

半导体表面钝化技术 及其应用

管绍茂 王 迅 编著

N_4 Al_2O_3 PSG SiO_2 BSG PIQ
Al Al Ti-Pt-Au
 Si_3N_4 Al_2O_3 PSG BSG Ta_2O_5 PI
 O_2 SiO_2 SIPOS
Si Si S

国防工业出版社

内 容 简 介

本书全面地介绍了半导体表面钝化技术的原理和工艺。全书共分九章。分别叙述了氮化硅、磷硅玻璃、三氧化二铝、半绝缘多晶硅、金属氧化物、有机聚合物等钝化膜和钝化方法以及它们的用途，并附有必要的理论说明。

本书可供从事半导体器件生产的技术人员、工人和有关大专院校的师生参考。

半导体表面钝化技术及其应用

管绍茂 王 迅 编著

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₃₂ 印张 5³/₄ 118千字

1981年7月第一版 1981年7月第一次印刷 印数：0,001—3,700册

统一书号：15034·2232 定价：0.49元

前 言

随着各种半导体器件，特别是大规模集成电路的出现和发展，由于各种先进的科学技术对器件的质量和可靠性提出了越来越高的要求，表面钝化技术愈加显示出它的重要性，成为半导体器件制造中必不可少的关键工艺之一。

本书系统地介绍了有关半导体表面的知识和表面钝化技术，例如：氮化硅、磷硅玻璃、三氧化二铝、半绝缘多晶硅、金属氧化物、有机聚合物等钝化膜以及掺氯氧化工艺，使读者能了解和掌握半导体器件的表面钝化技术，以达到推广应用的目的。

本书在编写过程中曾得到苏州半导体器件一厂和复旦大学有关领导的热情支持。金玉林同志在编写的早期曾写过磷硅玻璃、氯化氢氧化的简单初稿，在此我们一并表示衷心的感谢。由于水平有限，书中难免会有缺点甚至错误，望读者批评指正。

编 者

目 录

绪论	1
第一章 钝化硅表面的结构和特性	3
§ 1-1 硅的清洁表面和真实表面	3
§ 1-2 硅-二氧化硅界面	6
§ 1-3 其它钝化介质的结构	15
第二章 硅表面势及其对器件特性的影响	20
§ 2-1 表面的积累、耗尽和反型	20
§ 2-2 反型的判据	24
§ 2-3 表面对半导体器件特性的影响	27
第三章 氮化硅钝化膜	38
§ 3-1 概述	38
§ 3-2 氮化硅膜的制备方法	39
§ 3-3 氮化硅膜的性质	54
§ 3-4 氮化硅和二氧化硅混合结构	72
§ 3-5 氮化硅膜的应用	73
第四章 二氧化硅和磷硅玻璃钝化膜	87
§ 4-1 二氧化硅膜的制备和应用	87
§ 4-2 磷硅玻璃膜的制备方法	94
§ 4-3 磷硅玻璃膜的性质和应用	99
§ 4-4 磷铝硅玻璃钝化膜的制备和应用	102
第五章 三氧化二铝钝化膜	107
§ 5-1 概述	107
§ 5-2 三氧化二铝膜的制备、性质和应用	108
第六章 掺氯氧化钝化工艺	122
§ 6-1 掺氯氧化工艺	122

§ 6-2	掺氯氧化层的一些性质·····	128
§ 6-3	掺氯氧化的钝化效果·····	130
第七章	半绝缘多晶硅钝化膜·····	136
§ 7-1	半绝缘多晶硅膜的钝化作用·····	136
§ 7-2	半绝缘多晶硅膜的制备、性质和应用·····	138
第八章	金属氧化物和有机聚合物钝化膜·····	149
§ 8-1	金属氧化物钝化膜的制备、性质和应用·····	149
§ 8-2	有机聚合物钝化膜的应用·····	153
第九章	测量钝化表面的实验方法·····	157
§ 9-1	各种实验方法的概况·····	157
§ 9-2	MOS电容-电压法的原理·····	159
§ 9-3	实验方法简介·····	172

绪 论

对半导体表面进行钝化可以减少器件氧化层中的各种电荷、增强器件对外来离子沾污的阻挡能力、控制和稳定半导体表面的电特性、保护器件内部的互连以及防止器件受到机械和化学的损伤。

