

旋涂SiO₂ 乳胶薄膜形成的Si—SiO₂ 系统的特性研究

姚 杰 陈宝琼
(物理学系)

在硅衬底上形成SiO₂的方法是多种多样的,人们比较熟悉的有热氧化法、硅烷热分解法和正硅酸乙酯热分解法等。我们这里谈的则是另一种新方法——旋涂SiO₂乳胶法,它是由有机氧硅烷的水解聚合物,用特殊的涂布方法在Si衬底上形成SiO₂薄膜的。近几年来人们在SiO₂乳胶中,掺入各种不同的杂质,变成扩散源^[1-4],应用于器件及集成电路制造之中,收到良好效果。我们则着重研究纯的SiO₂乳胶形成的SiO₂薄膜及其Si—SiO₂系统的特性。这种旋涂方法形成的SiO₂薄膜在电阻率、击穿特性、介电常数、折射率、緻密性、机械强度等方面都可与热氧化生长的SiO₂膜相媲美。同时,这种方法形成的Si—SiO₂界面的固定电荷密度和界面态密度都比热氧化形成的低,这是很值得注意的特性,我们利用它的这个特性,应用于表面反型结构的紫硅光电器件的研制中,收到良好的效果。

实 验

1、关于SiO₂乳胶

利用正硅酸乙酯水解反应,制得的水解缩合产物,一般称为二氧化硅乳胶,它可以溶于乙醇等有机溶剂之中,具粘性,用自旋式甩胶机能均匀地涂布在硅片上,初步形成SiO₂膜。经过800℃以上高温处理可致密,变得质地坚实,电学性能也起了很大变化。

我们制备的SiO₂乳胶,进行了红外吸收光谱鉴定。鉴定的样品是这样制作的:在清洗干净的硅片上用自旋式甩胶机上涂布SiO₂乳胶形成SiO₂薄膜,然后分别三种不同的处理:一类是在300℃左右烘烤15分钟之后在920℃ N₂气氛中加热15分钟;另一类是仅在300℃烘烤15分钟;最后一类是不经任何热处理。这三类样品分别用SP1000红外线分光光度计检测,所描绘出来的红外吸收光谱,表示在图1。三类样品的红外吸收光谱峰值都在 $\lambda = 9.1\mu\text{m}$,它们都存在Si—O键,所以我们所制备的是SiO₂纯乳胶。

2、SiO₂膜厚度的控制及膜的形貌相

SiO₂膜的厚度,主要取决于甩胶机的旋转速度,此外,乳胶的稀稠度也有影响。我

们对两种稀释程度不同的乳胶(乳胶:无水乙醇 = 1:1.9和1:2.2)旋涂所得到的膜厚作了比较,数据列于表 I,可见,它们都随转速增大而变薄。图 2 则是两种不同稀释度的膜厚度与转速关系。 SiO_2 膜的厚度是用椭圆仪测定的,比较准确可靠。

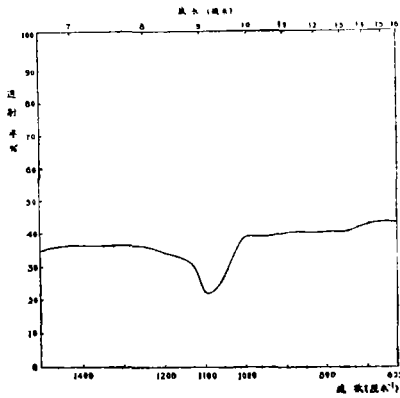


图 1

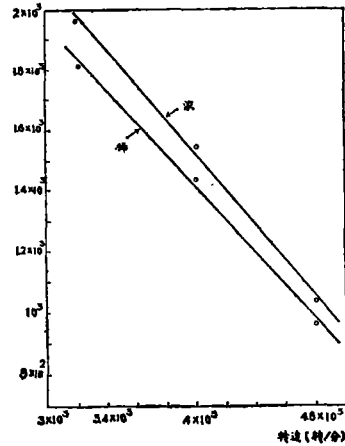


图 2

表 I

转速(转/分)	3200	4000	4800
乳胶:无水乙醇			
1 : 1.9	1810Å	1430Å	960Å
1 : 2.2	1970Å	1540Å	1030Å

SiO_2 膜的形貌,是衡量乳胶结构优劣的重要方面。在一般情况下,我们都能得到表面光滑平整的 SiO_2 膜。但是,若 SiO_2 乳胶制备不当,如回流浓缩后所得产物的重量少于原来重量的50%,或者用稀释的乙醇的分量不够,一次形成 SiO_2 膜的厚度大于4000 Å以上,都容易产生龟裂。图3(a)是用扫描电子显微镜拍的 SiO_2 膜龟裂的二次电子象。

另一种值得注意的情况,是乳胶存放的过程会不断地析出具有特征的 SiO_2 颗粒,在旋涂形成 SiO_2 膜的过程中便会造成缺陷,如图3(b)所示,白色的是 SiO_2 颗粒,阴影则是硅衬。解决的办法是将乳胶过滤。

