

硅的优质氧化

物理系 彭少麒 杨德胜 陈运芝

一、概述

我们知道在六十年代出现的半导体集成电路,是与半导体工艺的发展紧密联系的,其中最重要的是硅平面工艺的发展。硅平面工艺的第一个基本程序就是在硅的表面上通过氧化形成一层二氧化硅膜,这一薄层起着掩蔽扩散、介质隔离和表面保护等关键作用,因此它的质量与制成的器件的特性参数、成品率及可靠性等方面关系极大。六十年代以来,对二氧化硅及硅/二氧化硅界面方面的应用基础研究一直是半导体学科中的一个重大课题;随着集成电路规模愈来愈大,加工要求愈来愈细致,功能区向几百埃表面薄层接近,这使得硅的氧化质量问题更为突出。

关于硅集成工艺对氧化质量的要求,综合起来大概有如下几个要点:即在足够薄的二氧化硅层中,其表面电荷密度要低,宏观缺陷要少,耐电压强度要足够高,而二氧化硅/硅界面态密度又要尽可能小。针对这样的质量要求,研究工作是多方面的,而近年来比较集中的有两个方面:一方面是表面钝化工艺及其机理的研究;另一方面是环绕关于硅的热氧化缺陷的研究(这包括与硅材料中微缺陷相联系的工作);这两方面带基础性的研究十多年来是大量的,对工艺的成效也十分显著,但却很不完善,在作用机理上更是不够清楚的。

关于硅的表面钝化,这方面工作的重点是克服由于在氧化层中污染了迁移率很大的碱金属正离子所引起的不良后果,早期曾大量应用磷硅玻璃,即在表面形成二氧化硅与五氧化二磷的混合物,使已形成的器件获得稳定化的效果。但后来发现磷硅玻璃存在不少缺点,如会产生极化现象,磷穿透至 SiO_2/Si 界面,引起表面态增加等;自七十年代以来,发展了掺氯化氢氧化的研究与应用,这种工艺被证明具有良好的效果,认为它兼有钝化与抽提(gettering)两种功能;^[1]抽提作用是通过在热氧化过程中把正碱金属离子(也同时把有害的重金属离子)形成挥发性氯化物而被去除掉;而对其钝化作用则有两种解释:一是认为正碱金属离子被结合于氧化层中的氯离子所阻挡而不能活动,另一解释则认为碱金属正离子仍穿透氧化层,但由于与在靠近界面的氯集团相互作用而中性化,对表面势不再起作用而达到钝化的效果。

至于硅的热氧化缺陷,自1963年即已发现,伴随硅的热氧化会在硅表面产生一种特征线缺陷,这些缺陷的存在会引起器件的电学参数劣化、可靠性下降等严重后果。多数人认为这种缺陷是在热氧化过程中沿 $\langle III \rangle$ 面生成的非本征堆垛层错(Staking fault),对其产生机构,认为是间隙原子的凝集,存在一个成核与长大过程,而硅表面损伤(及污染)或硅中的微缺陷往往就成为成核的中心,从此思想出发,近年来进行过不少的试验与研究;例如改善硅片的切割研磨抛光工艺质量;掺HCl氧化(及掺 C_2HCl_3 氧化),以及一些特殊的热处理工艺等。

从综合的工艺效果来考虑,近一二年对掺 C_2HCl_3 氧化的研究很值得注意。^[2]这除了因为与HCl比较, C_2HCl_3 具有无腐蚀性、容易掌握等优点,还因为据报导,这种工艺不单有使器件电性能稳定的作用,而且可消除热氧化缺陷,能够得到高寿命,低表面态密度等效果。

本工作的目的,就是想通过实验对上述一些重要的研究结果进行验证与评价,并从而探讨一种综合的适用于大规模集成工艺(特别是对表面质量要求高的CCD器件)的优质氧化工艺。

二、实 验

进行了三个方面的实验:①表面化学抛光处理对氧化质量的影响;②掺三氯乙烯(C_2HCl_3)进行氧化的作用;③氧化前进行予热处理的作用。这些实验的结果,是以热氧化缺陷(非本征堆垛层错)的密度和大小、表面贮存时间、表面电荷密度、氧化层耐电压强度和针孔密度等作为质量指标来进行比较的。

