

集成电路工艺技术

JI CHENG DIAN LU GONG YI JI SHU

上海市仪表电讯工业局科技情报研究所

用高压蒸气氧化抑制硅中氧化感应堆垛层错的形成*

一、序 言

高温下硅的热氧化会在硅表面产生非本征堆垛层错。氧化感应堆垛层错(OSF)对器件性能是有害的,如会引起过大的结泄漏,过大的噪声,电荷耦合器件的视频缺陷等^[1,2]。所以,人们越来越感兴趣地研制一种不会产生堆垛层错的氧化方法。其中HCl氧化^[3]或硅片^[4]的预氧化吸杂法对消除或减少堆垛层错有一定的效果。

同时还已知,堆垛层错与氧化时间和氧化层厚度有关系。然而,在各种集成电路中却需要生长厚的氧化层,如在MOSLSI中作场氧化层,或在双极型集成电路中作隔离氧化层。另一方面,高压蒸气氧化可加速硅的氧化,并大大减少热氧化时间^[5]。因此,与普通的长时间湿氧氧化相比,厚氧化层的堆垛层错密度和长度可指望有所减少。

本文叙述了采用高压蒸气氧化来抑制非本征堆垛层错的产生。

二、实验程序

图1示出了本研究用的高压蒸气氧化系统的示意图。这系统主要由一只不锈钢外壳的气压室(内径为50厘米,长为180厘米)和一只设置在气压室内的普通氧化炉构成,炉内的石英管可加热到适当的温度。硅片就放在这石英管中,人在高压、高温、 H_2/O_2 热蒸气环境中进行氧化。由于是不锈钢气压室和氧化炉关系,石英管中的硅片不会受到污染,关于系统的详细情况过去已有不少报道^[6]。

本研究采用〈100〉晶向,直拉生长、直径为4英寸的园片,该园片经化学机械抛光后的厚度为10至290微米,电阻率为6至

9欧·厘米(P型掺硼)和10至20欧·厘米(n型掺砷)。

氧化之前,硅片需在热的 $H_2SO_4:HN O_3$ 为2:1的混合液中浸洗,接着在去离子水中冲洗。然后,在后边浸洗工序中,采用 $H_2O:HF$ 为10:1的溶液进行冲洗和去离子水冲洗。

高压蒸气氧化是在950℃—1100℃温度下在 O_2 和 H_2 混合气氛中进行的。 O_2 和 H_2 的流量分别规定为1SLM和1.8SLM。在整个高压蒸气氧化中,由 H_2/O_2 反应产生 H_2O 的分压在石英管中保持6.6公斤/厘米²。

为了与上述高压蒸气氧化相比,采用了普通的氧化炉在湿氧气氛中(氧通过95℃的水冒泡)也进行了常压下的湿氧氧化。在这两种氧化中硅片的推入和拉出速度均为0.75厘米/秒。

氧化物生长的厚度用干涉仪测定。然后,氧化膜用 $H_2O:HF$ 为6:1的混合液腐蚀掉,硅片用去离子水浸洗。为了显露氧化感应堆垛层错的特征,需将硅片表面用Secco腐蚀液^[7](其成分是4.42wt%的重铬酸钾水溶液和49%的HF的混合液,其体积比为1:2)经超声搅拌腐蚀掉。测量了硅片上五个位置的堆垛层错的长度和密度(中心位置 and 四周),测量是采用校正好的显微镜。以五个位置中测得的最长的氧化感应堆垛层错作为堆垛层错的长度。堆垛层错密度的定义为1至2微米(每单位面积)以上的堆垛层错数。

* Nafuro Tsubouchi et al; "Suppression of Oxidation-Induced Stacking Fault Formation in Silicon by High Pressure Steam Oxidation, Proc. of the 9th Conference on Solid-State Devices, 1977, pp. 223~228. 谢富本译,陆德纯校。

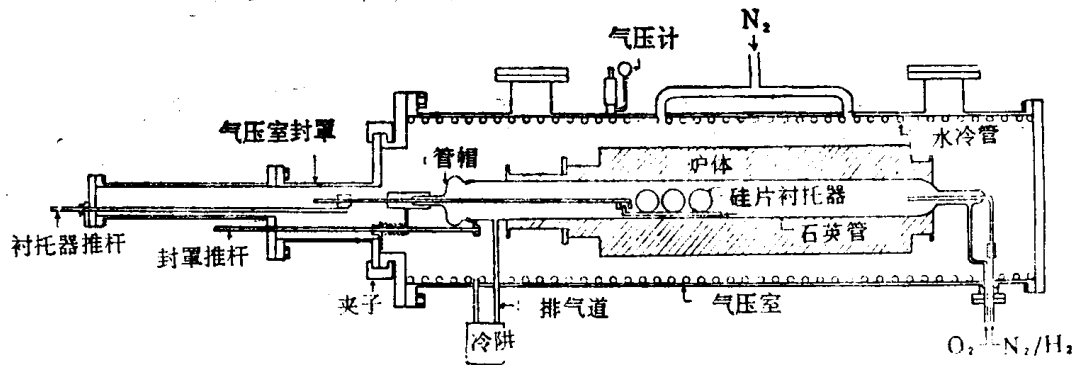


图1 高压蒸气氧化系统示意图

三、实验结果与讨论

1. 图2和图3分别示出普通湿氧氧化和高压蒸气氧化的氧化态应堆垛层错的长度(L)与氧化膜厚度的函数关系。氧化态应堆垛层错的长度看来与硅片的导电类型无

关。在这些图中直线是通过与从实验所获得的点相符合的小方块而画出来的。氧化态应堆垛层错的长度可以以下式表示出:

$$L = a_0 x_0 - a_1, \quad (1)$$

式中的 a_0 与 a_1 在给定温度下是不变的。 a_1 与 a_0 的值列于表1。从图2和图3可看出,在同一温度和同一氧化层厚度情况下氧化态应堆垛层错可通过高压蒸气氧化大大地减少。

表1 高压氧化和常压湿氧氧化的 a_1 与 a_0 的值

温度(°C)	a_0	a_1 (微米)	氧化条件
1100	8.2	2.6	高压蒸气氧化
1000	5.2	8.4	
950	2.9	5.7	
1100	30	6.5	普通常压湿氧氧化
1000	12	9.0	
950	7.4	7.2	

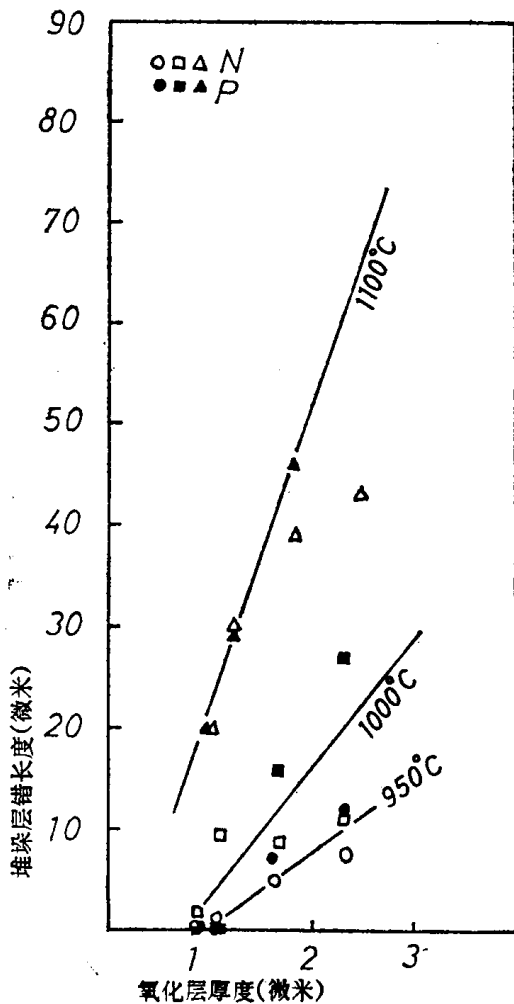


图 2

图4示出两种不同氧化类型所获得的氧化层厚度与氧化时间(t)的关系,可由下式来说明,

$$X_0 = B t^n, \quad (2)$$

式中B是常数。从图4计算出n为0.53~0.57(高压氧化), 0.54~0.62(湿氧氧化), 将方程1与方程2合并, 即可得出下列方程式:

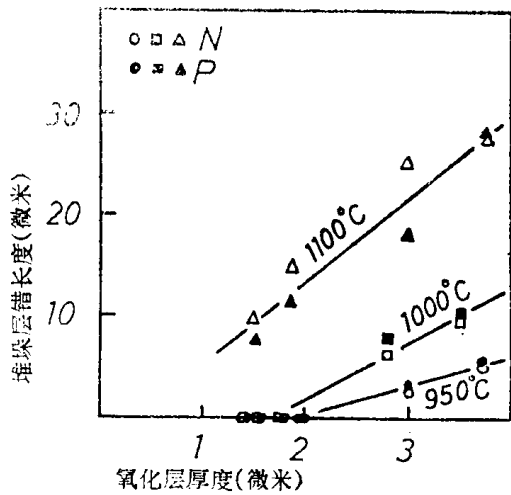


图 3

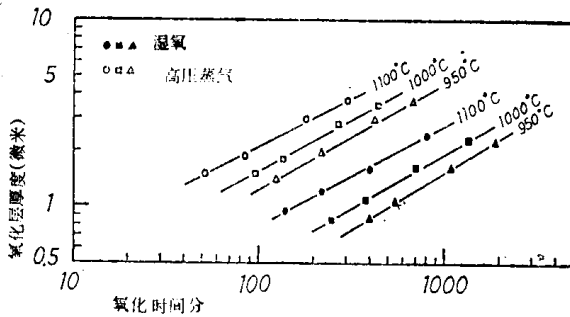


图 4 高压蒸汽氧化和常用湿氧氧化的氧化层厚度与氧化时间的关系

$$L = a_0 B t^n - a_1 = A t^n - a_1, \quad (3)$$

有不少研究者曾报道了氧化态应堆垛层错的长度与氧化时间的关系, 参考文献 [10, 11] 提出了下列方程式,

$$L = A t^n \exp(-Q/KT), \quad (4)$$

式中 n 为 0.8, Q 为 2.3 电子伏, 参考文献 [8] 指出, n 为 0.85 (干氧化), 0.66 (蒸气氧化)。但是, 从许多研究者所报道的 n 值其变化范围在 0.5~1.0 之间 [8], 因此, 关于 n 的性质还没有真正弄清楚。另一方面, 方程 (3) 中的 n 系氧化速率, 根据氧化条件, 氧化速率 (在线性率区) 从 1 变化到 0.5 (在抛物线区)。另一些研究者的数据可以用方程 3 来说明。例如, 图 5 示出了根据方程 3 计算得出的干氧化与蒸气氧化产

