

# 三氯乙烯参与氧化对MOS结构产生特性的影响\*

彭少麒 余秉才

(物理学系)

实践证明,适量三氯乙烯( $C_2HCl_3$ )参与Si热氧化,能改善Si— $SiO_2$ 系统的性质<sup>[1,2]</sup>。同时发现, Si— $SiO_2$ 系统的一些特性随氧化时掺 $C_2HCl_3$ 量的增大,先是改善而后转为劣化,存在最优工艺条件。对于产生这一情况的机理,未有进行深入的分析。另一方面,在MOS型器件生产中,要求Si— $SiO_2$ 系统有良好的界面及体内产生特性。过去,往往以测量MOS电容器的存贮时间 $T_s$ 为产生特性参数,以寻求 $T_s$ 的优值来选择氧化条件。然而,在器件设计中,非常需要选择适当的表面参数和体内参数,因此,以反映MOS系统的界面产生和势垒产生特性综合影响的存贮时间 $T_s$ ,作为选择氧化工艺条件显然是不够的,必须分别确定 $C_2HCl_3$ 对表面产生速度 $S_g$ 和体产生寿命 $\tau_g$ 的影响,以作选择适当的氧化条件的参数。

本文是利用饱和和电容法分别测出Si— $SiO_2$ 系统的表面产生速度和体产生寿命( $S_i$ ),结合俄歇谱与二次离子质谱对Si— $SiO_2$ 系统进行薄层组分分析,研究 $C_2HCl_3$ 参与氧化对Si— $SiO_2$ 系统产生特性的影响,并对掺 $C_2HCl_3$ 氧化最优工艺条件形成的机理进行一些探讨。

## 一、原 理

实验证明<sup>[1,2]</sup>,用 $C_2HCl_3$ 参与氧化所得到的MOS电容器存贮时间 $T_s$ 显著地长于常规氧化工艺样品的存贮时间,并且显示出与 $C_2HCl_3$ 流量有相当灵敏的关系,如图1所示。但是, $T_s$ 是综合反映了硅界面与靠近界面的体内的产生效果的,为进一步分析上述实验现象,在这里我们分别测量了 $C_2HCl_3$ 对 $S_g$ 和 $\tau_g$ 的影响。

测量MOS系统的 $S_g$ 和 $\tau_g$ ,过去发展了一些方法,但计算烦琐,现选择较为简便的饱和电容法<sup>[3,4]</sup>测量。

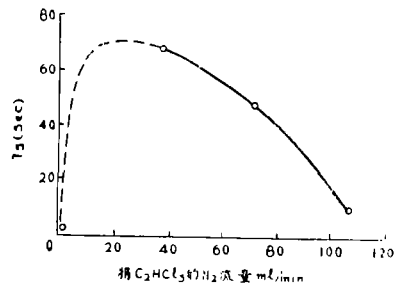


图 1

\* 本文1980年5月30日收到。

对于以n-Si为衬底制作的MOS电容器，我们以线性变化电压  $V = V_0 - \alpha t$  ( $\alpha =$  常数  $> 0$ ) 将MOS电容器驱动到非平衡状态。这个随时间线性变化的偏压分别降落在氧化层和势垒区。由于MOS电容器处于非平衡状态，故势垒区宽度  $X_D$  比平衡状态下的势垒区宽度  $X_{Df}$  大，而表面自由电荷数目  $n_s$  却比平衡状态时少，因此，表面和势垒区的产生中心将不断地产生载流子来补充欠缺的表面自由电荷。假设在测量条件下， $\tau_g$  和  $S_g$  为常数和表面态电荷不变，则

$$\frac{dn_s}{dt} = \frac{n_i(X_D - X_{Df})}{2\tau_g} + n_i S_g \tag{1}$$

那末，单位时间内降落在氧化层上的电压变化将由单位时间内表面产生和势垒产生的电荷决定，降落在势垒区上的电压变化由表面势的变化决定。因此，

$$\alpha = \frac{qN_D}{2} \epsilon_0 \epsilon_{si} \left( \frac{C_D}{C_{ox}} + 1 \right) \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{C_D} \right) + \frac{q\epsilon_0 \epsilon_{si} n_i}{2C_{ox}\tau_g} \left( \frac{1}{C_D} - \frac{1}{C_{Df}} \right) + \frac{qn_i S_g}{C_{ox}} \tag{2}$$

