



**中国科学技术大学**  
University of Science and Technology of China

# 第二章

# 氧化工艺

**孙海定**

**微电子学院**

**氧化**，即在硅表面形成一层氧化层的工艺。

氧化在硅平面工艺的发展中扮演了重要角色，  
氧化至今仍能在硅集成电路制造业中广泛应用。

# 本章主要内容



- 半导体制造中的氧化膜，以及它的原子结构、性质及各种用途。
- 氧化的化学反应，以及如何在硅上生长氧化物。
- 氧化的基本工艺技术（热氧化工艺）

## §2.1 集成电路中的SiO<sub>2</sub>

### ——结构、性质、用途

## §2.2 硅的热氧化工艺

## §2.3 热氧化的生长动力学

## §2.4 影响氧化速率的因素

## §2.5 热氧化过程中的杂质再分布

## §2.6 氧化工艺和氧化系统

## §2.1 氧化硅的结构、性质、用途



硅被作为最普遍应用的半导体衬底材料的一个主要原因就是其非常容易生长出氧化层的能力，（从衬底材料形成、且质量高、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面质量高）

也就是说：无论何时，当硅表面暴露在氧气当中时，都会形成二氧化硅。

# SiO<sub>2</sub>的分类



- ① 按SiO<sub>2</sub>的Si-O四面体单元的排列特点将其分为：

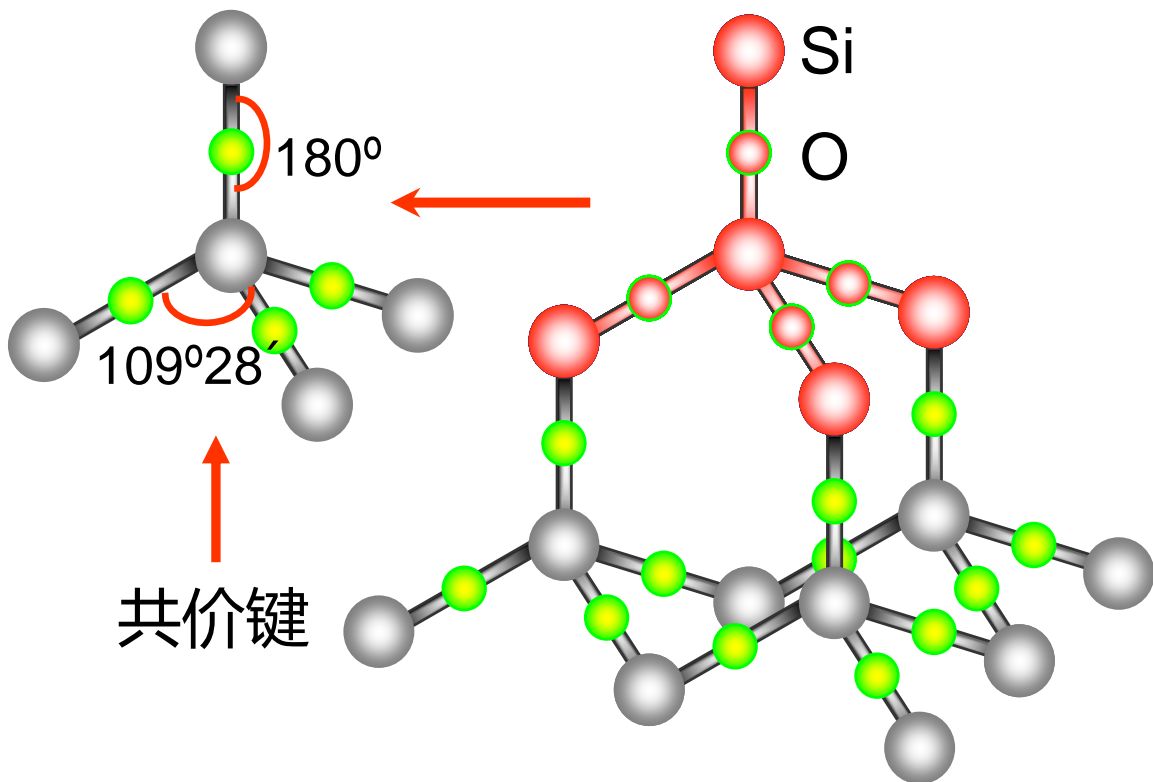
**结晶形SiO<sub>2</sub>和无定形SiO<sub>2</sub>。**

- ② 按SiO<sub>2</sub>中是否含杂质将其分为两类：

**本征SiO<sub>2</sub>和非本征SiO<sub>2</sub>。**

# 结晶型SiO<sub>2</sub>

结晶形SiO<sub>2</sub>是由**Si-O四面体单元**在三维空间中规则排列构成的。其顶角上的每个氧原子都与相邻的两个Si-O四面体中的硅原子键合，为两个硅原子共用，形成**Si-O-Si的氧桥**，称为**桥键氧**。

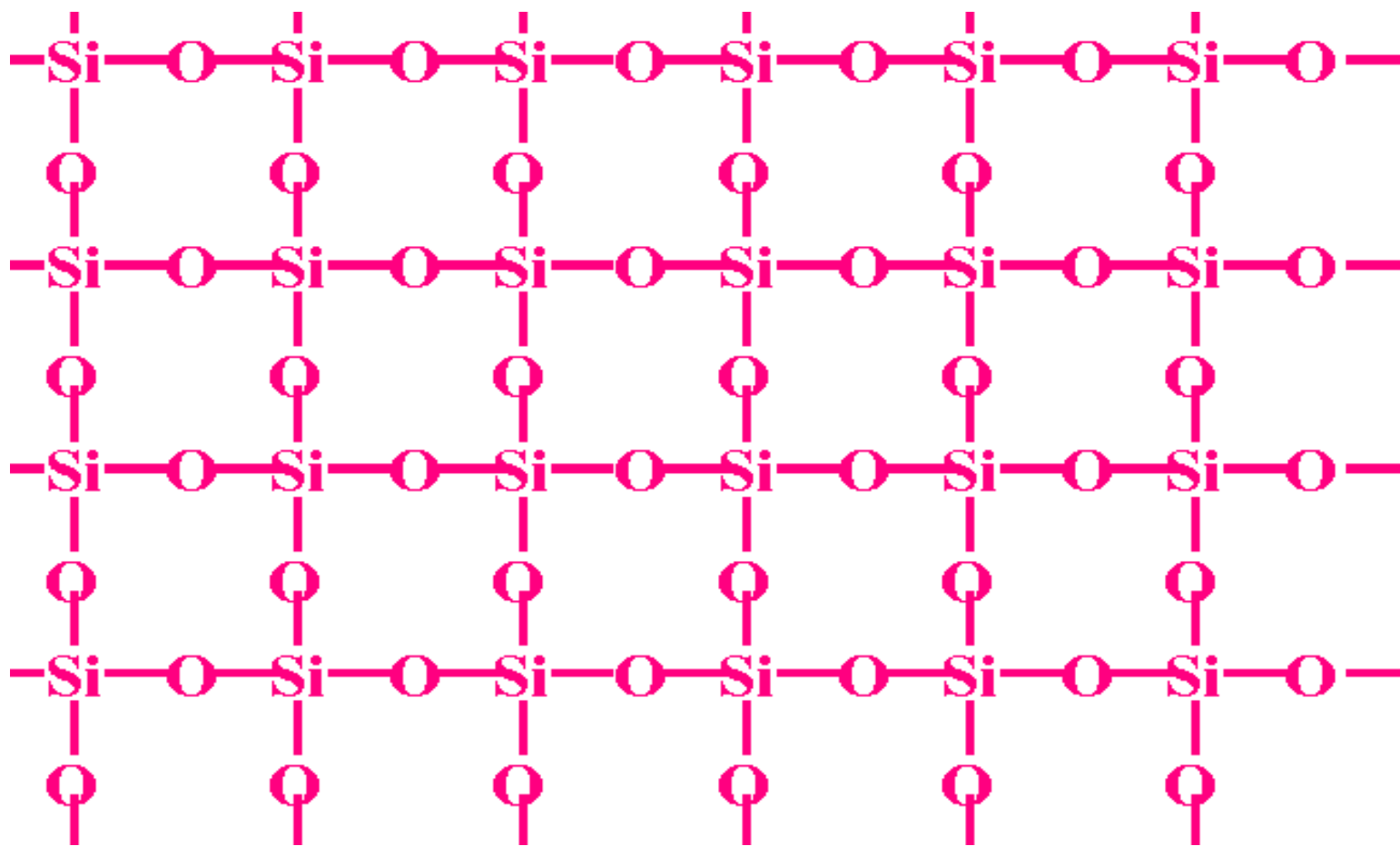


典型的结晶形SiO<sub>2</sub>：**方石英、水晶**等。

# 结晶型SiO<sub>2</sub>



## SiO<sub>2</sub>平面结构

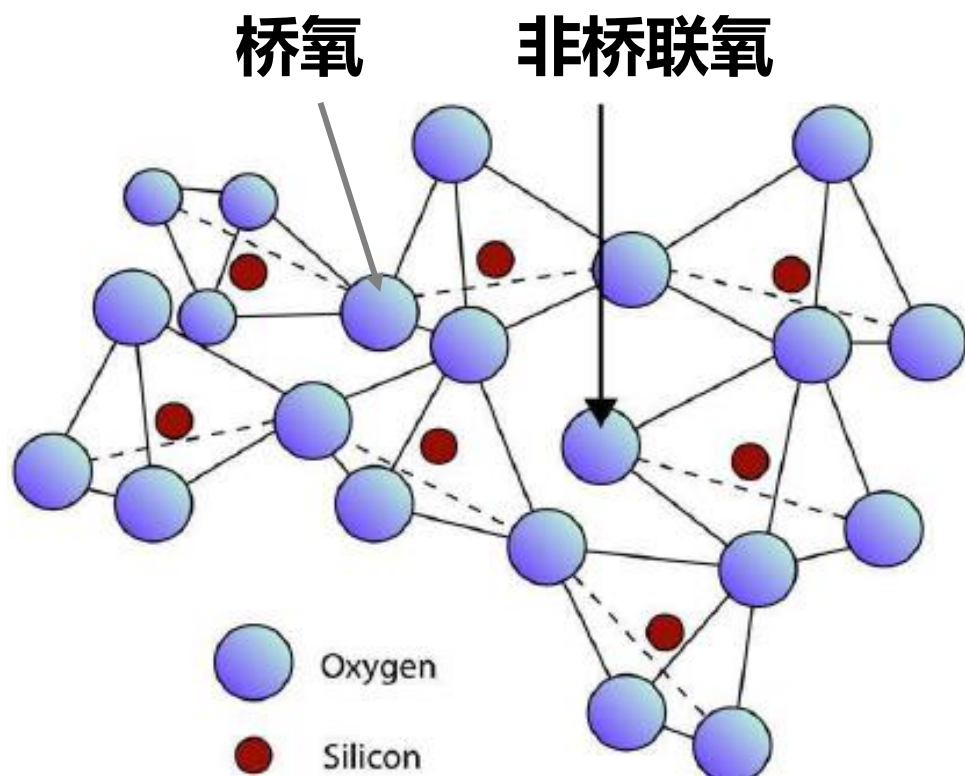




# 无定型SiO<sub>2</sub>

当硅暴露在空气中时形成的SiO<sub>2</sub>是非晶体，即构成SiO<sub>2</sub>的基本单元在晶体内没有以规则的三维形式排列。

无定形SiO<sub>2</sub>四面体单元中的绝大部分构成桥键氧，而小部分氧原子只与一个四面体中的硅原子联接，即没有形成氧桥，称为**非桥键氧**。



其形态又被称为**熔融石英**

# SiO<sub>2</sub>的结构



② 按SiO<sub>2</sub>中是否含杂质将其分为两类：

- **本征二氧化硅**

是指不含杂质的SiO<sub>2</sub>，即在其网络结构中只有硅和氧两种元素的SiO<sub>2</sub>。

- **非本征二氧化硅**

是指含有杂质的SiO<sub>2</sub>，按杂质在SiO<sub>2</sub>网络结构中的位置和作用可分为两类：**网络形成者**和**网络改变者**

# 网络形成者



- 指可**替代SiO<sub>2</sub>网格中硅**、并能与氧形成网络结构的杂质，即替位式杂质。
- 通常是和硅原子大小相近或更小的一类杂质，如硼、磷、**铝**等。

# 网络形成者对氧化层的影响



- 改变网络的结构和性质：硼使原网络结构疏松，磷使原网络结构结合得更紧密。（网络形成者的价电子数与硅不同）
- 常被有意掺入 $\text{SiO}_2$ 中用来**改善其物理性质**，如：改变 $\text{SiO}_2$ 中有氧桥和无氧桥的比例；改变其密度、硬度、流动性、熔点及扩散系数。
- 常用于淀积 $\text{SiO}_2$ ，而不用于热 $\text{SiO}_2$ 。

# 网络改变者



- 是指**存在于SiO<sub>2</sub>网络间隙**中的杂质。
- 主要是离子半径较大的一类杂质，如钾、钠、钡、铅、**铝**等。
- 在网络中一般是以**离子形式存在**，由于离子半径较大，故不能取代网络中硅原子的位置，而只能占据网络中的空隙处。

# 网络改变者对氧化层的影响



- 网络改变者多**以氧化物的形式**加入到氧化硅中
- 氧化物在网络中离化后，使一部分桥键氧变成非桥键氧，造成**网络结构弱化和疏松**，且使 $\text{SiO}_2$ 熔点降低；
- **杂质**在网络中的空隙处以微弱的键合力和非桥键氧连接着，微弱的温度和电场作用就可使杂质变成**可动性的正离子**，从而**引起器件不稳定和劣化**。

# 集成电路中的SiO<sub>2</sub>



- 用于集成电路的SiO<sub>2</sub>是高纯度的，是用特定方法——即**氧化工艺**制成的。
- 在氧化的过程中，由于硅片表面非常平整，使得在硅片上生长或淀积出来的氧化物主要为**层状结构**，故又称为**氧化膜**。

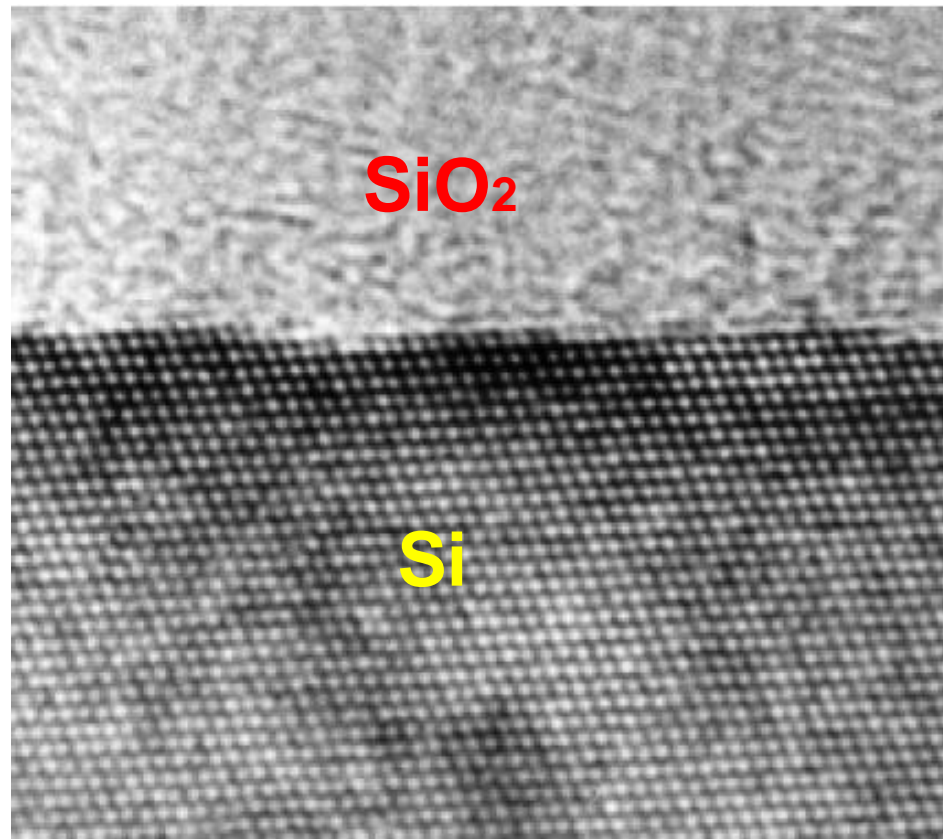
# 集成电路中的SiO<sub>2</sub>



- 集成电路工艺中用**热氧化法**生长的SiO<sub>2</sub>是典型的**无定形SiO<sub>2</sub>**。
- 无定形SiO<sub>2</sub>的强度、密度等性质受其**晶体内有氧桥与无氧桥的数目之比**的影响
- 在无定形SiO<sub>2</sub>中，**有氧桥的比例越大，氧化层的密度、黏合力就越大**，受损伤的趋向也就越小。



# 集成电路中的 $\text{SiO}_2$



(Photo courtesy of J. Bravman.)

