

硅表面清洗方法对硅氧化的影响*

G. Gould 等

(北卡罗纳大学)

摘要

Schwettman, Chiang 和 Brown^[1] 以及 Grunthaner 和 Maserjian^[2] 等人已经证明了采用不同的预氧化清洗方法, 可以改变硅热氧化时 SiO_2 的生长速率。本文描述的是关于氧化动力学的同一研究结果。在该实验中, 采用了包括 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ 和浓 HF 的各种硅表面处理方法。选择这些化学处理方法来进行研究, 是因为它们构成了广泛使用的 RCA 清洗方法^[3]。以前在这方面开展的工作^[1,2] 适合于生长 130nm 以下的氧化膜, 而本研究扩展到经化学处理后生长的氧化膜可达 430nm。在所研究的 24~430nm 的整个厚度范围内, 氧化动力学是不同的。

实验

本实验对根据五种不同预氧化表面处理方法得出的氧化数据, 1~5 组进行了评价。具体处理方法叙述如下。在所有实验中, 所使用的样品均是市场上可以买到的 1 英寸, p 型 (100) 硅片, 其标称电阻率为 $2\Omega\text{-cm}$ 。氧化是在一个使用双层熔融石英炉管的 980°C 的炉子中, 在一个大气压下, 通入干氧来实现的, 在炉子排气端测得干 O_2 的水含量小于 10ppm。氧化膜厚度用精度为 0.01° 的研究用高级椭圆仪进行测量。为了提高测量的精度, 每个样品测量两次。

第一组样品, 仅在流动的去离子水中进行了处理, 去离子水的电阻率为 $18\text{m}\Omega$, 而在与样品接触处测量得到的电阻率 $>7\text{m}\Omega$ 。电阻率降低是由于水中 CO_2 上升的结果。使用的硅片买来后尚未用别的方法处理过。根据同制造厂商的协商决定, 对抛光之后的硅片处理包括 6 个步骤。经此 6 个步骤处理之

后的硅片即可发送。这些步骤是: HF 浸泡, 冲洗, 在 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中浸泡 5 分钟, 冲洗, 旋转冲洗, 最后去离子水加乙醇加速干燥。第一组样品在本报告中被看作是“不清洗”的。第二组样品(叫做“不清洗 + HF”)象第一组样品一样冲洗, 但是, 在氧化之前, 要在浓度为 40% 的 MOS 级 HF 中浸泡 10 秒钟, 然后在流动的去离子水中冲洗大约 30 分钟。

第三、四、五组样品, 经过 RCA 的各种清洗^[3] 过程, 此处所使用的全部化学试剂均是 MOS 级纯度。第三组样品放入一个超声浴槽中, 浴槽温度为 60~70°C, 溶液配方为 5:1:1 = 去离子 H_2O : 浓度为 29% 的 NH_4OH : 30% 的 H_2O_2 , 接着在流动的去离子水中冲洗大约 10 分钟。第四组样品经受了 5 分钟的超声浴, 温度为 60~70°C, 溶液配方为 5:1:1 = 去离子 H_2O : 浓度为 37% 的 HCl : 30% 的 H_2O_2 , 接着在流动的去离子水中冲洗大约 10 分钟。第三组样品叫做“仅碱洗”, 第四组样品叫

* G. Gould... "The influence of silicon surface-cleaning procedures on silicon oxidation", *J. Electrochem. Soc.*, 1987, Vol. 134, No. 4, 1031~1033. 杨显清译, 胡永清校

做“仅酸洗”。第五组样品的硅片，首先经受第三组样品的碱性处理和冲洗，然后接受第四组样品的酸性处理和冲洗，最后在浓度为49%的HF中浸泡10秒钟，并象第二组样品一样，在流动的去离子水中，至少冲洗30分钟。第五组样品接受的处理方法，构成了我们的标准预氧化清洗方法。下面把这组样品叫做“碱+酸+HF”。

在进行每一次氧化时，每组准备两个完全相同的硅片，然后将经过特殊化学处理和冲洗的全部硅片进行吹N₂气处理，使之干燥。最后将这些经过不同预氧化方法处理过的全部硅片，放在980℃的炉子里一起进行氧化。这是非常重要的，因为炉温和氧气中水含量的轻微变化，均可能改变每炉硅片的氧化动力学。为了补偿硅片在整个样品舟上位置的变化，每批片子中，硅片放置在舟上的位置是随机的。由于所有的样片是一起被氧化的，因此，氧化膜厚度的任何变化均认为是由于所采用的表面处理所引起，而不是氧化条件的变化所致。