半导体表面问题已经成为半导体物理的一个重要的研究领域，它是制造半导体器件和研究半导体基本特性的一个重要方面。早在 1948 年晶体管问世后，对锗和硅表面的研究就已引起了人们的重视。因为双极型晶体管虽然是基于半导体体内载流子的输运（扩散和漂移）来实现其功能的，但半导体的表面性质也会对双极型器件的特性带来严重的影响。例如，材料在切片、磨片、抛光时表面会产生机械损伤；暴露在空气中的片子表面会形成一个天然的氧化层；在腐蚀清洗过程中杂质离子吸附在半导体表面造成沾污等等。这些都会使半导体表面的性质发生显著的变化。这种受外界影响所产生的表面效应既不稳定，重复性又很差，不仅影响器件的性能，并且严重破坏了器件的稳定性。为了解决这个问题，早期是在半导体器件的表面敷以适当的涂料作为保护剂，同时在管壳进行气密封时抽空或充以惰性气体。1959 年以后，由于平面型器件采用了 SiO_2 作表面钝化膜，大大地改善了表面效应的影响，成为在半导体器件表面钝化方面的第一次重大突破。随着 MOS 晶体管等表面器件的发展，进一步研究发现 SiO_2 的钝化作用并不十分理想，在 SiO_2 中以及 SiO_2

和 Si 界面处，存在着表面电荷，它们会引起双极型晶体管的特性变化。例如，电流放大系数下降；反向漏电流增大；击穿电压降低和低频噪声系数增大等。在双极型电路的失效模式中， SiO_2 中的表面电荷也是一个重要的因素。至于表面电荷对 MOS 器件的影响将更为严重。因此从六十年代中期开始，各种新的钝化介质膜就不断地涌现出来，如磷硅玻璃、氮化硅、三氧化二铝、磷铝硅玻璃、半绝缘多晶硅等等。这些钝化介质膜用于生产后，使硅平面器件的表面钝化技术进入了一个新的阶段。目前，对于制造台面晶体管和高性能、高可靠性的平面型器件来说，表面钝化已成为不可缺少的工艺措施之一。对于各种钝化介质和钝化工艺的探索，不仅有助于提高现有各种半导体器件的性能和可靠性，而且还将推进新的表面器件（如不挥发存贮器）的发展。

第一章 钝化硅表面的结构和特性

本章在介绍硅表面的结构和特性时，将着重讨论硅同热生长二氧化硅所组成的界面，而对于未钝化的硅清洁表面和真实表面，以及其它钝化膜所形成的界面，只作比较简单的介绍。

§ 1-1 硅的清洁表面和真实表面

理想的硅表面是原子有规则排列终止所形成的平面，如图 1-1 所示。在这个平面的内部，硅原子同表面上的原子组成共价键；而在外部，则没有硅原子或其它原子，因此，表面的硅原子在这个方向上的价键是未饱和的。但是实际的表面并非如此理想，它往往分为两类。一类是用化学方法腐蚀清洗后暴露在空气中的表面，称为真实表面；另一类是在超高真空中经过特殊处理的表面，称为清洁表面。

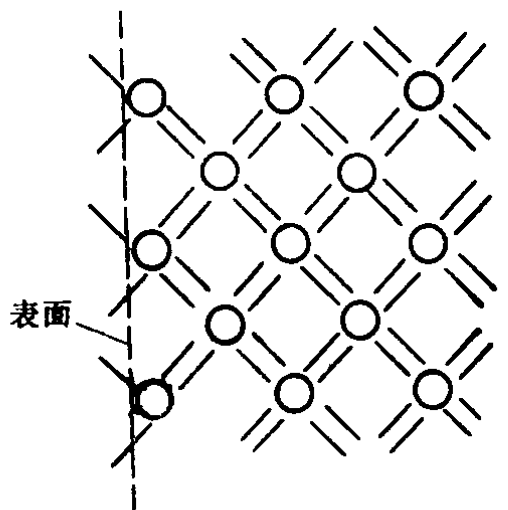


图1-1 硅原子排列终止所形成的表面

1. 清洁表面

获得清洁表面的方法有：（1）真空劈裂法。将半导体放在超高真空室中，用机械打击的办法使它沿解理面裂开，暴露出一个既没有杂质吸附又无氧化层的平整表面。（2）高温加热法。通过在超高真空室中加热，使半导体表面吸附的

