



# Tehnologije mikrosistema

## Proces oksidacije

**Prof. dr Biljana Pešić**

**Doc. Dr Vesna Paunović**

- Silicijum je jedini poluprovodnički materijal čija se površina može lako pasivizirati formiranjem oksidnog sloja.

- Međupovršina Si/SiO<sub>2</sub> je svakako najviše i najdetaljnije ispitivana međupovršina od svih materijala, i njene električne i mehaničke osobine su, kao i osobine formiranog oksidnog sloja, skoro idealne.

- SiO<sub>2</sub> slojevi se veoma lako formiraju na površini Si termičkim procesima koji se odvijaju u oksidacionom ambijentu, ili se još lakše deponuju na različite supstrate. Dobro se vezuju za podlogu, blokiraju difuziju primesa, otporni su na veliki broj hemikalija koje se koriste u poluprovodničkoj tehnologiji, fotopostupcima se lako na oksid može preneti patern kola ili komponente, lako se uklanja (nagriza) specifičnim hemikalijama, odličan je izolator i ima stabilne i reproduktibilne osobine.

- Ove osobine silicijuma i oksida su značajno doprinele razvoju celokupne poluprovodničke industrije, s obzirom da je postalo veoma jednostavno realizovati MOS strukturu na silicijumu, pri čemu su dobijene veoma pouzdane komponente stabilnih električnih karakteristika.

- Sve ostale kombinacije poluprovodnik/izolator imaju nedostatke, zbog čega su njihove primene ograničene.



- **Dobre karakteristike SiO<sub>2</sub> i međupovršine Si/SiO<sub>2</sub> su osnovni razlozi zbog kojih silicijum dominira kao poluprovodnik u IC industriji.**
- **SiO<sub>2</sub>:**
  - može se lako i selektivno nagrizzati
  - predstavlja pouzdanu masku u procesu jonske implantacije za najveći broj primesa koje se koriste (B, P, As, Sb)
  - odličan je izolator ( $\rho > 10^{16} \Omega\text{cm}$ ,  $E_g > 9 \text{ eV}$ )
  - Visoka vrednost probojnog električnog polja ( $10^7 \text{ Vcm}^{-1}$ )
  - Odličan je za pasivizaciju spojeva
  - Ima stabilne električne karakteristike
  - Stabilna i reprobuktibilna međupovršina sa Si

**Table 8-3 SELECTED PHYSICAL CONSTANTS OF THERMAL SILICON DIOXIDE**

Property (units)	Value	Property (units)	Value
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.27	Melting point (°C)	≈1700
Dielectric constant	3.9	Molecular weight	60.08
DC resistivity @ 25°C (Ω-cm)	10 <sup>16</sup>	Molecules/cm <sup>3</sup>	2.3x10 <sup>22</sup>
Energy gap (eV)	≈9	Specific heat (J/g°C)	1.0
Thermal conductivity (W/cm <sup>2</sup> °C)	.014	Film stress (at 25°C) dynes/cm <sup>2</sup>	2–4x10 <sup>9</sup> compressive
Linear expansion coefficient (ppm/°C)	0.05	IR absorption peak (mm)	9.3
Refractive index	1.46	Etch rate BHF (49%) nm/min	100



# Formiranje tankih filmova

- **Rast filmova**
  - Formiranje tankog filma **iz** materijala supstrata
    - Primer: formiranje  $\text{SiO}_2$  termičkom oksidacijom
- **Depozicija filmova**
  - Nanošenje tankog filma **na** materijal supstrata
    - Primer: formiranje  $\text{SiO}_2$  procesom CVD



# Procesi rasta filmova

- **Oksidacija**
  - Termička oksidacija
  - Anodizacija

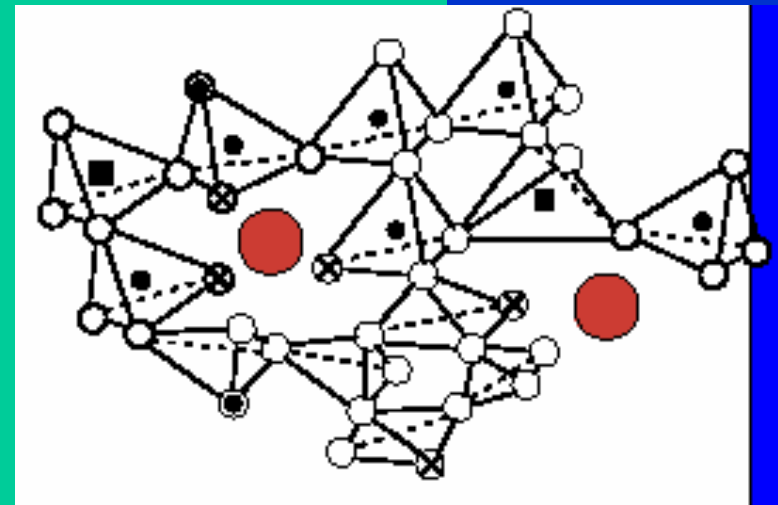
# Procesi depozicije filmova

- **CVD - Hemijska depozicija iz gasovite faze**
  - APCVD (Atmospheric Pressure CVD)
  - LPCVD (Low Pressure CVD)
  - PECVD (Plasma Enhanced CVD)
- **PVD – Fizička depozicija iz gasovite faze**
  - Termičko napačanje
  - Spaterovanje
- **Elektro-depozicija**
- **Spin-on**



# Silicijum oksid: $\text{SiO}_2$

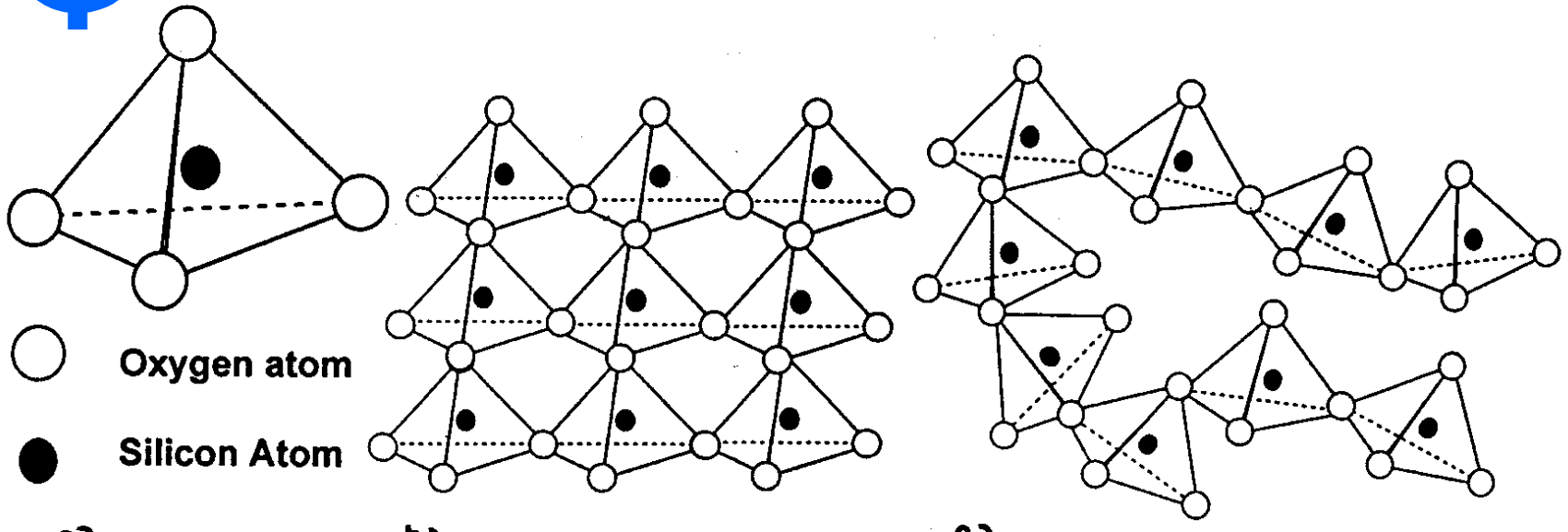
- **Upotreba:**
  - Maska u procesima nagrizanja i difuzije
  - Pasivizacija površine
  - Dielektrik gejta MOSFET-a
  - Izolacija
- **Formiranje:**
  - **Rast**
    - Termička oksidacija (daje najbolji kvalitet)
    - Anodizacija
  - **Depozicija**
    - CVD
    - Naparavanje
    - Spaterovanje