结 果

图1所示为8次氧化试验得出的膜厚与时间的相互关系。图中所描绘的厚度值至少是4次测量的平均值，即对两个样品中的每一个样品至少测量2次。最初进行的4次氧化，其氧化时间不到200分钟，只包括“不清洗”，“仅碱洗”，“仅酸洗”和“碱+酸+HF”的样品。“不清洗+HF”组样品稍后进行氧化，以便更好地了解HF预处理对氧化的影响。

在所作的每一次氧化中，同一组样片的相应氧化膜厚度相同。“碱+酸+HF”组样片的氧化膜总是最厚；其次是“不清洗+HF”组的样片和“不清洗”组的样片，其膜厚与“碱+酸+HF”组差不多；而“仅酸洗”组和“仅碱洗”组样片的氧化膜厚度较薄，其中“仅碱洗”组样片的氧化膜又总是

最薄。全部氧化均与相应的厚度吻合这一事实充分证明了预氧化清洗对氧化动力学具有重要影响。上述结果与以前的工作^[1,2]是一致的，在先前开展的工作中，我们也发现氧化速率随预氧化清洗产生明显的变化。Schwettman, Chiang和Brown^[1]发现，用NH₄OH-H₂O₂处理过的样片，生长的氧化膜比没有经过处理的样片生长的氧化膜更薄。这个结果与本研究中得到的“不清洗”样片生长的氧化膜比“仅碱洗”样片更厚的结果相同。Schwettman等人将硅片用H₂SO₄-H₂O₂预处理，并发现，经此预处理过的硅片生长的氧化膜比另外两种处理中的任何一种都要厚。本文使用的“仅酸洗”样品是用HCl-H₂O₂溶液进行处理的，它的氧化膜厚度介于“不清洗”和“仅碱洗”组之间。从Schwettman等人的实验中，得出了这样一个结论：H₂SO₄-H₂O₂处理比“不清洗”方法更能提高氧化性能。这不单纯是由于酸性处理的缘故，因为在我们的实验中，用HCl-H₂O₂处理产生的氧化膜比“不清洗”组的更薄。Grunthaner和Maserjan^[2]发现，采用HF剥离处理的硅表面氧化速率比未采用HF剥离处理的硅表面氧化速率快。在我们的工作中，对“不清洗”组和“不清洗+HF”组进行的比较表明，用HF处理过的硅，其氧化速率将增加。

在图1的数据中，一个明显的趋势是，实验数据点在短时间氧化时很集中，而在长时间氧化时很分散。当将“仅酸洗”组和“仅碱洗”组同其他三组进行比较时，这种现象特别明显。为了进一步研究这个分散现象，我们将在几种厚度下测量各组的氧化速率。为了避免使用任何特殊模型来计算硅氧化速率，人们采用了分析函数的导数来简单地，数字式地表达氧化速率，其分析函数与实验数据相符合。在y轴上标定时间(t)，在x轴上标定厚度(L)，二阶多项式函数 $t = aL^2 + bL + C$ 与任何数据点都非常吻合。解

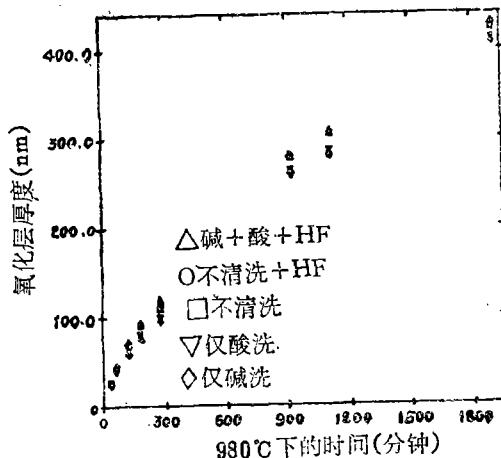


图1 采用5种预氧化处理生长的氧化膜厚度与时间的关系

二次函数导数的倒数 $(2aL + 1)^{-2}$ ，并代入特定的厚度，即可求出这个厚度下的氧化速率。由于第二组样品只有4个数据点，因而对于“不清洗+HF”组氧化速率尚未确定。为了研究整个范围内的氧化速率，选择在75.0nm, 275.0nm和405.0nm的厚度下进行计算。表I给出了在这些厚度下每一组样品的氧化速率。从这些数据可以看出，与75.0nm和275.0nm厚度相对应的氧化速率同整个氧化期间得到的氧化膜厚度完全吻合。“碱+酸+HF”组的氧化速率最高，以下依次是“不清洗”组，“仅酸洗”组和“仅碱洗”组。

