

Общность кинетики и механизмов гальваностатического анодного окисления кремния, карбида и нитрида кремния

Л. П. Милешко

Южный федеральный университет,
г. Ростов-на-Дону, 344006, Россия, e-mail: mileshko.leon@yandex.ru; lpmileshko@sfedu.ru

Поступила 13.09.2018

После доработки 16.10.2018

Принята к публикации 20.11.2018

Показано, что в гальваностатическом режиме электролитического анодирования Si, SiC и Si₃N₄ образование их анодных оксидов протекает с активационным контролем процесса. Выдвинуто предположение о том, что лимитирующей стадией процесса оксидирования данных материалов является анодная реакция образования промежуточного монооксида SiO.

Ключевые слова: анодное окисление, анодные оксидные пленки, анодирование кремния, анодирование карбида кремния, анодирование нитрида кремния.

УДК 541.13:621.315.592.3

DOI: 10.5281/zenodo.2629542

ВВЕДЕНИЕ

Электроника анодных оксидных пленок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах, является важным, существенным для настоящего времени научным направлением, способным успешно развиваться в будущем [1].

В работах [2, 3] показано, что фосфатные и боратные анодные оксидные пленки (АОП) – это перспективные диффузанты для микроэлектронной технологии. Однако электрохимия легированных АОП (ЛАОП) в недостаточной мере изучена [4].

До сих пор отсутствует фундаментальная теория, которая описывала бы физико-химический механизм введения легирующей примеси в состав оксидной пленки полупроводника в процессе электролитического анодирования.

Как было показано в [5, 6], при гальваностатическом окислении карбида кремния на участках линейного роста АОП скорость роста формирующего напряжения U зависит от плотности тока j по степенному закону:

$$\frac{dU}{dt} = \alpha j^\beta, \quad (1)$$

где t – время, α и β – аппроксимирующие коэффициенты, и при этом для ионной составляющей плотности анодного тока j_+ выполняется экспоненциальный закон Гюнтершульце и Бетца [7, 8]:

$$j_+ = A \exp(BE). \quad (2)$$

Здесь E – напряженность электрического поля в АОП; A и B – константы.

Факты легирования анодных пленок диоксида кремния фосфором или бором были ранее подтверждены в [1, 9] с помощью метода электронной оже-спектроскопии.

Полученные в [9] экспериментальные зависимости dU/dt от плотности тока j удовлетворительно аппроксимируются выражением (1).

Следуя [10], скорость формирования оксидного слоя в процессе гальваностатического анодирования кремния в работе [10] оценивали по величине кинетического параметра \dot{U}/j (\dot{U} обозначает дифференцирование напряжения по времени), характеризующего скорость увеличения напряжения на линейных участках вольт-временной зависимости процесса оксидирования.

Показано [11], что экспериментальные зависимости скорости формирования легированных АОП от плотности тока спрямляются в полулогарифмических координатах и на разных стадиях процесса хорошо аппроксимируются зависимостями вида:

$$\frac{\dot{U}}{j} = \mu + \nu \ln\left(\frac{j}{j_0}\right), \quad (3)$$

где μ и ν – коэффициенты; j_0 – нормирующий параметр с размерностью плотности тока.

Из второго закона Фарадея [8, 10] следует, что скорость роста АОП SiO₂ на линейном участке вольт-временной зависимости процесса можно определить как:

$$\frac{d\delta}{dt} = \eta K^* j, \quad (4)$$

где δ – толщина АОП; η – коэффициент выхода по току; $K^* = k/\rho F$; k – электрохимический

эквивалент; ρ – средняя плотность АОП; F – число Фарадея. Представляя выражение (3) в виде

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\nu}\right) \exp\left(\frac{U}{j\nu}\right) \quad (5)$$

и умножая числитель и знаменатель второй экспоненты в (5) на $d\delta$, получаем:

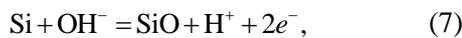
$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\nu}\right) \exp\left(\frac{\eta K^*}{\nu} E\right) = A^* \exp(B^* E), \quad (6)$$

где $A^* = j_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\nu}\right)$, $B^* = \frac{\eta K^*}{\nu}$ и $E = \frac{dU}{d\delta}$.