式中  $C_D$  是单位面积势垒电容， $C_{Df}$  是稳定状态下单位面积势垒电容。

在实验中，我们测量到的单位面积电容  $C$  是单位面积氧化层电容  $C_{ox}$  和单位面积势垒电容  $C_D$  的串联电容。

$$C = \frac{C_{ox} C_D}{C_{ox} + C_D} \tag{3}$$

$$C_f = \frac{C_{ox} C_{Df}}{C_{ox} + C_{Df}}$$

将公式(3)代入方程(2)，得

$$\alpha = \frac{qn_i S_g}{C_{ox}} = - \frac{qN_D \epsilon_0 \epsilon_{si}}{C^3} \frac{dC}{dt} + \frac{q\epsilon_0 \epsilon_{si} n_i}{2C_{ox} C_f \tau_g} \left( \frac{C_f}{C} - 1 \right) \tag{4}$$

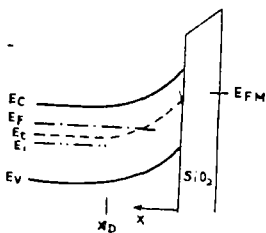


图 2

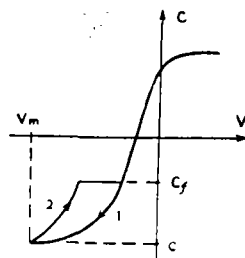


图 3

上式仅适用于深耗尽情况。对于n-Si衬底制备的MOS电容器，以三角形电压波 ( $V = V_0 - \alpha t$  和  $V = V_m + \alpha t$ ,  $V_m$  为最大负电压值) 驱动。在  $V = V_0 - \alpha t$  驱动下，MOS电容器在反向偏置时进入深耗尽状态  $C < C_f$ ,  $dC/dt < 0$ ，只要  $\alpha$  足够大就可以做到这一点。在三角

波电压峰值以后，转换为以  $V = V_m + \alpha t$  驱动 MOS 电容器，由于在电压  $V_m$  时，MOS 电容器还处于非平衡状态，表面与势垒的产生贡献使在同样电压值下回程电容增大，直到电压返回到某一适当值时，MOS 电容器达到平衡，那时电容  $C_f$  有稳定值，如图 3 所示。我们当然可以解微分方程(2)来求  $S_g$  和  $\tau_g$ ，但是计算烦琐。然而，我们从方程(4)可

以看出, 如果以实验条件保证MOS电容器在某一电压下达到  $\frac{dC}{dt} = 0$ , 则方程(4) 退化  
为直线方程式

$$\alpha - \frac{q n_i S_g}{C_{ox}} = \frac{q \epsilon_0 \epsilon_{si} n_i}{2C_{ox} C_f \tau_g} \left( \frac{C_f}{C} - 1 \right)$$

令  $X = \alpha$

$$Y = \frac{C_f}{C} - 1$$

则  $X = \frac{q \epsilon_0 \epsilon_{si} n_i}{2C_{ox} C_f \tau_g} Y + \frac{q n_i S_g}{C_{ox}}$  (5)

于是从直线的斜率可以求得  $\tau_g$ , 从直线在 X 轴的截距可以求得  $S_g$ .

如果样品的势垒区产生寿命  $\tau_g$  不是很长, 实验条件是可以满足的。因为, 在非平衡状态下, 外加到MOS电容器的电压变化除了一部分由于  $S_g$  和  $\tau_g$  的贡献降落在氧化层之外, 其余部分就使势垒区宽度增宽, 由于势垒产生与  $X_D - X_{Df}$  成正比, 故势垒区扩展到一定宽度以后, 势垒区产生的自由表面电荷和表面产生的自由表面电荷足以使外加电压全部降落在氧化层上, 这时, 势垒区宽度  $X_D$  就不再增宽, 因而  $C$  就趋于饱和  $C = C_{st}$  ( $C_{st}$  称为MOS电容器的饱和电容), 这就实现  $\frac{dC}{dt} = 0$  的条件。但是, 当  $\tau_g$  较大, 以致  $C$  在外加偏压范围内难于达到饱和, 这时, 要测量  $S_g$  和  $\tau_g$ , 必须寻求另外方法。然而, 在一般情况下,  $C$  的饱和条件是能实现的。我们取不同的  $X$  值, 测量相应的  $C_{st}$ , 从实验曲线(图3)上测量  $C_f$  和  $C_{ox}$ , 作出实验的  $\alpha \sim (\frac{C_f}{C} - 1)$  关系, 由直线决定斜率和截距, 根据方程(5) 求出  $S_g$  和  $\tau_g$ 。