某些杂质或气体挥发掉。(3) 离子轰击法。用具有一定能量的惰性气体离子轰击硅表面，去除其吸附的杂质。(4) 分子束外延法。

清洁表面的制备和测量都必需在低于 10^{-9} 托的超高真空中进行，以免新形成的表面被氧化或重新吸附上杂质原子。用以上的办法所获得的清洁表面，除了平整性稍差外，可以十分接近图 1-1 的理想表面。

在理想表面或清洁表面上，原子的价键是未饱和的。因为价键上缺少电子，它可以起受主中心的作用，俘获从体内运动到表面来的电子，所以表面的存在使半导体中引入了一些电子状态。如果用半导体的能带图来表示，就相当于在禁带中引入了一些受主能级，一般称它为表面能级或表面态，如图 1-2 所示。清洁表面的表面态密度相当高，同硅的原子面密度同数量级，约为 $10^{15}/\text{厘米}^2$ ，即相当于表面处未饱和键的密度。

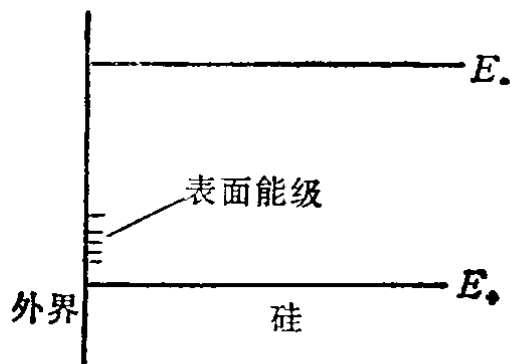


图1-2 清洁表面的表面能级

级，一般称它为表面能级或表面态，如图 1-2 所示。清洁表面的表面态密度相当高，同硅的原子面密度同数量级，约为 $10^{15}/\text{厘米}^2$ ，即相当于表面处未饱和键的密度。

2. 真实表面

用化学方法制备的真实表面是暴露在环境气氛中的，因而不可避免地有一层很薄的天然氧化层以及吸附的杂质。曾用椭圆偏振仪测定，刚从氢氟酸中取出洗净的硅片，其表面的天然氧化层厚度也有几埃到十几埃。因此，一个真实硅表面包括两个界面，一是半导体与天然氧化层交界的内表面，一是氧化层同外界接触的外表面。

在内表面处，硅原子一方面同体内原子组成共价键，另一方面又同天然氧化层中的氧原子或硅原子相邻，后者的成键情况同体内原子不同，可能缺少或多余电子，因而也在半导体禁带中引入电子的状态，称为内表面能级。它同清洁表面的表面能级相仿，但也有不同之处，一是内表面能级既有受主型也有施主型，而清洁表面都是受主能级；其次是内表面能级的密度要比原子面密度低好几个数量级，在硅中约为 $10^{11} \sim 10^{12}/\text{厘米}^2$ ，因为那里绝大部分的未饱和键都被天然氧化层中的硅或氧原子所填补。

至于外表面，由于吸附杂质离子等原因，也可以存在一些表面能级，称为外表面能级，密度约在 $10^{13}/\text{厘米}^2$ 以上，它很容易受环境气氛的影响。

在图 1-3 中画出了硅真实表面的能带结构和这两类表面能级的示意图。

早期曾将内表面能级称为快态能级，外表面能级称为慢态能级，因为这两类能级都可以同半导体体内交换电子，而交换的速率相差很大。快态可以在毫秒或更短的时间内同体内

交换电子，而慢态交换电子要通过一层薄氧化层，所需时间很长，可从毫秒到几小时。慢态能级在制备时不易控制，并对外界气氛极为敏感，这就是半导体真实表面性能很不稳定的主要原因。