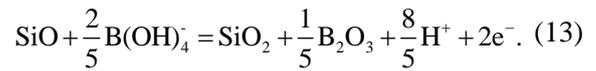
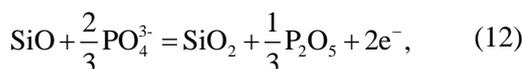
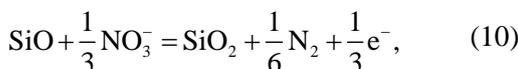
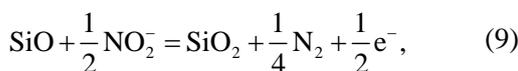
Коэффициент A^* представляет собой плотность тока при нулевой напряженности электрического поля, а произведение BE характеризует снижение активационного барьера для движущихся ионов при приложении электрического поля. Таким образом, величина $j_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\nu}\right)$ имеет смысл предэкспоненциальной константы в законе Гюнтершульце и Бетца для плотности тока анодирования кремния.

Зависимость (6) имеет тот же вид, что и закон Гюнтершульце и Бетца (2), поэтому естественно предположить, что процесс гальваностатического анодирования кремния на линейных участках вольт-временных зависимостей происходит с активационным контролем [12].

Согласно результатам [9], по измерениям показателя преломления АОП в состав пленок толщиной 19–64 нм, выращенных в фосфатных и боратных электролитах на основе этиленгликоля, должны входить SiO , Si_3O_4 и Si_2O_3 . Можно предположить, что лимитирующей стадией процесса оксидирования кремния является анодная реакция образования промежуточного монооксида SiO :



который затем реагирует с анионами NO_2^- , NO_3^- , OH^- , PO_4^{3-} и $\text{B}(\text{OH})_4^-$ с образованием SiO_2 [1]. При этом параллельно и независимо друг от друга могут протекать и другие анодные реакции:



Следовательно, легирование оксидной пленки фосфором и бором происходит в результате взаимодействия монооксида с нитрит-, нитрат-, гидроксид-, фосфат- и борат-анионами с образованием диоксида кремния, содержащего P_2O_5 или B_2O_3 соответственно.

Цель настоящей работы – уточнение механизмов формирования легированных анодных оксидных пленок при электролитическом анодировании карбида и пленок нитрида кремния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные исследования процесса гальваностатического анодирования монокристаллов 6Н-SiСn-типа, выращенных методом Лели с концентрацией электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, проводились по методике [5, 6] с использованием электролита состава ЭГ+1М H_3PO_4 +1М H_2O .

Как видно из рис. 1, экспериментальные зависимости скорости формирования легированных фосфором АОП карбида кремния от плотности тока удовлетворительно спрямляются

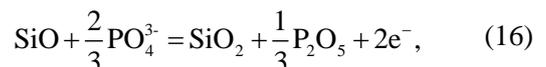
в координатах $\frac{U}{j}$, $\ln\left(\frac{j}{j_0}\right)$ и с коэффициентом

корреляции, равным 0,604, аппроксимируются зависимостью вида (3), где $\mu = 1,1 \text{ В} \cdot \text{м}^2 / (\text{А} \cdot \text{с})$; $\nu = 0,089 \text{ В} \cdot \text{м}^2 / (\text{А} \cdot \text{с})$, а j_0 – нормирующий параметр с размерностью плотности тока.

Поэтому естественно предположить, что процесс гальваностатического анодирования карбида кремния на линейных участках вольт-временных зависимостей, как и в случае кремния, протекает с активационным контролем. По аналогии с анодированием кремния можно также предположить, что лимитирующей стадией процесса оксидирования карбида кремния является анодная реакция образования промежуточного монооксида SiO :



который затем парциально (параллельно и независимо друг от друга) реагирует с анионами OH^- и PO_4^{3-} с образованием SiO_2 . При этом согласно уравнениям анодных реакций:



В состав АОП карбида кремния, формируемых в фосфатных электролитах, должен входить P_2O_5 (16), а углерод удаляется из АОП в виде газообразного диоксида углерода (17).