TEM照片：  
单晶硅表面通过热氧化工艺得到的无定形 $\text{SiO}_2$ 薄膜

## 热氧化SiO<sub>2</sub>的结构特点

- 无定型SiO<sub>2</sub>
- 氧原子较之硅原子更易挣脱Si-O键的束缚;
- 化学反应在Si-SiO<sub>2</sub>界面发生;
- 热氧化生长SiO<sub>2</sub>时, 是用氧化剂向Si-SiO<sub>2</sub>界面扩散从而与硅反应生成SiO<sub>2</sub>。
- 保护Si-SiO<sub>2</sub>界面

# SiO<sub>2</sub>的化学性质



- SiO<sub>2</sub>属于酸性氧化物，是硅最稳定的化合物，**有较高的化学稳定性**，不溶于水，能耐多种强酸的腐蚀；
- 但**极易与氢氟酸作用**，且在一定温度下，能被强碱溶液溶蚀，也可能被氢、铝、硅等还原。

# SiO<sub>2</sub>的物理性质

## ① 密度：表征SiO<sub>2</sub>的致密程度。

**Thermal SiO<sub>2</sub> is amorphous.**

Weight Density = 2.2 gm/cm<sup>3</sup>

Molecular Density = 2.3E22 molecules / cm<sup>3</sup>

Crystalline SiO<sub>2</sub> [Quartz] = 2.65 gm/cm<sup>3</sup>

## ② 折射率

表征SiO<sub>2</sub>光学性质的一个重要参数，它与密度有关，密度越大则折射率越大。热氧化生长的SiO<sub>2</sub>的折射率为1.45~1.48

$$t_{ox} = \frac{\Delta\lambda}{2n_{ox}}$$

# SiO<sub>2</sub>的物理性质



## ③ 电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

表征电学性质的物理量；温度越高，电阻率越小。与制备方法及所含**杂质数量**有很大关系。**热氧化生长的SiO<sub>2</sub>在25°C的直流电阻率约为 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 。**

## ④ 介电强度 (V/cm)

衡量材料耐压能力的物理量，表征作为**绝缘介质**时，**单位厚度所能承受的最大击穿电压**。

## ⑤ 相对介电常数

表征材料**电容性能**的一个重要参数，热氧化生长的SiO<sub>2</sub>的相对介电常数为3.8~3.9。

## ⑥ 其他性质

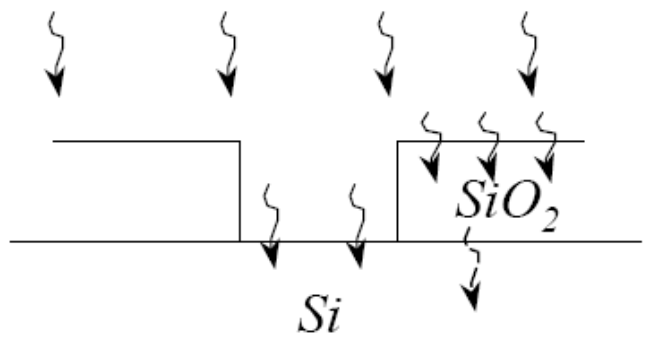
- 坚硬难熔(溶)的固体，熔点(1723°C)，沸点(2230°C)
- 禁带宽度~9eV
- 表面电荷密度、传导电流密度、离子迁移现象、热膨胀系数、热导率等。

# SiO<sub>2</sub>的物理性质

## ⑥ 其他性质

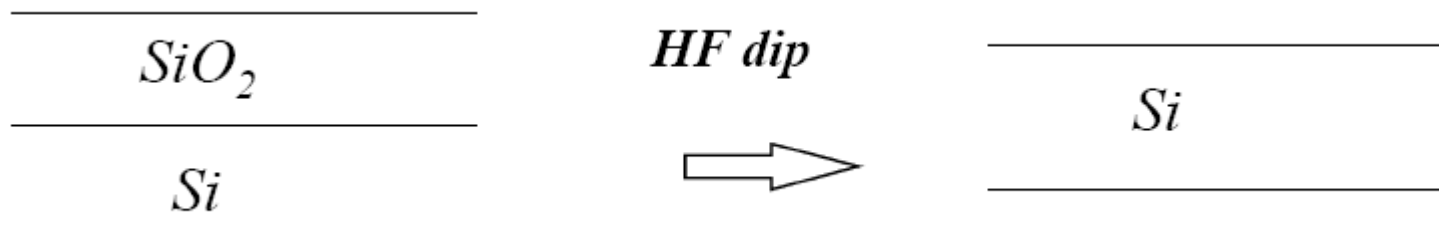
- 可以作为多数杂质掺杂的掩蔽层

$$D_{\text{SiO}_2} \ll D_{\text{Si}} \quad \text{e.g. B, P, As, Sb.}$$



**\*exceptions are Ga  
(a p-type dopant) and some  
metals, e.g. Cu, Au**

- SiO<sub>2</sub>/Si刻蚀选择比极高



# SiO<sub>2</sub>的主要作用



基于SiO<sub>2</sub>良好的物理、化学特性，其在集成电路中主要有以下作用：

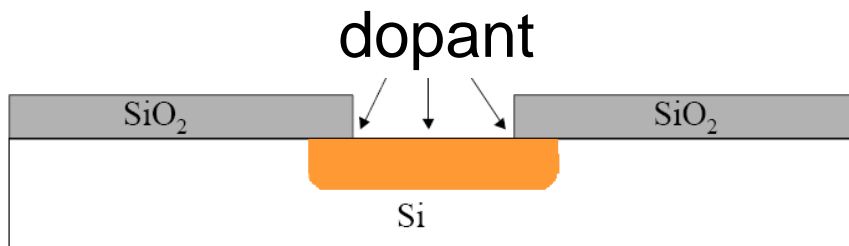
- ① 掺杂阻挡层；
- ② 器件保护层；
- ③ 表面钝化层；
- ④ 电学隔离层；
- ⑤ 器件介质层；



# SiO<sub>2</sub>的主要作用

## ① 掺杂阻挡层

- 依据杂质在SiO<sub>2</sub>和Si中扩散速度的差异，SiO<sub>2</sub>可以用作某些**杂质的掺杂阻挡层（或掩蔽层）**。
- **氧化物掩蔽技术**是一种在特定生长的氧化层上通过光刻和刻蚀达到对硅衬底进行**特定区域掺杂（定域掺杂）**的工艺技术，它是自半导体集成电路技术以来最主要的发展之一，也是大规模IC发展的关键因素。



# SiO<sub>2</sub>的主要作用

## ① 掺杂阻挡层

### SiO<sub>2</sub>的优势:

- 硅基集成电路工艺中所需的**掺杂剂 (B、P、As)**在SiO<sub>2</sub>中的扩散速度**远低于**在硅中的扩散速度
  - 二氧化硅的**厚度足够厚**;
  - 某些碱金属离子 (e.g., Na<sup>+</sup>) 即使在低温下也只需很短的时间就能扩散至整个SiO<sub>2</sub>层, 故工艺中要尽量**避免钠一类离子的沾污**
  - SiO<sub>2</sub>**热膨胀系数与硅的热膨胀系数很接近**;
- ➔ 因而在加热或冷却时, 晶圆就不会产生弯曲。

## ② 器件保护/隔离层

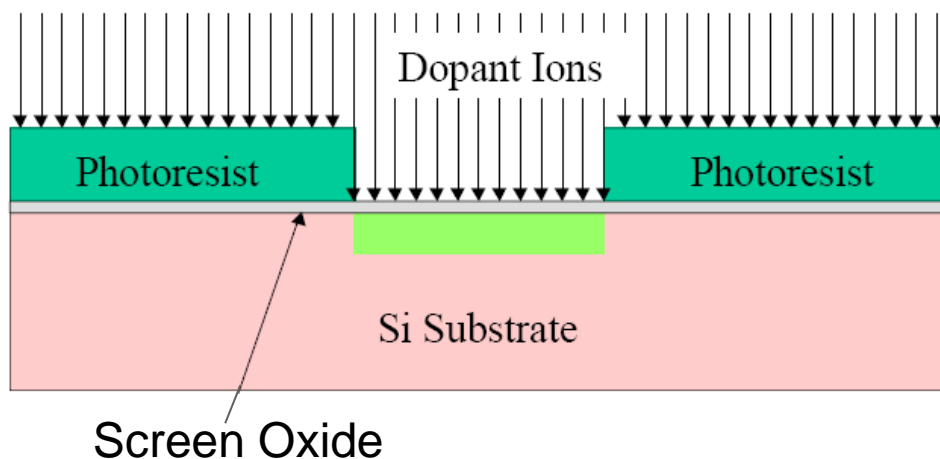
SiO<sub>2</sub>密度高、硬度大、结构致密，因而：

- 一方面可**避免环境中及后序过程中的沾污**侵入晶圆表面；
- 另一方面，其硬度可**防止对晶圆表面的划伤或损害**，从而增强晶圆在生产过程中的耐用性。

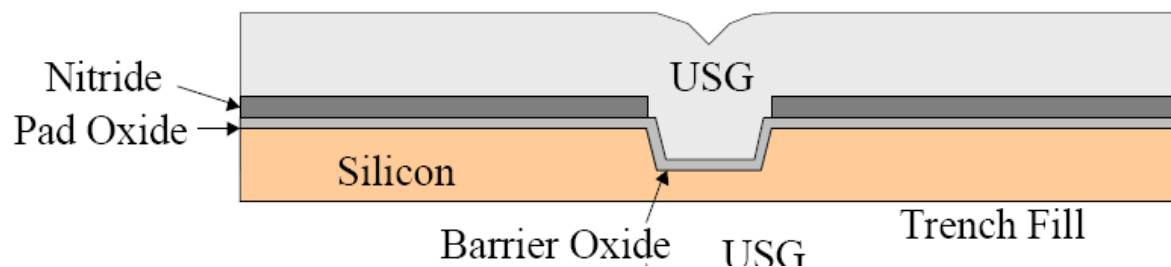
# SiO<sub>2</sub>的主要作用



## ② 器件保护/隔离层



➤ 离子注入过程中防止注入损伤;



➤ 防止SiN引入的应力损伤Si表面

# §2.1 氧化硅的结构、性质、用途



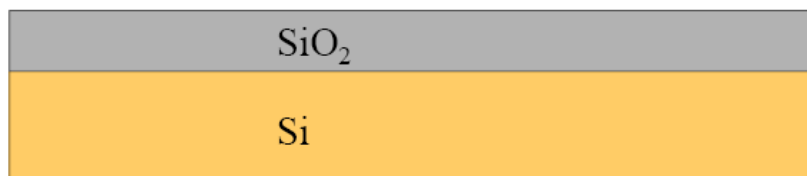
## ③ 表面钝化层

- 热氧化生长的 $\text{SiO}_2$ 可通过束缚硅的悬挂键来**降低Si的表面态密度**，这种效果称为**表面钝化**。
- 主要作用：
  - 减弱环境对器件表面的影响，防止器件的表面和内部受到机械损失和杂质污染；
  - 可将硅表面的沾污禁锢在 $\text{SiO}_2$ 膜中，有助于提高器件的稳定性和可靠性；
  - 有利于控制器件的漏电流和产生稳定栅氧化物，有效地防止器件性能退化。

## §2.1 氧化硅的结构、性质、用途



### ③ 表面钝化层



Normally thin oxide layer ( $\sim 150\text{\AA}$ ) to protect silicon from contamination and over-stress

# §2.1 氧化硅的结构、性质、用途



## ④ 电学绝缘层

- 用于**器件间的介质隔离**： $\text{SiO}_2$ 电阻率高，介电强度大，岛与岛之间漏电流小、隔离电压大、寄生电容小。
- 用于**金属互连层之间的层间介质层**：起到电气隔离和金属连线保护层的作用。
- 绝大多数晶圆表面用足够厚的氧化层来**避免金属层感应导致的晶圆表面的电荷累积效应**。

## ⑤ 器件介质层

### MOS器件的栅氧介质层和电容介质层

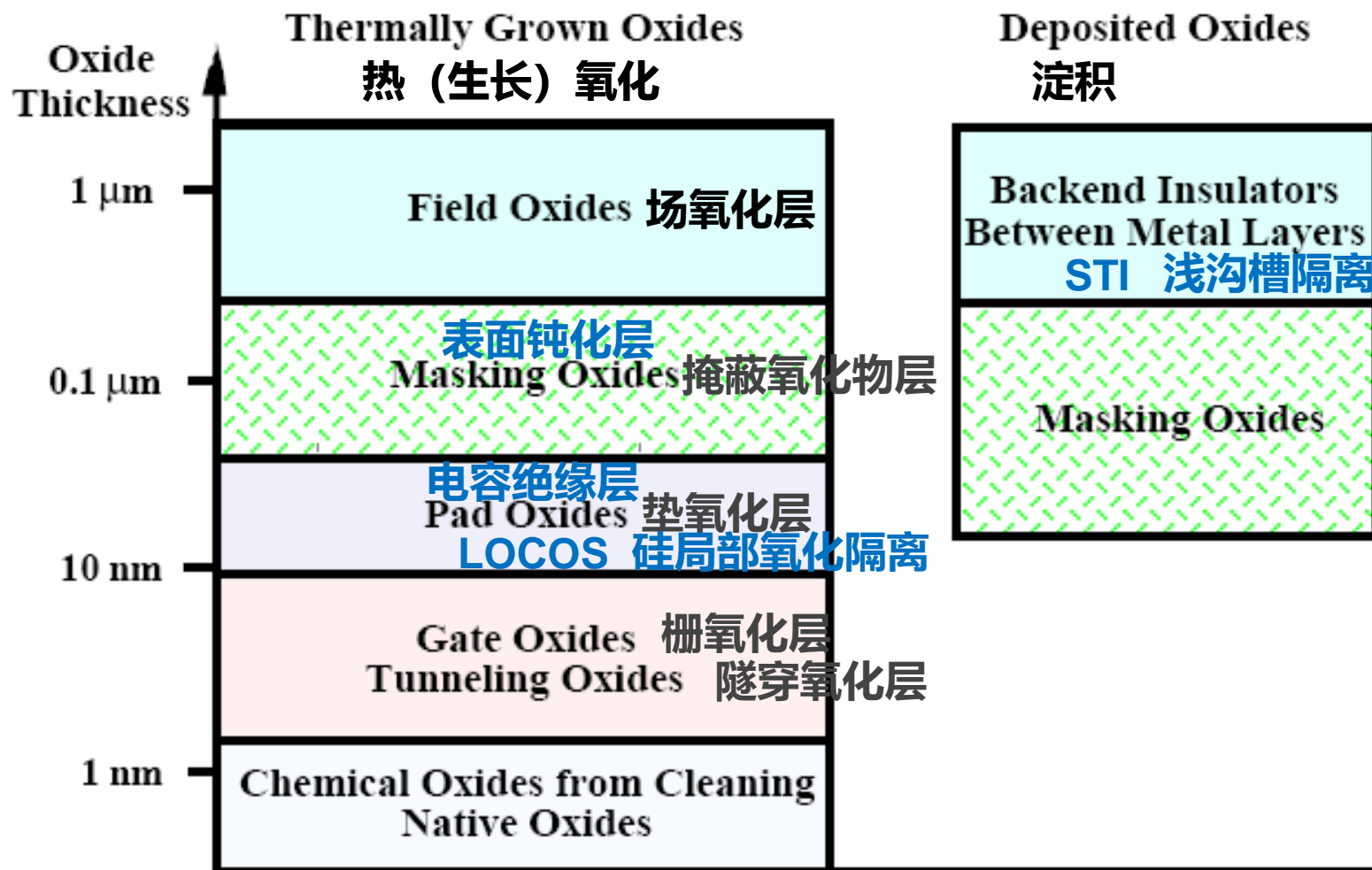
硅栅下的极薄的氧化层作为栅和源、漏间的**介电质材料**，形成栅氧结构；用来让氧化层下面的栅极区**产生感应电荷**，从而控制器件中的电流；

二氧化硅介电常数大，为3~4，击穿耐压较高，电容温度系数小，故热氧化法生成的氧化层也可用作硅表面和导电层表面之间形成的**电容的介电层**。

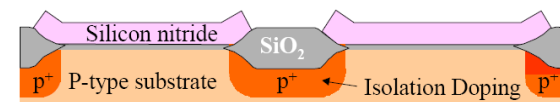
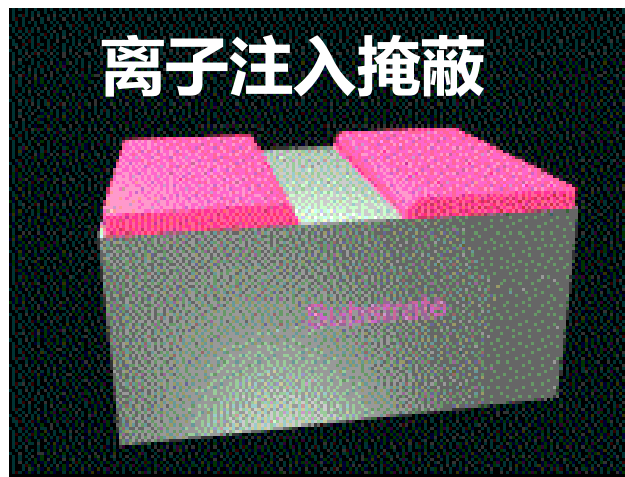
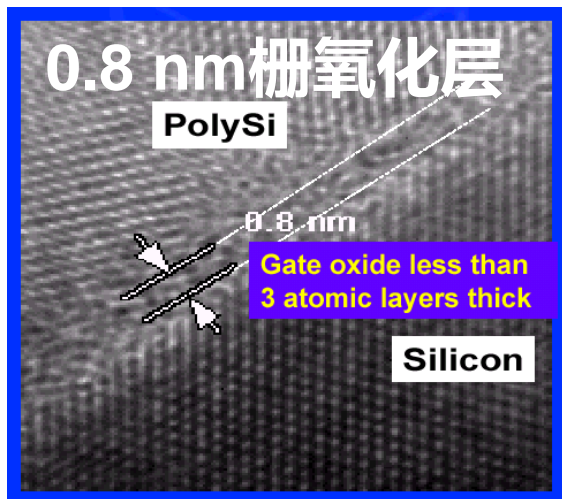