其中热氧化缺陷的测量是先将二氧化硅层去除然后经化学腐蚀显示,用光学显微镜进行观察及测量,所用显示剂及条件如下:

(CrO_3 50克 + H_2O 100c.c.):HF \sim 1:1(体积比)在室温下腐蚀15秒,然后用去离子水冲洗干净。

至于表面贮存时间,这参数可反映表面和接近表面的薄层中非平衡载流子复合速度的大小。测量方法是以水良探针在样品上形成MOS电容,对此电容施加方形脉冲电压,使其由堆积突变至深耗尽状态,然后按其电容随时间的弛豫而测得其表面贮存时间的大小。详细可参阅有关资料。^[3]

表面电荷密度是在样品上蒸铝点(直径1毫米)形成Mos电容,用c-v特性测试仪以平带电压位移原理进行测量;测量可动电荷时所用温度偏压条件是150℃和 10^6 v/cm电场,处理时间十分钟。

氧化层的耐电压强度,是以水良探针用恒定接触面积(直径0.6毫米)对样品施加直流偏压,以漏电流等于1微安时的电压来计算其击穿电场。每一样品测量相当的点数,然后比较其统计分布。

氧化层的针孔显示是将样品置于NaOH(20%)水溶液中(70℃)十分钟,然后用

显微镜测量其显示出的特征腐蚀坑密度。

三个方面的实验结果分述如下。

1) 表面化学抛光处理对氧化质量的影响

由于实验中所采用的硅片都是直接取自器件生产工厂，其切割研磨是常规的加工方法，经过铬离子抛光。经反复试验证明，若直接用这样的硅片进行氧化，总不可避免地产生大量的热氧化缺陷（杆状层错），密度不小于 10^4 至 10^6cm^{-2} ，为此我们进行了为改善表面抛光质量的试验，具体方法是将硅片再进行一次化学镜面抛光。所用抛光液配方是：



