen organischer Verunreinigungen und Metallen der I. und II. Hauptgruppe.
- ◆ Die  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{HCl}$ -Lösung (verdünnte Salzsäure mit Wasserstoffperoxidzusatz) wird zur Entfernung von Schwermetallen genutzt.

Das Wasserstoffperoxid wirkt als Oxydationsmittel. Diese Lösungen verhindern durch Bildung löslicher



Komplexe die Wiederablagerung der entfernten Verunreinigungen. Die Reinigung mit jeder auf 75-85°C erhitzten Lösung wird 10-20 Minuten durchgeführt, gefolgt vom Spülen in deionisiertem Wasser. Abschließend werden die Scheiben in einer Zentrifuge trockengeschleudert.

Nach dem Reinigen und Trocknen der Scheiben werden diese in ein Boot (Träger) eingesetzt und in den Ofen, dessen Temperatur 800-900°C beträgt, eingeführt, der dann auf die gewünschte Prozesstemperatur erhitzt wird, um ein Verwerfen der Scheiben zu verhindern. Nach Ablauf der Oxydation lässt man den Ofen abkühlen und entnimmt die Scheiben. In der Halbleiterfertigung erfolgt die Beschickung und Entnahme der Scheiben automatisch. Die Anlagen sind zur Gewährleistung reproduzierbarer Bedingungen (zeitlicher Ablauf, Chargiergeschwindigkeit, Temperaturverlauf, Gaszusammensetzung und Gasfluß) rechnergesteuert. Schwankungen und Änderungen der Prozessparameter können unmittelbar korrigiert werden.

Partikelfreiheit ist für die Herstellung qualitativ hochwertiger, reproduzierbarer Oxide notwendig. In früheren Anlagen wurde der Scheibenträger beim Chargieren (Einführen bzw. Entnahme des Waferbootes) direkt auf der Rohrwandung bewegt, was einen Materialabrieb zur Folge hatte. In modernen Anlagen wird der Träger kontaktlos in den Reaktor eingefahren, in Ofenmitte abgesetzt und in gleicher Weise entnommen. Bei Scheibengrößen >150mm im Durchmesser verwendet man Vertikalöfen, bei denen der Träger weder beim Chargieren noch während des Prozesses Kontakt zur Reaktorwandung besitzt.

## 2.5. Einflussfaktoren auf die Oxydationsgeschwindigkeit

Die Oxydationsrate hängt von folgenden Faktoren ab:

- ◆ der Temperatur,
- ◆ dem Oxydationsmittel,
- ◆ der Art und Konzentration von Zusätzen,
- ◆ dem Druck,
- ◆ der Dotierung,
- ◆ der Oberflächenorientierung des Substrates.

### **Die Temperaturabhängigkeit**

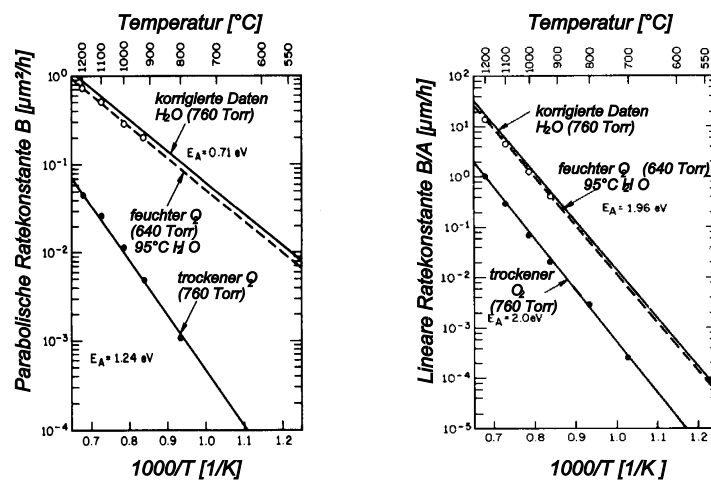
Für trockene und feuchte Oxydation sind die Ratekonstanten im logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit von  $1/T$  (Arrhenius-Plot) in **Abb.3** dargestellt. Die parabolische Ratekonstante besitzt eine Aktivierungsenergie von 1.24 eV für die trockene und 0,71eV für die feuchte Oxydation. Beide Aktivierungs-

