

硅的氧化及二氧化硅

平 间 恒

一、前 言

硅放在空气中会氧化，在其表面生成 SiO_2 膜，这种膜厚度一般是30~50埃，是空气中氧和硅进行反应的结果。进行高温加热时可以得到更厚的 SiO_2 膜。

众所周知，这种硅氧化膜与水晶或石英相同。它作为电绝缘材料具有最高的电

阻率($\sim 10^{18} \Omega \text{cm}$ (参见第5讲中的图10)，而热膨胀系数又小到 $5\sim 7 \times 10^{-7}$ ，以及可利用压电效应作稳定的振荡子等，因而一般说来其应用范围是广泛的。

如表1和表2所示，在硅器件及其制作中， SiO_2 作为主要成份材料(二氧化硅玻璃)是何等重要，可以说 是不可缺少的。

表 1 集成电路芯片中硅氧化物的作用

1. 选择扩散掩模
2. 硅表面纯化
3. 芯片表面保护
4. 集成电路元件间的绝缘，芯片上多层布线及元件间的隔离(绝缘隔离)
5. 电路器件的重要元件，电容器的电介质以及MOS晶体管的栅绝缘层。
6. 扩散源(参见第十二讲中的图50)

表 2 集成电路制作设备中所采用的石英制品

- A. 利用耐热性好的高纯度石英
1. 高温热处理反应管(石英管)
 2. 与第1项有关的器具(装片子的石英舟、石英钩)
 3. 蒸馏设备
 4. 清洗器
- B. 其他
1. 当尘埃少的耐热隔热材料用的石英纤维和石英布
 2. 改善模制树脂特性用
 3. 高性能玻璃掩模板。

上述二氧化硅玻璃适用于不同的用途，从高纯的到含有杂质的，应有尽有。

下一节我们以表1所列有关的事项为中心来进行叙述。

* 王秀春译自(日)《电子技术》，1981，Vol.23，No.5，105~110，黄子伦校

二、各种二氧化硅玻璃的性质

表3 (略) 列出了各种二氧化硅玻璃的特性⁽¹⁾。为了便于比较,同时也列出了硅的特性。参考同一文献,将这些二氧化硅玻璃的特性与温度的依赖关系绘于图1。

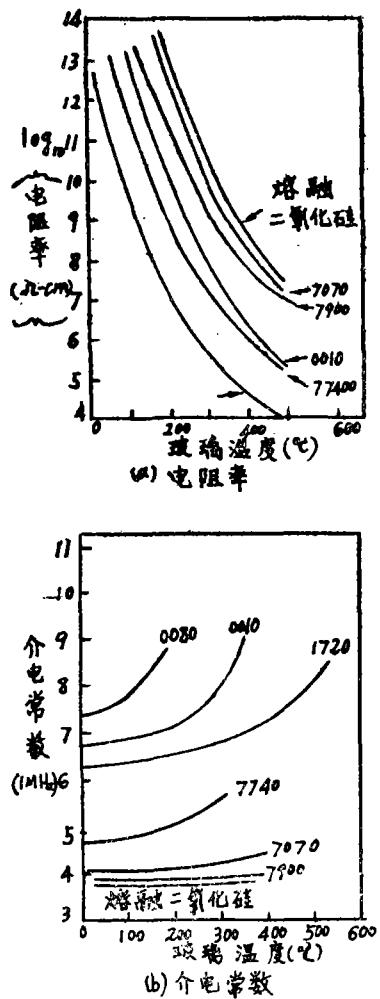


图1 各种气体特性与温度的相互关系⁽¹⁾

如表中数据所示,以 SiO_2 为主要成份的各种玻璃,其特性大不相同。而且硅的特性及其差异也是很大的。

本讲座上一讲(第13讲)第1节述及杂质的扩散。在集成电路制造工艺中,硅片在各种有氧气存在的条件下被氧化生成 SiO_2 膜,这种 SiO_2 膜含有各种各样的元素。另外,如果采用后面所述的CVD等技术,则不会消耗片子本身的硅,而是在片子上形成 SiO_2 薄膜或以 SiO_2 为主要成份的薄膜,使之能够起到如表1所示的种种作用。