## 二、实 验

用n-Si(100)单晶,  $\rho \approx 7\Omega\text{-cm}$ , 硅片厚度  $\approx 0.3\text{mm}$ , 单面抛光。氧化温度  $T = 1180^\circ\text{C}$ , 氧化时间  $t = 60\text{min}$ ,  $O_2$  流量为  $500\text{cc./min}$ , 以Ar通过  $C_2HCl_3$  鼓泡携源,  $C_2HCl_3$  温度为  $27^\circ\text{C}$ , 改变Ar流量与  $O_2$  流量比作为改变  $C_2HCl_3$  掺进量进行氧化, 蒸铝光刻成MOS电容器。每一组对比样品都是取自同一硅单晶大圆片上对等部分, 氧化层厚度都在  $1600\text{-}1700\text{\AA}$  范围。

①测量不同  $C_2HCl_3$  流量样品的  $S_g$ 、 $\tau_g$  和  $T_s$ , 以确定它们与  $C_2HCl_3$  流量关系。 $T_s$  是根据MOS电容器对新施方形脉冲的瞬态响应特性测量的, 测量原理可参阅有关资料<sup>[5]</sup>。  $S_g$ 、 $\tau_g$  测量装置原理图如下:



图 4

②用俄歇电子谱(AES)仪与二次离子质谱(SIMS)仪对不同掺  $C_2HCl_3$  氧化的Si-Si

SiO<sub>2</sub>样品进行了薄层组分分析，通过连续去层测量，得到从SiO<sub>2</sub>表面直至Si体内，分析薄层深度达4000 Å，得到组分沿纵深分布，特别注意了碳含量的变化情况。

测量结果如图5—8所示。

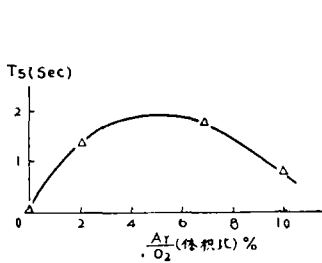


图 5

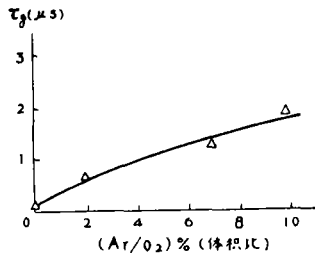


图 6

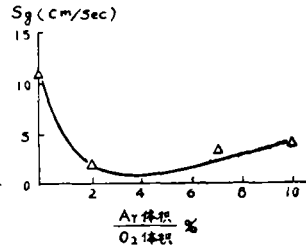


图 7

n-Si(100) ρ~7Ω-cm      氧化温度T:1180°C      氧化时间t:60min  
 O<sub>2</sub>流量500 c.c/min      Ar气通过C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>鼓泡携源

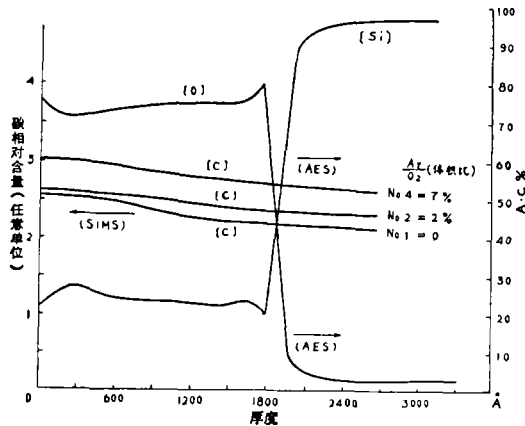


图 8

### 三、讨 论

1. 图6表明，随着C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>流量增加，势垒产生寿命τ<sub>g</sub>增加；有 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 参与氧化样品的τ<sub>g</sub>比常规氧化样品的τ<sub>g</sub>有显著增加，特别是在常规氧化样品的τ<sub>g</sub>短的情况下更有明显改善(提高一个数量级以上)。这是由于C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>参与氧化能对硅中重金属杂质起萃取作用，使体产生特性改善。