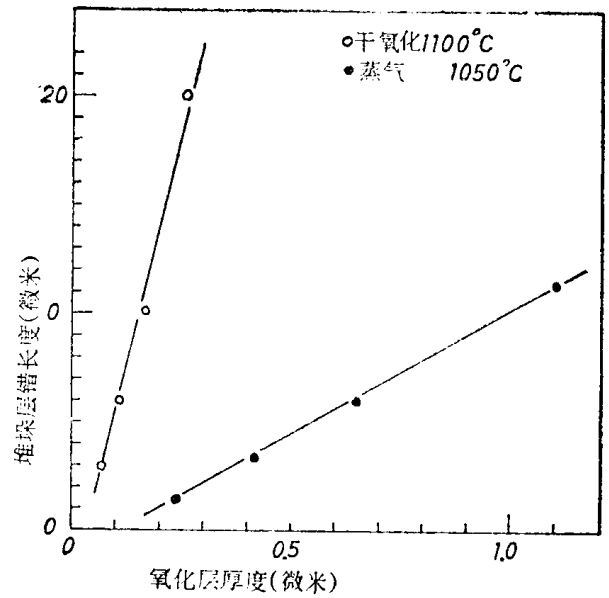


图 5 干氧化与蒸气氧化产生的氧化态应堆垛层错的长度与氧化层厚度的关系 (根据参考文献 [8] 提出的数据计算的)

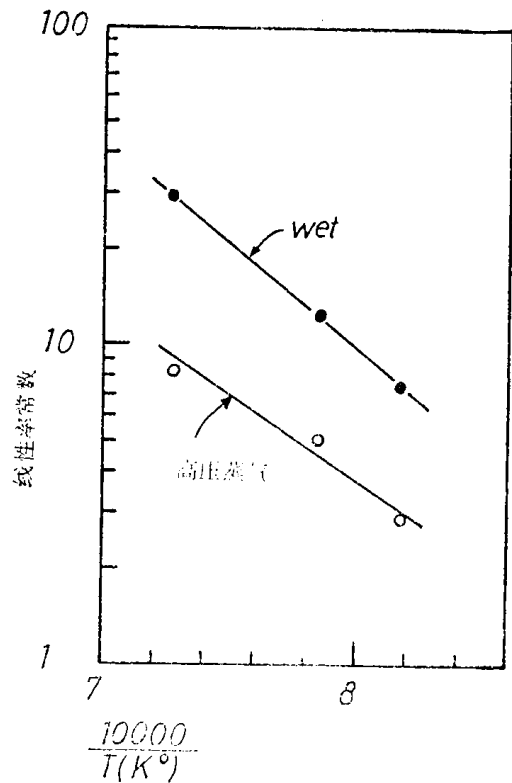


图 6 线性率常数 (a_0) 与绝对温度倒数的关系

生的氧化态应堆垛层错的长度与氧化膜厚度的关系, 通过氧化态应堆垛层错的长度与氧化时间的原始数据的关系对氧化膜厚度进行

了比较^[8]。

线性常数 a_0 、氧化常数B和常数A分别绘制在图6、图7和图8上，作为绝对温度倒数的函数。这些常数的激活能列于表2中。

从图6、图7、图8和表2可看出，高压蒸气氧化与常压湿氧氧化相比较，可以得出如下的结果：

- (1) a_0 值及其激活能不大；
- (2) B值大而其激活能小；
- (3) A值接近相等，而其激活能小。

a_0 与温度的依赖关系表明，激活能与由于过氧填隙而造成的氧化态应堆垛层错的形

表2 常数 a_0 、B和A的激活能

a_0	B	A	氧化条件
1.07 电子伏	0.58 电子伏	1.65 电子伏	高压蒸气氧化
1.29 电子伏	0.85 电子伏	2.14 电子伏	常压湿氧氧化

式有关。基于这个事实，在高压和常压氧化之间没有多大差异，这两种氧化都可应用相似的机理。

B与温度的依赖关系表明，高压蒸气下可加速氧化。

A激活能可视为过氧硅填隙产生的激活能的总数，也就是过氧填隙形成的氧化态应堆垛层错的激活能。

以上所述的实验结果大致说明了抑制氧化态应堆垛层错形成的机理可归结为如下几点：

(1) 高温下硅的热氧化会产生过氧的硅填隙（由于氧化不完全），这些填隙使硅晶格超饱和；

(2) 氧化态应堆垛层错的萌芽状态是由某些应力中心（氧的沉淀、碳的沉淀，机械（损伤等）的核化产生过氧填隙而形成的；

(3) 在某个关键工段上，硅填隙的局下浓度达到了这样的程度，即这些硅填隙会汇集成本征法兰环^[12]；

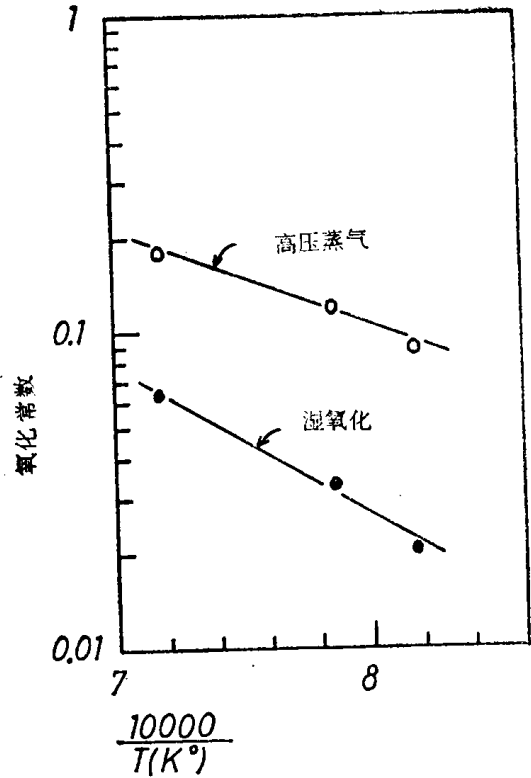


图7 氧化常数B与绝对温度倒数的关系

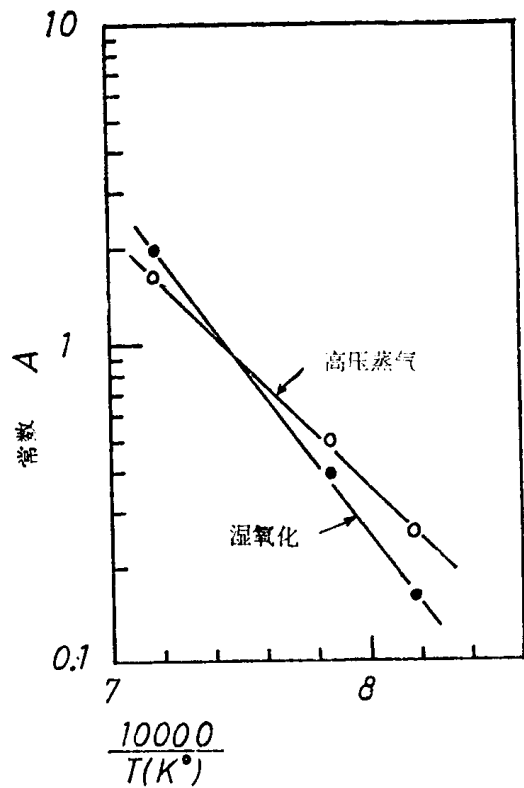


图8 常数A与绝对温度倒数的关系

(4) 初期的法蓝环在以后产生硅填隙时会生长成可辨认的氧化态应堆垛层错；

(5) 如果硅缺陷的产生率与硅氧化速率成正比, 那么产生的总的硅缺陷与生长的氧化膜厚度成正比, 因此, 在氧化膜厚度达到 a_1/a_0 时, 氧化态应堆垛层错的长度就正比于氧化膜厚度;

(6) 在高压蒸气氧化时抑制氧化态应堆垛层错形成的原因是, 高压蒸气氧化比常压氧化完全, 所以过剩的硅缺陷少。

2. 氧化态应堆垛层错的密度

通过对氧化态应堆垛层错密度的观察表明, 各片硅片的差异特别明显。图 9 和图 10 分别指出了湿氧化与高压氧化时所生长的氧化膜厚度与 n 型硅片上氧化态应堆垛层错密度的函数关系。p 型硅片上的氧化态应堆垛层错的密度比 n 型硅片上的要低得多 (低于 10 个/厘米²)。氧化态应堆垛层错的密度看来取决于原始硅片的质劣。但是, 从图 9 和图 10 所示的情况来看, 在两种氧化条件