# SiO<sub>2</sub>的主要作用

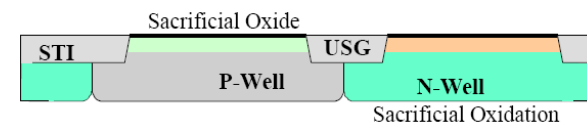
## SiO<sub>2</sub>在IC中的应用 (1)



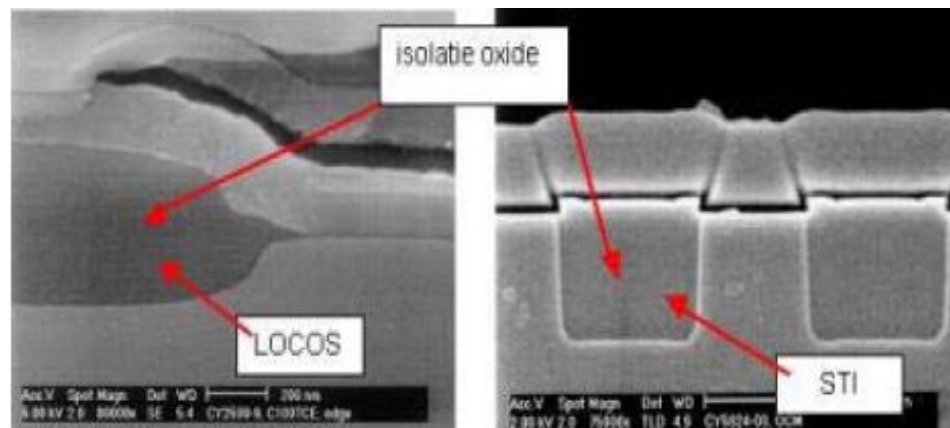
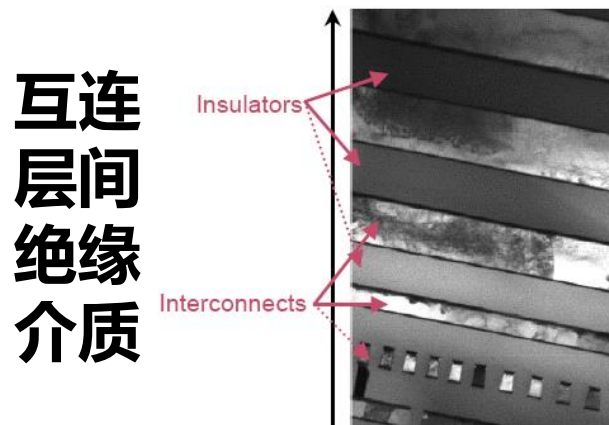
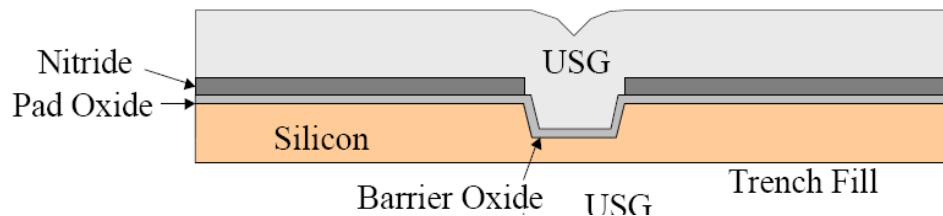
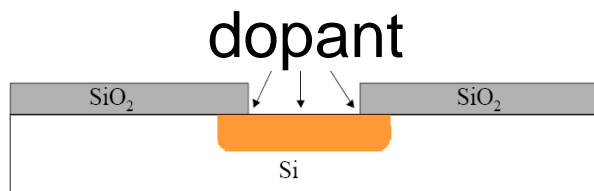
# SiO<sub>2</sub>的主要作用



Isolation Oxide



Sacrificial Oxide



# SiO<sub>2</sub>的应用总结 (1)

应用	目的	结构	产生方法
自然氧化层	是沾污且通常是不需要的，有时用于存储器存储或膜的钝化。		室温下自然生长
栅氧化层	用作MOS晶体管栅和源漏之间的介质层。		优选干热氧化法
场氧化层	用作单个晶体管之间的电学隔离层。		优选湿氧化法
保护阻挡层	保护有源器件和硅免受后续工艺的影响。		热生长

# SiO<sub>2</sub>的应用总结 (2)



应用	目的	结构	产生方法
掺杂阻挡层	作为掺杂或注入杂质到硅片中的掩蔽材料		CVD淀积
垫氧化层	用作氮化硅的缓冲层以减小应力		热生长且非常薄
注入屏蔽氧化层	用于减少注入沟道和损伤		热生长
金属间绝缘层	用作金属连线间的保护层		淀积法

§2.1 集成电路中的SiO<sub>2</sub>

——结构、性质、用途

**§2.2 硅的热氧化工艺**

§2.3 热氧化的生长动力学

§2.4 影响氧化速率的因素

§2.5 热氧化过程中的杂质再分布

§2.6 氧化工艺和氧化系统

## $\text{SiO}_2$ 的制备方法

硅上氧化物的形成有多种工艺，包括：

**热氧化法**、**CVD**、热分解淀积法、阳极氧化法、反应溅射法等。

其中，**热氧化法**生成的氧化膜质量最好。

## 热氧化法

在有**氧化剂及逐步升温**的条件下，在光洁的硅表面上生成二氧化硅的工艺，称为**热氧化**。而在硅片上用热氧化方法生长的 $\text{SiO}_2$ 称为**热氧化硅**。

用**热氧化法**生成的氧化层，无论是在底层硅体内或界面的**缺陷都最少**，而大多数其他半导体都不能形成质量足够好的氧化层供器件制造使用。

## 热氧化法的优点

- 具有**很高的重复性**和**化学稳定性**，其物理性质和化学性质不太受湿度和中等温度的影响；
- 能降低硅表面悬挂键从而使**表面态密度减小**；
- 能很好地**控制界面陷阱和固定电荷**；



## 高温氧化工艺

将硅与氧化剂（氧气或水汽等）  
**在高温下（900~1200℃）** 经化学  
反应生成 $\text{SiO}_2$ 的方法。

# 硅的热氧化工艺

## 干氧氧化

是通过把硅暴露在高纯度氧气的高温气氛里完成氧化层均匀生长的方法。

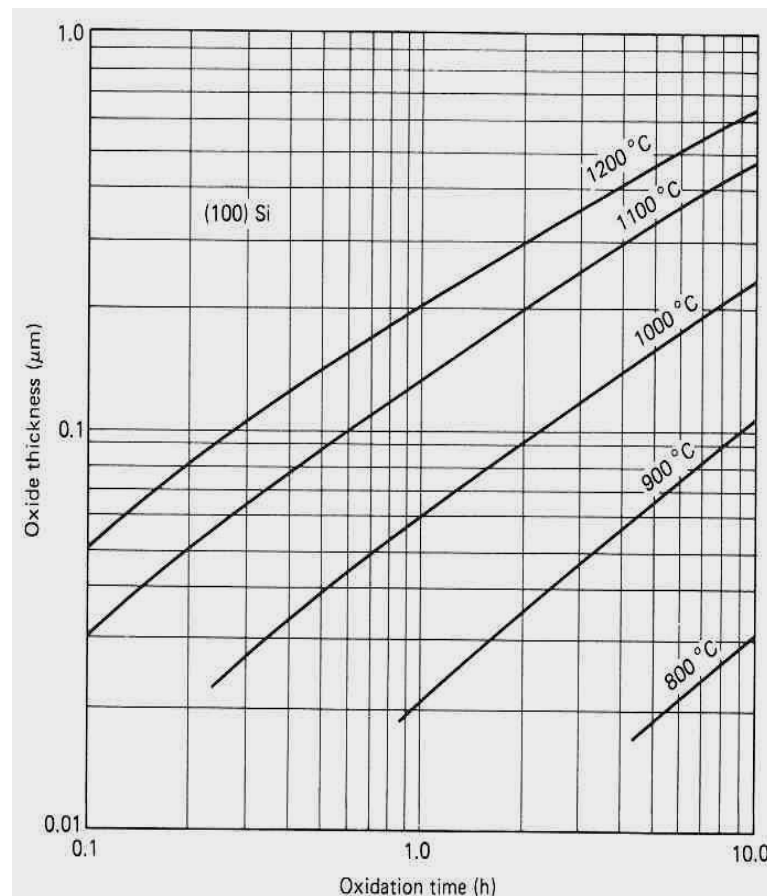
### 生长机理:

- 氧化开始时，是氧分子与硅片表面的硅原子进行**化学反应**，形成初始氧化层，其反应方程式为： $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$
- 之后的继续氧化是氧原子**扩散**穿过氧化层到达 $SiO_2$ -Si界面进行反应。

## 干氧氧化层厚度与时间和温度的关系

干氧氧化反应的氧化层的质量随时间的不同而不同，并受硅片表面氧气纯度和反应温度的影响，且反应的速度也随温度的增加而加快。

干氧法氧化层生长厚度与温度和时间关系如右图。



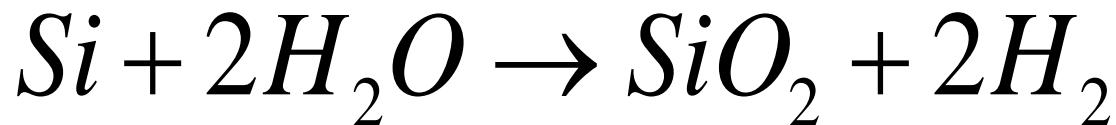
## 干氧氧化的特点

- 氧化层**结构致密、均匀性和重复性好，掩蔽能力强**；
- 氧化层与光刻胶**粘附性较好**，不易产生浮胶现象；
- 氧化速度慢。

## 水汽氧化

高温下，将硅与**高纯水**产生的水蒸汽反应生成SiO<sub>2</sub>的方法。

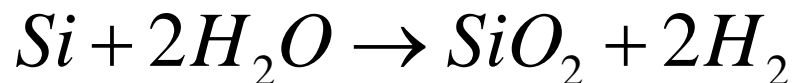
**化学反应方程式为：**



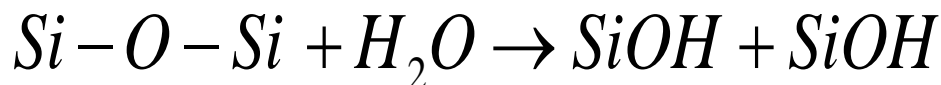
水汽氧化所需要的氧化剂可由高纯去离子水气化或者是氢与氧直接燃烧化合而成（即氢氧合成氧化）。

## 水汽氧化生长机理

- 一开始是水汽在高温下与硅片表面的硅原子作用，**生成SiO<sub>2</sub>起始层**；其反应方程式为：

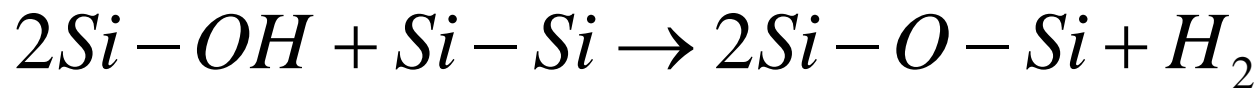


- 其后的继续氧化反应首先是水分子与表面的SiO<sub>2</sub>反应**形成硅烷醇结构**，其反应式为：

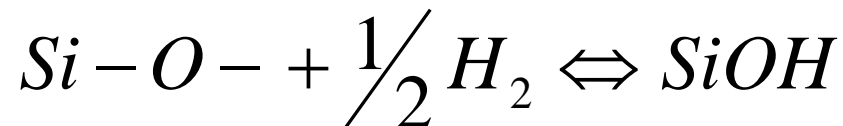


## 水汽氧化生长机理 (cont.)

- 生成的硅烷醇再**扩散**穿过氧化层抵达Si-SiO<sub>2</sub>界面处，与硅原子反应，**生成硅氧烷结构**，同时产生氢气，其反应方程式为：



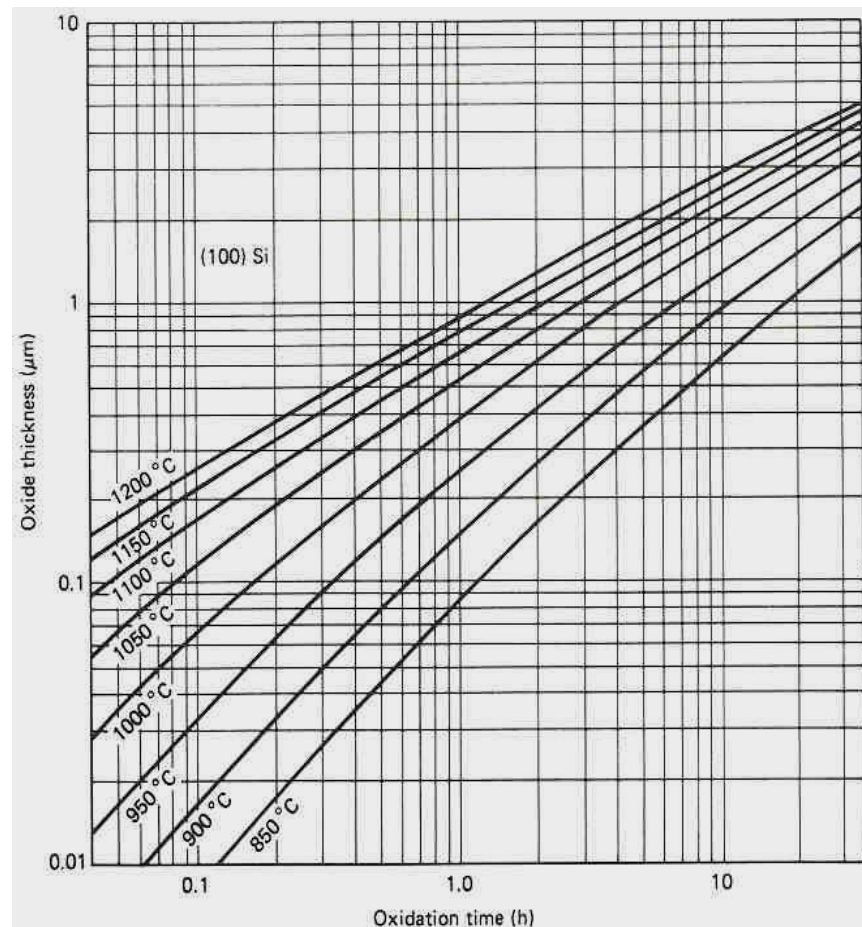
- 氢气将迅速离开Si-SiO<sub>2</sub>界面，但在逸出的过程中也可能与网络中的氧结合，形成**氢氧基**，其化学反应式为：



## 水汽氧化层厚度与时间和温度的关系

水汽氧化反应的氧化层同样随**时间**的不同而有不同的**质量**，也受**反应温度**的影响，且**反应的速度**也随**温度的增加而加快**。

其氧化层生长厚度与温度和时间关系如右图所示。





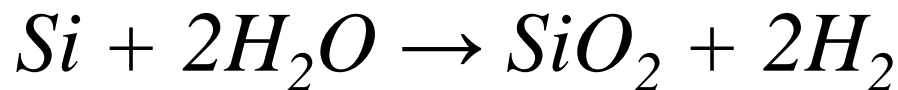
## 水汽氧化的特点

- 水汽氧化速度更快（10倍于干氧氧化）
- 水汽氧化受温度的影响更小，且温度越高，所受影响就越小；
- 氧化层密度比干氧氧化的小（氧化层结构疏松，质量不如干氧氧化的好）；但可通过在惰性气体中加热氧化来改善；
- 氧化层表面与光刻胶粘附性差，但可用吹干氧（或干氮）热处理来解决；

## 湿氧氧化

氧化工艺所用的氧化剂并非只有纯氧或纯水汽，另一种非常流行的氧化剂是**氧和水的混合物**，这种工艺就是**湿氧氧化**。

**湿氧氧化**就是让氧气在通入反应室前，先通过热的高纯去离子水，使氧气中携带一定量的水汽，然后再与硅片发生反应生SiO<sub>2</sub>薄膜。



## 湿氧氧化的特点

- **H-O**在氧化硅中**比氧扩散快**，故湿氧氧化反应比干氧氧化反应的生长速率高；
- 湿氧氧化兼具有干氧氧化和水汽氧化两种氧化作用，故其氧化速率和氧化层质量皆介于二者之间。