- bridging oxygen
- ⊗ non-bridging oxygen
- silicon
- network modifier
- network former
- ⊙ hydroxyl group

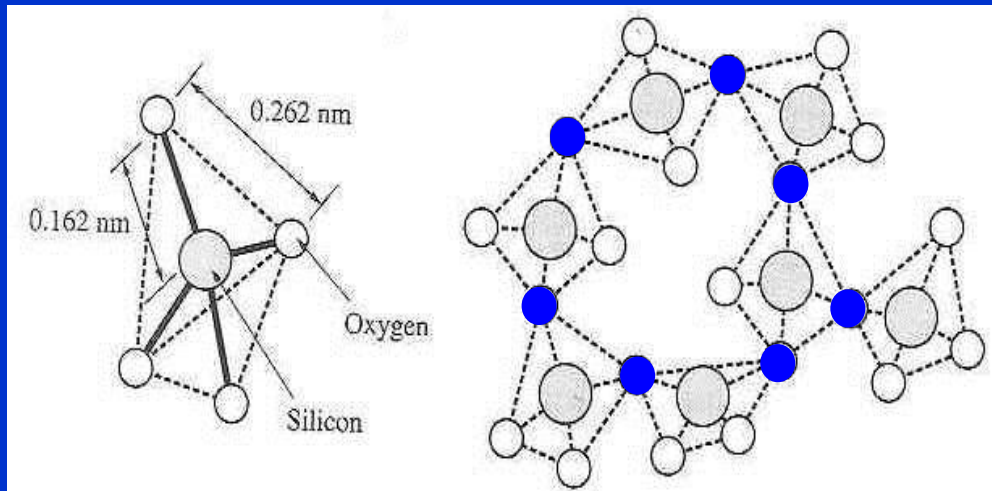


# Struktura oksida



**Kristalni**

**Amorfni**



**Bridging oxygen atom**



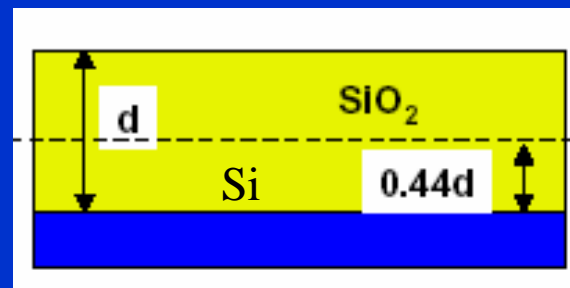
# Termička oksidacija Si

- **Visokotemperaturni proces (900-1200°C)**
- **Dve vrste procesa:**
  - **Suva (dry) oksidacija**  
 $\text{Si (č)} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$
  - **Vlažna (wet) oksidacija**  
 $\text{Si (č)} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$

Suva oksidacija daje okside većih gustina:

$$\rho(\text{dry})=2.25 \text{ g/cm}^3, \rho(\text{wet})=2.15 \text{ g/cm}^3$$

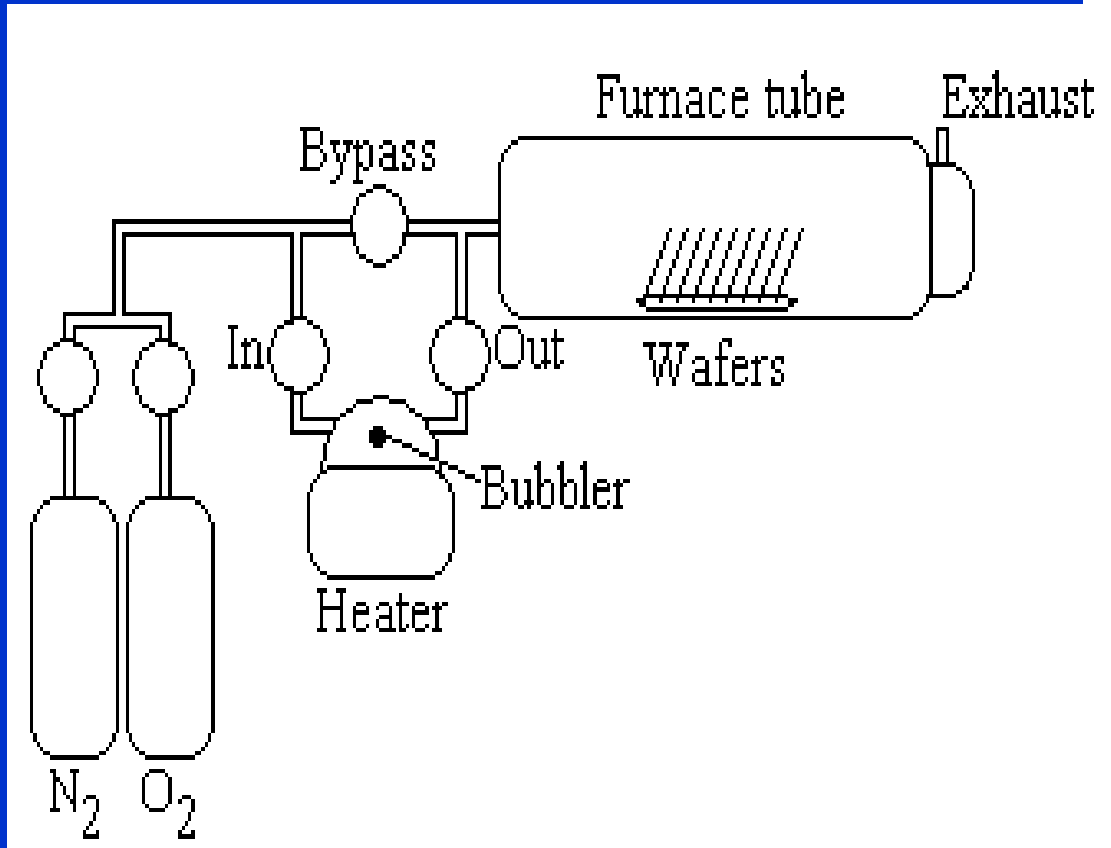
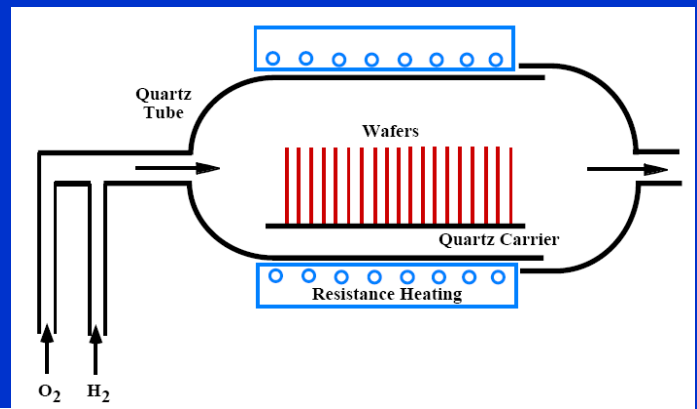
Početna površina Si →