energien stimmen mit den Aktivierungsenergien für die Diffusion von  $O_2$  bzw.  $H_2O$  in Siliziumdioxid gut überein und widerspiegeln die Proportionalität der parabolischen Ratekonstante zum Diffusionskoeffizienten gemäß (16). Die lineare Ratekonstante besitzt ebenfalls eine exponentielle Temperaturabhängigkeit. Die Aktivierungsenergien für die feuchte und trockene Oxydation betragen  $2,0eV$  und  $1,96eV$ . Sie sind für beide Prozesse etwa gleich und entsprechen der Energie von  $1,83eV$ , die zum Aufbrechen der Si-Si-Bindung notwendig ist. Wegen der Zuordnung der linearen Ratekonstanten zum reaktionsbegrenzten Fall, reflektiert sie die T-Abhängigkeit der Reaktionsrate  $k$ , deren Aktivierungsenergie natürlich mit der Energie, die zum Aufbrechen der Bindungen des Siliziumgitters notwendig ist, im Zusammenhang steht. Für die dargestellte Temperaturabhängigkeit der Ratekonstanten gelten für die trockene Oxydation von (111)-Silizium die folgenden Beziehungen

$$B = 7,72 \cdot 10^2 \frac{mym^2}{h} \cdot \exp\left(-\frac{1,24eV}{k_B T}\right) \quad (17)$$

$$\frac{B}{A} = 6,23 \cdot 10^6 \frac{mym}{h} \cdot \exp\left(-\frac{2,0eV}{k_B T}\right) \quad (16)$$

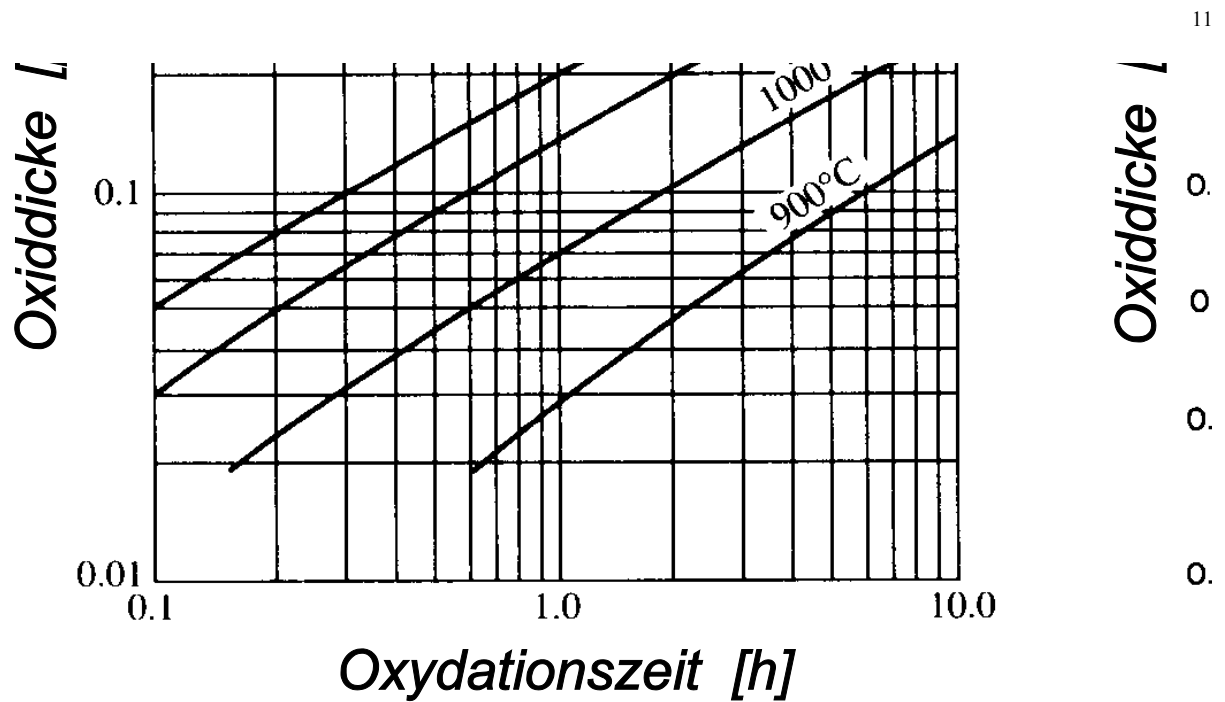
mit der Boltzmannkonstanten  $k_B = 8,62 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K}$ .