3、膜的针孔密度及击穿特性

旋涂乳胶形成的 SiO_2 膜的针孔,是用20%的NaOH显示的。实验发现厚为2000 Å的 SiO_2 膜,经800°C以上处理,针孔密度一般小于 $5 \times 10^2/\text{cm}^2$,但低于800°C处理的样品,针孔密度增至 $10^4/\text{cm}^2$ 以上。

旋涂乳胶形成的SiO₂膜的电击穿特性，随样品处理温度和气氛而变化，数据列表 I 中。高温处理过程通不同气体。实验发现，本征击穿特性与高温处理的温度及通什么气体有关。温度越高，击穿电压也越高。其次发现经干 N₂ 处理的样品的击穿强度比用干 O₂ 处理的高几倍。可见，旋涂乳胶形成的SiO₂膜击穿强度接近理论值。

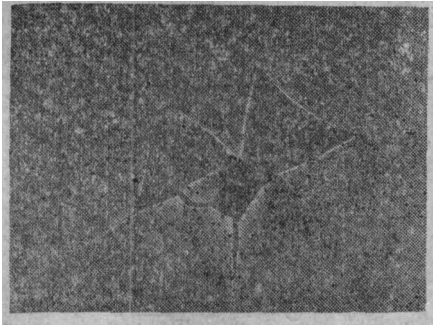


图 3 (a) SiO₂膜龟裂的二次电子象 ×3000

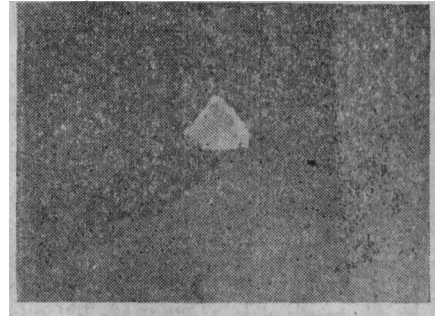


图 3 (b) 乳胶中析出SiO₂颗粒的二次电子象 ×5000

表 I

温 度 气 氛	800°C	900°C	1050°C	1200°C
干O ₂	软	1 × 10 ⁶	1.5 × 10 ⁶	3 × 10 ⁶
干N ₂	5 × 10 ⁶	5 × 10 ⁶	5.4 × 10 ⁶	5.6 × 10 ⁶

4、界面固定电荷密度

旋涂SiO₂薄膜形成的Si—SiO₂界面的固定电荷密度较低，这是很值得注意的。我们采用N—Si单晶，晶面(100)，厚度约300μm的大园片，电阻率ρ = 7Ω·cm，旋涂后分别用纯N₂和纯O₂在700°C、800°C、900°C、1050°C、1125°C、1200°C处理15分钟至25分钟之后，在SiO₂膜上蒸上一层Al，然后在纯N₂中550°C的炉中退火1小时。用光刻方法或掩模蒸发得到φ = 1mm Al电极。检测是用高频C—V特性仪进行的，其中，1200°C在干N₂和干O₂气氛中处理15分钟的样品，所描绘的C—V曲线见图4(a)和(b)。

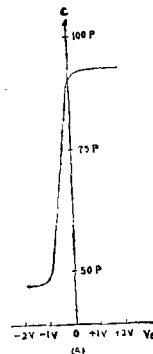


图 4 (a)

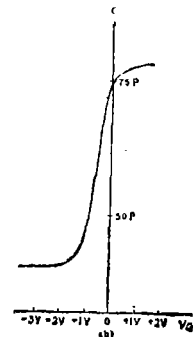


图4(b)

根据电容—电压特性测试仪描绘出来的C—V曲线，可计算出Si—SiO₂界面的固定电荷密度N_{if}，计算公式：

$$N_{if} = \frac{(V_{FB} + \phi_{MS})}{q} C_{Ox} \quad (1)$$

其中q为电子电荷量，V_{FB}为平带电压，它是Si表面的能带由弯曲变为水平状态所加的电压，其数值可根据平带电容而定；

ϕ_{MS} 是金属与半导体接触电势差，其数值由下式决定：

$$\phi_{MS} = W_M - W_S \quad (2)$$

C_{ox}为SiO₂层单位面积电容，由下式计算：

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox} - \epsilon_0}{T_{ox}} \quad (3)$$