# Oksidacione peći

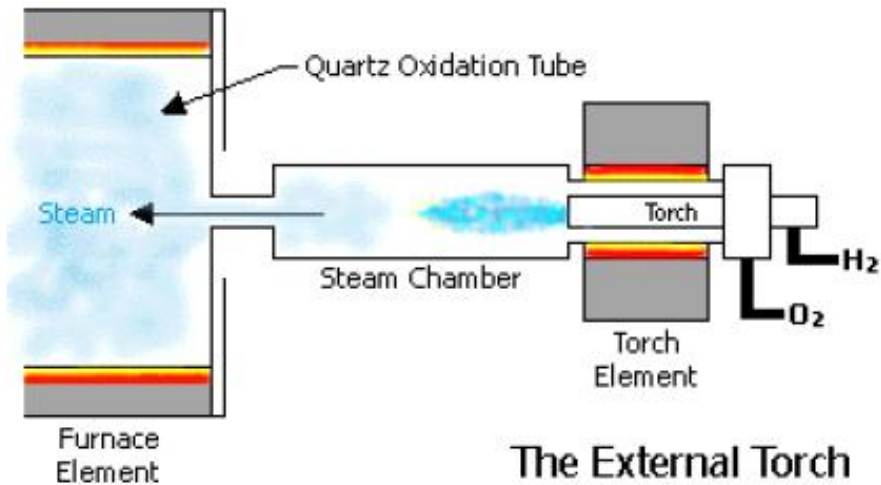




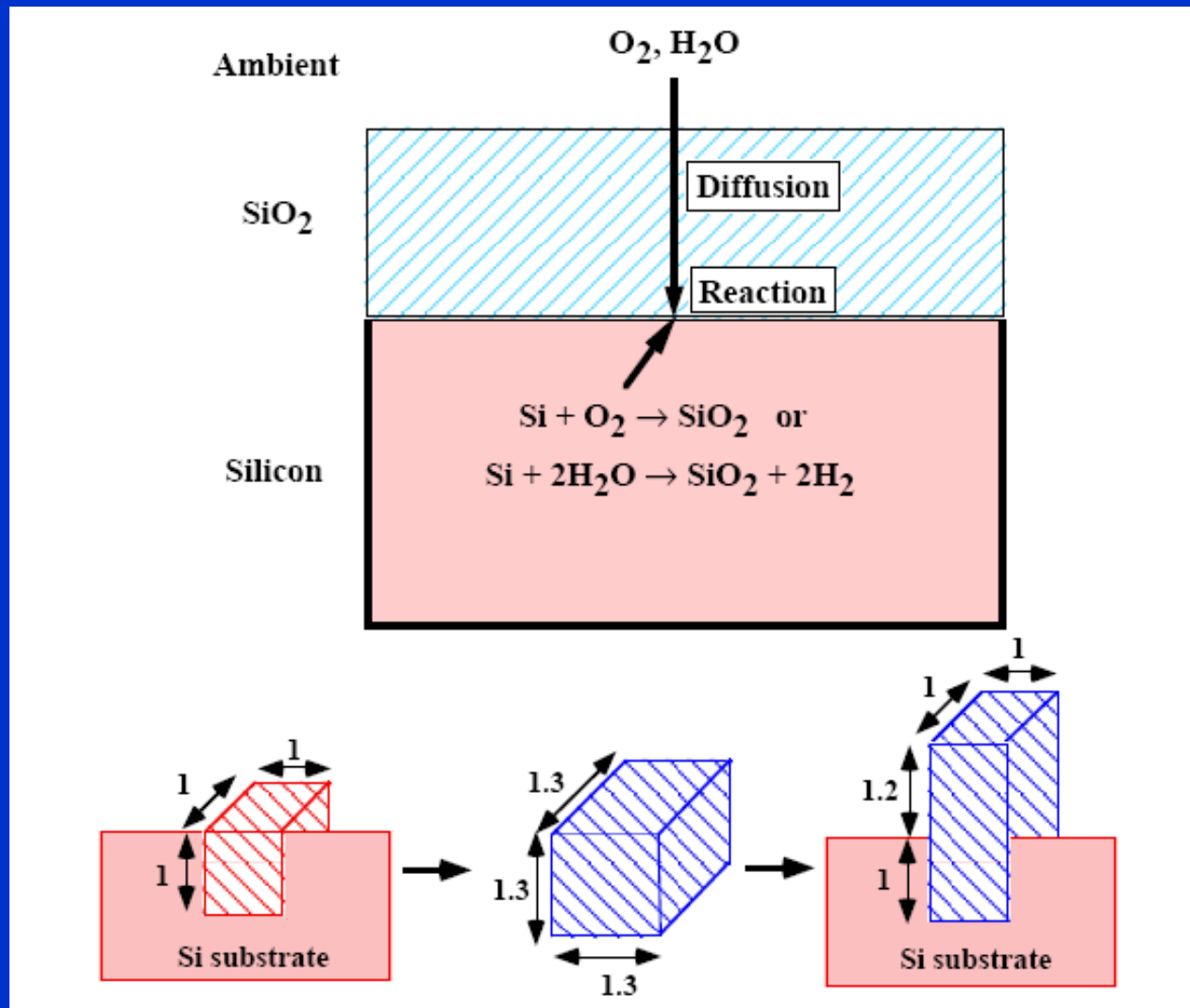
Oxidation Furnace  
(Silicon Valley Group - Thermco Systems)