**Abb. 3** Temperaturabhängigkeit der parabolischen und linearen Ratekonstanten für trockene und feuchte Oxydation von (111)-Silizium [4].

### Der Einfluss des Oxydationsmittels

Bei der thermischen Oxydation werden Sauerstoff oder Wasserdampf als Oxydationsmittel verwendet. Das Oxid wächst bei feuchter Oxydation wesentlich schneller als bei trockener (siehe **Abb. 4**). Das gilt sowohl für den reaktionsbegrenzten als auch für den diffusionsbegrenzten Fall (lineare und parabolische Ratekonstante).



**Abb. 4** Oxiddicke in Abhängigkeit von der Zeit für die Oxydation von (111) -Silizium mit  $O_2$  bei 760 Torr [6] (links) und mit  $H_2O$  bei 640 Torr [7].

Untersuchungen zum Diffusionskoeffizienten der beiden Oxydanten in  $SiO_2$  haben gezeigt, dass der von  $H_2O$  geringer ist als der von  $O_2$ . Das steht scheinbar im Widerspruch zum Verhältnis der parabolischen Ratekonstanten beider Oxydationsmittel (vergleiche **Abb. 3**). Wie aus (16) zu entnehmen ist, hängt diese von der Löslichkeit des Oxydationsmittels im Oxid ab.  $H_2O$  besitzt eine um einen Faktor  $10^3$  größere Löslichkeit als  $O_2$ . Die Löslichkeit beeinflusst in gleicher Weise die lineare Ratekonstante, so dass sie als die wesentliche Ursache für das schnellere Oxidwachstum bei feuchter Oxydation angesehen werden kann.

### Passivierende Zusätze

Zusätze in Form von  $Cl_2$ ,  $HCl$  oder Trichloräthylen werden verwendet, um die Qualität des Oxides und der Grenzfläche zu verbessern. D. h., die Kontamination mit Natriumionen zu reduzieren, die Durchbruchfeldstärke zu erhöhen und die Grenzflächenzustandsdichte zu verringern. Im Prozeß bilden die Zusätze mit den Verunreinigungen flüchtige Chlorverbindungen und führen so zu deren Reduzierung. Des Weiteren bewirken sie eine Verminderung der oxydationsinduzierten Stapelfehler.

Bei der trockenen Oxydation führt der  $HCl$ -Zusatz, typische Werte liegen bei 1...5%, zu einem linearen Ansteigen der parabolischen Ratekonstanten mit steigender  $HCl$ -Konzentration. Für die lineare Konstante tritt bei Zusätzen bis zu 1% eine Vergrößerung auf, darüber hinaus ändert sie sich nicht. Der Mecha-

nismus für die Oxydationsbeschleunigung ist nicht vollständig verstanden. Für die trockene Oxydation mit HCl-Zusatz kann die Entstehung von H<sub>2</sub>O und dessen Einfluss auf die Wachstumskinetik für die beschleunigte Oxydation verantwortlich gemacht werden. HCl-Zusatz bei der feuchten Oxydation bewirkt eine Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit, bedingt durch die Reduzierung des H<sub>2</sub>O-Partialdruckes.

### Druckabhängigkeit

Beide Ratekonstanten sind direkt proportional zur Löslichkeit des Oxydationsmittel im SiO<sub>2</sub> (siehe (14) und (16)), wobei die Löslichkeit gemäß dem Henry'schen Gesetz linear mit dem Druck ansteigt.