虽然人们把这些 SiO_2 或者以 SiO_2 为主要成份的膜简单地都称为“氧化膜”,但它们的应用目的千差万别。如后面工艺不需要或是有害,则在完成任务后就把它去掉。在集成电路芯片制作中,二氧化硅膜的确还包含有技术上无法琢磨和无法解决的问题。

在IC制作中,实际使用的“氧化膜”有各种各样,往往是对它们的各种特性并不十分清楚也就使用了。另外,考虑到也有许多已清楚而没发表的使用例。表3

(略)介绍常用的比较熟识的玻璃情况,有助于理解这些情况。

三、氧化膜的形成方法

氧化膜的形成方法大致分为两种。

(A) 由片子提供硅源——氧化法:

(B) 由其他途径提供硅——淀积法(沉积法)。

后者进一步分为化学汽相淀积(CVD)法和蒸发法等,这在别的章节叙述,这一讲主要叙述前一种(即(A)种)氧化法(硅片直接氧化法)。

氧化方法有如下所述的两种:

1) 热氧化法:在氧气或含有氧的气氛中将硅片进行热氧化。再细分还可分为水蒸气氧化法(蒸气氧化法)、干氧氧化法(干 O_2 氧化法)、湿氧氧化法(湿 O_2 氧化法)及高压水蒸气氧化法等。

2) 阳极氧化法: 在气体或者液体媒介中, 由电场输运可动离子进行氧化。

四、热氧化

如图 2 所示一般情况是用扩散炉来进行氧化。图 2 (a) 是蒸气氧化装置结构, 人们将蒸气发生装置加工成各种各样的形状, 为了防止钠沾污, 多半采用高纯石英。还有一种水汽发生方法最近为人们开始使用, 这就是把氢气和氧气输送到炉管内, 使之进行反应而生成水。

图 2 (b) 示出进行干氧热氧化时的供氧装置, 它代替图 2 (a) 的蒸气发生装置而在炉子一端与炉管连接。如要进行湿氧热氧化, 原理上只需把图 2 (a) 和 (b) 的装置组合起来就可以了。

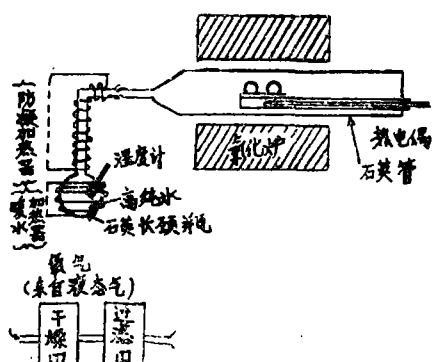


图 2 热氧化装置(炉子同普通扩散炉)

- (a) 开管湿氧化装置;
- (b) 干氧氧化法的供氧装置。

图 3 示出用热氧化法产生的氧化膜的生长速度。(a) 是蒸气氧化时氧化膜的生长速度; (b) 是用氧进行氧化的生长速度。从图可见, 前者比后者的生长速度要快些; (c) 是用 PbO 使氧化膜生长速率加快的方法之一^[5]。为了便于比较, 图中绘出了同一温度下进行高压氧化和常压蒸气氧化的数据。虚线 A 是根据下面的实验式计算的结果^[6], 虚线 B 是引入图 3

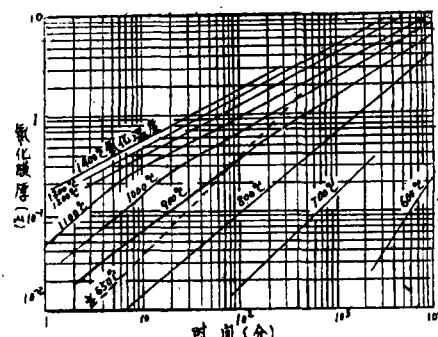


图 3 (a) 常压湿氧化中氧化膜的生长(虚线是50个气压高压氧化)