表I 4种预氧化处理在75.0, 275.0, 405.0nm厚度下的氧化速率

nm	第五组 碱+ 酸+ HF	第一组 不清洗	第四组 仅酸洗	第三组 仅碱洗
75.0	0.414	0.407	0.340	0.331
275.0	0.188	0.184	0.178	0.176
405.0	0.139	0.136	0.136	0.135

如果采用Deal和Grove^[4]的线性-抛物线模型中所描述的物理过程来分析上述实验，则氧化速率的趋势可以得到解释。线性-抛物线模型指出，硅氧化的初始阶段，受硅和

氧的界面反应控制，因而具有线性氧化速率；而氧化的后期阶段，受氧通过氧化膜到达硅表面的扩散控制，因而具有抛物线氧化速率。假定硅的任何预氧化处理只对硅表面产生影响，因而将主要对氧化的线性部份或初始阶段产生影响是合理的。为此，不同的化学清洗将在生成薄氧化膜时导致不同的氧化速率，正如在表I中所列出的那样。当生成的氧化膜厚度为75.0nm时，从最慢的生长速率到最快的生长速率，其间变化达25%。当生长的氧化膜较厚时，氧通过氧化膜的扩散将变成对氧化起限制的作用，从而使任何因界面造成的影响减弱。这一点，从表I中组与组之间速率变化的减小可以得到证明。当氧化膜厚度为75.0nm时，最慢与最快氧化速率之间的变化为25%；当氧化膜厚度为275.0nm时，这个变化为7%；当氧化膜厚度为405.0nm时，这个变化为3%。氧化速率之间变化的减小支持了在较大膜厚时，界面效应将减弱这一想法。

从速率数据中7%的变化可以清楚地说明，特殊的清洗方法将在氧化膜厚度至少为275.0nm时对氧化速率仍产生影响。假定事实是，在生长大约100.0nm的氧化膜之后，对硅氧化速率起主要影响的将是扩散，则因在氧化之前的硅表面处理而导致的对氧化速率的影响（其氧化膜厚度为275.0nm）是出乎意料之外的。存在两种可能的解释；（1）界面对速率的影响将扩展到一个较大的厚度，该厚度比预期的厚度大。（2）由于使用了化学处理， SiO_2 本身也在以某种方式发生变化。第一种解释很难用实验证明，尽管证明这种想法的证据存在于Irene^[5]的计算之中。第二种解释已用实验进行了验证，这一点下面就要谈到。

椭圆仪能在一定的厚度范围内精确地测量二氧化硅的折射率。这些范围是 $n/2$ 个周期，这里 n 是一个奇数。当所使用的波长为632.8nm时， SiO_2 的周期大约是140.0nm。这

些范围的上下限是 140.0nm 和 420.0nm，它们与 270 分钟氧化和 1910 分钟氧化相符合。所测量的这些样品的折射率，至少是 10 次测量值总和的平均值，即对每组中两个样品的每一个样品，至少进行了 5 次测量。当被测样品的厚度接近 $n/2$ 周期时（这里 n 是一个奇数），尽管误差高达 0.05° ，相当于仪器精度 (0.01°) 的五倍，所得到的膜厚和折射率的误差仍然小于 $1/1000$ 。反复测量可以保证每一样品折射率的精确度；在适当的厚度范围内进行测量，可以保证指数的准确度。

使用 Lorentz-Lorenz 关系式

$$\rho = \frac{K(n^2 - 1)}{n^2 + 2}$$

式中， ρ 是密度，对于在 1000°C 下用于 O_2 生长的 SiO_2 来说， K 为 8.0461， n 是由椭圆仪测得的折射率，通过计算可以求出 SiO_2 的密度^[6]。表 I 给出了在 $1/2$ 和 $3/2$ 周期时的折射率和密度值。仅根据平均折射率的标准偏差

不可能识别出“仅酸洗”和“仅碱洗”二组之间或者“碱 + 酸 + HF”和“不清洗 + HF”二组之间在每个周期中的明显差异。然而，对于椭圆仪测量折射率使用的 2 个厚度周期来说，在“仅酸洗”，“仅碱洗”两组和碱 + 酸 + HF，“不清洗 + HF”两组之间不存在一个明显的差异。从表 I 中可以清楚地看出折射率的变化，该变化是伴随着表 I 所列的在 275.0nm 时氧化速率的变化而产生的。“碱 + 酸 + HF”，“不清洗 + HF”两组具有最高的氧化速率和最低的密度；而“仅碱洗”，“仅酸洗”两组的氧化速率最低，密度最高；“不清洗”组位于以上两大组之间，具有一个相应的中等速率和密度。根据已发表的研究结果^[7]可以预料到速率和密度之间的相互关系。该研究指出，密度较低的氧化膜能使氧较快地通过氧化膜进行扩散，因此，能得到较快的氧化速率。本文提出的氧化膜结构改变的证据，决不是决定性的证据，然而却是值得人们注意的。