Die Hochdruckoxydation (mehrere atm) führt zu einer beträchtlichen Beschleunigung des Oxidwachstums. Sie ist dadurch attraktiv, dass zum Erreichen einer bestimmten Oxidschichtdicke bei gleicher Prozesszeit eine geringere Temperatur notwendig ist, die die bei Hochtemperaturprozessen stets parallel ablaufende Dotantendiffusion reduziert und dadurch das Erreichen kleinerer Strukturen (steilere Dotierungsprofile) ermöglicht.

### Orientierungsabhängigkeit

Die Orientierung des Substrates hat Einfluss auf die lineare Ratekonstante. Sie ist durch die Reaktion an der Siliziumoberfläche bestimmt und damit davon abhängig, wieviel Oberflächenatome seitens des einkristallinen Siliziums bereitgestellt werden und welche Bindungsenergien sie besitzen. Für die trockene Oxydation gilt:

$$\frac{B}{A_{(111)}} \geq \frac{B}{A_{(110)}} > \frac{B}{A_{(100)}} \quad (19)$$

Bei der feuchten Oxydation ist die Orientierungsabhängigkeit noch temperaturabhängig:

$$\begin{array}{l} \frac{B}{A_{(111)}} > \frac{B}{A_{(110)}} > \frac{B}{A_{(100)}} \\ \frac{B}{A_{(110)}} > \frac{B}{A_{(111)}} > \frac{B}{A_{(100)}} \end{array} \quad \text{für } T \begin{array}{l} > \\ < \end{array} 950^\circ\text{C} \quad (20)$$

Für beide Verfahren gilt

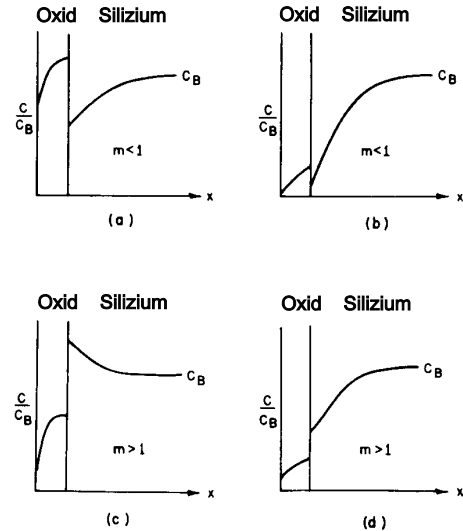
### Dotierungseinfluss

Dotanten in hoher Konzentration ( $>10^{19}\text{cm}^{-3}$ ) können die Oxydation beschleunigen. Dieser Effekt ist mit

$$\frac{B}{A_{(111)}} = 1.68 \cdot \frac{B}{A_{(100)}} \quad (21)$$

der Umverteilung der Dotanten an der Si-SiO<sub>2</sub>-verbunden, hervorgerufen durch deren Segregation

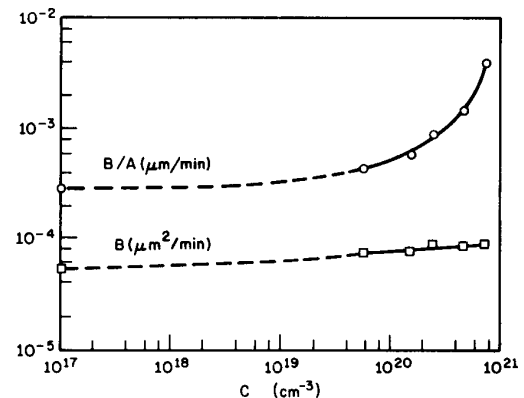
(unterschiedliche Löslichkeiten des Dotanten im Silizium und im Oxid). Die Umverteilung wird durch zwei weitere Faktoren beeinflusst: (1) den Diffusionskoeffizienten im  $\text{SiO}_2$  (ist der Diffusionskoeffizient sehr groß, so kommt es zu einer starken Ausdiffusion) und (2) das Verhältnis der Oxydationsrate zum Diffusionskoeffizienten (wie verschiebt sich die Si-SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche im Vergleich zur Dotantendiffusion). Für vier Fälle ist die Dotantenumverteilung durch die Oxydation in **Abb. 5** dargestellt.