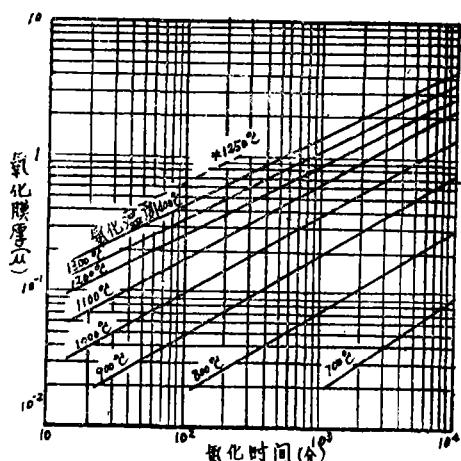


图 3 (b) 干氧中氧化膜的生长(氧气压=1个大气压)(虚线是湿氧化, 水温30°C)

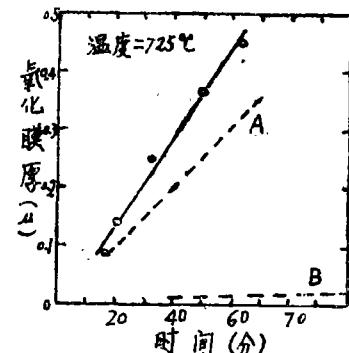


图 3 (c) 由氧化铅及空气加速氧化膜的生长⁽⁵⁾ A是高压湿氧化(725°C)⁽⁴⁾; B是常压湿氧化(725°C)⁽⁴⁾

图 3 热氧化膜的生长速率

(a) 的数据结果。

高压蒸气氧化生长速度

$$= \frac{1.9 \times 10^8 P \text{ (atm)}}{T \text{ (°K)}}$$

$$\cdot \exp \left[-\frac{1.03 \text{ eV}}{kT} \right]$$

(A/min) (1)

图 4 示出用 PbO 的扩散装置之一，但实际上很少采用 PbO 进行增速扩散。

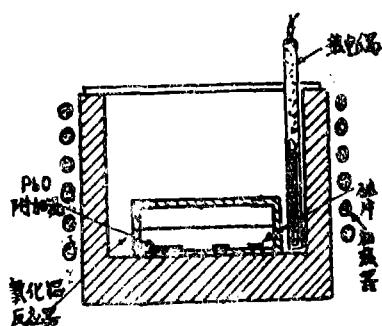


图 4 采用 PbO 加速扩散装置⁽⁴⁾

为了解决后面所述的污染问题，人们试图在热氧化时采用其它组份的气体。例如，最近有人采用向扩散炉通入高纯氧和氢，使之在扩散炉内生成蒸气的方法及通入氯化氢或氯气混合气体的方法。

前一种方法可以得到纯度更高的蒸气气氛，而且氧气、氢气及其它们的运载气体（氮气等）的流量可以自由地进行控制，因此可以组合成精密更高的高灵活性氧化/扩散工艺；后一种方法用氯气使生成的氧化膜内的钠的含量减少^[7,8]，从而使器件特性和成品率都得到改善。但是，与单纯的蒸气法装置相比，这两种装置更复杂些，而且还有危险性，因此必须十分注意技术安全和工艺卫生问题。