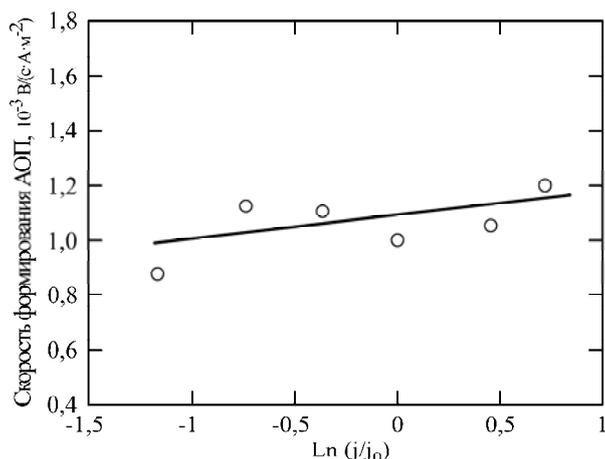


Рис. 1. Зависимость скорости формирования легированных фосфором АОП карбида кремния от плотности тока.

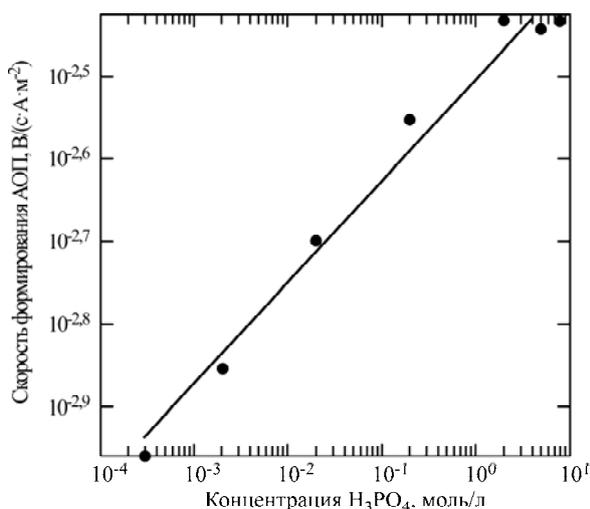


Рис. 2. Зависимость скорости роста анодных оксидных пленок от содержания ортофосфорной кислоты в ЭГ+0,045М HNO₃ при плотности тока 150 А/м².

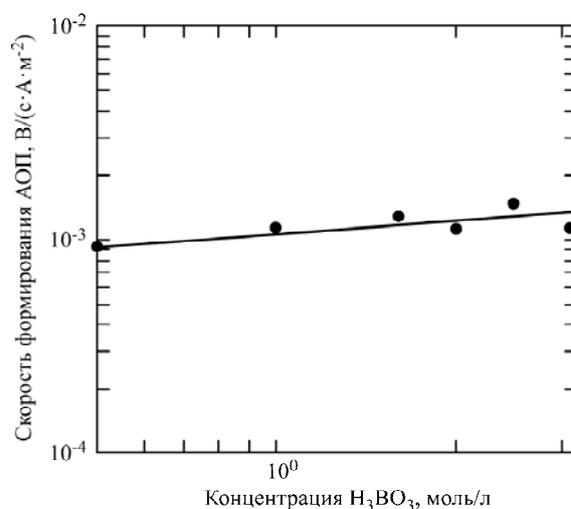


Рис. 3. Зависимость скорости роста АОП от содержания ортоборной кислоты в этиленгликоле с добавками 0,045 М HNO₃ и 0,1М H₂O при плотности тока 150 А/м².

Методика эксперимента по анодированию пленок нитрида кремния нанометровой толщины аналогична описанной в [13, 14].

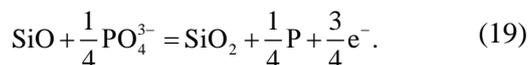
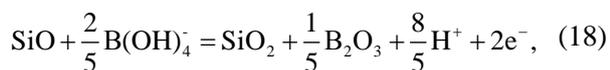
Вышеприведенные графики спрямляются с коэффициентами корреляции 0,745 (рис. 2) и 0,75 (рис. 3).

Аппроксимирующие выражения приведены в таблице.

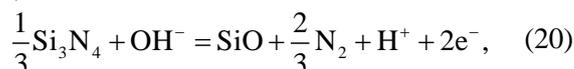
Аппроксимирующие выражения для процессов анодирования пленок Si₃N₄

Рисунок	Аппроксимирующее выражение
2	$\frac{\dot{U}}{j} = 0,00353 C^{0,116}$
3	$\frac{\dot{U}}{j} = 0,001 C^{0,345}$

Наиболее близкие значения порядков реакций по концентрациям, приведенным в таблице, и соответствующих стехиометрических коэффициентов имеют анодные реакции:



Монооксид кремния образуется по анодной реакции:



которая, по-видимому, и является лимитирующей.