**Abb. 5** Dotantenumverteilung an der Si-SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche infolge der thermischen Oxydation für verschiedene Segregationskoeffizienten  $m$  und Diffusionsgeschwindigkeiten im  $\text{SiO}_2$ . Letztere sind (a) langsam (Bor), (b) schnell (Bor  $\text{H}_2$ -Atmosphäre), (c) langsam (Phosphor), (d) schnell (Gallium).

Für phosphordotiertes Silizium ( $>7 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) wird im Bereich dünner Oxidschichtdicken (Reaktionsbegrenzung) eine beschleunigte Oxydation festgestellt, die mit steigender Phosphorkonzentration größer wird (**Abb. 6**). Ursache ist die Schwächung der Bindungsverhältnisse im einkristallinen Silizium durch den Dotanten. Verstärkt wird dieser Effekt durch die Anhebung der Phosphorkonzentration an der Siliziumoberfläche infolge der Segregation. Da Phosphor nur in geringen Konzentrationen in das aufwachsende Oxid eingebaut wird (siehe **Abb. 5c**), sind die Oxideigenschaften gleich dem Oxid undotierten Siliziums. Das erklärt die Unabhängigkeit der Oxydationsrate dicker Oxide phosphordotierter Scheiben von der Dotierungskonzentration. Hier liegt Diffusionsbegrenzung vor und die Oxydationsrate wird durch die SiO<sub>2</sub>-Eigenschaften (Diffusionskoeffizient des Oxydationsmittels im Oxid) bestimmt.

Bordotierte Scheiben hoher Dotierungskonzentration zeigen im Gegensatz auch im diffusionbegrenzten Bereich (dicke Oxidschichten) ein beschleunigtes Oxidwachstum. Ursache ist das in das SiO<sub>2</sub> segregierte und dort verbleibende Bor (siehe **Abb. 5a**), welches die Bindungsstruktur des Oxides schwächt und damit zu einer Erhöhung des Diffusionskoeffizienten des Oxydationsmittels führt.



**Abb. 6** Abhängigkeit der linearen und parabolischen Ratekonstanten von der Phosphordotierung [8].

Dotanten wie Al, Ga, In, die analog wie Bor während der Oxydation ins Oxid segregieren, diffundieren wegen ihres großen Diffusionskoeffizienten durch das  $\text{SiO}_2$  in die Gasatmosphäre (siehe **Abb. 5d**). Sie werden nicht ins Oxid eingebaut, folglich ist die Oxydationskinetik wie bei undotiertem Si.

## 2.6 Herstellung dünner Oxidschichten

Dünne Oxidschichten, die hauptsächlich als Gateoxide eingesetzt werden, haben heute mit der fortschreitenden Bauelementeskalierung Dicken von 10 - 20nm erreicht. Standardverfahren sind die trockene Oxydation, die Oxydation mit HCl-Zusatz und sequentielle Oxydationen verschiedener Gaszusammensetzungen ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ). Um die dafür erforderliche Homogenität und Reproduzierbarkeit zu erreichen, wird bei der konventionellen Oxydation durch Reduzierung der Temperatur oder des Druckes eine genügend langsame Wachstumsgeschwindigkeit eingestellt. Eine Alternative dazu ist die schnelle thermische Oxydation (Rapid Thermal Oxydation), bei der durch sehr schnelles Aufheizen und Abkühlen kurze Prozesszeiten genau eingestellt werden können und damit die Herstellung dünner Oxid bei üblichen Temperaturen möglich ist. Wegen des geringen Scheibendurchsatzes wird das RTO in der Halbleiterfertigung momentan kaum angewendet. Das Wachstum und die Eigenschaften des Oxids sind abhängig von der Scheibenvorbehandlung (Reinigung) und der Sauberkeit der Prozessgase, insbesondere der Restfeuchte. Zur Beschreibung des Oxidwachstums in Bereich  $<30\text{nm}$  versagt das linear-parabolische Modell. Es ist einbeschleunigtes Wachstum zuverzeichnen. Zur Beschreibung dieses Phänomens wurden eine Vielzahl von Modellen entwickelt, die nur eingeschränkte Gültigkeit besitzen. Ein genaues Verständnis wird dadurch erschwert, dass zum einen des Oxid nahe der Grenzfläche strukturelle und kompositionelle Unterschiede aufweist und zum anderen insitu-Untersuchungen während der Oxydation nur schwer möglich sind.