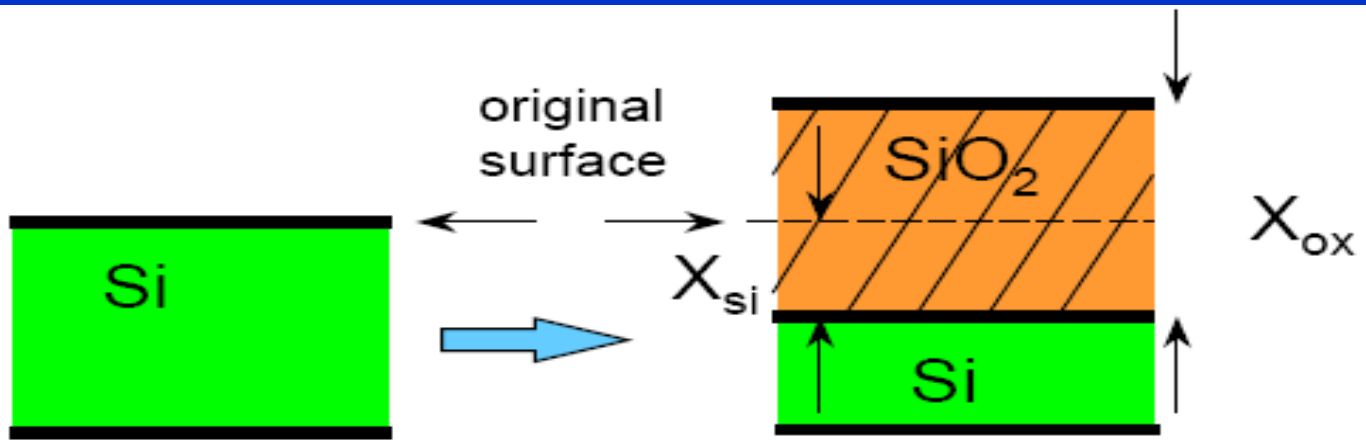
# Thermal Oxidation Equipment

Steam generation  
for wet oxidation



# Oksidacione reakcije i širenje zapremine



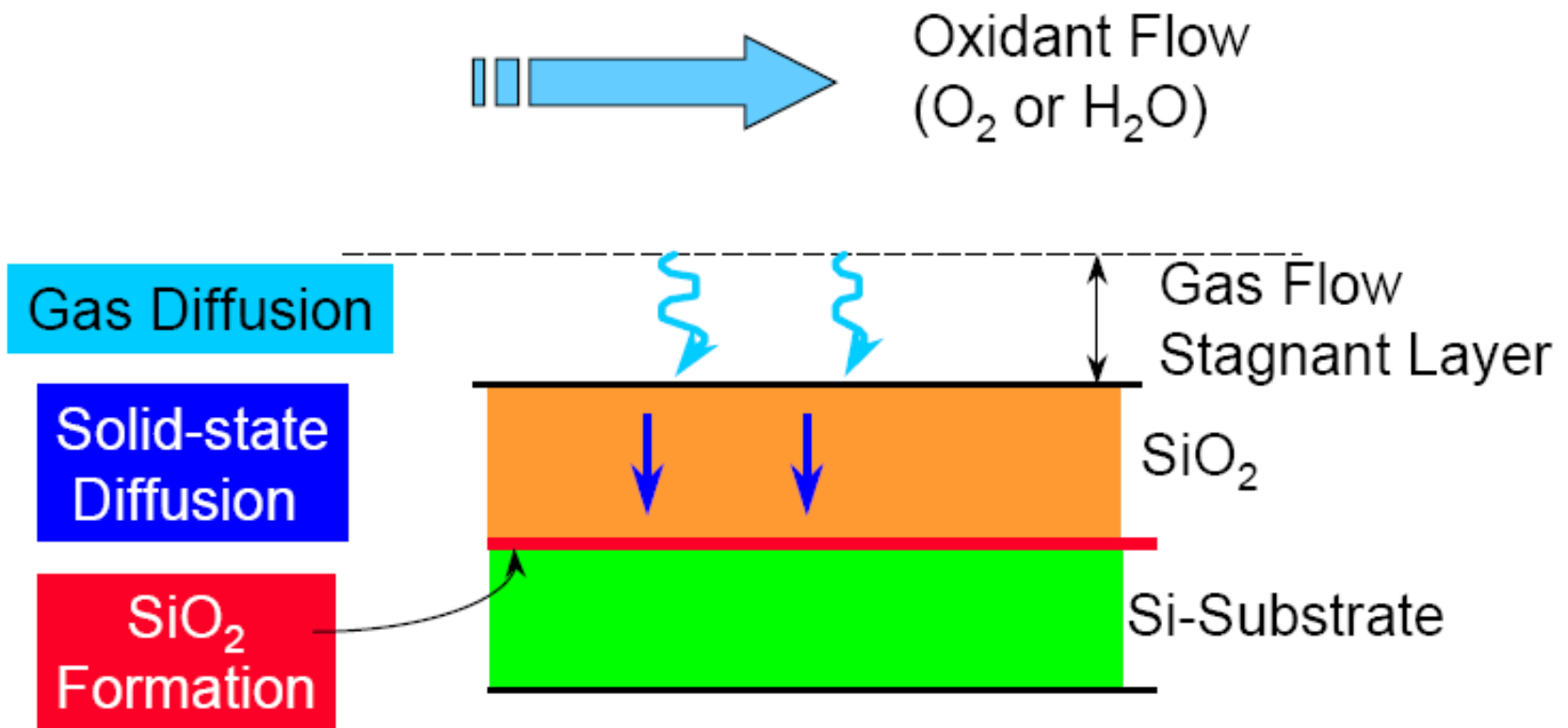


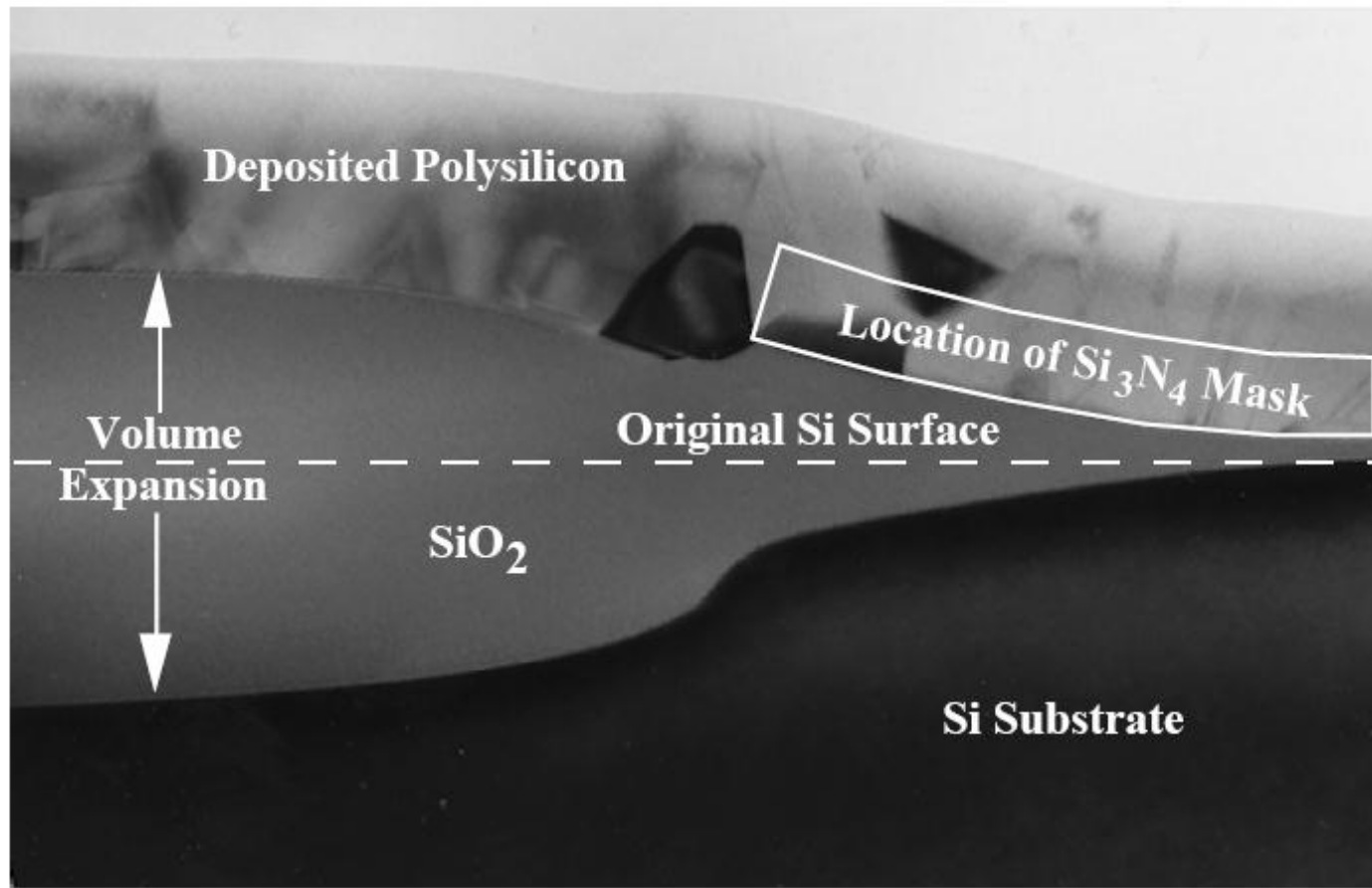
1  $\mu\text{m}$  Si oxidized



2.17  $\mu\text{m}$  SiO<sub>2</sub>

# Kinetika procesa oksidacije



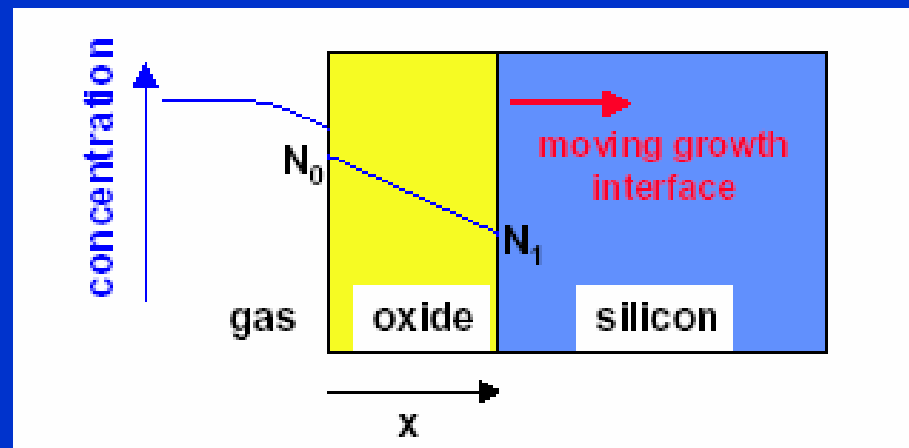


(Photo courtesy of J. Bravman.)