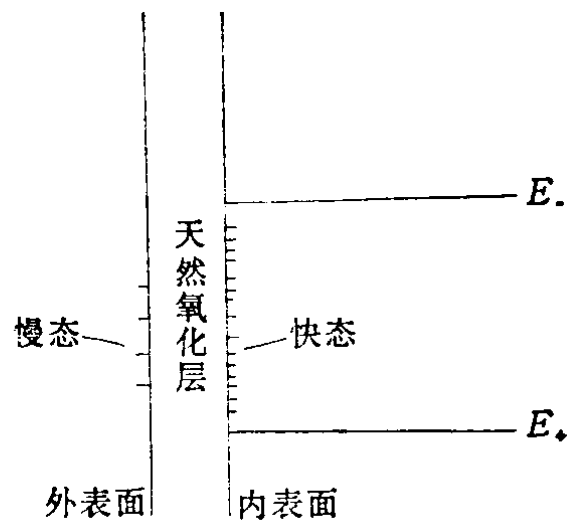


图1-3 真实表面的能带结构

§ 1-2 硅-二氧化硅界面

平面工艺中热生长的二氧化硅膜不象天然氧化层那样不易控制，因而对它作了比较系统的测量和研究，这种Si-SiO₂界面的结构和性质是目前各种钝化膜中人们了解得最清楚的一种。

由于人工生长的氧化层厚度往往达到几千埃左右，所以即使外表面有能级存在，也几乎无法同体内交换电子，这样慢态和外界气氛对半导体体内的影响就大大减少，二氧化硅膜起了钝化表面的作用。但是二氧化硅同硅交界处附近存在缺陷或电荷，对器件的性能有很坏的影响。在氧化层中大部分的电荷效应是直接或间接地同热氧化的工艺过程有关的。

在800~1250°C的温度范围内，用干氧、湿氧或水汽进行的热氧化过程有三个持续的阶段，首先是环境气氛中的氧进入到已生成的氧化层中，然后氧通过二氧化硅向内部扩散，当它到达SiO₂-Si界面时就同硅发生反应，形成新的二氧化硅。这样不断发生着氧的进入-扩散-反应过程，使靠近界面的硅不断转化为二氧化硅，氧化层就以一定的速率向硅片内部生长。在上述过程中，氧化的速率受氧在二氧化硅中扩散的快慢和氧硅化学反应的快慢所控制。氧扩散的速率同温度、氧化层厚度有关，而氧、硅化学反应也同温度有关，测得它的激活能同打破一个硅-硅价键所需的能量相同，因而晶体取向不同时，表面反应的速率也不同。

热氧化是氧扩散到界面与硅结合的结果。可以推测，在氧扩散所达到的SiO₂-Si界面附近，一般总是缺氧多硅。过剩的硅将以带电的硅离子的形式存在，它的密度同最后的高

温氧化或退火条件有关。这些过剩硅离子可能是下面将要述及的氧化层电荷的重要来源。另一方面，在二氧化硅中靠近外表面处，有过剩的氧，但它们并不以离子的形式出现，所以对氧化层电荷没有贡献。热生长二氧化硅中的过剩硅与氧的分布示于图 1-4 中。

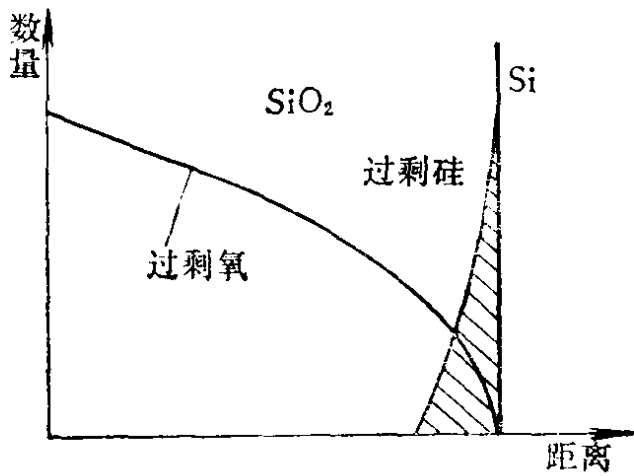


图1-4 热生长二氧化硅中的过剩硅与氧的分布

在热生长氧化层的缺陷中，对器件特性有较大影响的是那些可以形成电荷或电子能态的缺陷，现已发现的有五种电荷，分别为固定正电荷、可动电荷、界面态、辐射感应电荷和氧化层外表面电荷，如图 1-5 所示。它们统称为氧化层电荷或表面电荷^[1]。