## 2.7. Zusammenfassung

In der Mikroelektronik werden Oxidschichten eingesetzt als:

- ◆ Masken und Barrieren bei der Diffusion und Implantation,
- ◆ Isolatorschichten,
- ◆ Dielektrika,
- ◆ Passivierungsschichten.

Das Schichtwachstum bei der thermischen Oxydation von Silizium genügt einem linear-parabolischen Gesetz. Die Oxydation kann in die folgende Teilprozesse unterteilt werden:

- ◆ Transport des  $O_2$  ( $H_2O$ ) in der Gasphase zur  $SiO_2$ -Oberfläche durch Diffusion,
- ◆ Absorption an der  $SiO_2$ -Oberfläche,
- ◆ Diffusion durch das Oxid,
- ◆ Reaktion an der  $SiO_2$ -Si-Grenzfläche,
- ◆ Abtransport der Reaktionsprodukte ( $H_2$ , nur bei feuchter Oxydation).

Standardverfahren der thermischen Oxydation sind:

- ◆ die trockene Oxydation (Oxydationsmittel reiner Sauerstoff),
- ◆ die feuchte Oxydation ( $H_2O$  als Oxydationsmittel),
- ◆ die Oxydation mit passivierenden Zusätzen.

Die Oxidwachstumsgeschwindigkeit ist von folgenden Prozeßbedingungen abhängig:

- ◆ der Temperatur,
- ◆ dem Oxydationsmittel,
- ◆ der Art und Konzentration von Zusätzen,
- ◆ dem Druck,
- ◆ der Dotierung,
- ◆ der Oberflächenorientierung des Substrates.

### 3. Aufgaben zur Vorbereitung

3.1. Welche Oxydationszeiten sind erforderlich, um auf einer (111)-Scheibe bei  $1050^\circ C$  und einem Druck von  $p = 760$  Torr 30, 50, 100 und 200 nm dicke Oxidschichten durch trockene Oxydation herzustellen?

- a) Nutzen Sie das linear-parabolische Wachstumsgesetz nach Deal und Grove!
- b) Bestimmen Sie die Oxydationszeit aus der Grafik!
- c) Vergleichen Sie beide Resultate und erklären Sie gegebenenfalls auftretende Abweichungen!

3.2. Erklären Sie, das Ergebnis des folgenden Oxydationsexperimentes!

Drei blanke Siliziumscheiben (eine Scheibe ist undotiert, die beiden anderen sind hoch dotiert mit Bor bzw. Phosphor) werden im trockenen Sauerstoff oxydiert. Nach 30 min Oxydation bei  $1050^\circ C$  wird der Zuwachs an  $SiO_2$  bestimmt.

Ergebnis: Die beiden dotierten Scheiben zeigen gegenüber der undotierten ein beschleunigtes Wachstum.

Das gleiche Experiment wird mit 3 analogen Scheiben, die zu Prozessbeginn bereits eine Oxidschichtdicke von 300nm besitzen (ebenfalls mit trockener Oxydation hergestellt) durchgeführt.

Ergebnis: Die mit Bor dotierte Scheibe zeigt gegenüber der undotierten und der mit Phosphor dotierten Scheibe eine erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit!

- 3.3. Warum führt HCl-Zusatz bei der trockenen Oxydation zu einer Beschleunigung bzw. bei der feuchten Oxydation zu einer Verzögerung des Oxidwachstums?
- 3.4. Das Wachstum einer Oxidschicht wird durch das linear-parabolische Gesetz **(12)** beschrieben. Es enthält eine Zeitkonstante  $\tau$ . Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Zeitkonstanten und der Anfangsoxiddicke  $x_{ox}^0 = x_{ox}(t=0)$  ?
- 3.5. Skizzieren Sie den Aufbau einer Anlage für die feuchte Oxydation!
- 3.6. SiO<sub>2</sub>-Schichten >80nm haben bei Tageslicht eine Färbung, die sich mit der Schichtdicke ändert. Wie kommt sie zustande?
- 3.7. Zeigen Sie, dass bei der Herstellung einer SiO<sub>2</sub>-Schicht der Dicke  $x_{ox}$  durch thermische Oxydation eine Siliziumschicht der Dicke  $0.46 \cdot x_{ox}$  verbraucht wird!

