

硅表面热氧化缺陷的产生及增长^{*}

彭少麒

(物理学系)

一、概 述

伴随硅的热氧化过程,在硅表面往往形成一种特征线缺陷,这些缺陷对硅器件带来不良后果;十多年来对这种缺陷的产生、增长及消除规律进行了大量的研究⁽¹⁻³⁾,成为半导体应用基础研究的一个相当集中的课题。已证明这种热氧化缺陷是沿着(111)面的某局部范围外扩了一层原子,其四周被布格斯矢量为 $\frac{1}{3}(111)$ 的偏位错所包围,是一种非本征堆垛层错,如(图1)所示,朝(111)面看去,这种层错是一园形,而在(100)则形成一特征线缺陷。其走向为 $\langle 110 \rangle$ 向。对于它的产生机构,一般认为存在一个成核与长大过程,成核可以在表面也可以在体内,在表面形成的缺陷,其形状、大小是很一致的,如(图1)A的情况,而在体内形成的缺陷,当其扩展至Si-SiO₂界面时,则形成长短不一的表面缺陷,如(图1)B,C的情况。对于常见的高密度表面缺陷,其成核来源一般认为,

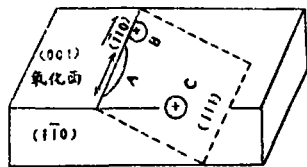


图 1

是由于表面的机械损伤或污染所引起,至于这种缺陷的长大规律,在不太高的温度范围,缺陷长度随氧化温度和时间增加而增加,有如下关系: $L \propto t n \exp(-Q/KT)$, 其中L为缺陷长度,t,T分别为氧化时间和温度,Q为激活能,n是一个与氧化条件有关的指数。当氧化温度达到某一更高的值以后,缺陷随氧化时间先是增大而后缩小,最后消失,亦即达到一定高的氧化温度以后,就不会产生氧化缺陷,这个温度与氧化条件有关,如对纯干氧的情况,这温度 $\geq 1240^\circ\text{C}$;在掺HCl氧化的情况,随着掺HCl的浓度增大,这温度下降⁽⁴⁾,关于热氧化缺陷的产生及增长的确切机理,至今仍不很清楚,一般把缺陷的增长与发射空位(或吸收间隙原子)联系起来⁽²⁾⁽³⁾。最近有人把氧化缺陷的增长机构与Si-SiO₂界面上的过剩硅原子联系起来⁽⁵⁾,认为缺陷的增长是由于过剩硅原子沿着束缚这种堆垛层错的偏位错填隙

* 本文1978年7月27日收到。

式的扩散使此位错吸收硅原子沿平行于长度方向作攀移运动,因而产生一种沿缺陷长度方向的优先增长过程。缺陷的增长率将依赖于过剩硅的产生率加上它们向缺陷扩散的速率,亦即与过剩硅原子的浓度有关。而过剩硅原子浓度可以因这些原子移入硅中空位或硅中空位向 Si—SiO₂ 界面迁移而减少,因此,当空位产生率足够高时,就可以通过减少过剩硅原子而达到抑制以至不再有氧化缺陷的增长。这机构也可以解释 HCl 参与氧化的结果,因为空位浓度随掺 HCl 的浓度增大而增大。本工作的目的是通过硅在不同表面情况及不同温度下进行氧化的实验,对硅热氧化缺陷的产生和增长机构进行一些探讨;由于考虑到目前一般认为 Si—SiO₂ 系统的表面固定电荷是由在 Si—SiO₂ 界面上的过剩硅原子引起的^[6],因此特别研究了表面固定电荷与热氧化缺陷的关系,以此检验一下上述的关于热氧化缺陷增长的过剩硅机构。

二、实 验

本实验所用材料均为 n 型(100)向硅单晶圆片,直径~30mm,厚度~0.4mm,电阻率~5Ω-cm。已经一面抛光,对不同条件的对比实验,样品均取自同一大圆片的对称部分,进行了在不同温度下的全干氧化,氧化时间均为 120 分钟,氧化缺陷的大小和密度是将样品腐蚀显示后用金相显微镜进行观察测量的。所用腐蚀剂配方是:

HF (49%); CrO₃ (5 M 水溶液) = 1:1 (体积比),对于 Si—SiO₂ 系统的表面固定电荷密度,是在氧化层表面蒸上直径 1 mm 的铅点,用高频 C—V 特性仪进行测量,以平带电压位移法求得表面电荷密度。