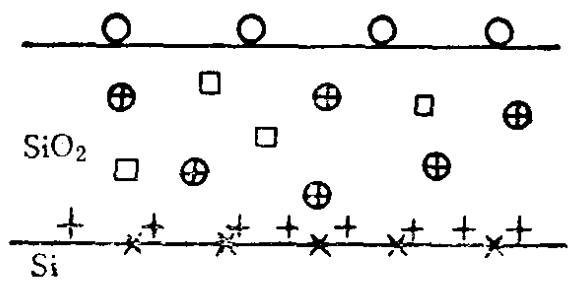


图1-5 Si-SiO₂界面的结构

○：氧化层外表面电荷；×：界面态；□：辐射感应电荷；+：固定正电荷；⊕：可动离子。

1. 可动电荷

这是研究得最多和了解得较清楚的一种氧化层电荷。起初是在 MOS 器件制造中，发现经加温和电场的作用后，器件的阈值电压会发生漂移。实验证明，MOS 器件阈值电压漂移的原因是氧化层中的离子沾污，这些带电离子在温度和电场的作用下，可以在二氧化硅中移动。当它们从氧化层靠近外表面的地方漂移到 Si-SiO₂ 界面附近时，会在硅中感应出符号相反的电荷，从而造成 MOS 晶体管的阈值电压漂移。对双极型器件，则造成反向沟道漏电、击穿电压蠕变以及高温老化期间电流放大系数的变化等现象。对于二氧化硅本身，可动离子的存在会导致它的介电强度的降低。

二氧化硅中的可动离子主要是带正电荷的碱金属离子，其中锂的含量比较少，而钾、铯离子在二氧化硅中的迁移率又比钠小得多，所以可动碱离子主要是钠离子^[2]。各种工艺材料，如化学试剂、水、玻璃器皿、石英和人体等，都是钠沾污的来源。不仅如此，在器件制造的各道工序中还有造成钠沾污的机会，特别在高温氧化时，炉子的氧化铝管和耐火材料中所含的大量钠很容易透过石英管壁而进入硅片的氧化层中；用加热钨丝来蒸发铝电极时，钨丝中的钠也很容易沾污硅片表面。

进入二氧化硅中的钠并非全部是离子形式，其中一部分电性不活泼，因而不成为可动离子。实验发现，钠离子在氧化层中的移动表现为两种类型：一种在室温时就能够在电场作用下发生漂移，另一种则要在温度升高到 150°C 左右才有比较大的漂移。另外，在经热氧化刚生长好的二氧化硅中，钠离子大部分集中在靠近外表面的地方，如果用氢氟酸腐蚀

掉 100~200 埃厚的一层二氧化硅，就可以去除氧化层中钠含量的百分之九十左右。

除了钠离子以外，早期的实验认为氧化层中的可动电荷也有可能来自氢离子的沾污，氢离子在氧化层中的扩散激活能很低，室温下加了电场就可以使它发生漂移。

防止二氧化硅中的可动离子沾污，是表面钝化要解决的一个首要的问题。在用常规工艺生长的、没有经过特殊处理的热氧化层中，可动电荷的密度约为 $10^{11} \sim 10^{13}/\text{厘米}^2$ ，经过良好的钝化措施以后，可以降低到 $10^{10}/\text{厘米}^2$ 以下，这对于制造高稳定性的器件是完全必要的。目前采用的钝化措施大致有两类：第一类是用“无钠”工艺，以严格防止钠沾污。如采用电子级纯的试剂、无钠石英器皿，双层石英管氧化或冷管氧化、电子束蒸发等等。另外，采用掺氯氧化^[3]，即在氧化时通入一定比例的三氯乙烯、氯化氢或氯气，可以减少氧化层中钠离子的含量。用上面这些措施所生成的氧化层对钠离子没有“阻挡”作用，它们不能够阻挡后道工序的钠沾污或制成管芯后外界钠离子的侵入。掺氯氧化层有部分阻挡钠离子的能力，它取决于氧化层中氯的含量和钠沾污的程度。第二类是采用磷硅玻璃、氮化硅、三氧化二铝等介质作为提取或阻挡钠离子的钝化层。磷硅玻璃是含有五氧化二磷的二氧化硅，它能够使钠离子束缚在其中的某些位置上，并可阻止后来的钠离子侵入。氮化硅和三氧化二铝的阻挡作用是由于钠离子在其中的迁移率很低，例如，在 400°C 以下时，在氮化硅中观察不到钠离子的漂移。