图 5 和图 6 是用含有氯气的气体进行氧化的例子。从图 5 可见，由于存在氯气或者氯化氢，因而具有加速氧化的作用。另外三氯乙烯也有同样的作用。

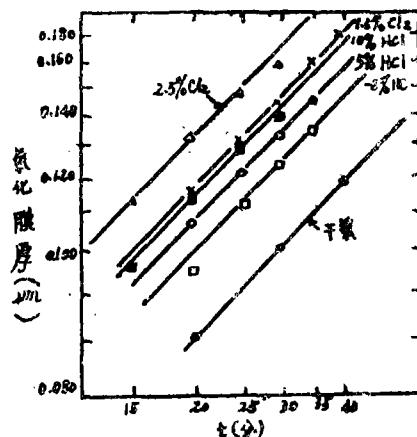


图 5 干氧中掺入 HCl 及 Cl_2 时氧化速度的变化（氧化温度是 1150°C ，使用 (100) 硅面）

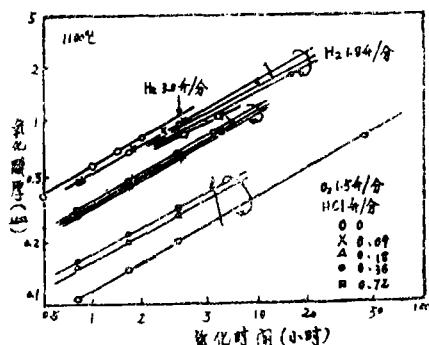


图 6 干氧中混入氢及氯化氢时氧化膜的生长速率⁽⁸⁾

五、阳极氧化

关于阳极氧化，已在第 13 讲中作为测试扩散杂质分布的手段而作了说明。阳极氧化技术虽然很少用于双极集成电路的制作中，但我们在里仍稍加叙述。

阳极氧化有在电解液中进行的，也有在气体等离子中进行的。在气体等离子中进行的阳极氧化，在等离子技术一节已作了叙述。

图 7 示出用电解液进行阳极氧化的装置简图，表 4 列出了所用电解液的特性参

数。由于离子电流效应不好，电流密度也不很大，因此生长速度慢。与热氧化不同的是，因为阳极氧化时硅是通过氧化层扩散到表面而被氧化的，所以考虑到器件的稳定性在用沉积法形成的氧化膜上再用阳极氧化法制作结实坚固的氧化膜。

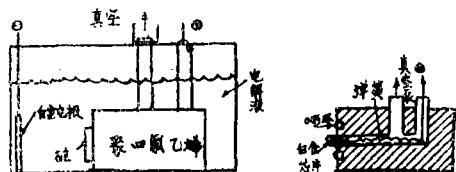


图7 硅阳极氧化槽⁽⁴⁾

表4 硅阳极氧化用电解质的特性参数

电解质			最大生成电压 (V)	生成电流密度 (mA/cm ²)	离子电流效 率*	文 献
溶剂	溶质	溶液浓度				
HNO ₃	无	浓	<200	4	?	[9]
H ₃ PO ₄	无	浓	<200	4	?	[9]
N-甲基乙酰酰胺	KNO ₃	0.04N	560	5~12	0.8%	[9]
乙二醇	KNO ₃	0.04N	?	1~25	1.95%~3.11%	[10]

* 离子电流效率 = 用于生长氧化膜的离子电流密度 / 总电流密度

六、氧化膜厚度的测定

测量硅表面上生成的氧化膜厚度方法，有如下所述的几种。

(A) 氧化膜干涉色法(非破坏性方法)；

(B) 椭圆偏振法；

(C) 台阶法〔剥离氧化物的一部分〕(破坏性方法)；

i) 机械方法 { 表面光洁度计
 厚度计

ii) 光学方法 { 干涉条纹法
 牛顿环法
 フイゾ干涉条纹法

这些方法实际上要更进一步地进行各种加工，由于在精度、方便程度和设备价格等方面各有所长，因此必须根据具体情况适当选择配合起来使用。

最简便的方法是根据氧化膜所呈现的干涉色来推测膜的厚度。采用这种方法时，重要是凭经验和操作者的熟练程度，

因此尽管是同一设备，但各人所测的结果可能有所不同，(可能是操作者主观上的原因)。但是，如果硅衬底平整而且氧化膜厚度一定的话，那么氧化膜的干涉色是一个色，从而从色调便可看出氧化膜的不均匀性。这种方法虽然缺乏定量性，但在实际操作中是有用的。

通称的台阶法，是把硅上的(即衬底上的)部分氧化膜用腐蚀等方法完全去掉，然后测量氧化膜和硅交接处膜厚，与上述测生长层厚度的两种非破坏性方法相对应，这种方法是破坏性的(台阶的制作方法请参照图8)。