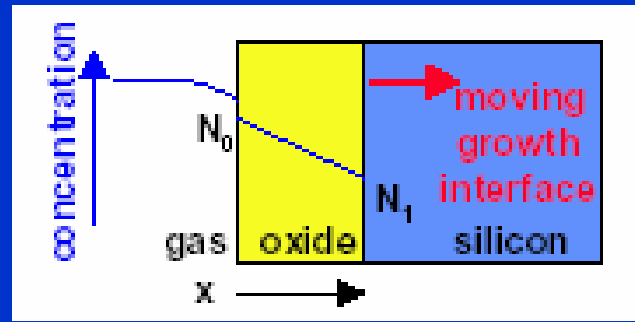
# Kinetika rasta termičkog oksida

- **Osnovni model: Grove&Deal-ov model**
  - **Prisustvo oksidanta na medjupovršini ograničeno je njegovom difuzijom kroz oksid**
    - Prvi Fick-ov zakon: fluks  $J = -D \delta N / \delta x$
    - Aproksimacija:  $\delta N / \delta x = - (N_0 - N_1) / x$





# Kinetika rasta termičkog oksida



- $N_0$  predstavlja graničnu rastvorljivost oksidanta u oksidu
  - $N_0^{\text{O}_2} = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  na  $1000^\circ\text{C}$
  - $N_0^{\text{H}_2\text{O}} = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  na  $1000^\circ\text{C}$
- Fluks  $J'$  na međupovršini  $\text{SiO}_2$ -Si formira novi oksid

$$J' = k N_1$$

- $k$  je konstanta hemijske reakcije

- U ravnoteži je  $J' = J$

$$\Rightarrow k \cdot N_1 = -D \cdot \left( -\frac{N_0 - N_1}{x} \right)$$

→ solve for  $N_1$ , sub back into flux eq

$$j = \frac{D \cdot N_0}{x + \frac{D}{k}}$$





# Kinetika rasta termičkog oksida

- Fluks: br molekula oksidanta koji prolazi kroz medjupovršinu
- Brzina pomeranja medjupovršine:

$$dx / dt$$

- $n$ : br molekula oksidanta u jedinici zapremine oksida:

$$n = \frac{\rho_{\text{SiO}_2} \cdot N_A}{GMW_{\text{SiO}_2}} \cdot \begin{cases} 2 & \text{for H}_2\text{O} \\ 1 & \text{for O}_2 \end{cases} = 2.25 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \cdot \begin{cases} 2 & \text{for H}_2\text{O} \\ 1 & \text{for O}_2 \end{cases}$$

- Onda je:

$$\frac{d x}{d t} = \frac{j}{n} = \frac{DN_0/n}{x + D/k}$$

- Uzimajući:  $2D/k = A$  i  $2DN_0/n = B$

- Integracija pri početnom uslovom  $x(t=0) = x_i$  daje:



# Kinetika rasta termičkog oksida

$$x(t) = \frac{A}{2} \cdot \left[ \sqrt{1 + \frac{t+\tau}{A^2/4B}} - 1 \right]$$

- gde je  $\tau$  “offset” vreme kojim se uzima u obzir prisustvo prirodnog oksida na površini u trenutku  $t=0$

$$\tau = \frac{(x_i)^2 + A \cdot x_i}{B}$$

- $n$ : br molekula oksidanta u jedinici zapremine oksida



# Kinetika rasta termičkog oksida

- Granični slučaj Grove&Deal-ovog modela:

- Kratka vremena

$$t + \tau \ll A^2 / 4B$$

$$x(t) = \frac{A}{2} \cdot \left[ \sqrt{1 + \frac{t+\tau}{A^2/4B}} - 1 \right] \Rightarrow x(t) = \frac{A}{2} \cdot \left[ \left( 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{t+\tau}{A^2/4B} \right) - 1 \right] = \frac{B}{A} \cdot (t + \tau)$$

- Debljina oksida se povećava linearno sa vremenom
- B/A je konstanta linearne brzine:

$$\frac{B}{A} = \left( \frac{2 DN_0}{n} \right) / \left( \frac{2 D}{k} \right) = \frac{N_0 \cdot k}{n}$$

- Konstanta linearne brzine zavisi od:
  - Brzine reakcije oksidanta i Si (**k**)
  - Rastvorljivosti oksidanta u oksidu (**N<sub>0</sub>**)
  - Temperaturna zavisnost je uglavnom zbog brzine reakcije



# Kinetika rasta termičkog oksida

- Granični slučaj Grove&Deal-ovog modela:

- Duga vremena

$$t + \tau \gg A^2 / 4B$$

$$x(t) = \frac{A}{2} \cdot \left[ \sqrt{1 + \frac{t + \tau}{A^2 / 4B}} - 1 \right] \Rightarrow x(t) = \frac{A}{2} \cdot \left[ \sqrt{\frac{t + \tau}{A^2 / 4B}} \right] = \sqrt{B \cdot (t + \tau)}$$

- Zavisnost je parabolična: (debljina)<sup>2</sup> ~ vreme
    - B je konstanta parabolične brzine:

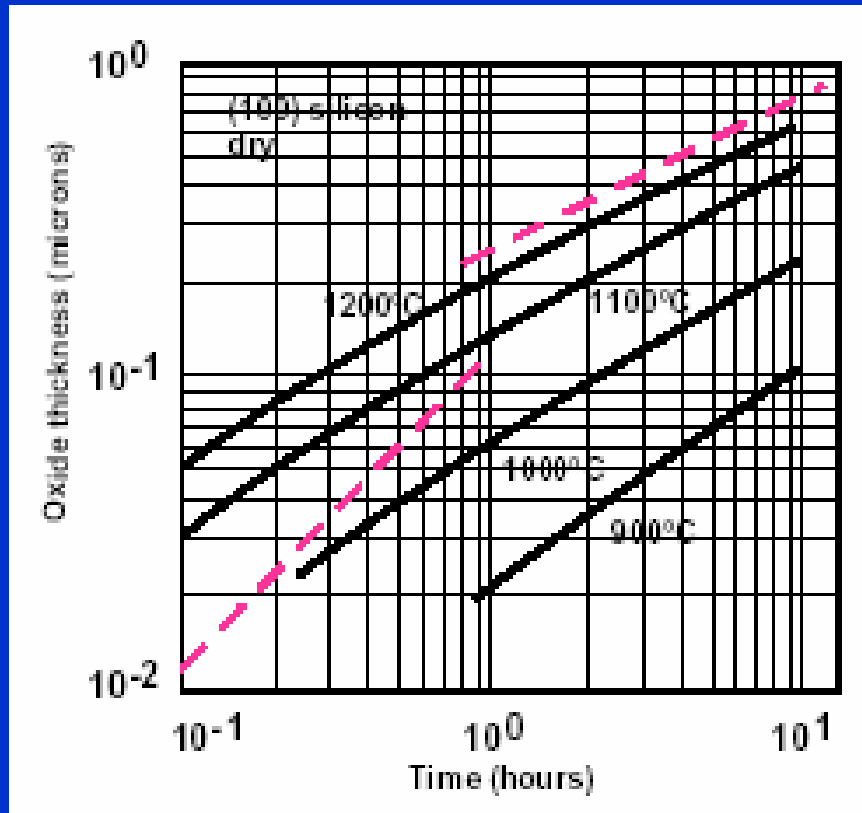
$$B = \frac{2 \cdot D \cdot N_0}{n}$$

- Konstanta parabolične brzine zavisi od:
        - Difuzivnosti oksidanta u oksidu (**D**)
        - Rastvorljivosti oksidanta u oksidu (**N<sub>0</sub>**)
        - Temperaturna zavisnost je uglavnom zbog difuzivnosti