总的说来，干氧氧化质量好，水汽氧化和湿氧氧化的氧化速率高得多。因而，湿氧氧化的**典型应用是需要厚氧化层而且不承受任何重大电压应力的时候。**

# 硅的热氧化工艺



## 三种热氧化方法比较

种类	氧化剂	优点	缺点
干氧化	$O_2$	SiO <sub>2</sub> 结构致密、均匀性和重复性好，掩蔽能力强	生长速率慢
水汽氧化	$H_2O$	氧化速度快	SiO <sub>2</sub> 质量差、掩蔽能力不强
湿氧化	通过高纯水的氧气	生长速率介于上述两者间	

## 实际生产中的热氧化工艺

实际生成中，可以根据要求选择干氧、湿氧或水汽氧化。为了既保证氧化质量又提高氧化速率，通常采用**干氧+湿氧+干氧**的氧化工艺：

含氯的干氧清洗石英管 → 干氧氧化（或含氯）  
→ 湿氧氧化或水汽氧化加快氧化速率 → 干氧氧化。

## 实际生产中的热氧化工艺

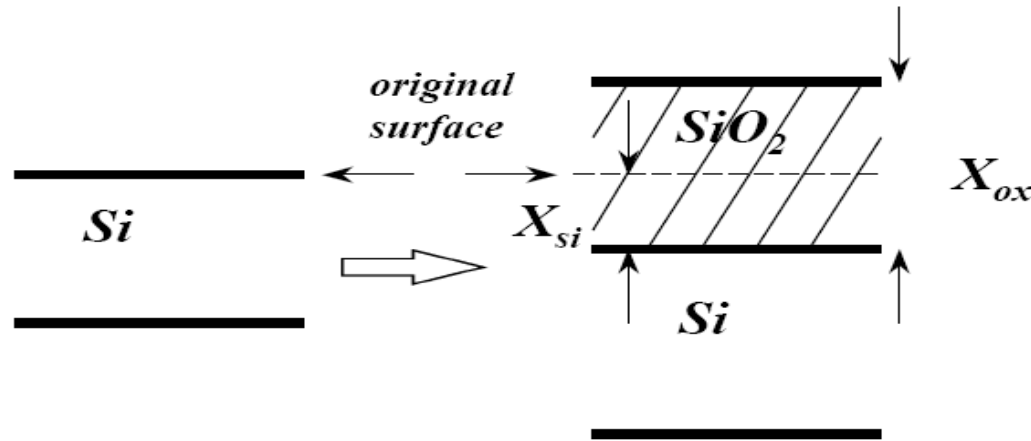
**薄氧化物**，如栅氧，通常用**干氧生长**，并在氧气中**加入HCl**以去除钠离子污染，从而获得**高质量**氧化物。

**厚氧化物**，如场氧，使用**水汽氧化**，但水汽氧化工艺中**不加HCl**，并在生长过程中**加高压**，从而使厚氧化物可在**合理的时间**内，降低温度生长。

# 硅的热氧化工艺

## 氧化过程中硅的消耗

无论是干氧、水汽还是湿氧氧化，氧化层的生长都要**消耗硅**。



$$X_{si} = X_{ox} \cdot \frac{N_{ox}}{N_{si}}$$

$N_{ox}$  ← molecular density of  $\text{SiO}_2$   
 $N_{si}$  ← atomic density of  $\text{Si}$

$$= X_{ox} \cdot \frac{2.3 \times 10^{22} \text{ molecules / cm}^3}{5 \times 10^{22} \text{ atoms / cm}^3} = 0.46 X_{ox}$$

## §2.2 硅的热氧化生长动力学



**氧化中硅消耗的厚度占总氧化物厚度的46%，**  
即意味着每生长100 nm的氧化物，  
就有46 nm的硅被消耗。

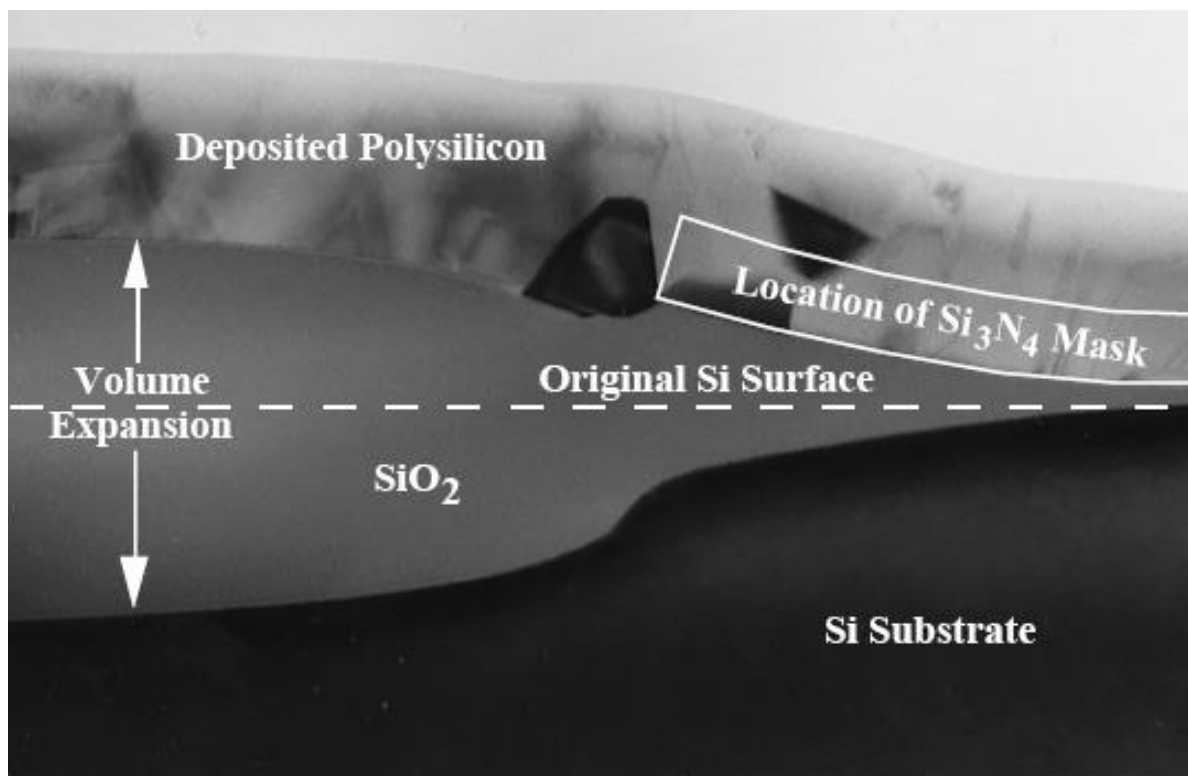
1  $\mu\text{m}$  Si oxidized



2.17  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$



## §2.2 硅的热氧化生长动力学



(Photo courtesy of J. Bravman.)

LOCOS中，氧化硅的体积为所消耗的硅体积的2.2倍

§2.1 集成电路中的SiO<sub>2</sub>

——结构、性质、用途

§2.2 硅的热氧化工艺

**§2.3 热氧化的生长动力学**

§2.4 影响氧化速率的因素

§2.5 热氧化过程中的杂质再分布

§2.6 氧化工艺和氧化系统

## 硅的热氧化生长模式

对于连续生长氧化层，氧气必须和硅片紧密接触进而发生化学反应。然而，初始 $\text{SiO}_2$ 层将隔开氧气和硅片。故：

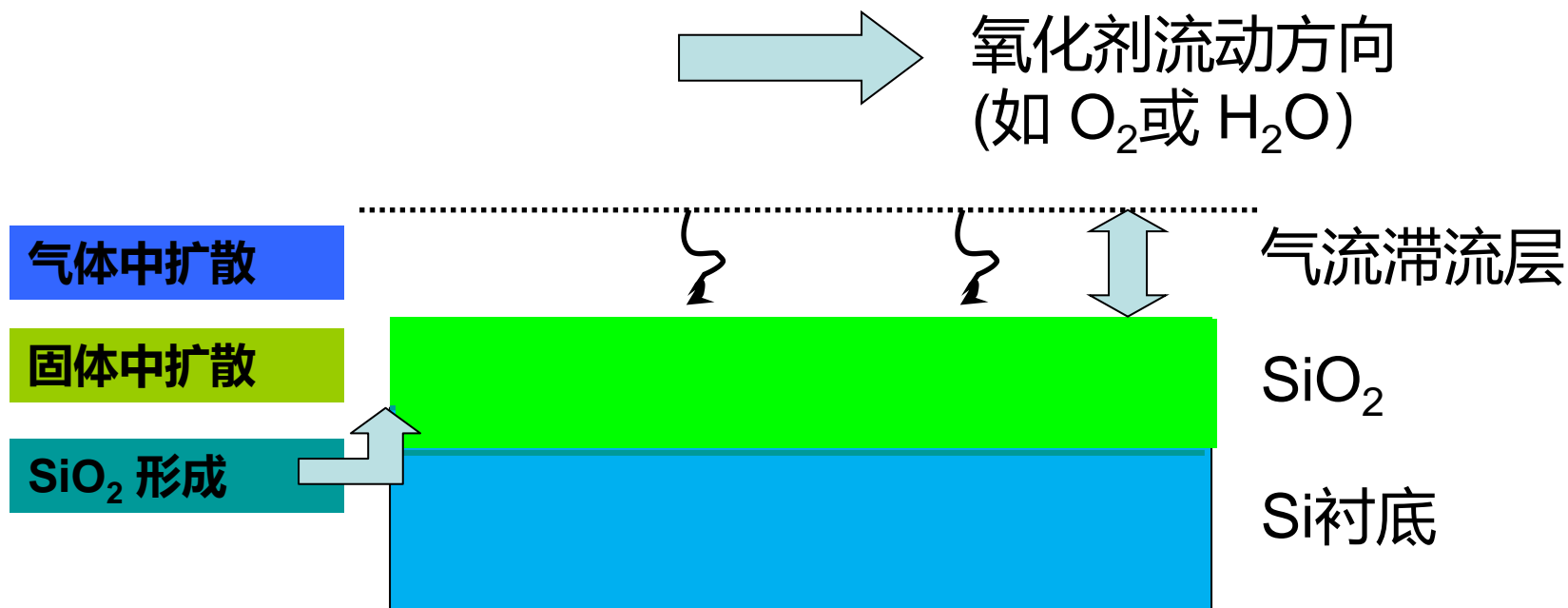
氧化物生长发生在氧分子通过已生成的 $\text{SiO}_2$ 层进入硅片的运动过程中，这种运动称为**扩散**。

## 热氧化的氧化层增厚过程

热氧化过程中，氧化层的增厚包括三个过程：

- 氧化剂从气体内部以扩散形式输运到气体—氧化层界面；
- 氧化剂以扩散穿过已生成的氧化层，抵达  $\text{SiO}_2$ -Si 界面；
- 氧化剂在硅—氧化硅界面发生氧化反应；

## SiO<sub>2</sub>的生长动力学过程



## Deal-Grove 氧化模型

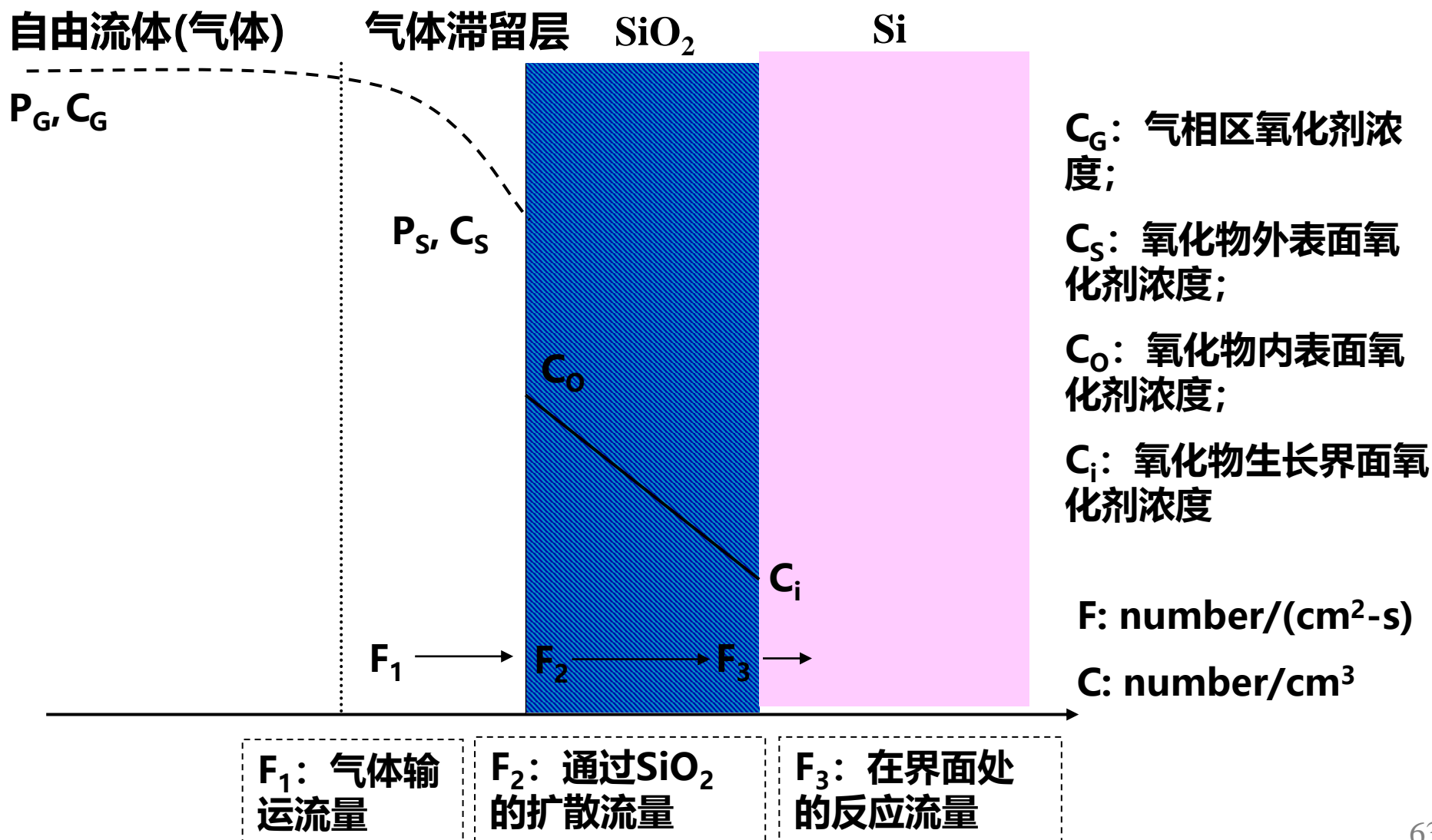
**Deal-Grove 氧化模型**（线性—抛物线模型 linear-parabolic model），是可以由固体理论解释的一维平面生长氧化硅的模型，是用来**预测氧化层厚度**的热动力学模型。

### 适用于：

- 氧化温度700 ~ 1200 °C；
- 局部压强0.1~25个大气压；
- 氧化层厚度为20 ~ 2000 nm的**水汽和干法氧化**

# 热氧化的生长动力学

## Deal-Grove 氧化模型



## 氧化过程中的氧流量

- F1: 是外部气体穿过滞流层到达氧化层表面的氧流量, 即**滞留层中的氧流密度**;
- F2: 是分子氧穿过已生长的氧化膜的扩散运动的氧流量, 即**扩散层中的扩散流密度**;
- F3: 是氧与硅反应生成 $\text{SiO}_2$ 时**界面上的反应流量**;

**流量(流密度):** 单位时间内穿过单位面积的氧分子数。



## 氧化生长速率的物理意义

氧化生长速率  $R = \frac{F}{N_1} = \frac{dx_{ox}}{dt}$  是用于描述氧化物在硅片上生长的快慢。 $x_{ox}$  为氧化层厚度

当氧化剂的量足够时， $\text{SiO}_2$  生长速率最终由氧化剂在  $\text{SiO}_2$  中的扩散速度和它与 Si 的反应速度中较慢的一个所决定。

$\text{SiO}_2$  热氧化生长模型用 Deal-Grove 模型描述。

# 热氧化的生长动力学

## 硅的热氧化的两种极限情况

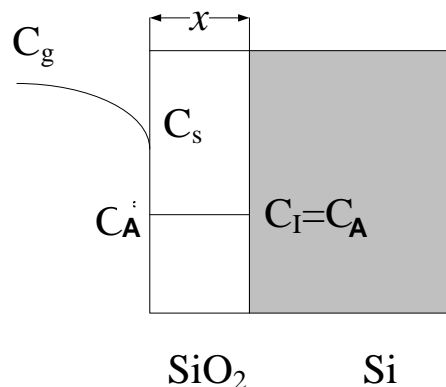
$$C_i = \frac{C_A}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s X_{ox}}{D}}$$