使用时抛光液温度 $\sim 0^\circ\text{C}$

实验证明，这种抛光去层的平面平行性良好，腐蚀深度与时间有线性关系。经此抛光处理后再进行氧化的样品，其质量有显著改善。实验结果如下：

①从(图1)至(图4)的显微照片可以看到，凡经足够抛光的表面，杆状层错可完全消除，对不同材料不同氧化条件，其效果都极显著。

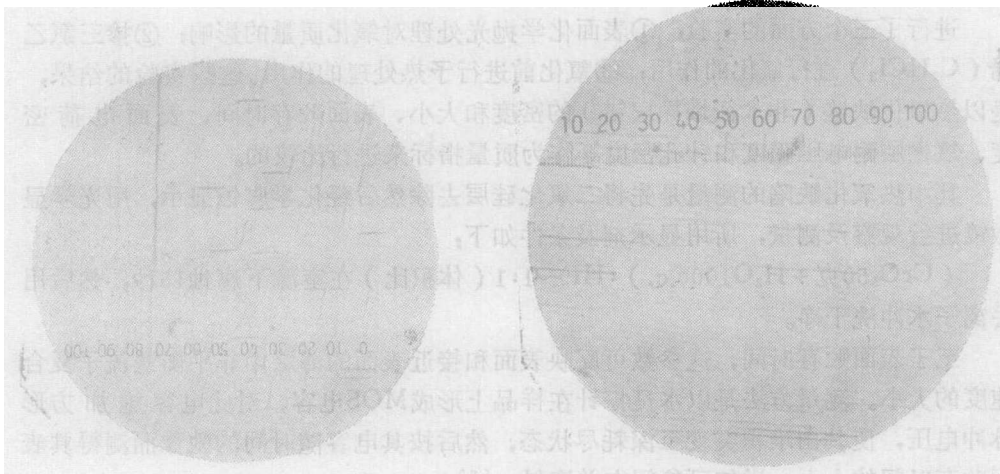


图 1
A厂(100)n型硅单晶、电阻率
 $4.9\ \Omega\text{-cm}$ 。氧化条件：温度 1180°C ，
时间60分钟(全干氧)。

图 2
B厂(100)n型硅单晶、电阻率
 $6.2\ \Omega\text{-cm}$ 。氧化条件：温度 1180°C ，
时间60分钟，(全干氧)。

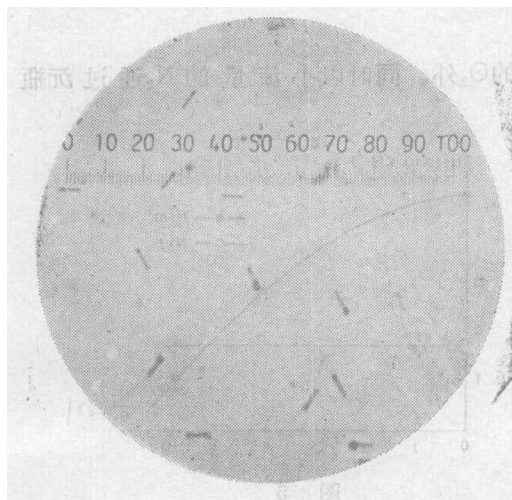


图3 C厂(111)n型硅单晶、电阻率
1Ω-cm。氧化条件：温度
1180°C,时间60分钟(全干氧)。

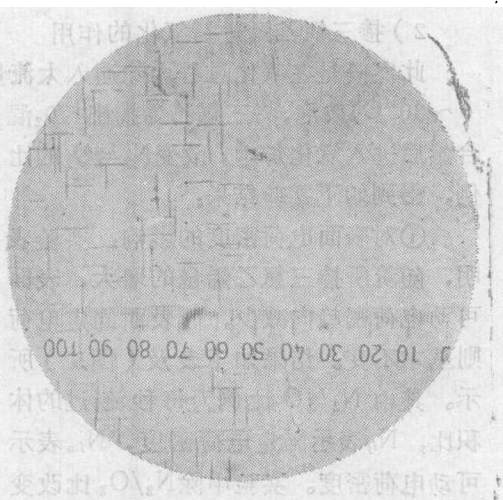


图4 B厂(100)n型硅单晶、电阻率
6Ω-cm。氧化条件：温度1180°C。
时间：10分钟(干氧)+40分钟(湿
氧)+10分钟(干氧)。

(照片上的标尺每刻度~3.1微米)

四个照片上所示样品，都是分别在同一硅片上，对称掩蔽一半，腐蚀一半，然后进行氧化的，图中可见无腐蚀的一半显示出高度密集的秆状层错 (~10⁵cm⁻²)各照片对应的实验条件见图注。

② 此抛光处理使氧化样品的表面贮存时间显著改善。如上图所示(图1至图4)的四种样品，抛光部分相对于不抛光部分，其贮存时均大为增加，四样品抛光时间均为3分钟，改善情况如右下表：

可以想象抛光效果与所需抛光处理时间都因不同的原始表面质量而异，此抛光处理可能是起了消除表面损伤(或污染)的作用，对一定的表面情况，需要一定的抛光深度，下表列出的一实验例子，表明抛光效果随抛光深度而增进；所用材料是同一园片对称分割，用不同的抛光时间处理后，同炉一次进行氧化，氧化条件是：温度：1180°C，时间：10分钟干氧+40分钟湿氧+10分钟干氧，结果如下：

样 品	表面贮存时间(秒)	
	不抛光部分	抛光部分
(图1)	0.15	7
(图2)	0.06	2
(图3)	0.1	0.3
(图4)	0.02	1

抛光深度 (微米)	层错密度 (个/厘米)	表面贮存时间(秒)
0	5×10 ⁵	0.1
0.22	4×10 ⁴	1
1.0	0	4

2) 掺三氯乙烯进行氧化的作用

此实验是在氧化过程中除通入大流量的 O_2 外,同时以小流量的 N_2 通过沅瓶($\sim 30^\circ C$)鼓泡,将三氯乙烯携出与 O_2 混合然后进入氧化炉中,改变 N_2 与 O_2 的比例,得到如下实验结果:

①对表面电荷密度的影响,实验表明,随着所掺三氯乙烯量的增大,表面可动电荷密趋向减少,而表面固定电荷则基本不变。结果如下表及(图5)所示。其中 N_2 与 O_2 比例为每秒流过的体积比, N_f 表示固定电荷密度, N_m 表示可动电荷密度。实验中除 N_2/O_2 比改变外,其余氧化条件是不变的。