下, n 型硅片上的氧化态应堆垛层错的密度随氧化膜厚度的增加而增加。此外, 高压蒸气氧化期间形成的氧化态应堆垛层错密度看来比普通湿氧化情况下要低。

为了消除由原始硅片材料质劣对堆垛层错密度的影响问题, 把一块完全的硅片分成两半, 一半用高压氧化系统对它进行热氧化, 另一半则用普通的氧化系统。图 11 示出了形成在同样的 n 型硅片上每部分的氧化态应堆垛层错图案的典型例子。右图所示是在普通湿氧气氛中以 1050°C 经历 500 分钟氧化的硅片例子, 左图所示是用高压蒸气氧化, 以 1050°C 经历 60 分钟氧化的硅片实例。普通湿氧化获得的氧化膜厚度为 1.6 微米, 高压蒸气氧化的氧化膜厚度为 1.5 微米。由此可见, 高压蒸气氧化法在减少堆垛层错方面则比普通湿氧化法有效。

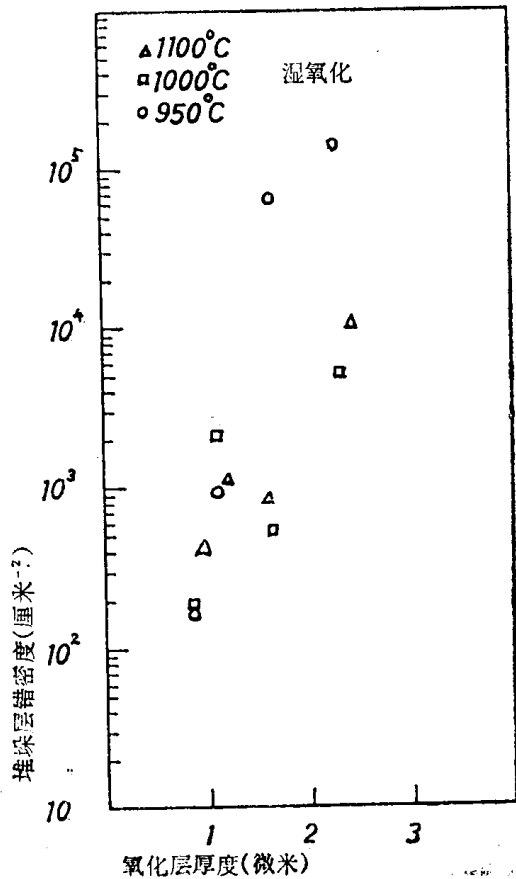


图 9 在普通湿氧化条件下, n 型硅片上氧化态应堆垛层错密度与氧化膜厚度的关系

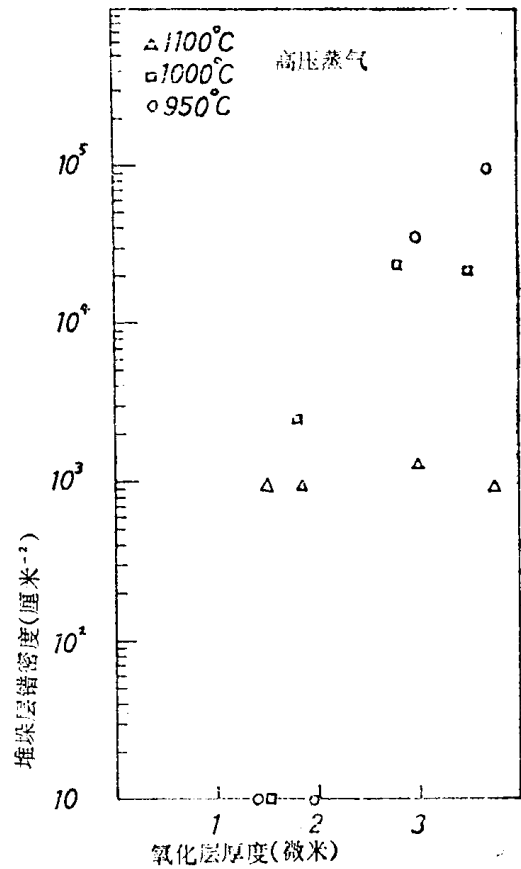


图 10 在高压蒸气氧化条件下, n 型硅片上氧化态应堆垛层错密度与氧化膜厚度的关系 (下接第 16 页)

用1.1.1.三氯乙烷作为改进硅热氧化技术的最佳添加剂*

摘 要

根据对三氯乙烷(C_2HCl_3)、也简称为TCE的热分解和其反应生成物的热力学的分析,找到了一种TCE的替代剂。其特点是具有更好的理化特性,能作为在硅氧化期间与HCl起相同作用的一种添加剂。1.1.1三氯乙烷(也叫做C33)这种氯化烃已用于制作n型硅上的MOS电容,以研究用这种添加剂所生长的氧化层的特性。我们特别注意了影响电荷耦合器件(CCD)性能的特性。所获得的存储时间为500秒,氧化层的缺陷密度为10/厘米²,表面态密度低于 5×10^9 /厘米²ev。用它清洗炉管能使可动离子密度低于 2×10^9 厘米²。〈100〉硅材料上氧化层的固定电荷为 5×10 厘米²。采用这种技术制造的CCD证明三氯乙烷适用于硅器件工艺。

采用HCl生长的SiO₂的优越性能已有文献详细地描述过^[1-4]。由于采用HCl不够安全和需要特殊的安装要求,迫使人们去寻找象三氯乙烷(TCE)^[5]和四氯化碳(CCl₄)这类更安全的氯源。业已证明,TCE能够改进氧化层的质量^[4,6~8]。过去,已发现HCl氧化层和Cl₂氧化层有明显区别^[1,8,12,13],下文讨论这一点。此外,在最近的工作中,观察到Cl₂和TCE之间有某些相似。

1. 从图1可见,在使得作为添加剂浓度(用氧气的添加剂的克分子比来表示)函数的氧化速率增加这一点上,Cl₂和TCE具有相同的作用,相比之下,HCl引起的速率增加要低得多,在考虑了氧化气氛下氯原子的总焓后也不能充分解释这种差异。

2. 对于1000℃下生长的氧化层,Osburn^[4]观察了氧气中含0.5%Cl₂时的Cl₂氧化层和氧气中含1%TCE时的TCE氧化层的最小氧化层缺陷密度。在3%HCl浓度时出现的HCl氧化层的最小缺陷密度要低得多。

3. Cl₂^[1,8]产生腐蚀作用的极限浓度在2~3%之间,而TCE的腐蚀极限浓度为

2%;然而,HCl需要更高的浓度(10~20%)才会引起腐蚀,同时和衬底晶向、氧化温度和时间有关。

4. 业已观察到Cl₂和TCE氧化层^[10,11]在负偏压方面具有相同的不稳定性。

通过热力学平衡数据的理论研究,我们将在下节叙述Cl₂和TCE氧化层之间的密切关系。而且,根据这种化学分析结果,提出C33(1.1.1.三氯乙烷)可更好地取代HCl。本文最后一节将详细地探讨用这种添加剂生长的氧化层的电学特性。

化学分析

为了研究HCl和TCE之间的差异,必须找出加热O₂和HCl或TCE的混合物后所形成的是什么样的反应生成物。Kaesche-Krische^[14]报导过TCE在至少含40%氧的气氛下的可燃性。根据炉中的气流速率

* Edmond, Janssens et al: "The Use of 1, 1, 1-Trichloroethane as an Optimized Additive to Improve the Silicon Thermal Oxidation Technology", J. of the Electrochem. Soc. Vol 125, No 10, pp. 1696~1703 (1978)。周绍杰译,高晖校。

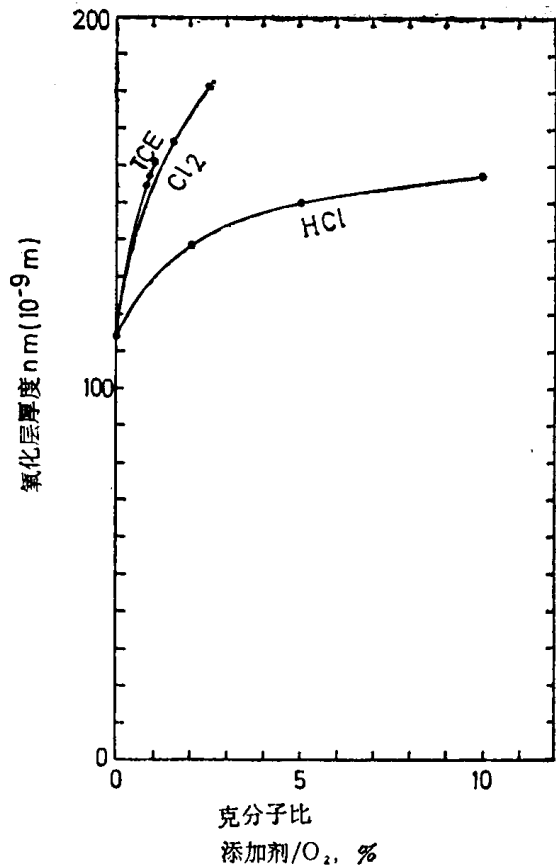
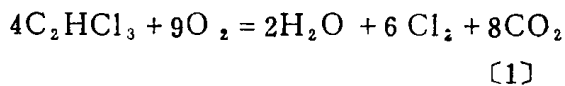
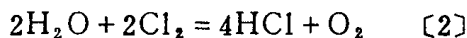


图1 氧化速率的增加，这里示出的是作为卤添加剂浓度的函数的氧化层厚度的增加。氧化层生长在 <100> 取向的n型硅材料上，温度为1150℃，时间为34分钟。HCl和Cl₂的数据来自Krigler[1]。