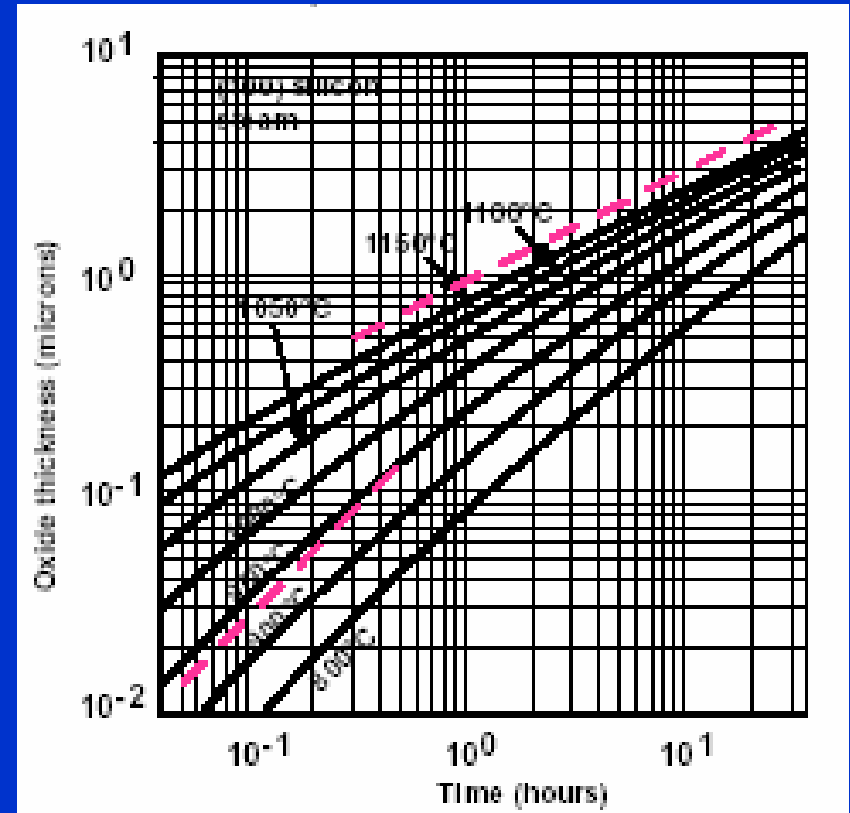


# Debljina termičkog oksida

- Suva oksidacija



- Vlažna oksidacija





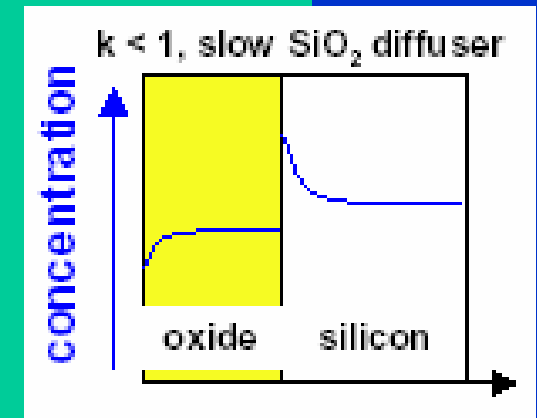
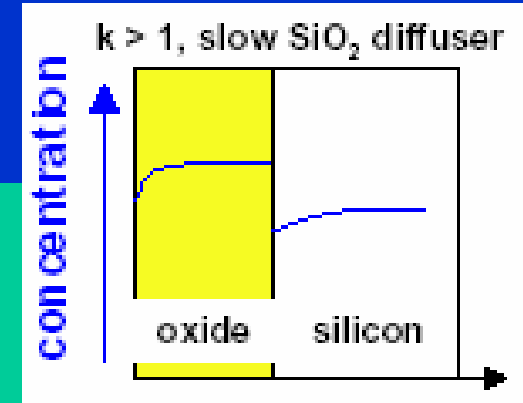
# Efekti dopiranja Si na kinetiku rasta termičkog oksida

## • Bor

- $k = C_{\text{ox}} / C_{\text{Si}} \sim 3$
- Primese se nagomilavaju u oksidu
  - Imaju mali uticaj na konstantu linearne brzine  $B/A$
  - Povećavaju konstantu parabolične brzine  $B$ 
    - Efekat značajan tek pri  $N_B > \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

## • Fosfor

- $k = C_{\text{ox}} / C_{\text{Si}} \sim 0.1$
- Primese se nagomilavaju na površini Si
  - Imaju mali uticaj na konstantu parabolične brzine  $B$
  - Povećavaju konstantu linearne brzine  $B/A$ 
    - Efekat značajan tek pri  $N_P > \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$