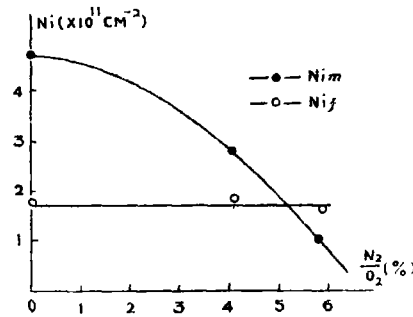


图 5

$N_2/O_2(\%)$	$N_{if}(\times 10^{11}cm^{-2})$	$m_{im}(\times 10^{11}cm^{-2})$
0	1.8	4.7
4.1	1.8	2.8
5.9	1.6	1.0

②对表面贮存时间的影响,实验表明,表面贮存时间随着氧化时所掺三氯乙烯的量增大出现一个极大值,这显示存在一个最优工艺条件,下表及(图6)列出两组实验结果都有同样规律。

样 品	$N_2/O_2(\%)$	$O_2(c.c/分)$	$N_2(c.c/分)$	贮存时间(秒)
A ₁	0	1200	35	1
A ₂	2.9	1200	35	2.3
A ₃	4.1	850	35	3
A ₄	5.9	600	35	2
A ₆	6.7	600	40	0.7
B ₁	0	1000	35	2
B ₂	3.5	1000	35	4.0
B ₃	4.4	800	35	2
B ₄	5.9	600	35	1.5

A组样品:材料为A厂(100)n型硅单晶,电阻率 $4\Omega\cdot cm$ 。

B组样品:材料为B厂(100)n型硅单晶,电阻率 $6\Omega\cdot cm$ 。

氧化温度及时间均为 $1180^\circ C$,60分钟。

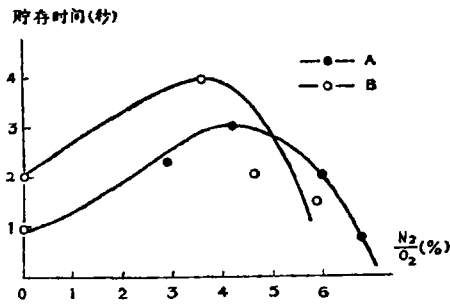


图 6

③对二氧化硅层耐压强度的影响在所进行的各实验中，二氧化硅层的最大击穿电场均能达到大于 $6 \times 10^6 \text{ v/cm}$ ，但在掺合适量 C_2HCl_3 的氧化条件下，其耐压强度统计分布比较集中，达到最大击穿电场的测量点比例大于70%；实验如下表所示，表中 N_2/O_2 为携带三氯乙烯的 N_2 相对于 O_2 的流量比， $N(E_{PM})$ 为达到最大击穿电场的测量点数， $N(E_B)$ 为总测量点数；a与b两组样品是取自不同厂家的材料，氧化温度均为 1180°C ，时间为60分钟。从表列结果可以看到，氧化层耐压强度随 N_2/O_2 变化，可能与表面贮存时间一样，亦存在一工艺条件的最优值。

样 品	$\text{N}_2/\text{O}_2(\%)$	$N(E_{PM})/N(E_B)(\%)$
a ¹	0	35
a ₂	20	65
a ³	27	70
a ₄	33	45
b ¹	0	15
b ₂	44	60
b ³	58	15

3) 氧化前进行予热处理的 作用

所谓予热处理，是在高温下通氧氧化前先在非氧化气氛中热处理一段时间，然后进行氧化；本实验中进行了一个简单对比试验和一个综合对比试验，结果如下：

①简单对比结果：由下表可见，与常规氧化对比，予热处理可使氧化缺陷密度降低4至5倍。

样 品	层错长度(μ)	层错密度 $(\text{cm})^{-2}$
A 组	12-33	$\sim 3 \times 10^4$
B 组	6-22	$\sim 1.2 \times 10^5$

A, B两组样品取自同一种材料(同一大圆片对称分割) n型硅单晶, (100)向, 电阻率为 $8\Omega\text{-cm}$, 常规切, 磨抛工艺, 表面未进行化学抛光处理。