(在4英寸炉管中，1.5升/分流另下约为1厘米/秒) 低于燃烧速率(10厘米/秒)，以及炉温(900℃~1200℃)与火焰温度(1100℃)的比较，就能知道在整个过程中发生了燃烧。由于气体通过氧化炉高温区的渡越时间较长(1分钟)，所以燃烧生成物将反应到热力学平衡为止。Kaesche-Krischer提出了如下的在贫燃料混合物中发生的总反应，



由于燃烧生成物的共同作用，还能发生如下反应，



这也就是让HCl/O₂混合物在加热炉中反应

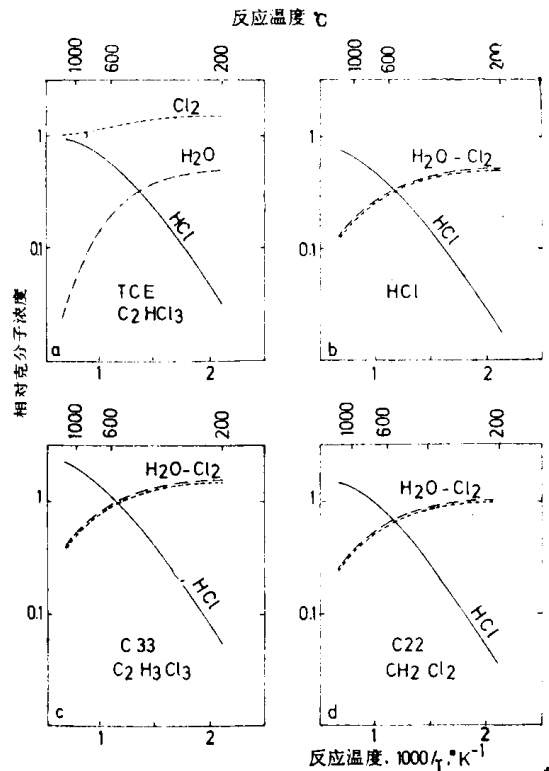


图2 给出了与添加剂浓度有关的反应生成物HCl、H₂O和Cl₂的浓度，作为反应温度的函数：a. TCE (C₂HCl₃) 的热分解；b. HCl的热分解；c. C33 (C₂H₃Cl₃) 的热分解；d. C22 (CH₂Cl₂) 的热分解。

时发生的平衡反应[20]。计算机根据自由能数据[15,16]进行的热力学分析得出了分压力和气体反应生成物的浓度，作为温度和添加剂浓度的函数关系。图2a示出了TCE的结果，图2b示出了HCl的结果，图2c示出了C₂H₃Cl₃ (C33)的结果，图2d示出了CH₂Cl₂ (二氯甲烷亦称为C22)的结果。由于反应生成物的浓度直接正比于添加剂的浓度，所以只采用前者与后者之比例。只要采用贫燃料混合物，添加剂/O₂之比就小于10%——这是一种本研究中始终志到满足的条件，则这种方法是有效的。

在超过600℃的温度下，形成HCl的自由能低于形成H₂O的自由能。在正常氧化温度下的含氯氧气气氛中，氢反应形成的是HCl而不是H₂O。TCE的燃烧结果为每个氢原子产生三个氯原子，从而消耗掉几乎所有的氢来产生HCl，仅仅形成痕量的水。

如图2a所示, 多余的氯原子形成 Cl_2 。采用 TCE 时的气氛主要由几乎等量的 Cl_2 和 HCl 构成。这可解释 TCE 之所以具有与 Cl_2 相似的特性。但是, 对 HCl 来说, 采用同等数目的氯原子和氢原子, 在高温下会引起大量的 HCl 和少量的 H_2O 以及 Cl_2 。为了在炉中获得类似 HCl 的气氛, 必须采用一种氯原子和氢原子数目相等的添加剂。象 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ (C33) 和 CH_2Cl_2 (C22) 这类添加剂可分别产生如图2c和图2d所示的气氛。它们确实具有与 HCl 这样的反应生成物同样的相对浓度。C33所产生的浓度比 HCl 高三倍, C22所产生的浓度比 HCl 高两倍。这种气氛与 H/Cl 比之间的唯一依赖关系是和 Si-H-Cl 系统^[17]的分析相符合的。

我们的分析是以热力学平衡为前提的。由于炉子高温区的温度很高, 生成物的渡越时间长, 这种热力学平衡的前提是成立的。正如以后要说明的, HCl 氧化速率的增加和 C33 之间的密切协调证实了这点。

本分析中不包括其他如 HClO 、 ClO 和 HO 这类含氧的反应生成物。因为在高炉下, 它们生成所需的自由能太高, 不能引起大于 10^{-4} (8) 的浓度, 所以不会影响添加剂之间的比较。此外, 会产生类似气氛的不同添加剂也会产生同样的副产品。只要采用贫燃料混合物以保证形成 CO_2 , 则添加剂中的碳原子就不会参与进氧化过程中去。虽然 CO_2 在热力学上没有 SiO_2 稳定, 但估计 CO_2 不会在氧化反应^[19]中同氧竞争, 还因为 CO_2 的分子尺寸大, 所以在 SiO_2 中的扩散较慢。形成 Si-C (碳化硅) 键也是不可能的, 因为在高温下有 O_2 的情况下 SiC 不稳定, 而且会反应生成 SiO_2 和 CO_2 ^[16]。在太浓的混合物中形成的一氧化碳到达炉管冷端时, 会形成极毒的光气 (COCl_2)。这对安全使用氯化碳氢化合物来说, 是一个限制因素。

C33被选为最佳添加剂

据前节分析, 结论是: 添加剂的分子组成中必须具有相同数目的氯原子和氢原子。在符合这种条件的化合物中, 从物理性能及对人体的生理影响而言, 最合适的化合物应满足: (1) 沸点为 75°C ^[21], 并且在室温下具有满意的蒸汽压溶入携带气体; (2) 无腐蚀性; (3) 化学性能稳定; (4) 在空气中不易燃烧; (5) 可获得低成本和商品形式的高纯半导体级试剂。另外, 业已证明 C33 对人体的生理影响优于 TCE。对人体的毒性一般是用 TLV (阈值极限值) 表示, C33 的 TLV 为 330 ppm, 而 TCE 为 100 ppm。必须将 C33 (1.1.1.三氧乙烷) 与它的同分异构物 1.1.2.三氯乙烷区别开来, 后者的毒性高 (TLV = 10 ppm)。我们知道, 即使人体在 TLV 值^[22]以下反复接触 TCE 还会引起肝肾病和心脏病。TCE 还具有不稳定性, 在光照下能分离出 HCl 。

实验步骤

生长 C33 氧化层用的实验装置是一个电阻加热的石英管, 流过的主气流是 N_2 和 O_2 , 并有一支 N_2 或 O_2 的分流通过装有 C33 或 TCE 的源瓶鼓泡作为携带气体。鼓泡源瓶是由两只保持在室温下的洗气瓶串联构成。所进行的称量实验证明, 在测量精度范围内, 实验中采用的所有添量的运载气体是饱和的。引入炉子的添加剂的量可通过控制液源汽压、温度和通过鼓泡源瓶的气体流量来决定。在鼓泡瓶和炉管入口之间还需要附加一个阀门, 以防止 C33 蒸汽在没有氧气提供时进入炉子。

用 MOS 电容法测量氧化层特性的制备方法如下: 对不同时间不同浓度的 C33 或 TCE, 在下节某一温度下氧化前 (1000°C 、 1100°C 、 1150°C 或 1200°C), 先将 $<100>$ 晶向、 $10\text{-}20$ 欧姆·厘米的 n 型硅片进行标准清洗, 氧化后在同一炉管内用 N_2 就地退火。

在采用电子束蒸铝前，背百氧化层要用缓冲 HF 剥离掉。由光刻制出的 MOS 电容的金层电极百积为 $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ 。在背百金层化后在 450°C 的形成气体中低温退火 30 分钟。其他特性可在由三层多晶硅栅技术^[25]制备的 N 沟平百 CCD 上来测定。

结果和讨论

C33 和 TCE 对二氧化硅薄膜的形响——氧化速率的增加——采用含氯气氛可增加氧化速率。图 3 示出了在相同条件 (1150°C , 34 分钟, $\langle 100 \rangle$ n 型硅) 下, 用不同添加剂浓度所生长的氧化层的厚度, 该厚度是用椭圆变仪测得的。用横坐标表示 HCl 当量浓度 (C33 浓度 $\times 3$), 以便在 C33 氧化层和 HCl 氧化层之间加以比较。

C33 和 HCl 使氧化速率的增加是相等的, 这就证实了在前节中对总燃烧所作的假定。当使用 TCE 时, 氧化速率如图 1 所示, 非常接近于用 Cl_2 时观察到的氧化速率。氧化速率的增加不能由 HCl 燃烧期间所形成的水蒸汽的形响来解释, 因为, 根据 Krieger^[1] 的报导, 在 Cl_2 气氛中也出现这种情况。其他两种机理可解释这种氧化速率的增加^[9,20]: (1) O_2 在 Cl_2 或 HCl 的情况下具有更高的扩散率; 或 (2) 反应速率的增加。氯在氧化反应中起催化剂的作用。反应中的第一步是对硅片进行氯化处理, 这种反应比氧化要快得多。反应速率与硅的腐蚀有关, 在 $0.5\% \text{ HCl}/\text{H}_2$ 中和 1200°C 下, $\langle 111 \rangle$ 百约为 1.5 微米/分, $\langle 100 \rangle$ 百^[26] 约为 3.4 微米/分; 在 $5\% \text{ O}_2/\text{N}_2$ 混合物和 1200°C 下, $\langle 111 \rangle$ 百的氧化反应速率只有 5.5×10^{-2} 微米/分, 与表百晶向有关。由于后者具有更高的热力学稳定性, 所以反应的第二步是转化为 SiO_2 。两步反应可比一步反应进行得更快。氯的浓度太高则会引起氧化退化, 使得氧化这一步不再是竞争性的, 故会出现硅被腐蚀的情况。