$C_i$ : 氧化物生长界面氧化剂浓度

$k_s = k_{s0} \exp(-E_a/kT)$ ,  $k_{s0}$ 是常数, 与单位晶面上能与氧化剂反应的硅价键数成正比;

- **扩散系数 $D$ 很大**( $k_s X/D \ll 1$ )时:
- **扩散系数 $D$ 很小**( $k_s X/D \gg 1$ )时:

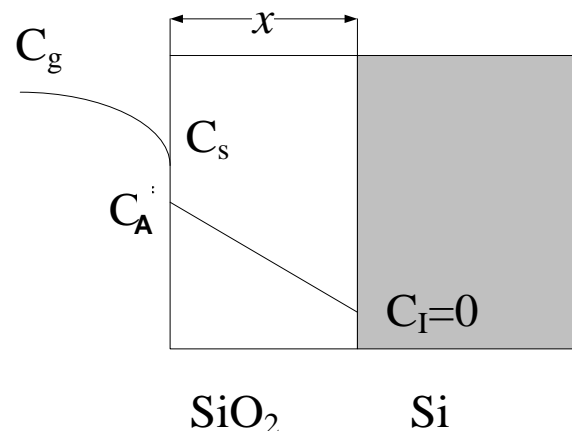
$$C_i = C_o \approx \frac{C_A}{1 + \frac{k_s}{h}}$$



$k_s x/D \cong 1$  时, 氧化从线性过渡到抛物线性, 对应的氧化层厚度在 50 ~ 200 nm

**反应速率控制**

$$C_i \rightarrow 0, C_o \rightarrow C_A$$



**扩散控制**

## 氧化的两个阶段

### ① 表面反应控制阶段

$\text{SiO}_2$ 生长的**初始阶段**， $\text{SiO}_2$ 的生长速率主要由**硅表面上氧化反应的快慢**来决定，故称为**表面反应控制阶段**，它是**线性阶段**。

意味着：

反应控制阶段中，硅片表面的氧化层随时间**以线性速率生长**，且**生长率受限于表面反应的快慢**。

## 氧化的两个阶段

### ② 扩散控制阶段

氧化生长的第二阶段， $\text{SiO}_2$ 的**生长速率主要由氧化剂在氧化层中的扩散系数来决定**，即氧化层生长的快慢主要取决于氧化剂在氧化层中扩散的快慢，故称为**扩散控制阶段**，它是**抛物线阶段**。

意味着：

扩散控制阶段中，硅片表面的氧化层随时间**以抛物线关系的速率生长**，且**生长率受限于氧在已形成的 $\text{SiO}_2$ 里的扩散的快慢**。

§2.1 集成电路中的SiO<sub>2</sub>

——结构、性质、用途

§2.2 硅的热氧化工艺

§2.3 热氧化的生长动力学

**§2.4 影响氧化速率的因素**

§2.5 热氧化过程中的杂质再分布

§2.6 氧化工艺和氧化系统

## 影响氧化速率的各种因素

- 氧化温度
- 氧化剂分压
- 晶向
- 杂质（掺杂）

## 压力效应

高压强迫氧原子以更快的速度穿越正在生长的氧化层，因而使线性和抛物线速率系数增加，生长速率将随压力的增大而增大；

## 表面晶向对氧化速率的影响

$D_{Ox}$ 与Si表面晶向无关,  $k_s$ 与Si表面的原子密度(键密度)成正比:

$k_s = k_{s0} \exp(-E_a/kT)$ ,  $k_{s0}$ 是常数, 与单位晶面上能与氧化剂反应的硅价键数成正比;

- 短时间氧化<111>晶向速率大于 <100>晶向;
- 在长时间或高温或厚氧化层时, 表面晶向对氧化速率影响不大。



## 其他杂质对氧化速率的影响

### ■ 水汽

干氧中，极少量的水汽就会影响氧化速率；水汽会增加陷阱密度。

### ■ 钠

钠以 $\text{Na}_2\text{O}$ 的形式进入 $\text{SiO}_2$ 中，使非桥键氧增加，氧化剂扩散能力增强，但 $\text{SiO}_2$ 强度下降了。

### ■ 氯（掺氯氧化）

氯的作用：固定重金属、 $\text{Na}^+$ 等杂质；增加Si中的少子寿命；减少 $\text{SiO}_2$ 中的缺陷；降低界面态和固定电荷密度；减少堆积层错。

## 不均匀氧化

经过器件或电路制造工艺的初始氧化后，晶圆表面的条件会有所不同，如：掺杂、多晶硅等。

不同的区域有不同的氧化率并且依赖不同的条件使氧化厚度增长。

**氧化厚度的不同**被称作**不均匀氧化**。不同的氧化率导致在晶圆表面形成的台阶。

§2.1 集成电路中的SiO<sub>2</sub>

——结构、性质、用途

§2.2 硅的热氧化工艺

§2.3 热氧化的生长动力学

§2.4 影响氧化速率的因素

**§2.5 热氧化过程中的杂质再分布**

§2.6 氧化工艺和氧化系统

## §2.4 热氧化过程中的杂质再分布



掺有杂质的硅在热氧化过程中，**靠近界面的硅中杂质将在界面两边的硅和二氧化硅中发生再分布。**

其决定因素有：

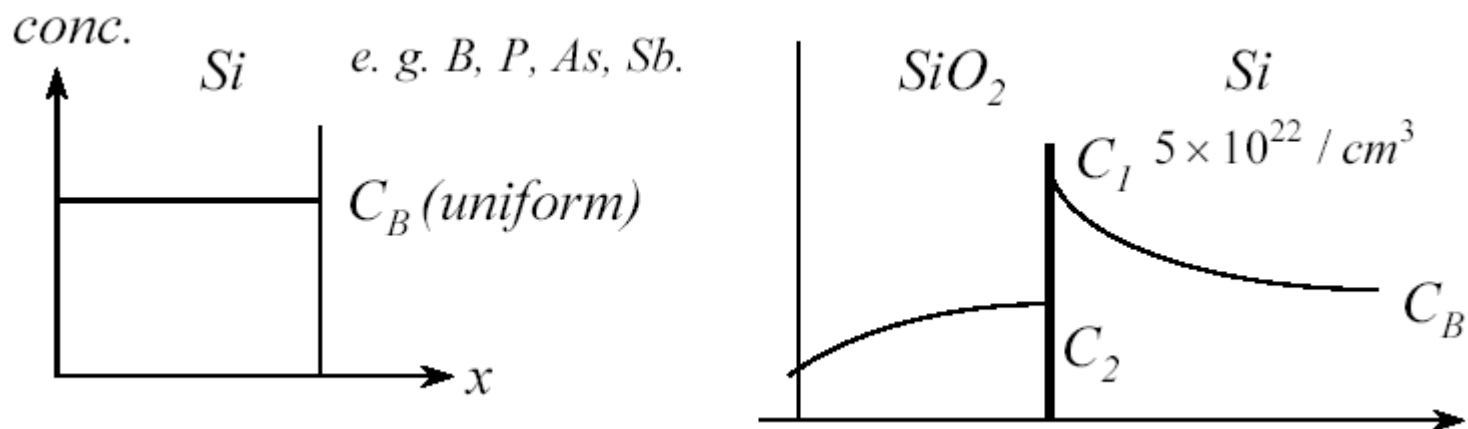
- **杂质的分凝现象**
- **杂质通过 $\text{SiO}_2$ 表面逸散**
- **氧化速率的快慢**
- **杂质在 $\text{SiO}_2$ 中的扩散速度**

## §2.4 热氧化过程中的杂质再分布



- **杂质再分布的诱因**：杂质在Si和SiO<sub>2</sub>中的溶解度不同，扩散系数不同。
- 杂质再分布由**分凝系数(Segregation Coefficient)**来描述：

$$m = \frac{\text{杂质在硅中的平衡浓度}}{\text{杂质在二氧化硅中的平衡浓度}} = \frac{C_1}{C_2}$$



(左) 杂质在Si中的分布； (右) 杂质在SiO<sub>2</sub>/Si界面的再分布

## §2.4 热氧化过程中的杂质再分布



对同一杂质、同一温度条件，在平衡状态下， $m$ 是一个常数。由 $m$ 可判断在界面处杂质分布的情况。

### ➤ 常见杂质的分凝系数

- Ga: 20;
- P、As、Sb: 10;
- B: 0.1-1;

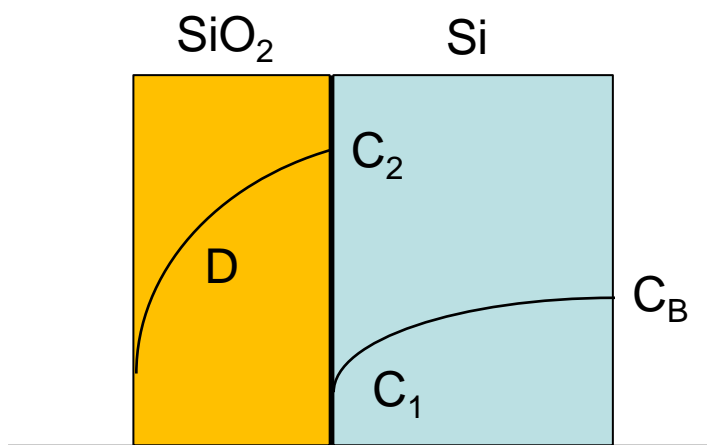
### ➤ 四种分凝现象

- $m < 1$ 、 $\text{SiO}_2$ 中慢扩散: B
- $m < 1$ 、 $\text{SiO}_2$ 中快扩散:  $\text{H}_2$ 气氛中的B
- $m > 1$ 、 $\text{SiO}_2$ 中慢扩散: P ( $m$ 在10左右)
- $m \gg 1$ 、 $\text{SiO}_2$ 中快扩散: Ga ( $m$ 大约20)

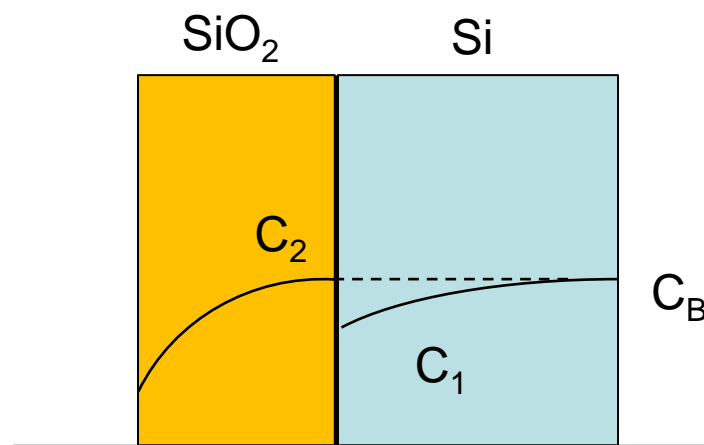
## §2.4 热氧化过程中的杂质再分布



### 四种分凝现象



$m < 1$ 、 $\text{SiO}_2$ 中慢扩散：B

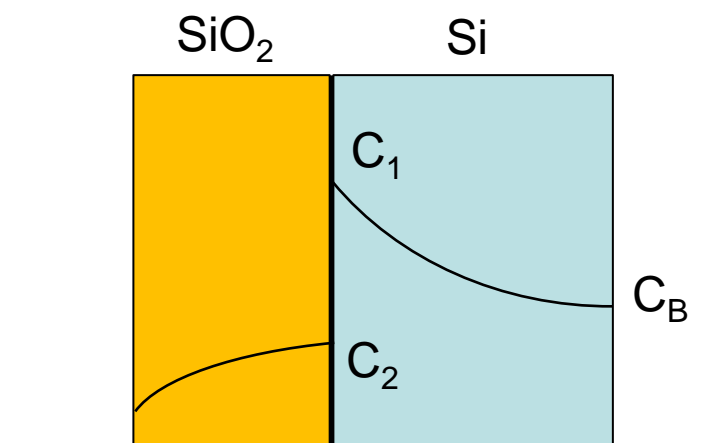


$m < 1$ 、 $\text{SiO}_2$ 中快扩散：  
 $\text{H}_2$ 气氛中的B

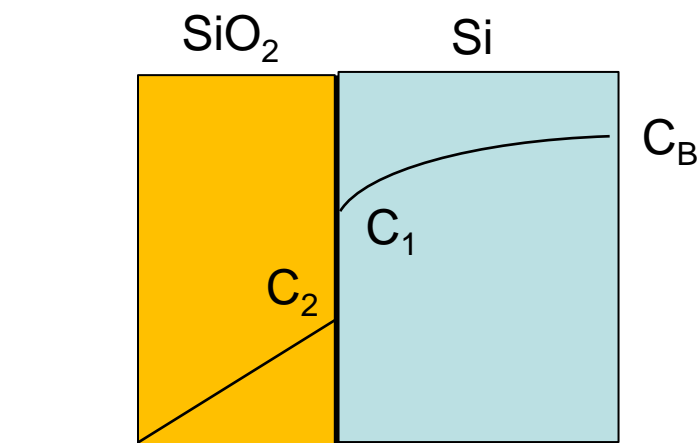
## §2.4 热氧化过程中的杂质再分布



### 四种分凝现象



$m > 1$ 、SiO<sub>2</sub>中慢扩散：  
P ( $m$ 在10左右)



$m \gg 1$ 、SiO<sub>2</sub>中快扩散：  
Ga ( $m$ 大约20)



§2.1 集成电路中的SiO<sub>2</sub>

——结构、性质、用途

§2.2 硅的热氧化工艺

§2.3 热氧化的生长动力学

§2.4 影响氧化速率的因素

§2.5 热氧化过程中的杂质再分布

**§2.6 氧化工艺和氧化系统**

## §2.6 氧化工艺和氧化系统



① 氧化工艺

② 氧化系统

③ 氧化的质量测量

# 热氧化工艺主要步骤



- 晶圆进入 → 记录并清洗
- 刻蚀
- 装载氧化舟
- 标准反应炉
- 装载氧化舟循环1-2-3
- 卸载氧化舟
- 评估氧化并记录
- 转移

# 热氧化工艺流程图



## 湿法清洗

- 化学品
- 溶液
- 温度
- 时间



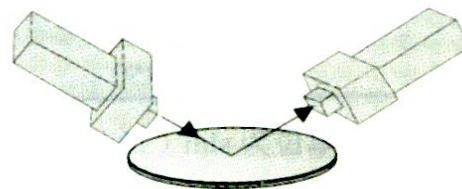
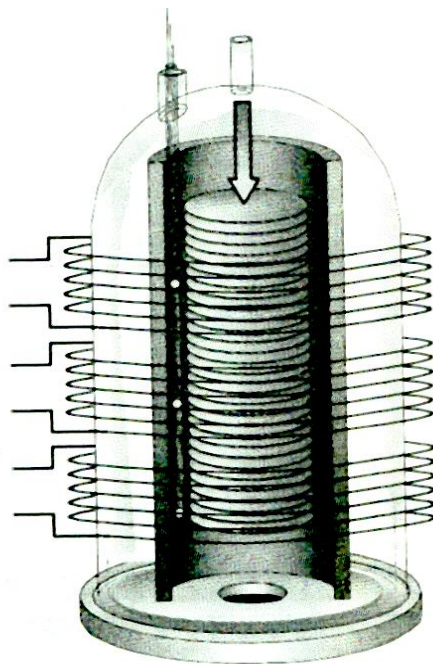
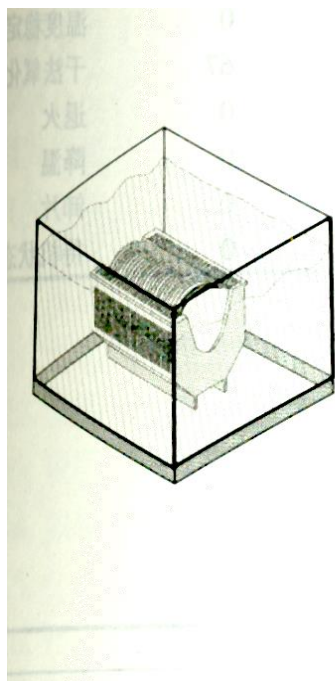
## 氧化炉

- $O_2$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $Cl$
- 流量
- 抽气
- 温度
- 温度分布曲线
- 时间



## 检查

- 膜厚
- 均匀性
- 颗粒
- 缺陷



## 氧化前的清洗

要获得高质量的氧化，保证**硅片及氧化环境的清洁度**至关重要。主要包括：

- 炉体及其相关设备的清洗维护；
- 保证工艺中化学物品的纯度；
- 保证氧化气氛的纯度，特别是氧源的纯度；
- 硅片清洗。

### ② 氧化系统：氧化炉的应用

- 热生长氧化物;
- 离子注入后的热退火;
- 淀积各种膜;
- 高温扩散;