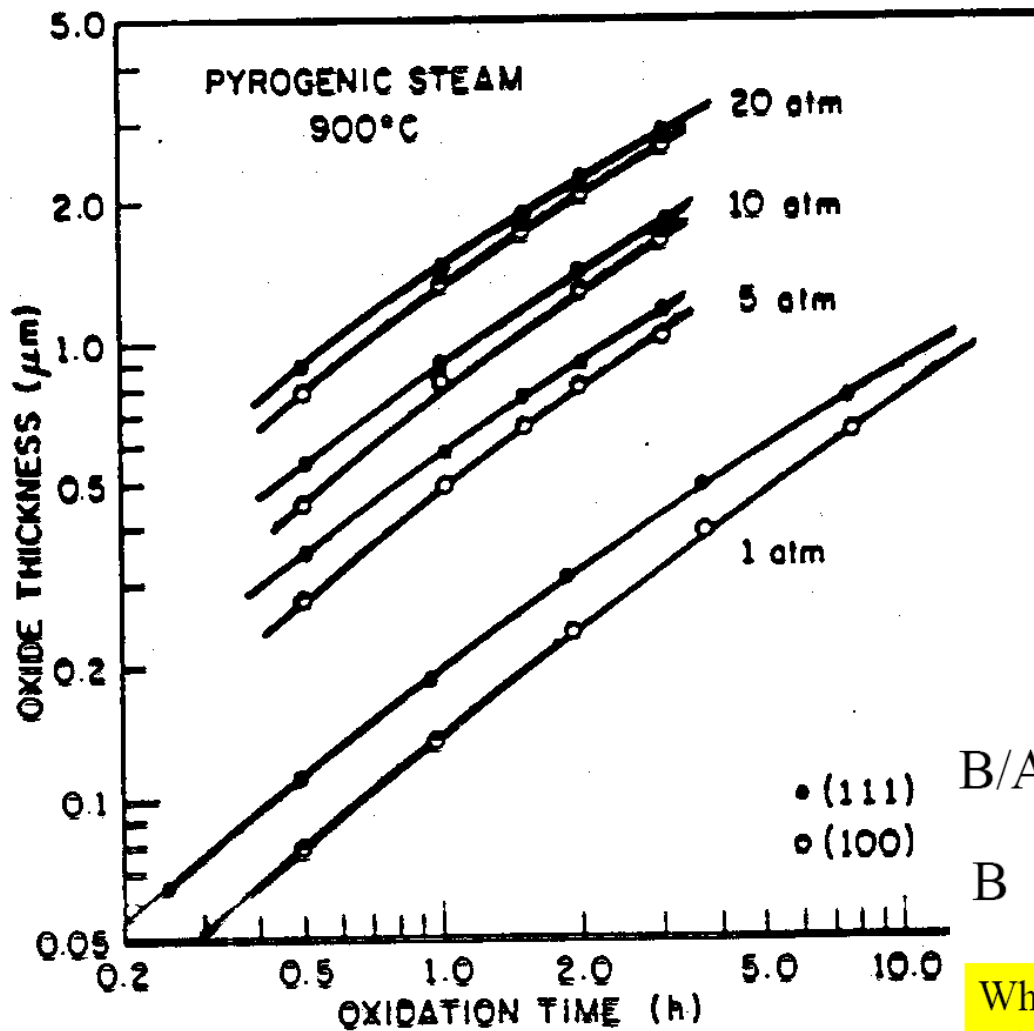
# Parametri koji utiču na oksidaciju

- Temperatura
- Ambijent (Dry O<sub>2</sub>, Wet, Steam, HCl)
- Pritisak
- Orientacija supstrata
- Nivo dopiranja u supstratu

- Na brzinu rasta utiču i: kristalografska orijentacija, nivo dopiranja Si-supstrata, procenat hlorovodonične kiseline (HCl) ili hlorina (Cl )
- HCl i Cl<sub>2</sub> štite od kontaminacije metala i sprečavaju ugradnju defekata u oksidni sloj
- Jako dopirani supstrati brže oksidišu u odnosu na slabo dopirane (3-4 puta), efekat je izraženiji kod n - nego kod p + i to pri niskim temperaturama oksidacije
- Brži je rast na (111) nego na (100) supstratima, sem pri rastu tankih oksida pri niskim pritiscima pri suvoj oksidaciji i na vrlo visokim pritiscima i niskim temperaturama pri vlažnoj oksidaciji
- Različito oksidišu ravne i hrapave (oblikovane) strukture



# Uticaj pritiska



**B i B/A rastu približno linearno sa povećanjem pritiska  $P_g$**

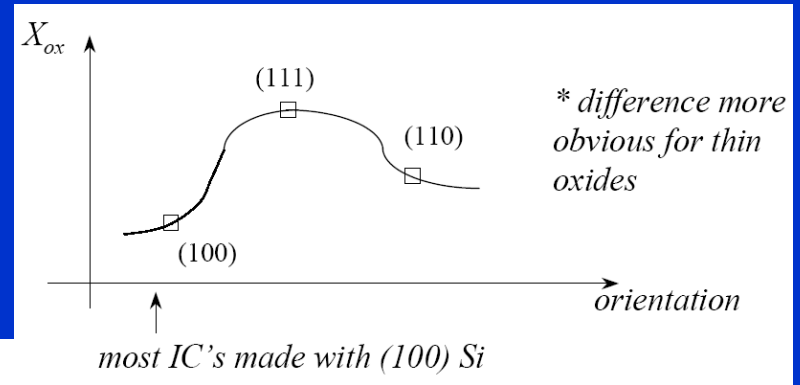
**$P_g \uparrow \Rightarrow C^* \uparrow \Rightarrow$   
oxidation rate  $\uparrow$**

$$B/A = C_A / [N_1(1/k_s + 1/h)] \propto C_A \propto P_G$$

$$B = 2DC_A / N_1 \propto C_A \propto P_G$$

When  $P_G$  increases, both  $B$  and  $B/A$  will increase.  
Therefore oxidation rate increases

# Orijentacija kristala



(100):

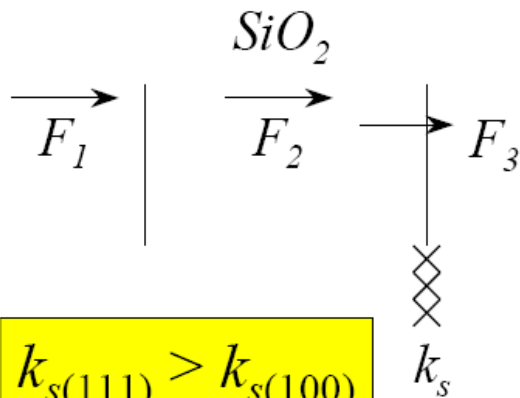


*density of Si atoms  $< 7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$*

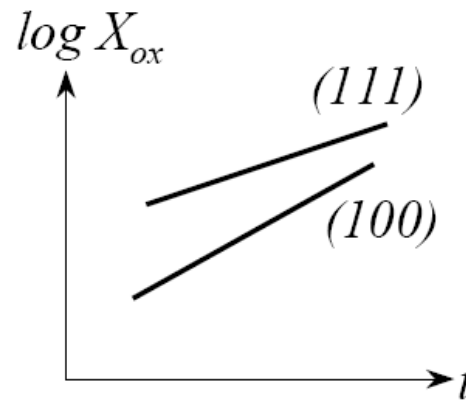
(111):



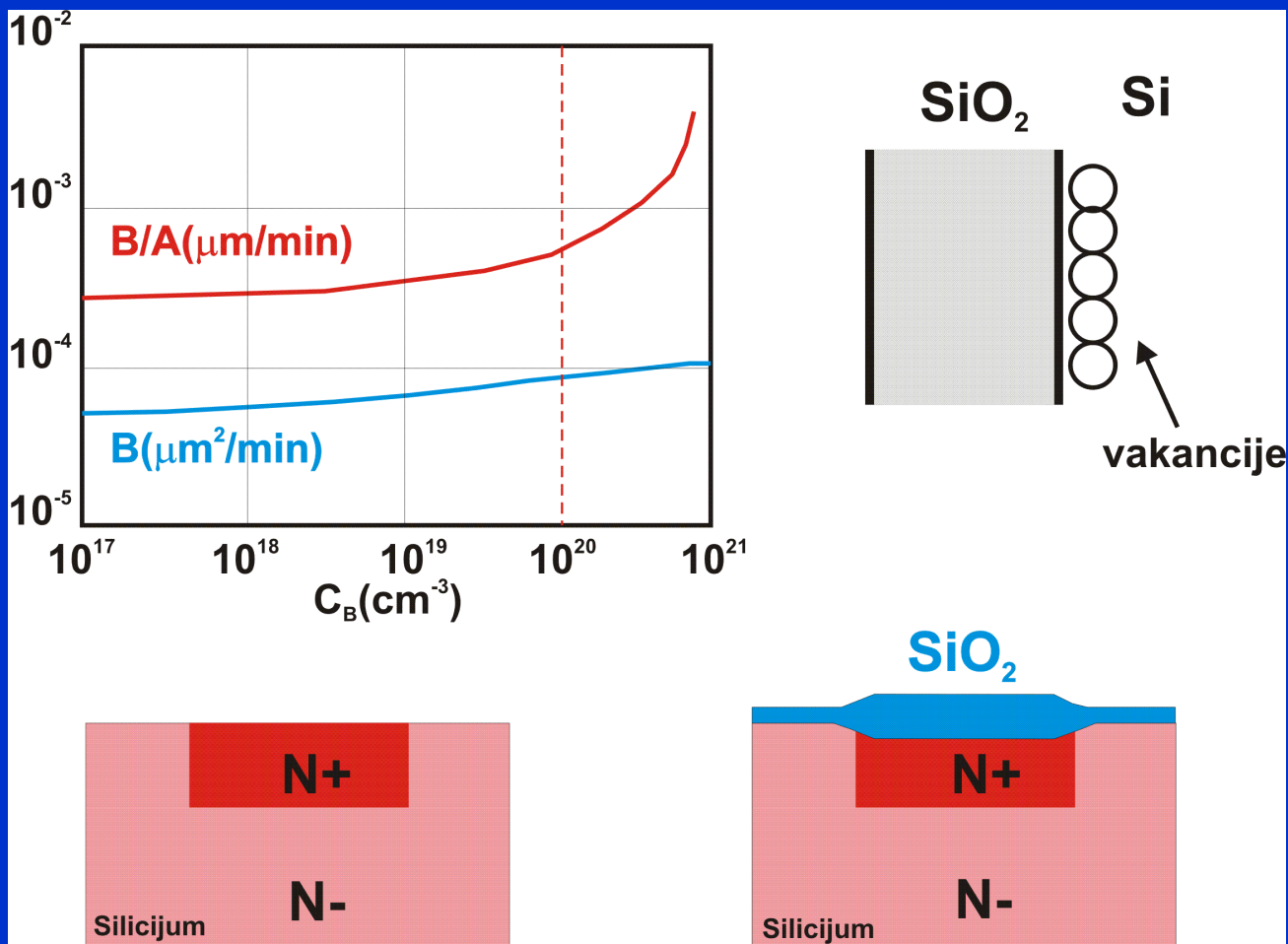
*density of Si atoms  $\sim 8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$   
more bonds are available for reaction*