氧化层的缺陷密度和介电击穿——氧化

层缺陷密度是制造具有大百积有源区的器件的限制因素之一。业已发现, 氧化时添加卤素可减少这种缺陷密度^[4]。图 4 示出了用 C33 和 TCE 后所改进的情况, 同时还示出了在 1000°C 下生长 2 小时的干氧热氧化层 (简称 DTO)、 $10\% \text{ C33}$ 氧化层和 $1\% \text{ TCE}$ 氧化层最先的自恢复击穿电场和最后的击穿电场的分布。这些分布用类似于 Osburn 等人^[28] 所讲的电路自动系统来测得。金层的厚度只有 300 埃, 以使自恢复击穿同最终击穿区别开来。测得中的电压变化速率为 1 毫伏/厘米·秒。

业已观察到, 与二氧化硅^[29] 中击穿或电击穿有关的最大击穿区不受“氯”添加剂的形响。然而, 如图 5 所示, 减少缺陷密度更为重要, 图 5 示出的几片硅片的平均密度是根据 Osburn 和 Ormord^[30] 提议的三个

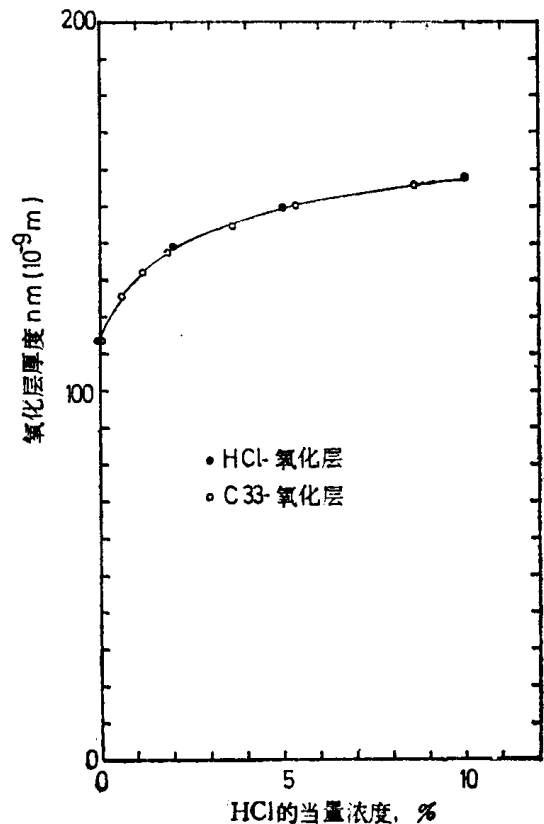


图 3 作为 HCl 有效浓度 (C33 $\times 3$) 函数给出了采用 HCl 和 C33 的氧化层厚度的增加情况。氧化层生长在 n 型 $\langle 100 \rangle$ 材料上, 温度为 1150°C , 时间为 34 分钟。HCl 氧化层生长是根据 Krieger 的方法进行的。

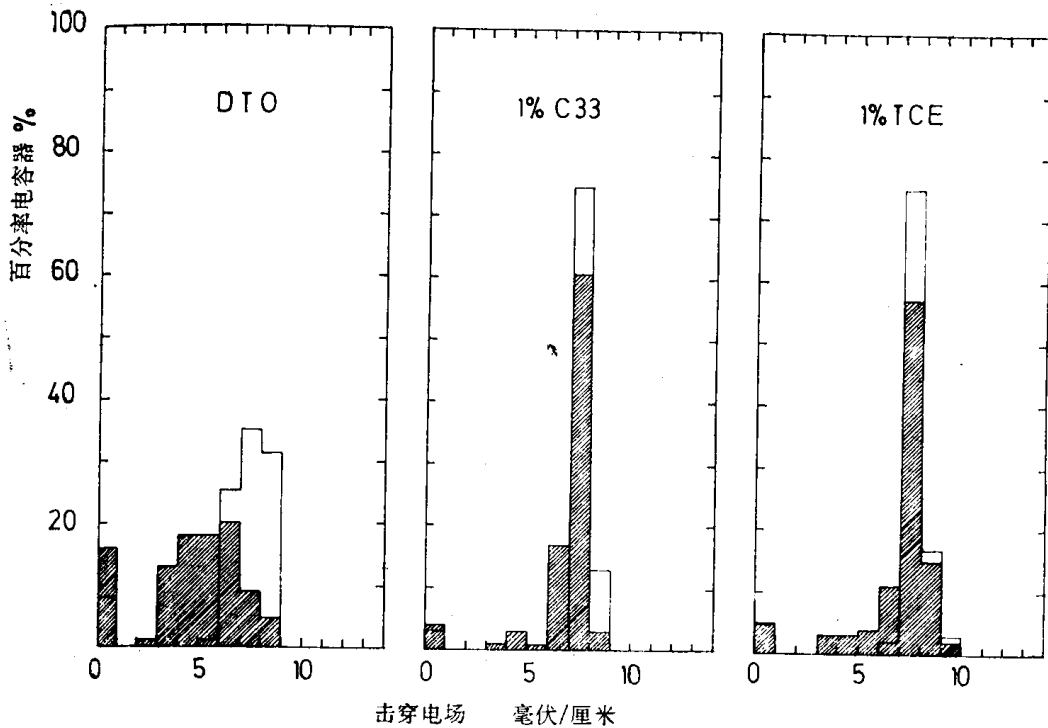


图4 干氧热氧化层(DTO)、1% C33氧化层和1% TCE氧化层的最先自恢复(阴影区)和最终击穿电场的分布,这三种氧化层均在1000℃下生长2小时而成。MOS电容器面积为 0.8mm^2 。由于缺陷密度分别为 $120/\text{cm}^2$ 、 $9/\text{cm}^2$ 和 $15/\text{cm}^2$,因而观察到DTO和TCE氧化层低场击穿的出现率很高。

(0.072 、 0.2 和 0.8mm^2)不同区域的方法来计标的。这些数字是根据四批不同批号进行1200次测号来求得。DTO氧化层的缺陷密度约从 150cm^{-2} 减到 9cm^{-2} ,1% C33和TCE氧化层的缺陷密度减到 15cm^{-2} ,在偶然情况下生长的C33氧化层可以没有缺陷。不能再提高TCE的浓度,因为腐蚀性也相应提高,从而限制了这种添加剂的使用。

可以相仪,两种效应可用来解释缺陷的减少:首先是带电杂质,特别是钠和界面态或氧化层电荷可增加外加电场或减少势垒高度^[30],这些缺陷可通过HCl氧化来消除,这将在下一节来讨论。介电击穿减少的第二个原因是硅衬底上或氧化膜中的物理缺陷。虽已发现衬底和氧化层缺陷^[31]之间有密切关系,但只有当在非常干净的气氛中^[29]进行氧化的前提下,在HCl氧化前腐蚀硅才能减少缺陷密度。其理由之一是钠的影响。钠不仅会起到带电杂质的作用,而且还会起到二氧化硅网络调节剂的作用,从而在无定形二氧化硅层中引起晶粒。这些晶粒处具有

的介电强度低,并且能导致一条在低温合金退火^[29]期间引起外路的铝增强扩散通道。正如Johannesson所述的界面的非完美形成那样,如在氧化期间含硅物掺入氧化层,也会减少介电强度。氧化期间含硅物的掺入可通过增加氯来减少。我们发现,在硅片储藏期间或用过滤氮气干燥期间气体中的粒子吸附在硅的表面会引起物理缺陷,清洗溶液的残余物也会引起缺陷^[32],用HCl进行氧化或用 H_2 进行高温处理似乎能非常有效地吸收这些沾污物^[32]。

可动的氧化层电荷——主要由钠离子引起的这种电荷能致命地影响MOS器件的可信性,因此,业已研究了使它们稳定的方法,最好的方法是防止让钠跑进氧化层中。除金属化外,氧化炉的沾污可能性最大^[35]。在氧化期间以及在氧化前预清洗炉管时C33和TCE能有效地减少可动电荷。