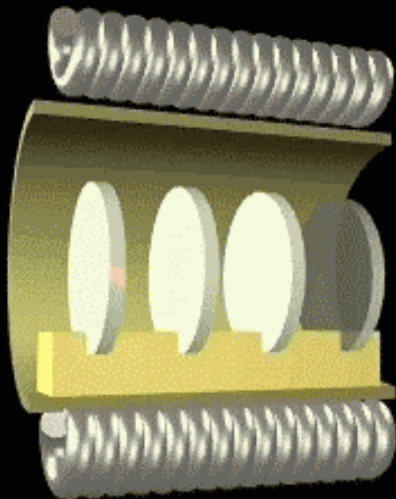
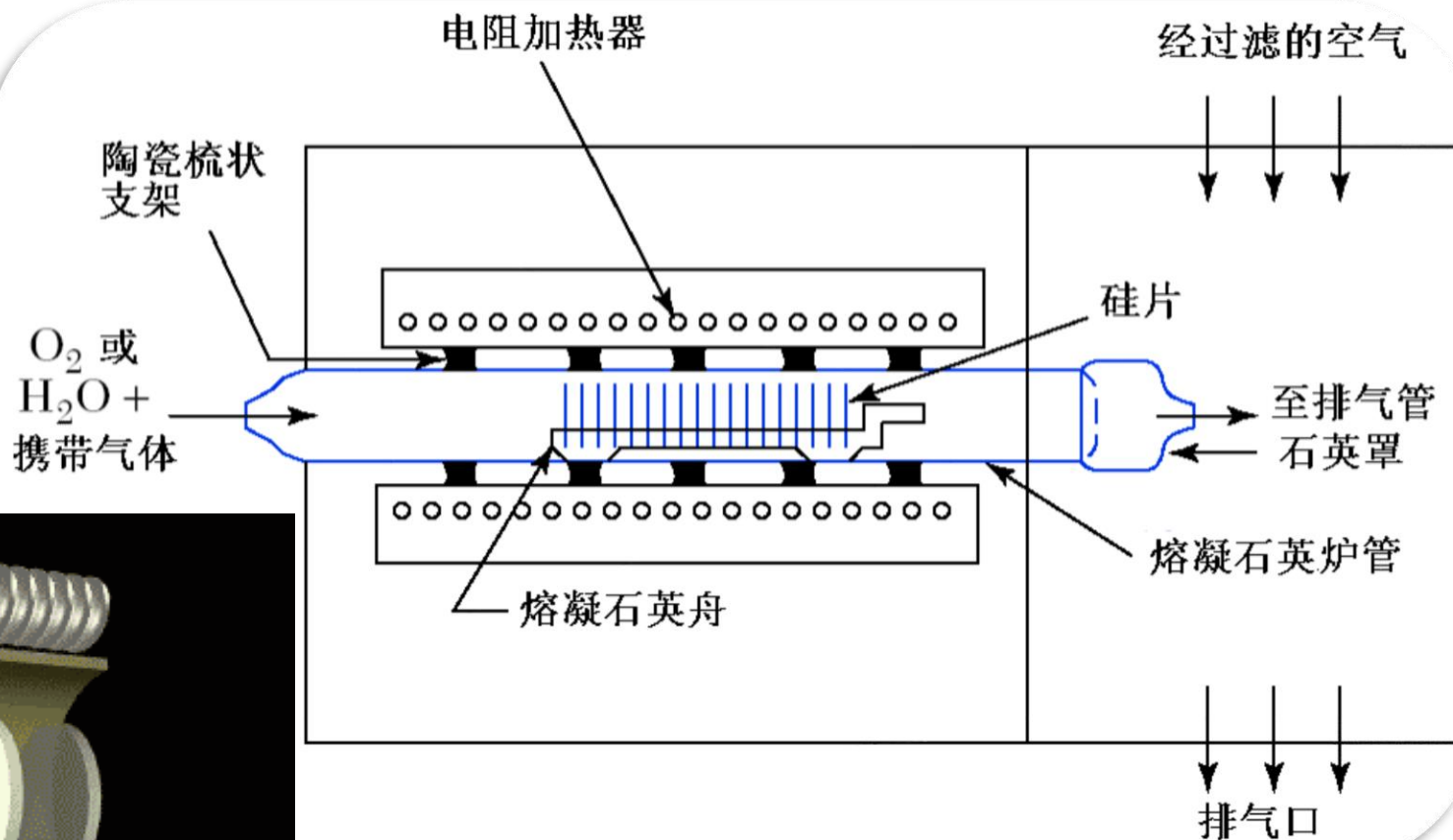
# 氧化系统



# 氧化系统



## 卧式热氧化炉管





## 卧式炉的局限:

- 晶圆尺寸增大

石英舟/浆必须更大更结实  
(力矩越大)