2. 图7所示表面产生速度S<sub>g</sub>在常规氧化时大，在有C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>参与氧化时有相当大的改善，但是，S<sub>g</sub>随参与氧化的C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>流量变化有一优值，在S<sub>g</sub>优值以后，随C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>流量增加，S<sub>g</sub>缓慢增大。这与适量的 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 参与氧化能改善 Si-SiO<sub>2</sub> 系统的界面特性有关。从俄歇电子谱(AES)和二次离子质谱(SIMS)的分析(图8)看出，在 C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 参与氧化之后，样品中碳含量从SiO<sub>2</sub>表面通过 Si-SiO<sub>2</sub> 界面直至Si体内一定范围都是随着掺C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>量增大而增高，同时还含有若干CH<sub>x</sub>物质，这些都可能成为 S<sub>g</sub> 随氧化气氛中含过量C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>而下降的因素。

3. 图5表示存贮时间T<sub>s</sub>有优值，这个优值的出现是τ<sub>g</sub>和S<sub>g</sub>综合影响的结果，而且S<sub>g</sub>

的影响起主要作用。因为在非平衡状态下,表面产生的贡献与势垒区宽度无关,然而,势垒区产生的贡献与 $X_D - X_{Df}$ 成正比,随着MOS电容器从非平衡状态向平衡状态发展的过程中,势垒产生对存贮时间 $T_s$ 的影响是越来越小的,而表面产生的影响在整个非平衡过程都同样地大,因此,表面产生在存贮时间的变化中起主要作用。图5表明,在 $\frac{Ar}{O_2}$ (体积比)为4—6%之间呈现存贮时间 $T_s$ 优值,但图7中,在 $\frac{Ar}{O_2}$ (体积比)为2—4%范围内呈现 $S_g$ 优值,在我们的实验范围内, $\tau_g$ 是随掺 $C_2HCl_3$ 量增加而增长。在一般情况下,以 $T_s$ 优值来选取氧化条件是不全面的,它不能表示在该氧化条件下表面产生与体内产生的状况,以至影响从器件性能的角度去选择工艺条件的合理性。由于 $T_s$ 和 $S_g$ 出现优值条件不同,故在选择工艺条件时,必须根据器件设计中表面参数和体内参数的要求全面权衡,以选择适当的工艺条件。另外, $T_s$ 和 $S_g$ 出现优值的条件还与材料的质量有关,必须根据材料的具体情况对 $T_s$ 和 $S_g$ 、 $\tau_g$ 进行实际测量来决定。

最后,本实验再一次肯定了掺 $C_2HCl_3$ 氧化存在最优工艺条件,使用时必须充分考虑。同时,作为一个应用基础问题,应对碳引入Si—SiO<sub>2</sub>的规律和影响作进一步的研究分析。

### 参 考 文 献

- [1] G. J. Declerck, et. al., *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 3, 436.
- [2] 彭少麒等, 中山大学学报(自然科学版), 1978, 2, 48.
- [3] K. Taniguchi, *Solid - State Electronics* 21 (1978), 1057.
- [4] 包宗明, 苏九龄, MOS电容法测硅的产生寿命和表面产生速度, 1979年全国半导体会议论文摘要。
- [5] F.D.Heiman, *IEEE Trans. Electron Devices*, Ed-14 (1967). 721.  
J.Muller and B. Shlek, *Solid-State Electronics*, 13 (1970), 1319.

## Effects of 'Trichloroethylene Oxidation' on the Generation Characteristics of MOS Structure

Peng Shaoqi Yu Bing Cai

### Abstract

In order to further investigate the effects of  $C_2HCl_3$  oxidation on the characteristics of MOS structure, a simple measurement method has been used to determine minority carrier lifetime and surface generation velocity simultaneously. In the oxidation process, a constant dry oxygen flow was used, the addition of  $C_2HCl_3$  was controlled by varying the flow of dry argon through a bubbler filled with  $C_2HCl_3$ . The depth profiles of chemical compositions of the samples were obtained by using the (AES) and (SIMS). The experimental results show that the noteworthy effects of  $C_2HCl_3$  oxidation are the increase of minority carrier lifetime  $\tau_g$  and the decrease of surface generation velocity  $S_g$  (for moderate flows of  $C_2HCl_3$ ). For large flows of  $C_2HCl_3$ , the  $S_g$  increases. It shows that there is an optimum of  $S_g$ . The depth profiles of chemical composition of samples show that the increase of  $S_g$  is likely due to the increase of the concentration of carbon which is introduced into the Si-SiO<sub>2</sub> structure during the oxidation process.