2. 固定正电荷

这是一些分布在靠近 Si-SiO₂ 界面处约 100 埃左右范围

内的正电荷，它们是不可动的，并且当硅表面处的电场或电势发生变化时，不会充电或放电。固定正电荷的密度在 $10^{11} \sim 10^{12}/\text{厘米}^2$ 的范围内。实验发现它同氧化温度、退火条件以及晶片取向等有关。氧化温度愈低，固定正电荷密度愈大，而湿氧氧化又比干氧氧化的固定电荷多；如果低温氧化后，再放在干氮或氢中高温退火，固定电荷密度就可以降低。但是也发现，如果片子放在氮气中进行 1200°C 高温长时间退火，则固定电荷密度将会增加。对于初始密度较低的样品，固定电荷是随着退火时间的延长而增加的。对于初始密度很大的样品，在起初的短时间内，固定电荷可降到一个低值，然后再随时间的增加而上升，如图 1-6 所示。在相同的氧化条件下，固定电荷密度又随晶向不同而变化，在 (111)、

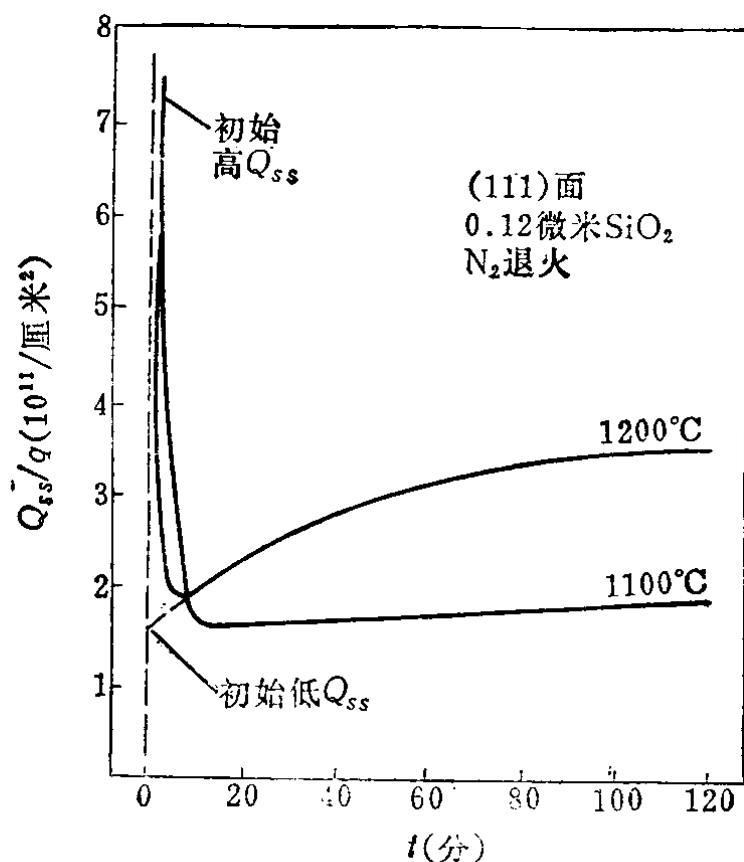


图1-6 高温长时间退火时固定电荷密度的变化

(110)、(100) 这三个晶面中，(111) 面的固定电荷密度最大，(100) 面最小。

固定电荷的另一个特性是，在 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内，如果在氧化层外面加一个负电场，就会引起电荷密度的增加，增加的数量同其初始值以及外加负电场的大小成正比。