实验条件: A组: 40分钟 N_2 处理(1140°C) + [7分钟干 O_2 + 30分钟湿 O_2 + 5分钟干 O_2](1170°C)。

B组: [7分钟干 O_2 + 30分钟湿 O_2 + 5分钟干 O_2](1170°C)。

②综合对比结果：这实验是以下述的四种不同条件处理：

条件 I：纯干 O_2 (850c.c./分)氧化60分钟(1180℃)。

条件 II： N_2 予处理15分钟(1140℃)+ O_2 (850c.c./分)45分钟(1180℃)。

条件 III：与条件 II 相同 + 掺 $C_2HCl_3(N_2, 35c.c./分)$ 。

条件 IV：与条件 III 相同 + 样品背面粗磨。

实验结果由下表可见，其表面贮存时间随对应的处理条件有这样的关系：

$$I < II < III < IV$$

实验条件	表面贮存时间(秒)	
	A 组	B 组
I	0.2	0.1
II	1	0.2
III	1.8	0.3
IV	2.1	2

显示出所采取的各处理条件均有进一步改善表面质量的作用。

A 组材料：(100) n 型硅单晶，电阻率： $4\Omega-cm$ 。

B 组材料：(100) n 型硅单晶，电阻率： $8\Omega-cm$ 。

A、B材料是来自不同厂的加工好的大园片，同组样品是在同一园片上对称分割

的。这种取样方法在以上各实验中都是同样的，在观察及测量实验结果时，注意到取其对等部分。

4) 氧化层针孔问题：本工作中未发现有特殊规律，一般针孔密度均小于 $20cm^{-2}$ 左右。

三、结 论

由上述实验结果，可以得到如下结论：

1) 对硅片的切割、研磨特别是最后的表面抛光工艺，是影响氧化质量的关键问题；当前在半导体工业生产中普遍采用的铬离子抛光工艺，对硅片表面的损伤及污染是严重的，远不能满足大规模集成电路的要求。近年来对化学机械抛光的一些改进，如采用铜离子抛光、二氧化硅乳胶抛光等，若在抛光后即进行氧化，往往还是出现有密度为 $10^3-10^4cm^{-2}$ 的热氧化缺陷。本工作表明，在良好的化学机械抛光基础上再加上合适的化学镜面抛光，则可得到基本消除热氧化缺陷的效果。

2) 掺 C_2HCl_3 氧化，确实有工艺上和效果上的很大优点，可以使 $si-sio_2$ 系统质量大为改善，收到表面钝化、减少表面复合及提高耐压强度等效果。但在使用时应特别注意采取合适的比例。如本工作表明，携带三氯乙烯的氮与大氧的流量比在3—4%间，表面贮存时间出现一极大值，相应于表面态密度有一极小值，这与Declerck等⁽⁴⁾发表的结果是一致的，至于其作用机理则未见有报导，究竟是由于过量的 C_2HCl_3 分解出来的碳引起表面态增加还是由于HCl侵蚀表面或其他原因，有待进一步研究分析。在工艺应用时，应注意选取最优条件。

3) 实验证明在氧化前进行予热处理, 确实可以收到消减热氧化缺陷和减少表面复合的效果, 其作用机理可解释为存在于表的间隙原子(杂质)在高温下以其高扩散速率离开表面而被高缺陷区(背面)所吸附, 这样就既予先消除了氧化缺陷的成核中心也同时消除形成复合中心的杂质。除在背面粗磨可提高予热处理的效果外, 也有报导在硅片背面复盖一层氮化硅(利用不同膨胀系数引起应力以形成高缺陷区)或在背面先扩散一层磷(或硼)来形成背面吸附区的,^[5]总之, 予热处理背面吸附是值得在实用上引入的简单易行的工艺措施。

上述几点, 可供综合参考应用, 以提高硅集成工艺中的氧化质量。至于有关的作用机理问题则是复杂和广泛的, 深入的分析研究, 将继续促进有关工艺技术的发展。

参 考 文 献

- [1] R. J. Kriegler, *Semiconductor Si* 1973, p. 363.
R. J. Kriegler *Appl. phys. Letters*, 20, 449(1972).
- [2] Mao Chiehchen, *J. Electrochem. Soc.* 119, 223(1972).
D. R. Young, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1578(1973).
J. Electrochem. Soc., 123, 945(1976).
- [3] *IEEE Trans. Electron. Device*, 14, 785(1967).
Solid-State. Electronics, 14, 1285(1,71).
- [4] G. J. Declerck, Takeshi Hattori, G. A. May, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 436(1975).
- [5] G. A. Rozgonyi, *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1725(1975).
G. A. Rozgonyi, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 570(1976).
P. M. Petroff, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 565(1976).