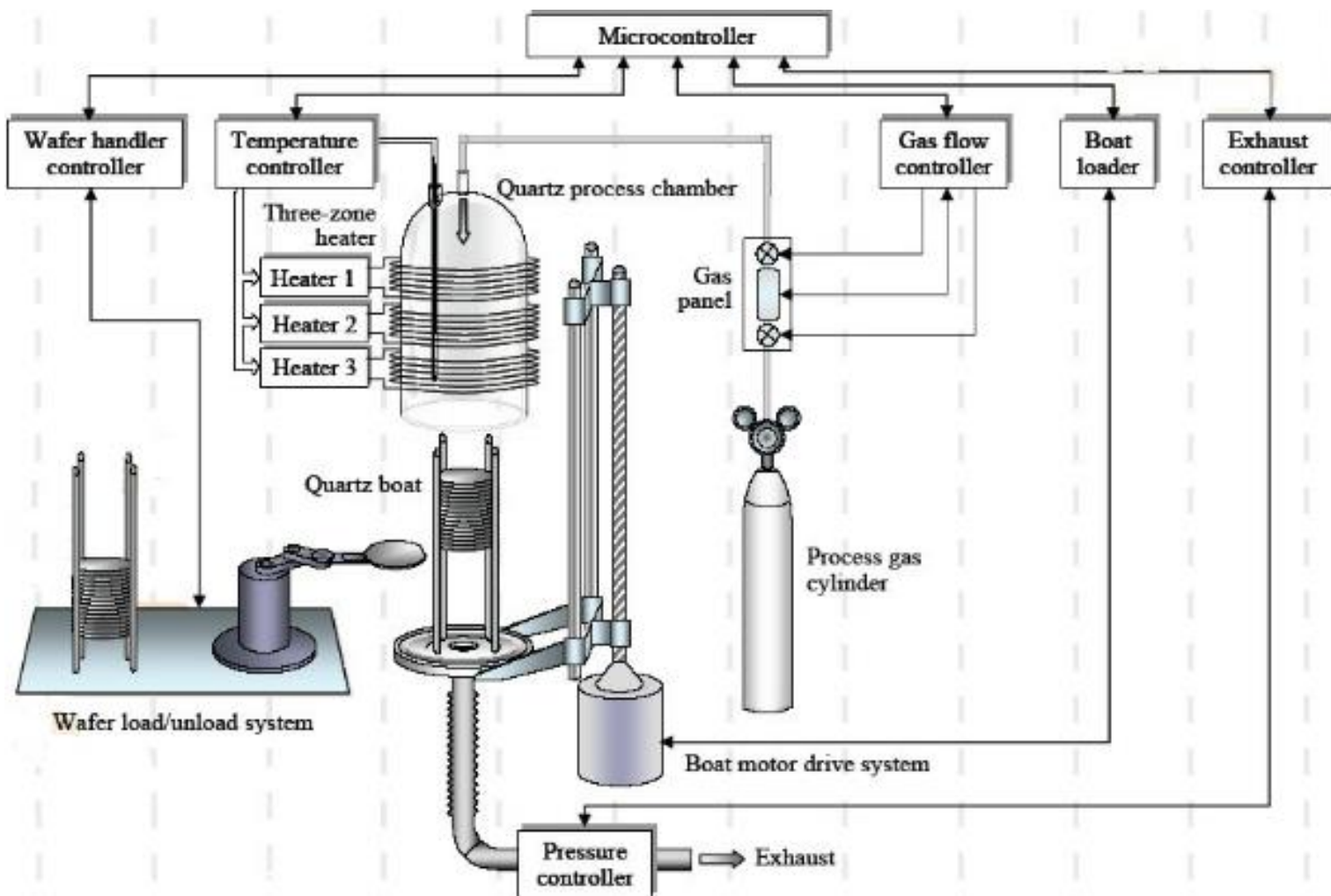
- 装载更多

炉管更长  
占地越多



# 氧化系统

## 立式反应炉原理



## 立式炉的优点:

- ① 方便自动装卸
- ② 晶圆转动，更均匀的温度和气流控制



- ③ 晶圆不与炉壁接触，产生颗粒少；若有颗粒，则落在第一个晶圆上
- ④ 晶圆水平放置  
力矩为零
- ⑤ 垂直炉设计，节省空间
- ⑥ 改善操作者安全

## 快速热处理器

**(RTP: Rapid Thermal Processing)**

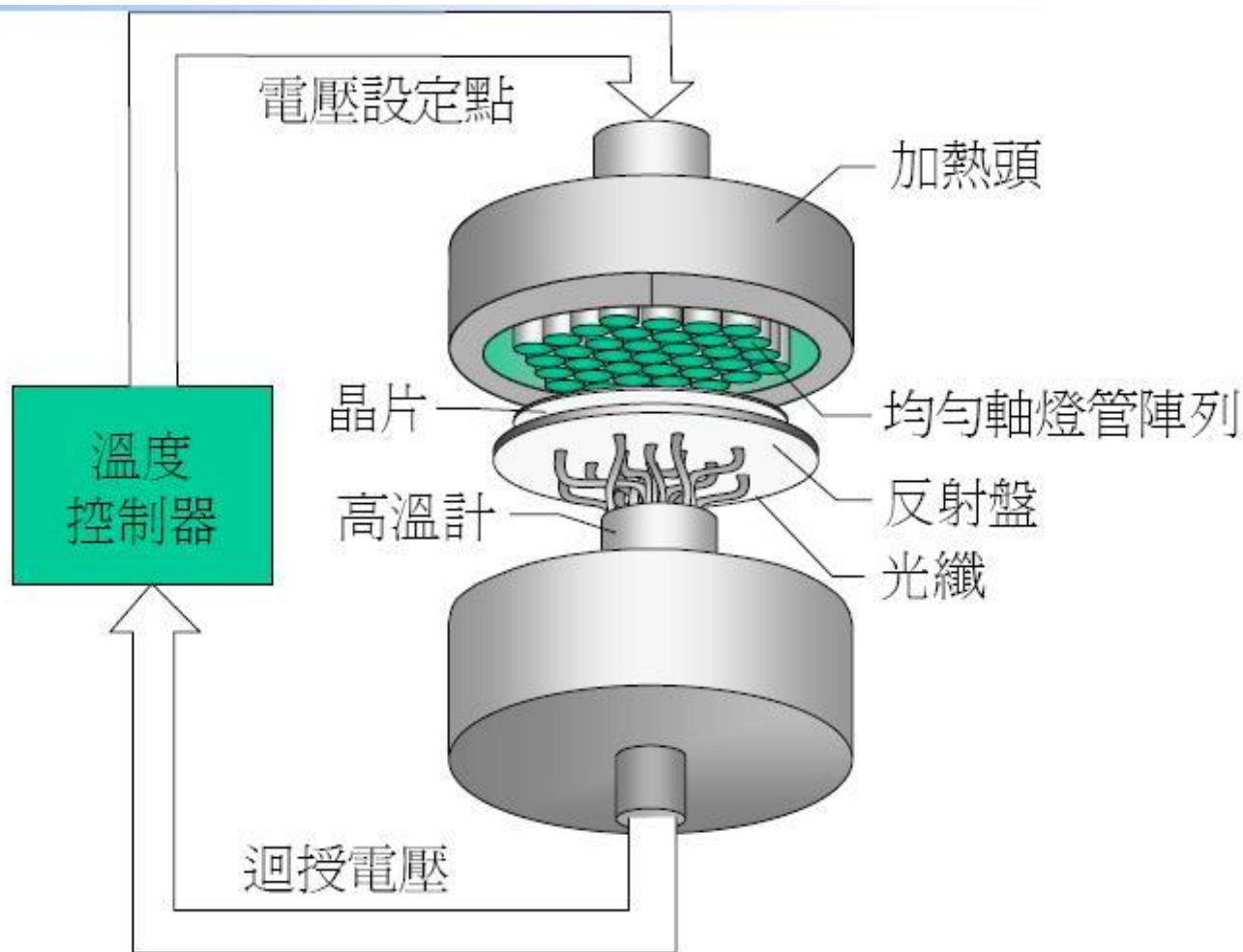
快速热处理器是一种**小型的快速加热**系统，带辐射热和冷却源；

具有非常快的、局域化的加热时间，**只对硅片进行加热**，典型的RTP设备可达到每秒几十度的升降温速率；

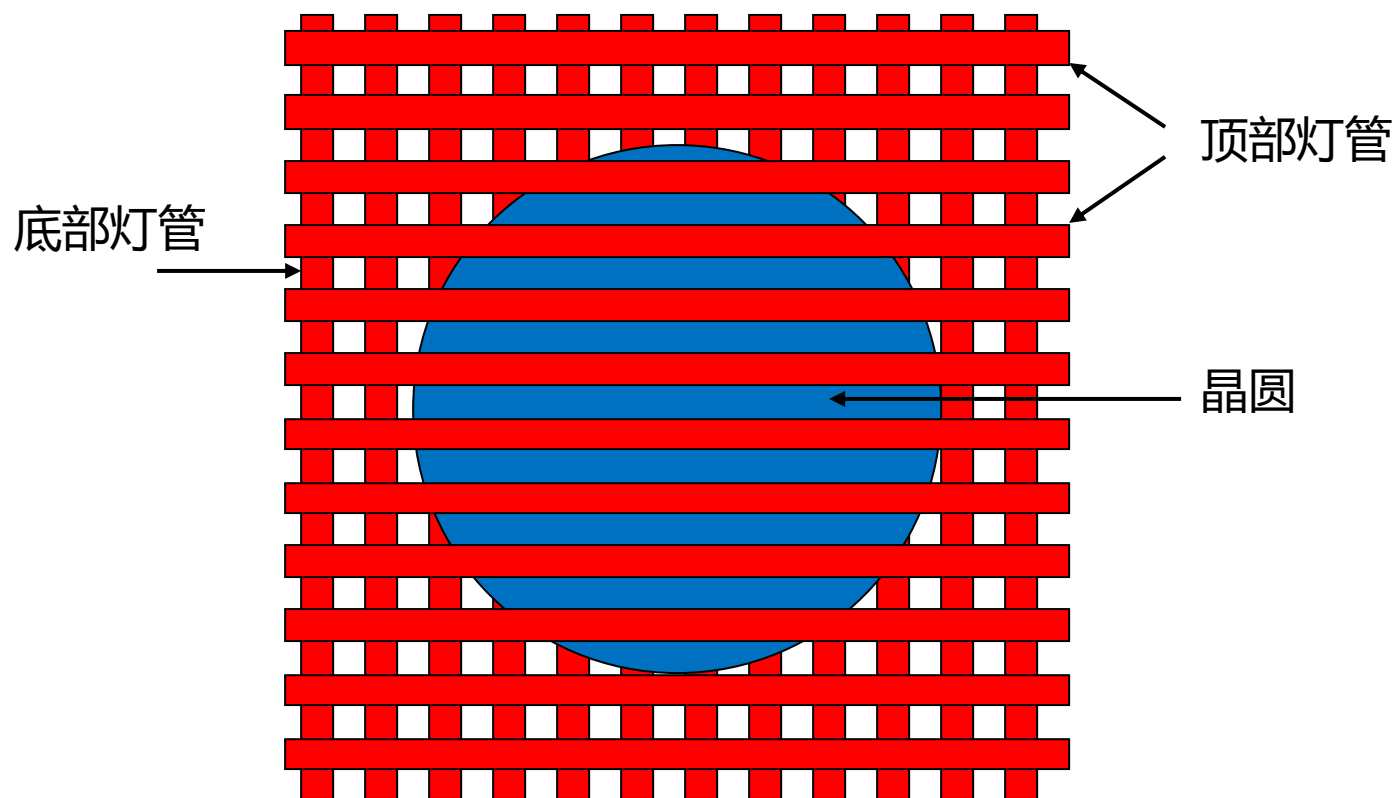
# 氧化系统——RTP



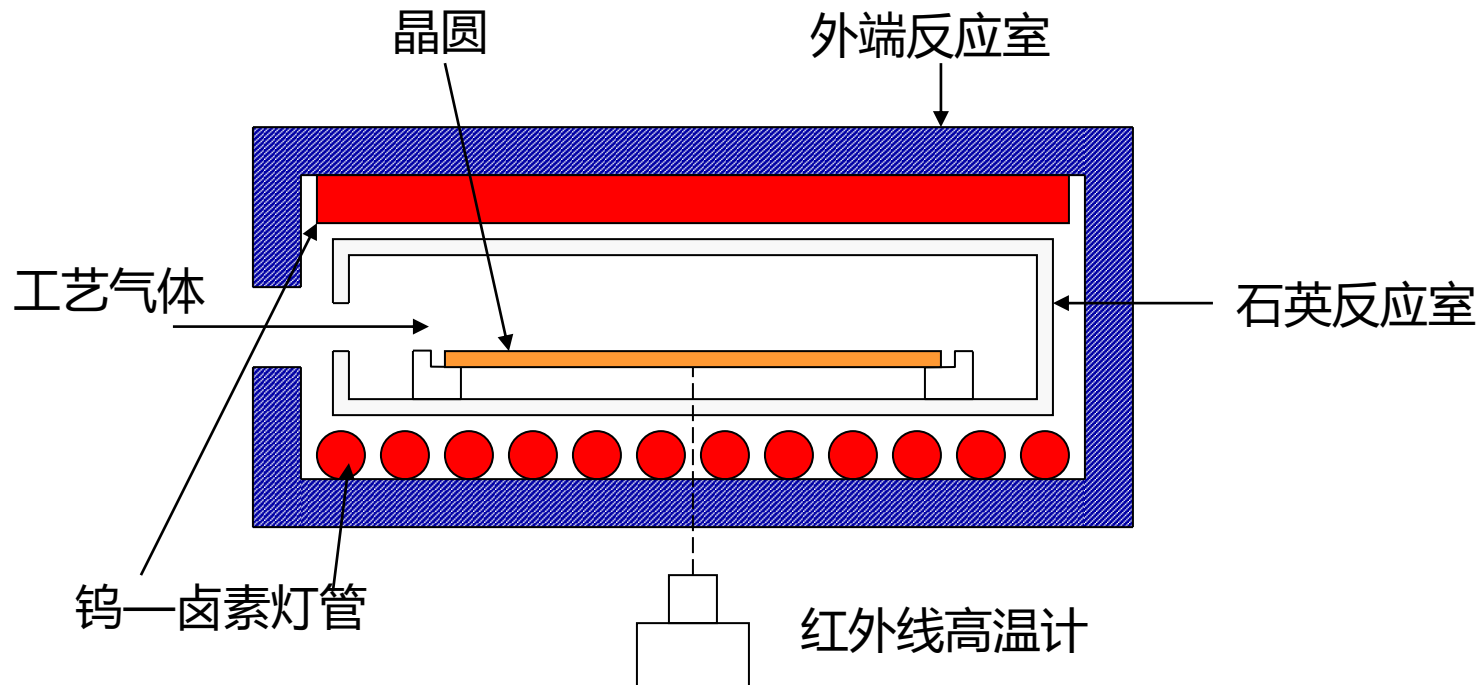
## RTP系统结构图



## 加热灯管阵列



## RTP反应室示意图 (1)

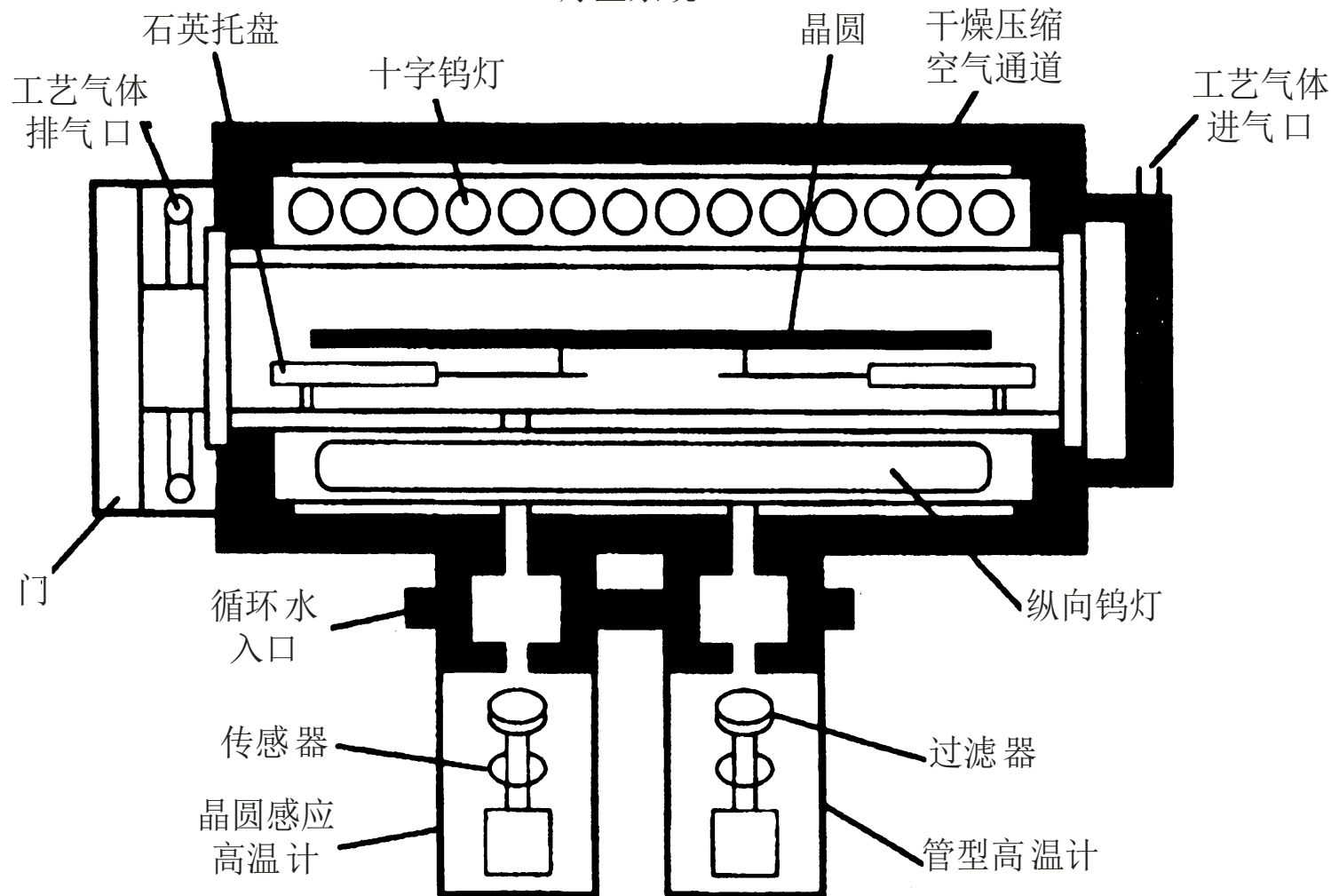


# 氧化系统——RTP



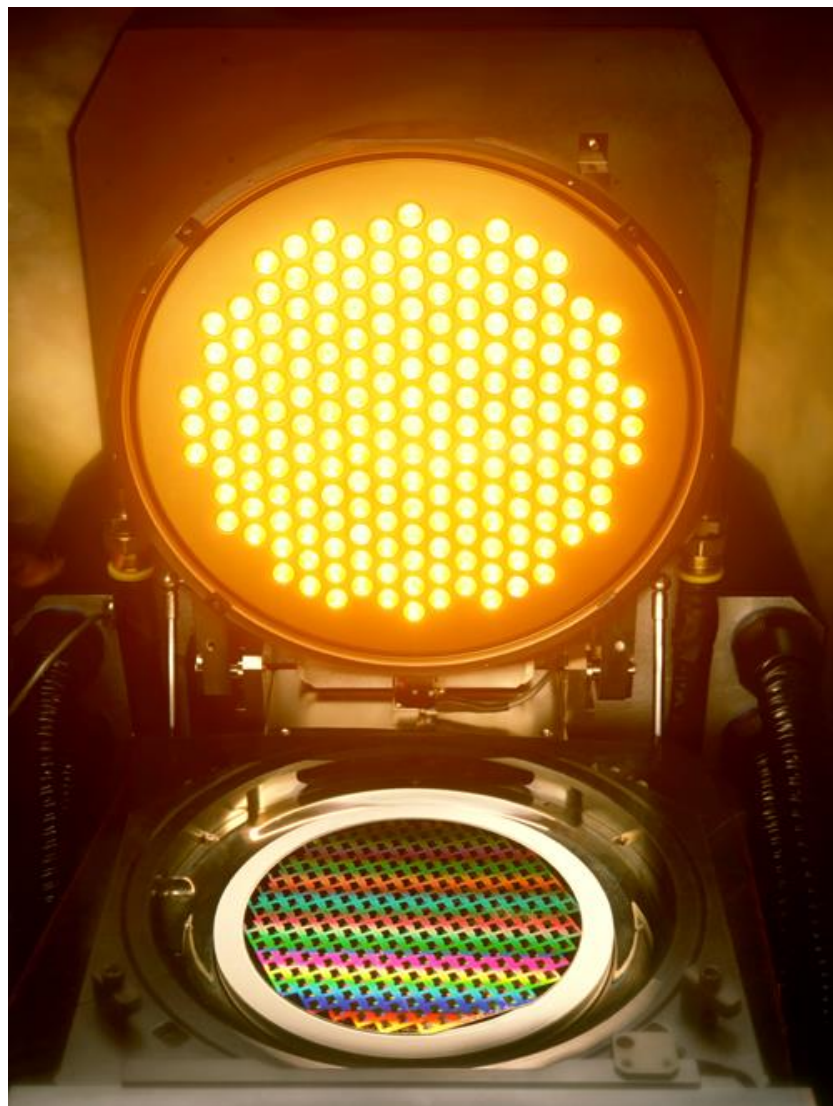
## RTP反应室示意图 (2)

灯型系统





# 氧化系统——RTP



## RTP反应室

照片提供: Applied Materials, Inc

# 氧化系统——RTP

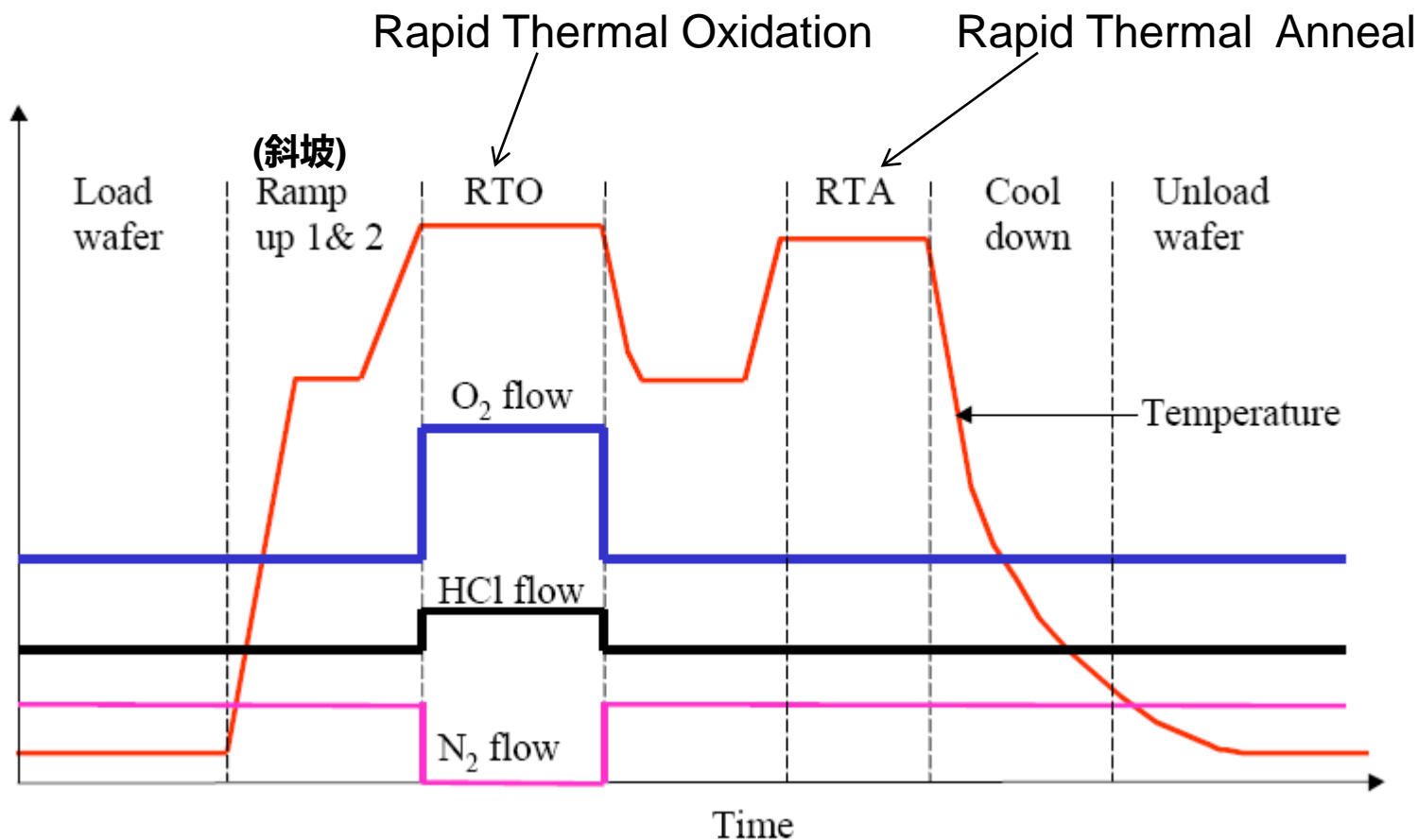


由示意图可看出，加热源（十字钨灯）在晶圆的上面，这样晶圆就可被快速加热。热辐射耦合进入晶圆表面并以较快速度到达工艺温度，由于加热时间很短，晶圆体内温度并未升温，这在传统的反应炉内是不可能实现的。

# 氧化系统——RTP

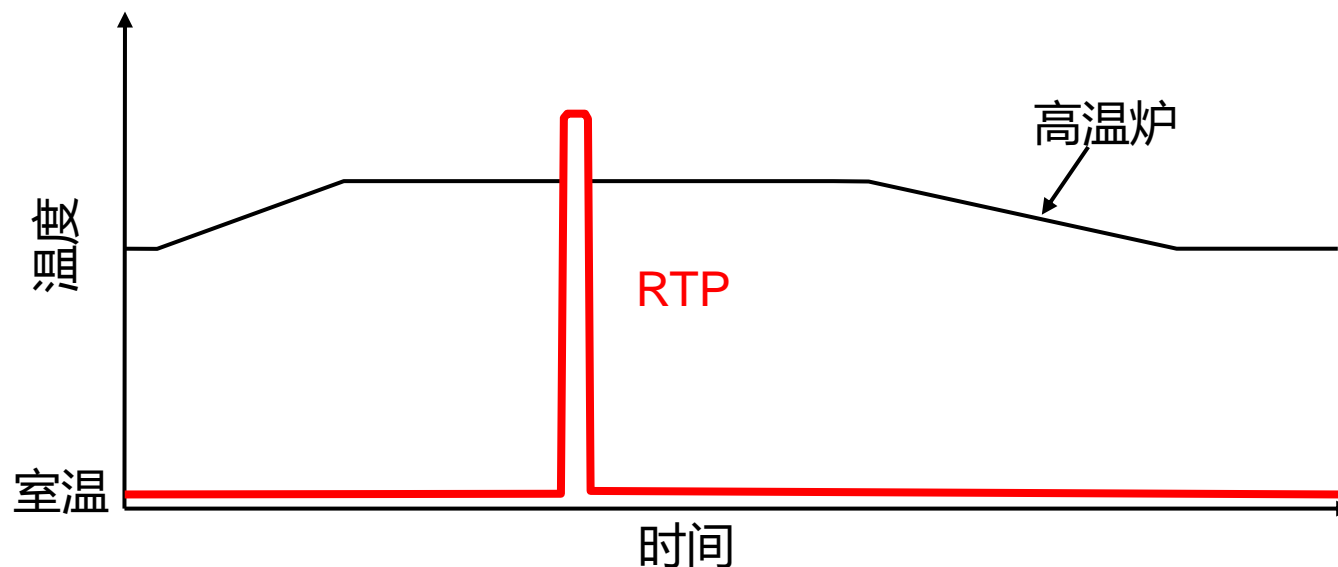


## RTP Process Diagram

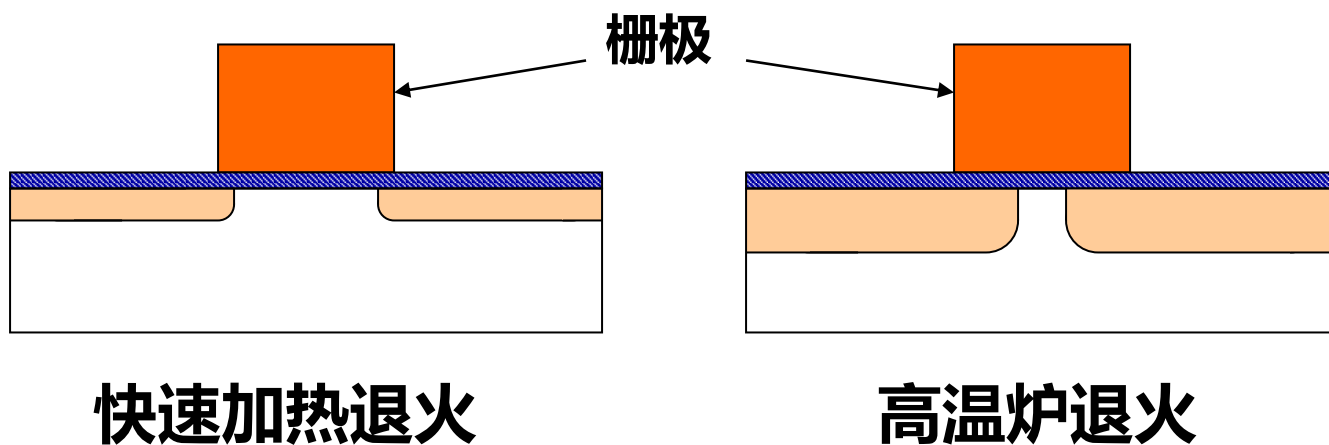


## 快速热处理器 vs. 高温炉

- 传统的高温加热炉是一种批量工具，一次能够处理数百片晶圆。由于热容量大，因此制程炉管或制程反应室的温度只能慢慢地升高和慢慢地降低。
- RTP是一种单晶圆制程，它能够以较快速率升温。