这些实验在石英管内进行,石英管的预清洗步骤是,先放在缓冲HF中腐蚀,然后放在高纯水里清洗。在生长第一层氧化前,

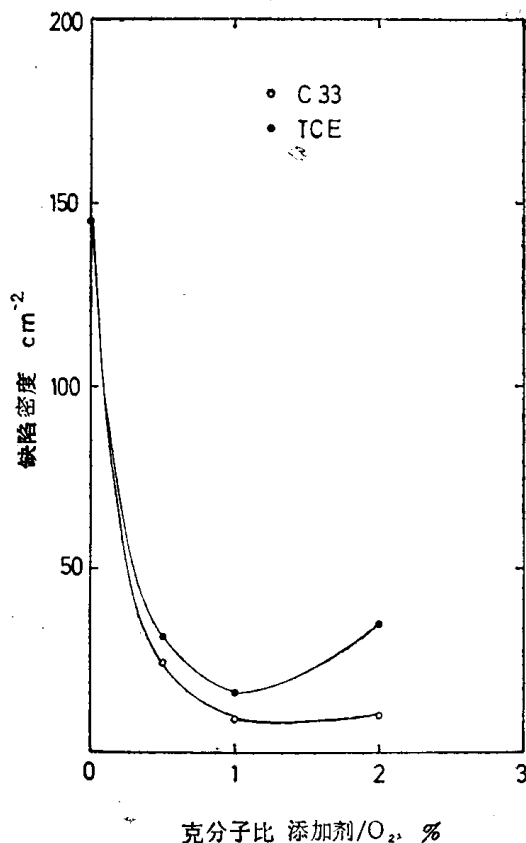


图5 添加剂浓度与缺陷密度减小的函数关系。氧化步骤和图4相同。

如果不用C33和TCE预清洗，炉管至少要用 N_2 清洗3小时。TCE的实验在 $1100^\circ C$ 下进行，C33的实验在 $1200^\circ C$ 下进行。硅片在干氧中氧化，形成约900埃厚的氧化层，后用 N_2 就地退火。氧化后马上用一层氮化硅复盖，以防止杂质沾污氧化层。在氧化温度下，用0.75% TCE或1.25% C33来进行炉管的清洗。在每次清洗周期后和接下去氧化前，炉子要暴露在干燥 O_2 中30分钟，以避免残留的痕量氯影响氧化层的生长。可动离子密度可用 $200^\circ C$ 下的TVS(三角电压扫描)法^[36]，以及由可动离子引起的多条位错电流的累计来确定。单独实验表明，在这些条件下，氧化层和氮化层这两层不会引起不稳定性。从图6可见，TCE和C33都能有效地清洗炉管。可动离子密度在30分钟后迅速地下降到 $10^{10}/cm^2$ 这样低的数量。用HCl清洗炉管^[37]后可动离子数立刻增加，这符合Kriegler的结果^[12]，该现象可用气氛中含有

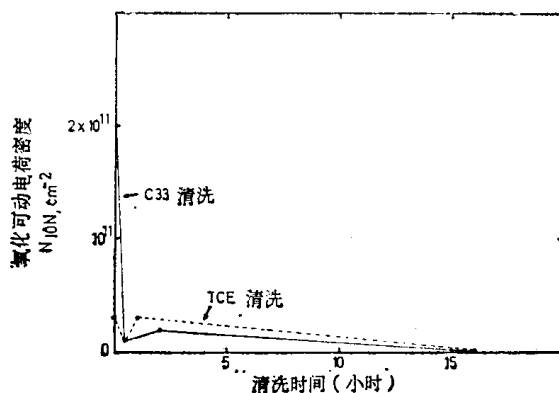


图6 可动离子密度与清洗时间的函数关系。离子密度是在 $200^\circ C$ 、200毫伏/秒扫描条件下由TVS测得的。清洗是在0.75%的TCE/ O_2 、 $1100^\circ C$ ，或1.25%的C₃₃、 $1200^\circ C$ 下进行的。其氧化层在氧气流过半小时后分别在 $1100^\circ C$ 时生长30分钟或在 $1200^\circ C$ 时生长14分钟。

更高的含钠另来解释。通宵清洗(960分钟)可把密度减至检测限度(2×10^9 离子/厘米²)。

可动电荷的中和——在含氯气氛中氧化可使氧化层具有中和能力来抵消可动离子^[38]。根据 $200^\circ C$ 下采用1毫伏/厘米电场20分钟正BT应力前后的平带电压漂移，就可计算出没有被中和的电荷量。氧化层的中和效率可表示为被中和的电荷与总的可动电荷之比，后者可在DTO样品中测到。该比值系数可用来比较图7中的TCE和C33。

中和归因于掺入氧化层的氯，与沾污另无关，虽然被中和的离子数目只是氧化层中氯原子数目的一小部分^[39]。两种添加剂所起的作用(指中和效率)与添加剂浓度之间的变化都出现一种阈值变化过程关系；正如所料，在观文HCl氧化时，发现了氧化时间的阈值^[12]，对氧化层的含氯另也出现了一种同样的阈状变化，使得在含氯另和中和效率^[40]之间具有密切的关系。

将硅片有目的地通过电阻加热的钨丝的蒸铝方法来使其沾污，这会在同批金属化的样品上形成极均匀的沾污另，但在不同批另的硅片之间有很大的不同。

中和机理尚未搞清楚。Kriegler提出，当可动离子靠近氯时就被俘获，并结合成为氯取代氧的Si-O-Cl键。这种俘获在TVS

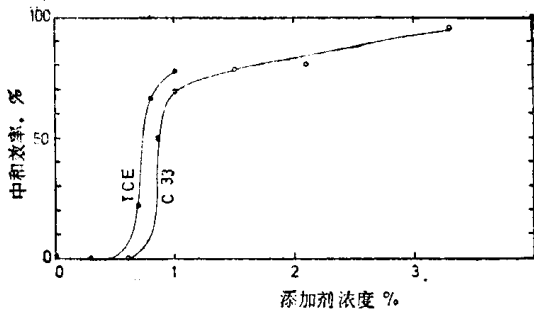


图7 中和效率同添加剂浓度之间的函数关系。其中，中和效率是根据BT应力以后的平带电压漂移同添加剂浓度为0%时的平带电压漂移相比较而计算出来的。TCE和C33氧化层的生长条件分别是1150℃下生长32分钟和36分钟。TCE氧化层的沾污量为 2×10^{12} 离子/厘米，C33氧化层的沾污量为 4.5×10^{11} 离子/厘米²。

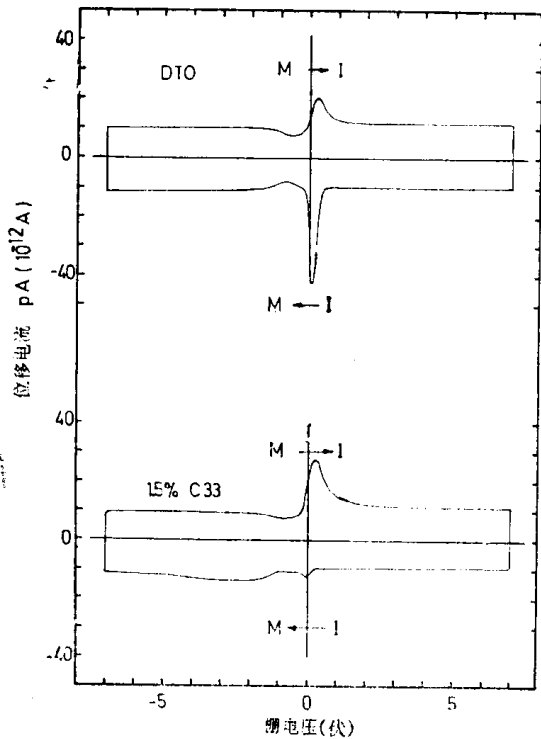


图8 200℃、200毫伏/秒扫描条件下进行的TVS测量。在1150℃下生长36分钟的DTO(上图)和1.5% C33氧化层(下图)上进行测量，中和效率为76%，沾污量为 1.5×10^{11} 离子/厘米。

测量期间也能观察到^[40]。图8示出了200℃下DTO和C33氧化层上做的测量结果。在DTO样品中，金属-SiO₂界面处的可动离子从金属跑到硅^[39]时被俘获，因而位错电流峰会发生变形；而在C33样品中，当钠离子在氧原子被结合^[43,10]的硅界面处时也会大异地被俘获，钠没有被固定下来，而是当其到达界面处时就被中和，其原因是C33氧

化层的平带电压比DTO低得多，但从结合位移电流考虑，也会产生同样的总电荷。

C33和TCE对二氧化硅界面的影响——氧化层的固定电荷(N_{ox})——在TCE/O₂和C33/O₂混合物中生长的样品表明，氧化层固定电荷(图9)有所减少。然而，这只有当氧化层的电荷量比经适当退火后^[34]达到的最小值还高时，才看到这种情况。在不同的TCE和C33浓度下生长的样品(图9中用C、E标出)，其氧化层固定电荷量约为 5×10^{10} 电荷/厘米²，这相当于用适当方法^[44]通常所获得的〈100〉界面的电荷量，它不受添加剂中氯的影响。B和D的一组样品具有随氯浓度增加而减少的更高的氧化层电荷。A类样品——是作为氧化后不用高温N₂退火的样品来测量的。氧化层电荷减少可能是在氧化期间发生的，Kriegler报导^[1]的无氧化层电荷则从未观察到过。

氧化层固定电荷认为是由于界面缺氧和多余的离化硅导致界面附近过渡区中形成缺键的Si-O-Si桥键^[33,34,35]所引起的。

钠的影响不包括在内，因为硅片是在无钠气氛中进行氧化的，而且，样品表明在金属化后其可动离子密度也非常低。可以相仿，由于氯和硅的反应效率非常高，多余的硅的自由离子均被氯所结合(氧化速率的分析也支持了这种假定)，因此，氧化层电荷是减少的。

界面态密度(N_{ss})——在TCE和C33氧化层上进行准态C-V测量来获得界面态密度^[47,48]。样品在铝金属化后，在450℃的湿N₂中进行30分钟的低温退火，认为这是一种减少界面态^[49]的非常有效的手段。如图10所示，在C33浓度不到1%时所生长的氧化层的界面态密度已低于这种测量方法($10^{10}/\text{cm}^2\text{eV}$)的极限精度范围。据用相同的C33氧化层作为栅绝缘层所制备的电荷耦合器件的电荷转移损失实验，发现其 N_{ss} 在低的 $10^9/\text{cm}^2\text{eV}$ 范围内^[50]，C33浓度更高时 N_{ss} 有所增加，这种情况已在TCE氧化