在台阶法中，最直接的测量工具是通过测头上下活动测出物体表面的凹凸情况的表面光洁度计。采用差动变压器测量精度高，可达~100埃。

用干涉条纹变化测试台阶的方法有多种多样。但由于氧化膜的干涉色光源、观察角度以及氧化膜的质量等都有微妙的变化，所以不能笼统地定下一个原则，只能

表 5 氯化膜的色素

(在白光的荧光灯下垂直可见情况)⁽¹¹⁾

膜厚 (微米)	*批次 (5450A)	颜色及说明	膜厚 (微米)	*批次 (5450A)	颜色及说明
0.050		黄褐色	0.57		黄~微黄(不是真正的
0.075		深褐色			黄颜色, 但可满足测
0.100		深紫色~红紫色			量要求。有时是近似
0.125		藏青色			于淡黄色的灰色, 而
0.150		淡青色~金属似的青			且看来像金属颜色)。
0.175	I	金属的~极淡的黄绿	0.585		鲜橙黄色~黄色和桃色
0.200		淡金黄~微黄金属色			
0.225		金色和微黄色	0.600		粉红色
0.250		微黄~白玉色	0.630		紫红
0.275		红紫色	0.680		微青(并非青色, 是紫色
0.300		青~深青色			和青紫色之间, 看来
0.310		青色			似乎是深红色和深绿
0.325		青色~青绿色			色的混合颜色, 实际
0.345		淡绿色			是近似于灰色。)
0.350		绿~黄绿色	0.72	IV	深绿~绿(大多数是)
0.36	I	黄绿色	0.77		黄颜色
0.37		绿黄色	0.80		橙黄色(大多数呈橙黄
0.39		黄色			色)
0.41		淡橙黄色	0.82		橙红色
0.42		粉红色	0.85		浅而淡的红紫色
0.44		紫红色	0.86		紫色
0.46		红紫色	0.87		青紫色
0.47		紫色	0.89		青色
0.48		青紫色	0.92	V	青绿色
0.49		青色	0.95		浅黄绿色
0.50		青绿色	0.97		黄~微黄
0.52		绿色(多数是)	0.99		橙黄色
0.54		黄绿色	1.00		淡桃红色
0.56	II	绿黄			

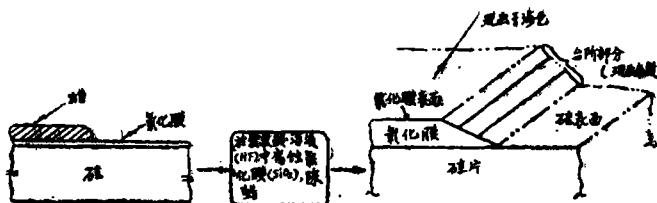


图 8 氧化膜台阶的制作方法及台阶部分的说明

- (a) 在附有氧化膜的片子的一部分涂蜡, 用浓氢氟酸在短时间内作腐蚀时台阶部分变宽;
- (b) 腐蚀后能看到相当于白色光和干涉色 (台阶部分也能见到彩虹一样的彩色条纹)。相当于单色光时, 台阶部分的干涉条纹的反差很清楚。

列出一定条件下干涉色与氧化膜厚度的关系的数据表格。表 5 列出的就是 Pliskin 等人^[11]得到的部分关于热氧化膜厚度与色素关系的数据。其测定条件是, 将标准的氧化膜陪片按着膜厚度的顺序排列起来, 再采用比色法测定膜厚度。

椭圆偏振法可以同时测定膜厚和折射率, 但当膜厚为 0.2 微米以上时, 必须预先测出其大体的厚度。由于这种测试方法周期性误差大, 所以多数情况是薄膜厚度

很薄时才采用。测量精度是干涉条纹的锐度 (黑色条纹细, 锐的) 和光源波长 (单色光) 的一致性并正确分析来测定的。测量所用波长大约为 1/10 波长。而且还可以说, 其特点是干涉条纹的间隔是准确恒定的, 适合于准确地测定膜厚。

干涉条纹法是利用氧化膜台阶处呈现的干涉条纹来测定膜厚的方法。这种方法简便, 具有实用价值, 与表 5 所列的方法一并使用可以精确定量地测定膜厚。