#### 4. Praktikumsaufgaben

- 4.1. Entfernen Sie das Eigen- bzw. Nulloxid von 4 Siliziumscheiben und reinigen Sie diese mit der RCA-Reinigungsprozedur !
  1. Eintauchen der Siliziumscheiben in verdünnte Flusssäure (5%-ig) bis beim Herausnehmen der Scheiben aus der Ätzlösung, das Wasser abperlt (SiO<sub>2</sub> ist hydrophil, Si hydrophob)
  2. 10-minütige Reinigung im auf 80°C thermostatierten Bad I (6 Volumenteile deionisiertes Wasser, 1 Volumenteil NH<sub>4</sub>OH (25%-ig), 1 Volumenteil H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%-ig)),
  3. 10-minütige Reinigung im auf 80°C thermostatierten Bad II (6 Volumenteile deionisiertes Wasser, 1 Volumenteil HCl (37%-ig), 1 Volumenteil H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%-ig)).
  4. Zwischen den Schritten 1-3 ist ein 5-minütiges Spülen in deionisiertem Wasser durchzuführen, nach Schritt 3 werden die Scheiben 20 Minuten gespült,
  5. abschließend werden die Scheiben trockengeschleudert.



- 4.2. Stellen Sie die Scheiben inklusive der Blindscheiben in den Scheibenträger und beschicken Sie den Oxydationsofen. Vergessen Sie nicht die Laminarbox beim Einführen in bzw. beim Entnehmen aus dem Ofen in Betrieb zusetzen (gewährleistet Reinstbedingung)! Achtung die Ofentemperatur beträgt über 1000°C, Handschuhe tragen!
- Stellen Sie den Gasstrom am Gassteuerteil ein und führen Sie den Oxydationsprozess durch! Die Prozesszeiten sind so zu wählen, dass Oxide von 30, 60 bzw. 90nm Dicke entstehen!
- 4.3. Bestimmen Sie die Oxidschichtdicke für die einzelnen Scheiben! Wählen Sie dazu verschiedene Messpunkte auf der Scheibe (z.B. in der Scheibenmitte, in der Nähe des Scheibenrandes, im Bereich der Auflagepunkte). Ermitteln Sie daraus die mittlere Oxiddicke der einzelnen Scheiben und bewerten Sie die Schichtdickenhomogenität!

## 5. Literatur

- [1] S. M. Sze, VLSI Technology, McGraw-Hill Book Company, Singapore 1985.
- [2] S. Middleman and A. K. Hochberg, Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication, McGraw-Hill, Inc., Singapore 1993.
- [3] K. Schade, Halbleitertechnologie, Bd. 1, VEB Verlag Technik Berlin, 1981.
- [4] B. E. Deal and A. S. Grove, General Relationship for the Thermal Oxydation of Silicon, J. Appl. Phys., **36**, 3770 (1965).
- [5] W. Kern and D. A. Puotinen, Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology, RCA Review, **31**, 187 (1970).
- [6] E. A. Irene, Models of Oxydation of Silicon, CRC Crit. Rev. Solid State Mat. Sci., **14**, 175 (1988).
- [7] B. E. Deal, Thermal Oxydation Kinetics of Silicon in Pyrogenic H<sub>2</sub>O and 5% HCl/H<sub>2</sub>O Mixtures, J. Electrochem. Soc., **125**, 576 (1978).
- [8] C. P. Ho, J. D. Plummer, J. D. Meindl, and B. E. Deal, Thermal Oxydation of Heavily Phosphorus Doped Silicon, J. Electrochem. Soc., **125**, 665 (1978).

Erstellt von Dr. rer. nat. J.-P. Zöllner