氧化层中的固定正电荷是由 Si-SiO_2 界面附近硅同氧的化学计量比失配所引起的，即在界面附近有过剩的硅或者是缺少氧，其结果都造成了正电荷。根据热氧化机理，过剩硅或缺氧是同氧化过程相联系的，因而其密度就同氧化和退火的条件以及晶体取向等因素有关。在高温氧化时，氧化速率主要取决于氧在二氧化硅中的扩散特性，界面处的化学反应是比较充分的，因而过剩硅的数量比较少；在低温氧化时，界面处硅和氧的化学反应较慢，它控制了氧化速率，于是就有较多的过剩硅和较高的电荷密度。如果在“惰性”气体中退火，那末界面附近的过剩硅将同二氧化硅中多余的氧继续反应（这些氧原来分布在靠近外表面处，退火时深入到界面附近），从而使固定电荷密度降低。

在负电场中固定电荷密度的增加可以解释为：原来的电荷相当于部分电离的硅原子 Si^+ ，加了外电场以后使它的价键又被打破一个，成为 Si^{++} ，过剩硅原子的数目虽然没有增加，而电荷却增多了，并且增加的量必定同原来的值成正比。

在氮气中长时间高温退火会引起固定电荷增加，其原因可解释为，在高温下的热能可以打破原来的硅-硅键或硅-氧键，因而增加了电离硅原子数，或者是由于氧在高温下的外

扩散而使它离开了界面区。

3. 界面态

Si-SiO₂ 界面态同真实硅表面的快态十分相似，它们是位于界面而能量处于禁带中的一些能级，其能级密度随能量变化的分布如图 1-7 所示^{[4][5]}。在禁带中央附近，界面态密度较低，而在靠近导带底和价带顶的地方，有两个极大值。界面态能级既有施主型也有受主型，电子在其中的填充情况取决于这些能级同费米能级的相对位置，当界面处的电场或电势发生变化时，电子在界面态中的填充情况也发生变化，因而界面态会充放电。

界面态的密度大致为 $10^{10} \sim 10^{12}$ /厘米²·电子伏，它同晶向、氧化和退火条件等有关。在 (100)、(110)、(111) 三个晶面中，(100) 面最小，(111) 面最大。在刚氧化好的硅表面，界面态的初始密度同固定正电荷

密度成正比^[6]，而在以后的工艺处理中其数值可变化。如果在高温氮气或氦气中退火，界面态密度会增加，而低温退火可以使它降低到 10^{10} /厘米²·电子伏左右。低温退火是在金

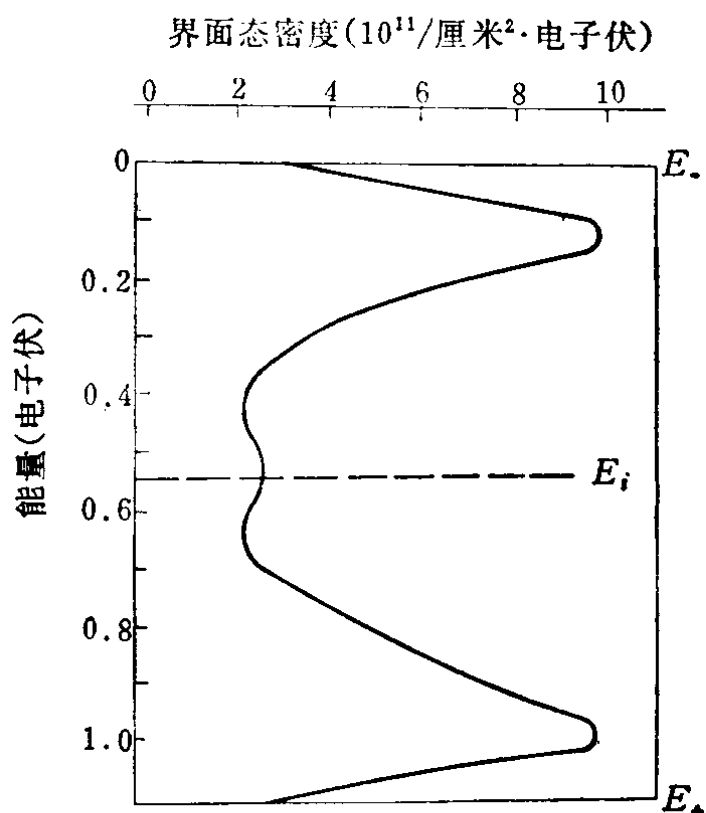


图1-7 界面态密度的分布示意图