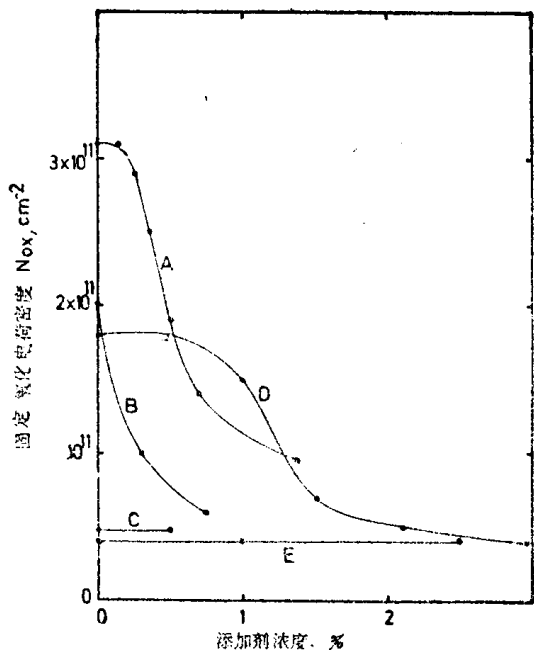


图9 固定的氧化层密度 (N_{ox}) 随氯添加剂的增加而减少。A: (TCE) 1200℃, 氧化14分钟, 不退火; B: (TCE) 1200℃, 氧化14分钟, 在450℃的湿 N_2 中退火30分钟; C: (TCE) 1150℃, 氧化32分钟后就地通 N_2 20分钟, 然后在450℃、湿 N_2 下就地退火30分钟; D: (C33) 1150℃, 氧化36分钟, 并就地通 N_2 5分钟, 然后在450℃、湿 N_2 下就地退火30分钟; E: 同D一样, 进行20分钟的 N_2 就地退火。样品A用Hg探针测量; B、C、D和E在金属化后测量。

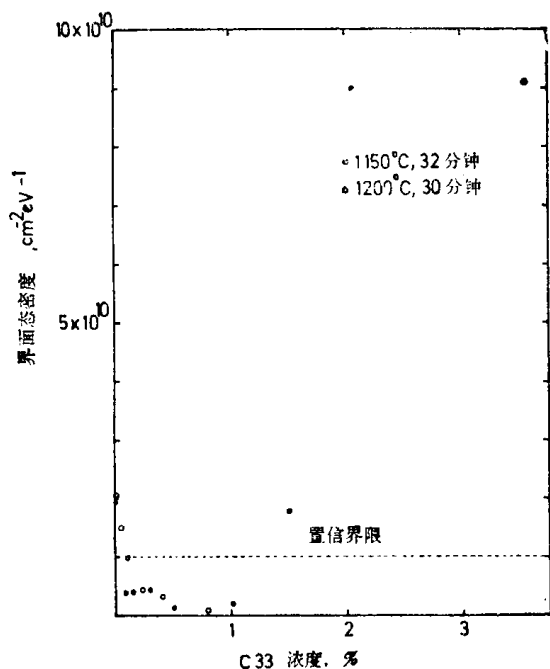


图10 1150℃、32分钟样品和1200℃、30分钟样品的界面态 (N_{ss}) 与C33的浓度。

层中观察到^[6]。

根据Goetzberger的清洗, 造成界面态的成因有三个^[51]: 界面处的化学杂质^[52], 氧化层中的电荷和悬挂键这类结构的非完美性。根据前头几节可作如下推理: C33或TCE在氧化时能有效地提供洁净的气氛, 使可能由杂质或带电离子引起的沾污减至最低程度; 而且氧化层固定电荷是最佳化的。总的说来, 在低温退火期间, 通过形成Si-H键^[46, 34, 53]来减少界面处电离的硅中心消除界面态的这个方法是可取的。这种氢会在退火气氛中出现, 或在退火期间由水蒸汽与铝金属层^[49]反应来形成。由于在前工序采用了如HCl^[54]、C33或TCE氧化这类步骤, 因而这种结构内也会有氢结合在内。氢是由气氛中的水或硅与HCl发生反应产生的。在复盖有通过 SiH_4 和 NH_3 ^[55]反应所形成的氮化硅层的氧化层上业已观察到一种类似效应。添加剂浓度越高, 界面态密度就越高, 这成因可由硅受到腐蚀后界面处缺陷的密度增高来加以解释。在氧化层缺陷密度测量中, 也观察到在氯氧化层中缺陷有所增加^[4]。

C33和TCE对暗电流产生的影响——

“氯”氧化用于制备CCD的优点是可减少本底暗电流和暗流峰值。暗电流的产生可通过在深耗尽层情况下MOS电容的脉冲弛豫时间的研究来加以说明。为了将体内多数载流子产生寿命和表面产生速率区分开来, 应在这些脉冲c-t图(图11b)上进行Zerbst分析。

应该注意, 在作这些c-t图时, 应考虑到电容边缘上表面产生的效应, 特别是当非常高的体寿命发生时更如此, 因为这会导致对Zerbst图的误解^[57, 58]。根据Zerbst分析和CCD暗电流实验^[59]所获得的典型的体产生寿命在0.5和3毫秒之间。反型层表面的产生速率可高达0.07厘米/秒, 而耗尽层表面的产生速率可上升到1厘米/秒。最佳化的C33和TCE的浓度是不可能找到的。

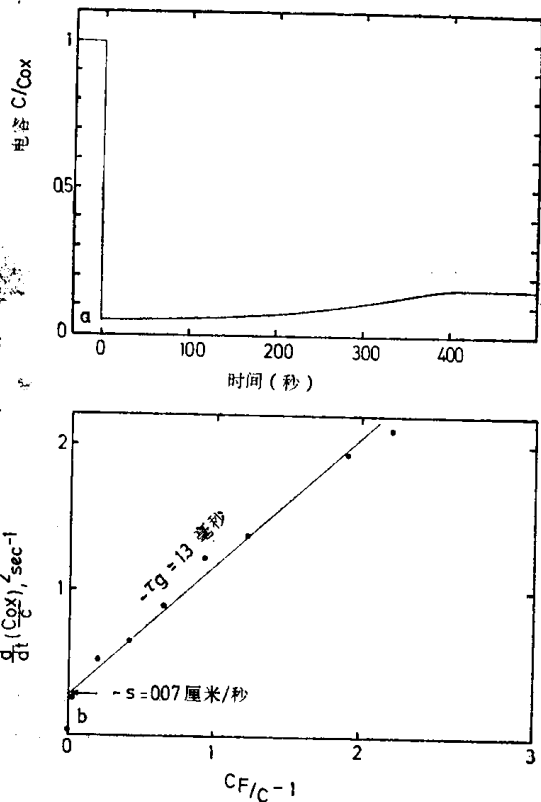


图11 a: C-t图; b: Zerbst图。样品: 1150°C、1% C33、30分钟氧化、掺杂 $N_D=1.6 \times 10^{14}/\text{厘米}^3$ 。Zerbst分析得出 $\tau_g=1.3$ 毫秒, $S=0.07$ 厘米/秒, $S_0=0.34$ 厘米/秒

但是,在更高浓度(TCE为1%,C33为2%)时始终观察到弛豫时间有很大的减少。

体内的热产生一般归因于重金属(金、铜、铁)的杂质,它们的能级接近禁带的中央。体产生的减少原因可能有两个:一是挥发性金属氧化物的形成;二是晶格缺陷的减少,例如层错的减少,因为在层错处很容易有杂质沉淀。在层错或位错同CCD的视频失效^[60,61]之间发现了一种密切关系。另一方面,业已观察到HCl、H₂和SiH₄混合物进行高温处理时对硅片的金属含量^[32]没有大的影响。最近,在用HCl^[62]生长的MOS电容上进行的弛豫时间实验表明,弛豫时间和晶体缺陷有密切关系,晶体缺陷不仅有象层错那样的大缺陷,而且也有微小的腐蚀坑,其性质尚未充分理解,但可能与氧原子团有关^[67]。目前进行的几次研

究证明,抑制层错是改善寿命^[63]的主要手段;而HCl^[64]、TCE和C33^[66]已证明能有效地减少层错。在较高浓度时引起弛豫时间减少,是由于硅受到了氯的腐蚀而导致高缺陷密度的结果。

结 论

业已证明,C33(1.1.1.三氯乙烷)能非常有效地代替HCl,而提供的氧化层的特性都一样,而且比HCl更安全,改进后的物理生理特性优于TCE。含氯量较高的TCE在氧化期间会腐蚀硅表面,从而限制了对表面非完美性敏感的特性(如电击穿缺陷密度、表面状态和存储时间)的改进,可动电荷的中和现象往往要在使对结构敏感的特性恶化的浓度下才会发生,因此,我们并不推荐用这种技术来制备具有自稳定特性的氧化层。可动电荷量极低的氧化层可通过用C33对炉管进行清洗来获得。

这些氧化层的特性可用一种非常简单的模式来解释。与氧化反应速率相比,HCl和Cl₂与硅的高的反应速率似乎产生了硅氯键,并能解释对氧化速率、氧化层固定电荷和中和能力的影响,虽然后者还没有被完全理解。去除表面处多余的硅原子会引起低的缺陷密度、长的弛豫时间和低的表面态密度,这也是由于从反应解释出来的氢的缘故。去除沾污,特别是把炉管里的钠去除掉也可解释这种改进的特性。

C33氧化对器件特性,诸如缺陷密度、少数载流子的产生寿命和表面态密度的改进将和其改进了的物理生化特性一起能使其满意地用于硅器件的加工。

参 考 文 献

- (1) R. J. Kriegler, y. c. chong, and D. R. Colton, This Journal, 119, 388 (1972).
- (2) P. H. Robinson and F. P. Hoiman, *ibid.*, 118, 141 (1971)
- (3) R. J. Kriegler, in Proceedings ISSCC, Philadelphia 1975, 56.