1) 表面化学抛光处理消除热氧化缺陷

经反复试验表明,将常规铬离子抛光的硅片直接氧化,均出现高密度的表面氧化缺陷,若对硅表面再进行一次适当的化学抛光处理再氧化,则可消除氧化缺陷。所用的是一种镜面抛光腐蚀剂,配方是:HF:HNO₃:CH₃COOH=1:40:10(体积比),使用时温度~0°C,实验表明,这种抛光去层的平面平行性良好,腐蚀去层厚度与时间有线性关系,每分钟去层约 0.5 微米。图 2—4 是分别在 1080°C, 1120°C, 和 1180°C 下进行 120 分钟干氧氧化的三个样品的显微照片,各样品都是同一硅片上对称掩蔽一半,对未掩蔽部分进行三分钟抛光腐蚀后进行氧化的,从照片可以看到,凡经过抛光处理的表面均不出现氧化缺陷(杆状层错),而未经抛光的部分,则随氧化温度的不同而出现不同长度和密度的氧化缺陷。(图 5)是这样的一个样品,在一硅表面上人为形成一些损伤(划痕)然后照样对称掩蔽一半进行抛光处理再进行氧化,从照片上可见,经抛光部分,不论在有划痕或无划痕的地方均不出现氧化缺陷,而不经抛光的部分则照样出现氧化缺陷,而且其中一些

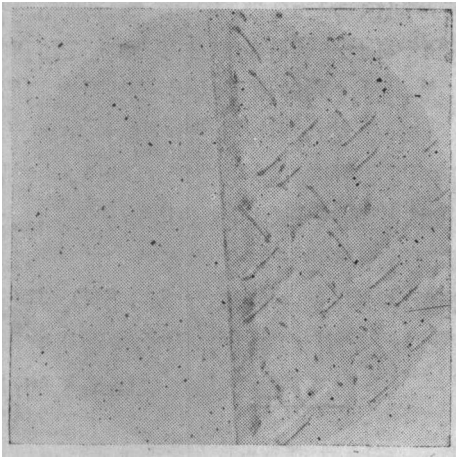


图 2

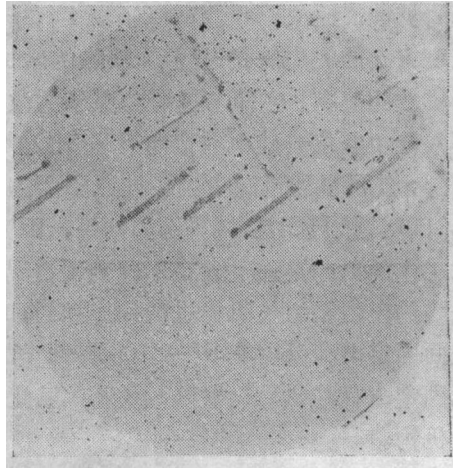


图 3

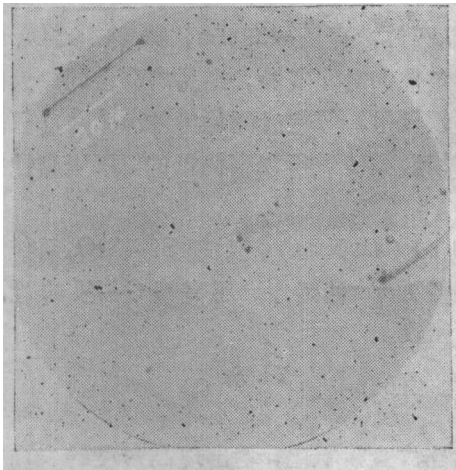


图 4

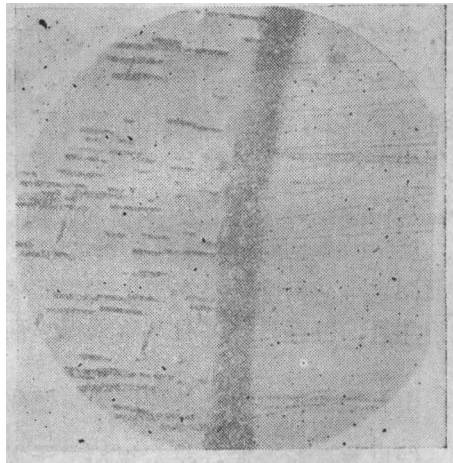


图 5

缺陷是沿着划痕出现的。

2) Si—SiO₂ 系统的表面固定电荷与热氧化缺陷的关系

对如上述图 2—4 的三种经部分抛光处理后进行氧化的样品，进行了表面固定电荷的测量，发现：

- ①表面固定正电荷密度 Q_{ss}/q (cm^{-2}) 随氧化温度升高而下降。
- ②对同一样品在不出现氧化缺陷的部分（即经化学抛光的部分）其表面固定电荷密度均大于有出现氧化缺陷部分。
- ③在负偏压下加热样品，其 Q_{ss}/q (cm^{-2}) 值会显著增大，其稳定值随所加

的电场增大而增大，对同一样品，增大了的一系列 Q_{ss}/q 值，仍然是对应于不出现氧化缺陷部分大于出现氧化缺陷部分。以上结果，详细数据如表1所列，表中A表示经化学抛光部分，B表示未抛光部分。图6是1080°C干氧化120分钟的样品所测的表面固定电荷与负偏压电场的关系。A、B同样分别表示经抛光与未经抛光部分。