$k_{s(111)} > k_{s(100)}$



# Nivo dopiranja u supstratu





# CVD (Chemical Vapor Deposition) procesi

- **Osnovno obeležje:** hemijska reakcija gasovitih reaktanata
  - Pritisak: atmosferski - 50 mTora
  - Pobuda reakcije:
    - Termička: T u opsegu 100 – 1000°C
      - Pri višim temperaturama povećava se migracija i pokretljivost molekula reaktanata na površini supstrata
    - Plazmom
    - Optička
- **Materijali:**
  - SiO<sub>2</sub>
  - Polikristalni Si (poli)
  - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
  - Metali
  - Fosfosilikatna, borosilikatna, borofosfosilikatna stakla (PSG, BSG, BPSG)



## Vrste CVD procesa

- **APCVD** - Atmospheric Pressure CVD
- **LPCVD** – Low Pressure CVD
- **PECVD** – Plasma Enhanced CVD

## Koraci CVD procesa

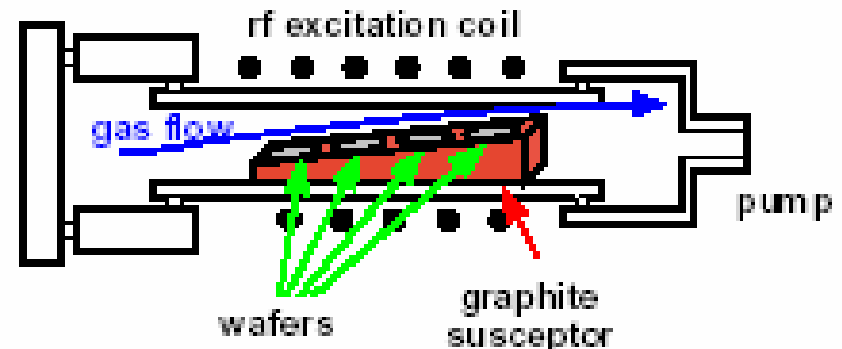
- Uvodjenje gasova u reaktor
- Kretanje molekula gasova ka supstratu
- Adsorpcija reaktanata na supstratu
- Formiranje filma putem hemijske reakcije
- Desorpcija i izvodjenje gasova produkata reakcije



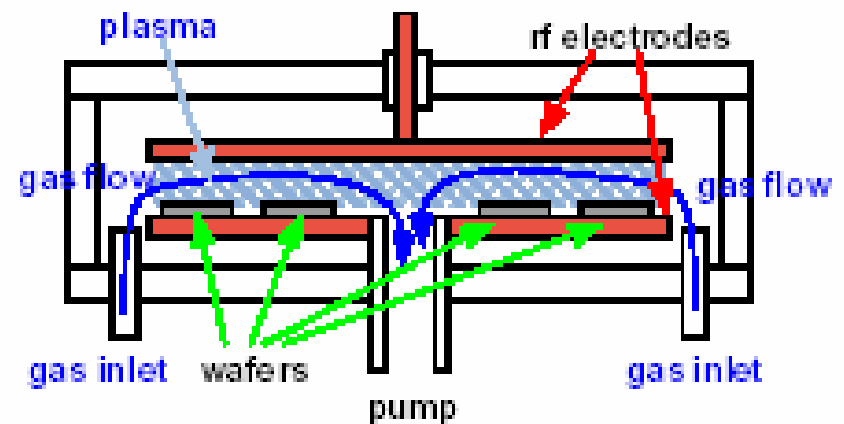
# Osnovne konfiguracije CVD reaktora

- Reaktori sa vrućim zidovima
  - **Zagreva se ceo sistem**
    - Termička pobuda reakcija
    - Pritisak:
      - Atmosferski: veća brzina depozicije
      - Nizak (LPCVD): manja brzina depozicije, bolja uniformnost filma
    - Pobuda reakcija plazmom (PECVD)
- Reaktori sa hladnim zidovima
  - **Zagreva se samo supstrat:**
    - otporno ili induktivno

## • horizontal tube reactor



## • parallel plate plasma reactor





# CVD silicijum dioksid

- **Reakcije:**



- **Uslovi depozicije:**

- APCVD, hladni zidovi,  $T \sim 500^\circ\text{C}$

- LPCVD, vrući zidovi,  $T \sim 500^\circ\text{C}$

- PECVD,  $T \sim 250^\circ\text{C}$  za silan i  $T \sim 700^\circ\text{C}$  za TEOS



# CVD polisilicijum

- **$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$** 
  - **Piroliza silana ( $\text{SiH}_4$ )**
    - APCVD, hladni zidovi, 5% silana u vodoniku
    - LPCVD (~ 1 Tor), vrući zidovi, 20-100% silana
- **Veličina zrna:**
  - zavisi od T depozicije i uslova procesa koji slede
- **Dopiranje tokom depozicije:**
  - P-tip: diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) –  $\rho \sim 0.005 \Omega\text{cm}$
  - N-tip: arsin ( $\text{AsH}_3$ ), fosfin ( $\text{PH}_3$ ) -  $\rho \sim 0.02 \Omega\text{cm}$
- **Dopiranje posle depozicije:**
  - Implantacijom ili difuzijom





# CVD silicijum nitrid

- **Stehiometrijska formulacija:  $\text{Si}_3\text{N}_4$** 
  - U praksi Si/N varira od 0.7 (obogaćen N) do 1.1 (obogaćen Si)
- **Uslovi depozicije:**
  - **LPCVD: 700-900°C**
    - $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$
    - $3\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{H}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{HCl} + 6\text{H}_2$
    - Si/N oko 0.75, 4-8% H
    - $\rho \sim 3 \text{ g/cm}^3$ ,  $n \sim 2.0$ ,  $k \sim 6-7$
  - **PECVD: 250-350°C**
    - $\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z + \text{H}_2$
    - $\text{SiH}_4 + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_x\text{N}_y\text{H}_z + \text{H}_2$
    - Si/N od 0.8-1.2, ~20%H
    - $\rho \sim 2.4-2.8 \text{ g/cm}^3$ ,  $n \sim 1.8-2.5$ ,  $k \sim 6-9$



# CVD metali

- **Volfram:**



- T~ 300°C, hladni zidovi

- Athezija sa  $\text{SiO}_2$  slaba pa se koristi TiN kao medjusloj

- **Aluminijum:**

- Tri-izobutil-aluminijum (TIBA)

- LPCVD, T~ 200-300°C

- **Bakar:**

- Cu  $\beta$ -diketon, T~ 100-200°C