表 I 对氧化 270 分钟 (1/2 周期) 和 1910 分钟 (3/2 周期) 的氧化膜计算得出的折射率和密度值

	第五组 碱 + 酸 + HF	第二组 不清洗 + HF	第一组 不清洗	第四组 仅酸洗	第三组 仅碱洗
270 分钟氧化					
折射指数	1.464	1.465	1.466	1.468	1.469
标准偏差	0.0009	0.0005	0.0007	0.0017	0.0005
密度 (g/cm^3)	2.220	2.224	2.228	2.237	2.241
1910 分钟氧化					
折射指数	1.460	1.460	1.462	1.463	1.464
标准偏差	0.0012	0.0009	0.0007	0.0009	0.0007
密度 (g/cm^3)	2.204	2.204	2.212	2.216	2.220

结 论

本研究进一步证实了一个至今报道不多^[1,2]的观察结果，从而证明了对硅样片采用的不同预氧化清洗方法，将对硅氧化动力学产生明显的影响。研究表明，所研究的 5

种处理方法，对于相同的氧化膜厚度值和所进行的全部氧化来说，采用“碱 + 酸 + HF”和“不清洗 + HF”以及“不清洗”处理的样片组比“仅酸洗”组和“仅碱洗”组生成的氧化膜更厚，氧化速率更快 (405.0nm 的厚度除外，此处的氧化速率比较集中，约为

(下转 59 页)

• 49 •

区好象与基体（即无定形）相同，但在组分上是不同的，这与电子微探针测试出来的结果一样。形成上述区域的驱动力可以称为类似于稳定平衡相分离的亚稳态平衡相分离，而稳定平衡相分离存在于结晶颗粒的螺旋分解中。然而，在这些概念未被证实之前，需要开展进一步的实验。

结 论

使用LPCVD技术和使用有机硅、硼和磷的化合物可以淀积出不同组分的BPSG。掺杂反应剂硼酸三甲脂（TMB）和亚磷酸三甲脂（TMP）是在室温下易挥发的液体，采用与输送TEOS类似的方法，使TMB和TMP挥发进入反应器。上述反应剂的使用可以淀积出保形的掺杂SiO₂膜，这种掺杂膜在淀积后是稳定的。与用氢化物反应剂淀积BPSG的工艺相比，有机化合物的另一个优点是降低

（上接49页）

0.136nm/分）。在275.0nm处存在的氧化速率的明显差异，以及在140.0nm和420.0nm范围内存在的与氧化速率有关的SiO₂密度的差异这一事实表明，化学处理对硅的影响，可以扩大到初始氧化层之外。关于这些化学处理在较大厚度范围内产生的上述影响，截至目前为止，还没有一个满意的解释。以前所进行的研究中^[7]，存在一个类似的相互关系，即SiO₂高折射率与较慢的氧化动力学之间的相互关系。这个性质与氧化膜的内应力

了试剂的毒性程度。

TMB和TMP掺杂剂的加入将影响TEOS分解的动力学。在存在氧的情况下，加入TMP和TMB将比加入等量的TMB更为迅速地提高淀积速率，而加速了的淀积动力学将导致在这个热壁管式反应器中的耗尽效应。

BPSG的折射率是磷浓度的强函数，但与硼浓度无关。BPSG的粘滞流动性随着硼浓度的增加而增加，而随磷浓度的增加仅呈现较弱的增加。两个形态缺陷被证明是在~900℃下BPSG退火处理所产生的结果。空隙主要存在于在氩气中退火处理的高掺杂浓度的BPSG中，而“相分离”则主要存在于在PBr₃气中退火处理的高掺杂浓度的BPSG中。

参 考 文 献 (略)

有联系，而内应力将使氧化膜的密度增加。对所观察到的速率之间存在的差异所进行的另一种解释为Irene的计算所支持，这种解释认为，界面控制占优势的初始氧化状态将扩展到一个比预期结果更大的厚度范围。这些现象可用本研究报道的结果进行解释。但是，有关这些氧化膜的状态及其电学性质的研究仍然在继续进行，以便彻底弄清各种化学处理所产生的影响。

参 考 文 献 (略)