ϵ_{ox} 和 ϵ_0 分别为SiO₂的相对介电常数和真空的介电常数，T_{ox}为SiO₂膜的厚度。

表Ⅱ是根据图4(a)(b)实验曲线求算出来的界面固定电荷密度随温度变化的数据。图5是根据这些数据绘得的关系曲线。

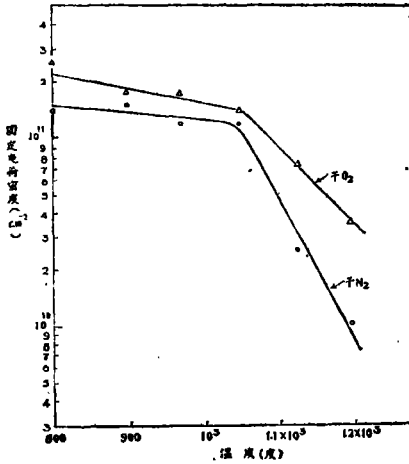


图 5

表 Ⅱ

温 度 气 氛	800℃	900℃	975℃	1050℃	1125℃	1200℃
干N ₂	1.4 × 10 ¹¹ /cm ²	1.5 × 10 ¹¹	1.3 × 10 ¹¹	1.2 × 10 ¹⁰	2.5 × 10 ¹⁰	1.0 × 10 ¹⁰
干O ₂	2.5 × 10 ¹¹ /cm ²	1.7 × 10 ¹¹	1.7 × 10 ¹¹	1.4 × 10 ¹⁰	7.0 × 10 ¹⁰	3.2 × 10 ¹⁰

从实验数据中发现：旋涂乳胶形成的Si—SiO₂系统，不论是在干N₂还是干O₂气氛下高温处理之后，其界面固定电荷密度N_{if}都随着温度升高而减少，特别是当处理温度高于1050℃时，下降的趋势更为显著。如干N₂气氛处理的样品，在1050℃—1200℃范围内界面固定电荷减少了一个数量级。尤为引人注意的是，这样方法形成的Si—SiO₂系统在干N₂气氛下1200℃处理后界面固定电荷密度低达1 × 10¹⁰/cm²，与相同温度热氧化方法所得到的Si—SiO₂系统界面固定电荷密度相比较，低好几倍⁽⁶⁾。其次发现用干N₂气氛下处理的样品的界面固定电荷密度比干O₂气氛处理的更低些；还发现，对于干O₂气氛下1200℃处理的时间在五分钟至十五分钟范围内，界面固定电荷密度随处理时间增加而减少，分别为3.2 × 10¹⁰/cm²(10和15分钟)和1.7 × 10¹¹/cm²(5分钟)。

SiO₂乳胶薄膜在高温处理过程中，会产生初生态的氢原子和CO₂及H₂O等，这些初生态的氢原子扩散到Si—SiO₂界面，可填补硅表面的悬挂键，降低表面态密度。旋涂

SiO₂乳胶形成的Si—SiO₂系统的界面固定电荷,可设想是界面附近SiO₂膜中硅和氧原子的化学比失配引起的,这种失配情况与处理温度有关。在氧气氛中处理的情况,类似温氧热氧化过程,界面附近的硅表面被氧化,使得氧化物中硅离子过剩,形成氧空位,所以界面固定电荷密度比较大。

5、应用

SiO₂乳胶有广泛的应用前景,近年来掺杂SiO₂乳胶作为扩散源已大量应用,在此,我们不赘述.这里只谈纯SiO₂乳胶的应用.(1)在表面反型结构紫硅光电探测器中,我们利用旋涂SiO₂乳胶形成的Si—SiO₂系统具有较低的界面固定电荷密度这个优异特性,来消除管芯之外的沟道,使得探测器的反向暗电流大大降低和不出现“靠背椅”击穿现象,试验结果表明,这种表面结构的紫硅光电探测器,短波光谱响应比结型光电探测器优越^[5],(2)可应用于Ge平面器件制造中去,作为掩蔽杂质扩散介质;(3)还可应用于MOS器件中,预料可得到较低的开启电压,这是因为界面固定电荷密度比较低的缘故。

结 语

对于旋涂SiO₂乳胶来说,800℃是一个临界温度,在这温度以下处理SiO₂膜的结构疏松,质软,针孔密度大,腐蚀速度快,介电击穿强度低,漏电大, Si—SiO₂界面固定电荷密度难于测定。高于800℃处理,则SiO₂膜结构密致、质坚,针孔密度小,腐蚀速度慢,介电击穿强度接近理论值,漏电小,界面固定电荷密度随着温度升高而减小。纯SiO₂乳胶可应于半导体器件制造中发展新器件结构和表面保护。

参 考 文 献

- [1] K.Reindl, *Solid State Electronic*, 16 (1973), 2, 181.
- [2] *Circuit manufacturing*, 14 (1974), 4, 68.
- [3] J.A. Beckers, *Solid State Electronic*, 17 (1974), 1 87.
- [4] P.C. Parekh and K. Kolmann, *Solid State Electr.*, 17 (1974), 4, 395.
- [5] 姚杰, 表面反型结构的紫硅光电探测器, 半导体技术, 1980, 6.

The Properties of Si-SiO₂ System Formed by Spun-on Emulsion

Yao Jie Chen Baoqiong

Abstract

The relation between the thickness of the spun-on silica films and the spun-on speeds (3200-4800rev/min) and the method of preventing craze were examined. It was found that the interface fixed positive charge densities (N_{if}) were variable for the different heat treatments and the N_{if} of spin-on Si-SiO₂ interface was smaller than the N_{if} of thermally oxidized silicon interface. Good result has been achieved when this technology was applied in making of the surface inversion structure violet sensitive Si photo-electric detectors.