Экспериментальные зависимости скорости формирования АОП от плотности тока при гальваностатическом анодировании пленки нитрида кремния и кремния хорошо спрямляются в полулогарифмических координатах $\dot{U}/j - \ln(j/j_0)$ и аппроксимируются выражениями [14]:

$$\frac{\dot{U}}{j} = -0,00074 + 0,00038 \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (21)$$

и

$$\frac{\dot{U}}{j} = -0,0041 + 0,0011 \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (22)$$

с коэффициентами корреляции 0,987 и 0,972 соответственно и $j_0 = 1 \text{ А/м}^2$.

Это свидетельствует о справедливости закона Гюнтершульце и Бетца, и, следовательно, процесс анодирования гетеронаноструктур $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}$ происходит с активационным контролем [12].

Резюмируя вышесказанное, можно считать доказанной общность [15] кинетических закономерностей гальваностатического анодного окисления кремния, карбида и нитрида кремния, что свидетельствует об идентичности механизмов протекания процессов, которая может быть положена в основу общей теории формирования легированных анодных оксидных пленок этих материалов.

ВЫВОДЫ

1. В гальваностатическом режиме электролитического анодирования Si, SiC и Si_3N_4 образование их анодных оксидов происходит с активационным контролем процесса.

2. Предполагается, что лимитирующей стадией процесса оксидирования этих материалов является анодная реакция образования промежуточного монооксида SiO.

Это утверждение основано на результатах термодинамического анализа большого числа анодных реакций, приведенных в процитированных в статье приоритетных работах автора.

В настоящее время в отечественной и мировой практике отсутствует экспериментальная методика, которая позволила бы установить тот факт, что лимитирующей стадией процесса оксидирования указанных в статье материалов является анодная реакция образования промежуточного монооксида SiO.

Разработка такой методики является темой отдельного фундаментального исследования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность рецензенту за полезные замечания, учет которых позволил улучшить качество работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mileshko L.P. *Inorg Mater.* 2009, **45**(13), 1494–1510.
2. Tabulina L.V., Stanovaya L.S., Rusal'skaya T.G. *Russ J Electrochem.* 2006, **42**, 370–376.
3. Баранов И.Л., Табулина Л.В., Становая Л.С., Русальская Т.Г. и др. *Микроэлектроника*, 2008, **37**(5), 344–351.
4. Zhang G. *Electrochemistry of silicon and its oxide*, New York etc: Kluwer/Plenum, 2001. 510 p.
5. Милешко Л.П., Варзарёв Ю.Н. *Физика и химия обработки материалов*, 2000, (2), 45–48.
6. Варзарев Ю.Н., Махаринец А.В., Милешко Л.П. *Физика и химия обработки материалов*. 2015, (3), 44–48.
7. Гюнтершульце А., Бетц Г. *Электролитические конденсаторы*. М.: Оборонгиз, 1938. 200 с.
8. Юнг Л. *Анодные оксидные пленки*. Ленинград: Энергия, 1967. 232 с.
9. Милешко Л.П. *Физика и химия обработки материалов*. 2004, (3), 81–92.
10. Мамина С.П., Одынец Л.Л. *Электрохимия*. 1966, **2**(3), 346–350.
11. Алхасов С.С., Милешко Л.П. *Физика и химия обработки материалов*. 2012, (6), 51–53.
12. Васько А.Т., Ковач С.К., *Электрохимия тугоплавких металлов*. Киев: Техніка, 1983. 160 с.
13. Милешко Л.П., Варзарев Ю.Н. *Физика и химия обработки материалов*, 2002, (3), 38–44.
14. Махаринец А.В., Варзарев Ю.Н., Милешко Л.П. *Физика и химия обработки материалов*. 2015, (2), 41–46.
15. Милешко Л.П., Сорокин И.Н., Чистяков Ю.Д. *Активируемые процессы технологии микроэлектроники*. М.: МИЭТ, 1980. С. 29–40.

Summary

It is shown that in the galvanostatic mode of electrolytic anodizing of Si, SiC, and Si_3N_4 the formation of their anodic oxides proceeds with the activation control of the process. It is suggested that the limiting stage of the oxidation process of these materials is the anodic reaction of the formation of intermediate monoxide SiO.

Keywords: anodic oxidation, anodic oxide films, silicon anodizing, silicon carbide anodizing, silicon nitride anodizing.