- [4] C. M. Osburn, This Journal, 809 (1974).
- [5] M. C. Chen and J. W. Hile, *ibid.*, 119 223 (1972),
- [6] G. J. Declerck, T. Hattori, G. A. May, J. Beaudouin, and J. D. Meindl, *ibid.*, 122 436 (1976).
- [7] E. J. Janssens and G. J. Declerck, in Proceedings ESSDER Conference Grenoble 1975, P. 16,
- [8] D. R. Young and C. M. Osburn, This Journal, 120, 1578 (1973).
- [9] K. Hirabayashi and J. Iwamura, *ibid.*, 120, 1595 (1973).
- [10] Y. J. Van der Meulen, C. M. Osburn, and J. F. Ziegler, *ibid.*, 122, 289 (1975).
- [11] D. I. Heald, R. M. Das, and R. P. Khosla, *ibid.*, 123, 302 (1976).
- [12] R. J. Kriegler: in "Semiconductor Silicon 1973," H. R. Huff and R. R. Burgess, Editors, p. 363, The Electrochemical Society Softbound Symposium Series, Princeton, N. J. (1973).
- [13] R. S. Ronen and P. H. Robinson, This journal, 119, 747 (1972).
- [14] B. Kaesche-Krischer, *Combust. Flame*, 6, 183 (Sept. 1962).
- [15] C. E. Wicks and F. E. Block, Editors, "Thermodynamic Properties of 65 Elements, Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides," *Bur. Mines Bull.* 605 (1963).
- [16] D. R. Stull and H. Prophet, Editors, JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed., Nat. Bur. Stand. NSROS-NBS 37 (1971).
- [17] L. P. Hunt and E. Sirtl, This Journal, 119, 174 (1972).
- [18] R. E. Tressler, J. Stach, and D. M. Metz, *ibid.* 124, 607 (1977).
- [19] W. J. Kroll, R. L. Titus, and J. B. Wagner, *ibid.*, 122, 573 (1975),
- [20] Y. J. Van der Meulen and J. G. Cahill, *J. Electron. Mater.*, 3, 371 (1974).
- [21] "Handbook of Chemistry and Physics," 52nd ed., R. C. Weast, Editor, The Chemical Rubber Co. (1971-1972).
- [22] "Handbook of Laboratory Safety," 2nd ed., Steere, Editor. The Chemical Rubber Co. (1973).
- [23] J. Agnew, *Solid State Technol.*, 19, 43 (1976).
- [24] W. Kern and D. A. Puotinen. *RCA Rev.*, 31, 187 (1970).
- [25] G. J. Declerck, K. M. De Meyfr, E. J. Janssens, E. F. Laes, and J. Van der Spiegel, *IEEE J. Sci.*, 11, 229 (1976).
- [26] K. E. Bean and P. S. Gleim, *Proc. IEEE*, 57, 1469 (1969).
- [27] D. W. Hess and B. E. Deal, This Journal, 122, 579 (1975).
- [28] C. M. Osburn and D. W. Ormond, *ibid.*, 119, 591 (1972).
- [29] N. S. Chou and J. M. Eldridge, *ibid.*, 119, 591 (1972).
- [29] N. S. Chou and J. M. Eldridge, *ibid.*, 117, 1287 (1970).
- [30] C. M. Osburn and D. W. Ormond, *ibid.*, 119, 597 (1972).
- [31] A. K. Zakzouk, R. A. Stuart, and W. Eccleston, *ibid.*, 123 1651 (1976).
- [32] J. M. Green, C. M. Osburn, and T. O. Sedewick, *J. Electron. Mater.*, 3, 579 (1974).
- [33] J. S. Johannessen and W. E. Spicer, *J. Appl. Phys.*, 47, 3028 (1976).
- [34] B. E. Deal, This Journal 121, 198C (1974).
- [35] R. J. Kriegler, *Proceedings 12th IEEE Rel. Phys. Symp.* 1974, P. 250.
- [36] N. J. Chou, This Journal 118, 601 (1971).
- [37] S. Mayo and W. H. Evans, *ibid.*, 124, 780 (1977).
- [38] R. J. Kriegler, *Appl. Phys. Lett.*, 20, (11), 449 (1972).
- [39] R. J. Kriegler, A. Aitken and J. D. Morris. *Suppl. J. Jpn. Soc. of Appl. Phys.*, 341 (March 1974).
- [40] A. Rohatgi, S. R. Butler, F. J. Feigl, H. W. Kraner and K. W. Jones, *Appl. Phys., Lett.*, 30 104 (1977).
- [41] R. J. Kriegler, *Thin Solid Films*, (13), 11 (1972).
- [42] R. J. Kriegler and T. F. Deveny, *proceedings 11th IEEE Rel. Phys. Symp.*, 1973, p. 153.
- [43] R. L. Meek. This Journal 120, 308 (1973).
- [44] A. S. Grove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices," John Wiley and Sons, Inc., New York (1967).
- [45] H. Goronkin, This Journal, 124, 314 (1977).
- [46] E. Kooi, *Philips Res. Rep.*, 477 1966).
- [47] R. Van Overstraeten, G. Declerck, and G. Brox, This Journal, 120, 1785 (1973).
- [48] M. Kuhn, *Solid State Electron.*, 13, 873 (1970).
- [49] P. L. Castro and B. E. Deal, This Journal, 118,

- 280 (1971).
- [50] J. E. Carnes and W. F. Kosonocky Appl. Phys Lett., 20, (7) 261 (1972).
- [51] A. Goetzberger, Proceedings CCD 74 International Conference, Edinburgh, P. 47 (1974).
- [52] W. Fahrner and A. Goetzberger Appl. Phys. Lett., 21, (7), 329 (1972).
- [53] F. Montillo and P. Balk, This Journal, 118, 19 63 (1971).
- [54] M. Severi and G. Soncini, Electron. Lett., 8, (16), 402 (1971).
- [55] B. E. Deal, E. L. Mackenna, and P. L. Castro, This Journal, 116, 997 (1969).
- [56] M. Zerbst, Z. Angew. Phys., 22, 30 (1966).
- [57] D. K. Schroder and H. C. Nathanson, Solid State Electron., 13, 577 (1970).
- [58] D. K. Schroder and J. Gulderg, ibid., 14, 1285 (1971).
- [59] G. J. Declerck, E. J. Janssens, E. E. Laes, and J. Van Der Spiegel, Paper 112 presented at The Electrochemical Society Meeting, Washington, D.

- C. May 2-7, 1976.
- [60] K. Tanikawa, Y. Ito, and H. Sei Appl. Phys. Lett., 28, (5), 285 (1976).
- [61] G. J. Declerck, K. M. De Meyer, E. J. Janssens, E. E. Laes, J. Van der Spiegel, and C. L. Claey, in Proceeding CCD 76, 3rd International Conference, Edinburgh, p. 23, (1976).
- [62] T. F. Unter, P. C. T. Roberts and D. R. Lamd, Electron. Lett., 13, (4), 93 (1977).
- [63] E. J. Janssens and G. J. Declerck, Paper 112 Presented at The Electrochemical Society Meeting, Seattle Washington, May 21-26, 1978.
- [64] H. Shiraky, Jpn. J. Appl. Phys., 14, 747 (1975).
- [65] T. Hattori, This Journal, 123, 945 (1976).
- [66] C. L. Claey, E. E. Laes, G. J. Declerck, and R. J. Van Overstraeten, in "Semiconductor Silicon, 1977," R. H. Huff and E. Stirth, Editors, p. 773, The Electrochemical Society Softbound Symposium Series, Princeton, N. J. (1977).
- [67] S. M. Hu, J. Vac. Sci. Technol., 14, 17 (1977).

(上接第5页)

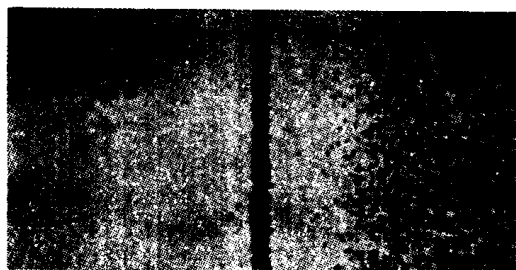


图11 高压蒸气氧化形成的氧化感应堆垛层错(左), 湿氧化形成的氧化感应堆垛层错(右)

四、结 论

采用一种新的高压蒸气氧化系统对氧化态应堆垛层错的抑制进行了研究, 获得了如下结论:

(1) 在生长的氧化膜厚度相同时, 与常压湿氧氧化相比, 用高压蒸气氧化会显著减少氧化态应堆垛层错的密度。

(2) 通过实验, 氧化态应堆垛层错的长度可用下式表示:

$$L = a_0 x_0 - a_1 = A t^n - a_1,$$

式中 a_0 、 a_1 和 A 为常数, x_0 为生长的氧化膜厚度, t 为氧化时间, n 为氧化速率。

参 考 文 献

- [1] C. J. Varker et al, "J. appl. phys. 45 (1974) 272"
- [2] Y. Hokari et al, "J. appl. Phys. 16(1977) 585.
- [3] H. Shiraki, J. Appl. Phys. 15 (1976) 1.
- [4] G. A. Rozgoni, "J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1725.
- [5] N. Tsubouchi, "J. Journal appl. Phys. 16 (1977) 855.
- [6] N. Tsubouchi, "Japan J. appl Phys." 16 (1977) 1055.
- [7] F. Secco D' Aragona, "J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 948.
- [8] S. P. Mnrka, "J. appl Phys." 48 (1977) 46.
- [9] S. M. Hu, J. appl Phys. 45 (1974) 1567.
- [10] S. M. Hu, Appl Phys Letters 27 (1975)
- [11] S. M. Hu, J. Vae Sci. Technol. 14 (1977) 17.
- [12] S. Mehajan, appl Phys Lehrs 30 (1977) 73.