表 1

Q _{ss} q(cm ²) BT	样品		1080°C		1120°C		1180°C	
	A	B	A	B	A	B	A	B
0	6.9×10^{11}	4.6×10^{11}	2.4×10^{11}	1.7×10^{11}	1.7×10^{11}	1.2×10^{11}		
-100V/ μ (150°C)			7.1×10^{11}	5.4×10^{11}	4.7×10^{11}	4.1×10^{11}		
-200V/ μ (150°C)	7.8×10^{11}	7×10^{11}	9.45×10^{11}	7.9×10^{11}	7.9×10^{11}	7.2×10^{11}		
-270V/ μ (150°C)					9.3×10^{11}	7.9×10^{11}		
-300V/ μ (150°C)	1×10^{12}	8.6×10^{11}	1.05×10^{12}	9.3×10^{11}				
-385V/ μ (150°C)			1.28×10^{12}	1.16×10^{12}				
-400V/ μ (150°C)	1.13×10^{12}	9.9×10^{11}						
-475V/ μ (150°C)	1.28×10^{12}	1.15×10^{12}						

3) 氧化缺陷的长度、密度与氧化温度的关系

测量了在1080°C, 1120°C及1180°C三个温度下氧化120分钟的样品，其氧化缺陷的长度、密度如表2所列。从表中可以看到，氧化缺陷密度随氧化温度增大而下降，而缺陷的长度则随温度增大而增大，如图7所示，长度与温度有： $L \propto e^{-Q/KT}$ 关系，相应激活能 $Q \sim 2.3eV$ 。图中并列出Murarka^[6]等最近的结果，两者是很一致的。

表 2

氧化温度	缺陷长度(微米)	缺陷密度(个/厘米 ²)
1080°C	13	1.2×10^6
1120°C	23	9.8×10^4
1180°C	32	1.8×10^3

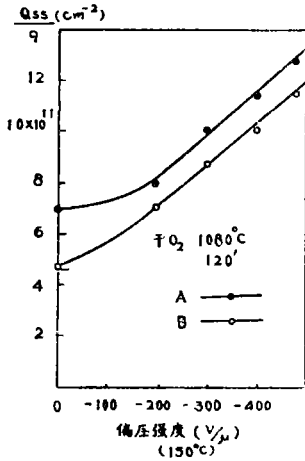


图 6

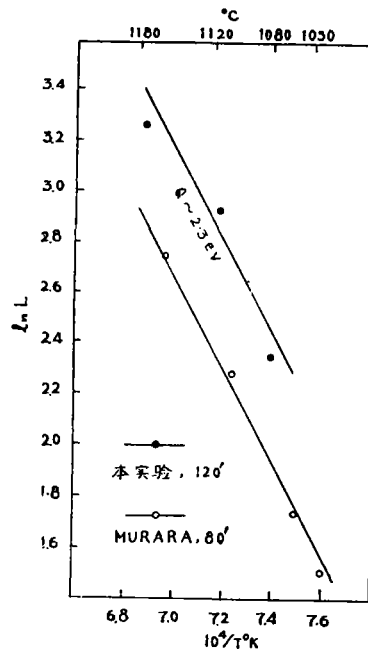


图 7

三、讨论

由于表面抛光处理可消除密度高达 10^8cm^{-2} 的氧化缺陷, 因此可以认为, 高密度表面氧化缺陷的产生主要起源于表面损伤及污染, 若在氧化前消除这些成核因素, 则可免除这种缺陷的产生。

至于氧化缺陷的增长过程, 从本实验所得的结果看来, 利用如前述的“过剩硅”机构来解释似乎是合理的, 因为如本实验所表明:

1) 表面固定电荷密度在出现氧化缺陷区低于无缺陷区, 而固定电荷已一般认为是过剩硅原子所引起的, 在同一条件下, 有缺陷区的固定电荷密度较小, 正可解释为该处的过剩硅原子已经扩散迁移形成了氧化缺陷。

2) 氧化缺陷密度随氧化温度提高而下降。其趋势与表面固定电荷密度(亦即

在Si—SiO₂界面上的过剩硅原子密度)随氧化温度提高而减少相一致。

3) 表面氧化缺陷的长度与温度的指数关系,反映了这种缺陷增长的热激活过程,其激活能在数值上小于硅在硅中自扩散激活能的一半,这可以解释为增长过程是通过表面过剩硅原子沿包围缺陷的偏位错扩散而完成,这种扩散显然应快于硅在硅中的自扩散过程。

参 考 文 献

- [1] S. P. Murarka and G. Quintana, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977), 46.
- [2] R. Sanders and P. S. Dobson, *Philos. Mag.*, 20 (1969), 881.
- [3] S. M. Hu, *J. Appl. Phys.*, 45 (1974), 1567.
- [4] S. P. Murarka, *Japan. J. Appl. Phys.*, 15 (1976), 1.
- [5] S. P. Murarka, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977), 5020.
- [6] B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove and E. H. Snow, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967), 266.
H. Goronkin, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977), 314.