## 退火后掺杂物扩散



## 快速退火技术(RTP)特点

- **特点：**单片操作

- **优点：**

1. 杂质浓度不变，并100%激活.
2. 残留晶格缺陷少，均匀性和重复性好.
3. 加工效率高，可达200~300片/h。
4. 设备简单，成本低。
5. 温度较高( $1200^{\circ}\text{C}$ )，升温速度较快( $75\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ )
6. 掺杂物的扩散最小化。

## 后氧化评估

当晶圆从石英舟卸下后，要进行检测和评估，评估的数目依赖于氧化层和特定电路对**精确度及洁净度**的要求。

后氧化评估是通过一定数量的**测试晶圆**来进行的，按**一定的目的**放入石英舟中**特定的位置**。

测试晶圆对于那些需要破坏性或要求大面积未受到干扰的氧化区域的评估是必需的。作为氧化操作的结论，它们被用来做工艺的评估。

## 洁净度参数

- 可动离子
- 绝缘材料的强度
- 氧化层的折射率



## 表面检测

对氧化**洁净度**的快速检测是在晶圆从石英舟上卸下后实施的。

它是在高亮度的紫外线下对每片晶圆进行检测：**表面颗粒**、**不规则度**、**沾污**等；

## ③ 氧化膜的质量检验

- a. 氧化膜的缺陷检查
- b. 氧化膜的厚度测量
- c. 氧化膜的电学测量

## a. 氧化膜的缺陷检查

### ■ 氧化膜针孔的检测

EPW (邻苯二酚 - 乙二胺 - 水腐蚀法)、阳极氧化法、氯气腐蚀法、MOS 二极管法

### ■ 氧化导致的层错的检测 (OISF: Oxidation induced stacking faults)

氧化后, 用HF去除 $\text{SiO}_2$ , 用Sirtl溶液腐蚀;

Sirtl溶液:  $100\text{ml H}_2\text{O} + 50\text{ g Cr}_2\text{O}_3 + 75\text{ ml HF}$

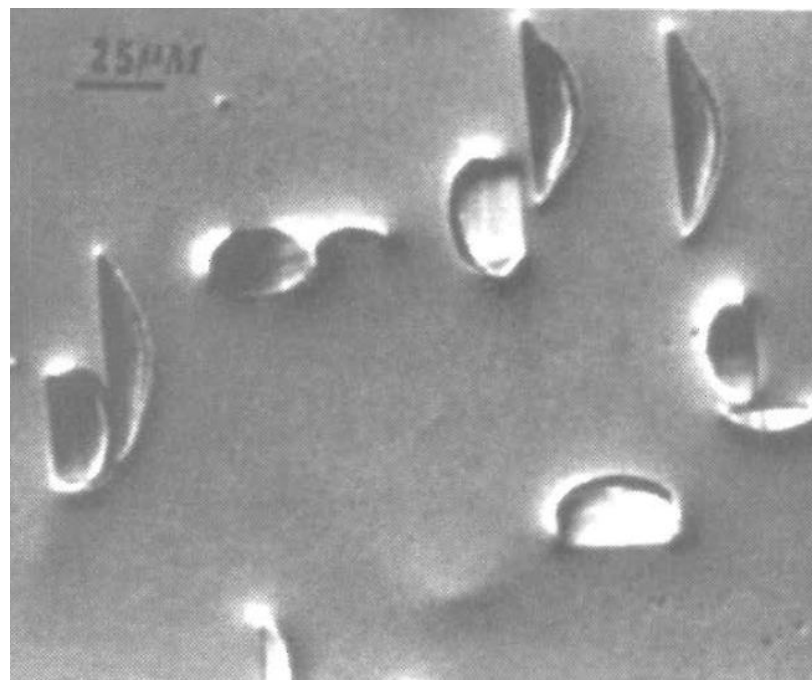
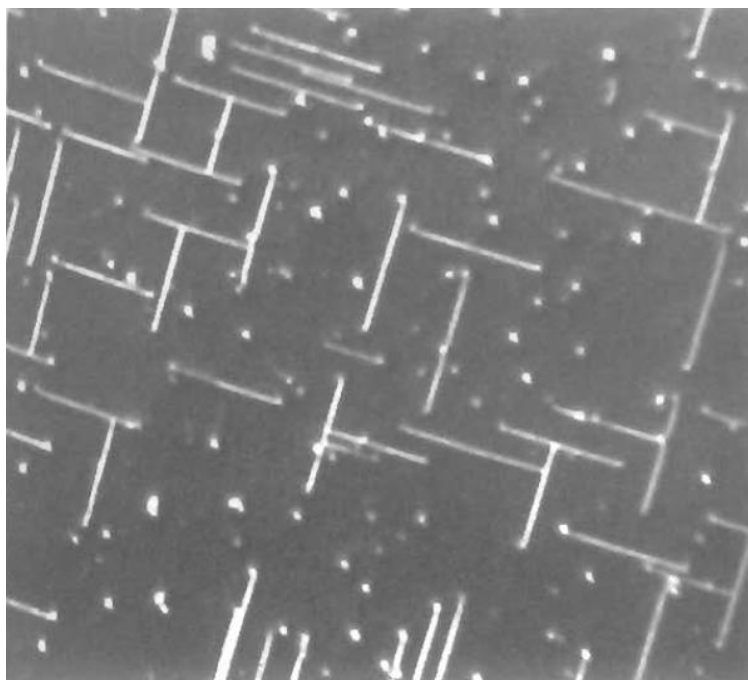
### ■ 氧化膜中钠离子含量测定

(在后面电学测量中讲到)

# 氧化膜的质量检测



## OISF – Oxidation Induced Stacking Fault



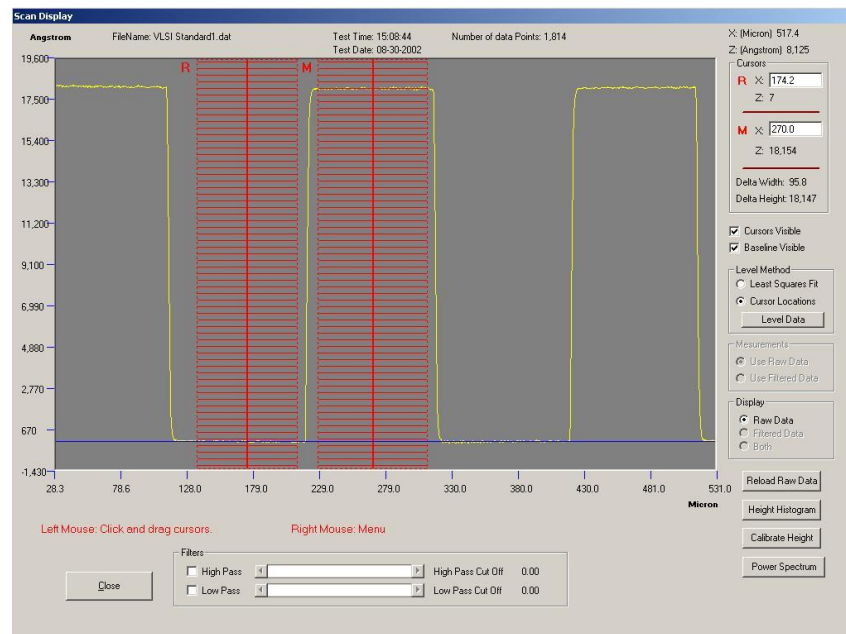
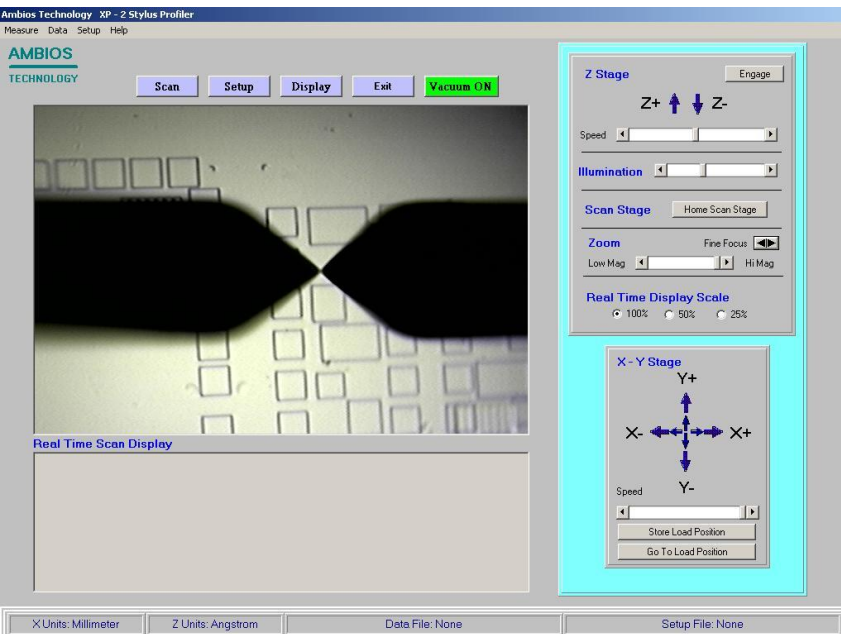
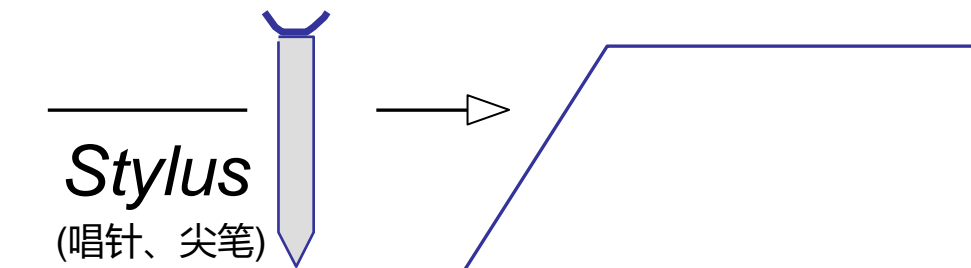
氧化时产生大量的间隙原子。这些点缺陷聚集为大的2D缺陷——层错。层错位于界面，成为重金属的吸杂中心，导致器件漏电。高压氧化（低温）和掺氯氧化，均有利于抑制OISF。

# 氧化膜的质量检测

## b. 厚度测量

- 机械法
- 比色法
- 椭偏法(Ellipsometry)
- 光干涉法C-V测量

机械法



## §2.6 氧化工艺和氧化系统



# 光干涉法 (Interferometry)

由光的相干原理，膜表面与界面反射二束光相干涉。由光学原理，两束光的光程差为入射光的波长整数倍时出现加强的亮度。

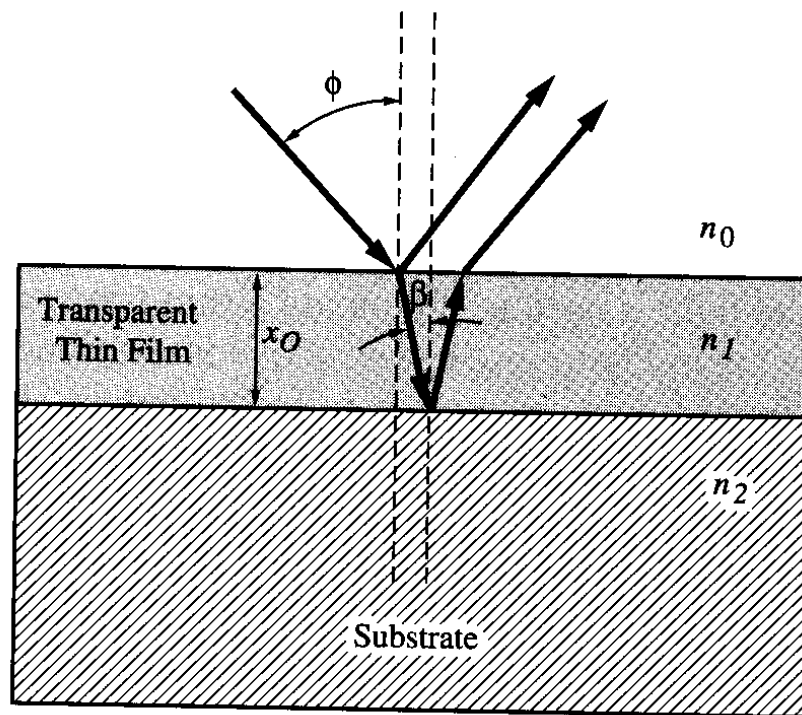
垂直入射时:

$$x_0 = m \frac{\lambda}{2n}$$

$n$ : 二氧化硅折射率

$\lambda$ : 入射光波长 如  $\lambda = 589.6 \text{ nm}$

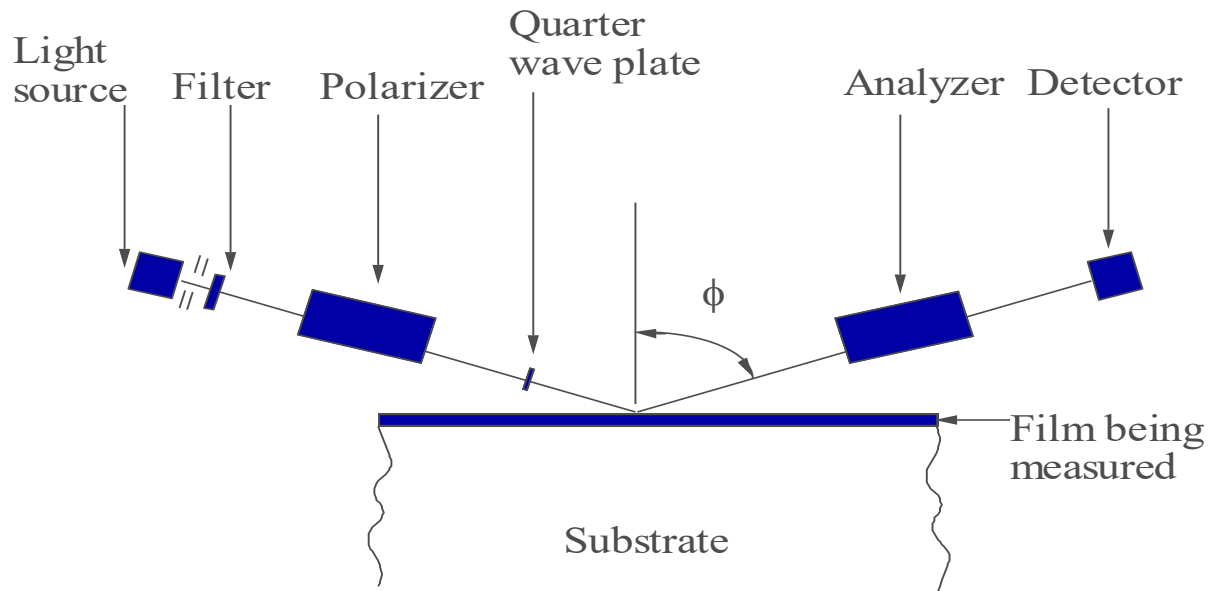
$m$ : 干涉级数



# 氧化膜的质量检测



## 椭偏法 (Ellipsometry)



单色光经过起偏器变成偏振光，再经1/4波片变成椭圆偏振光，照射样品，再经过膜的反射、检偏后，变成单色光进入光电管。

两个相互垂直的偏振光的分量的振幅与相位变化是与膜厚度及折射率有关，查图表（软件自动计算）可得到厚度。

## 椭偏法的应用

椭偏法是一种非常精确、非常灵活的测试方法：

### 厚度测量：

- 测量结果给出周期性的厚度结果
- 需要知道薄膜的一些性质
- 多种波长测量

### 厚度和折射率 (refractive index) :

- 可以决定不同材料的厚度及折射率

### 多层薄膜：

- 可以用多波长和多角度来决定多层薄膜的厚度

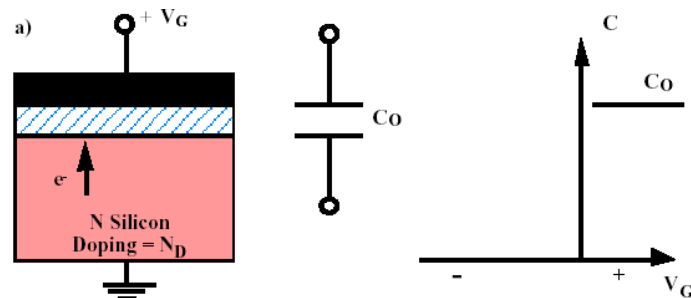


# 氧化膜的质量检测

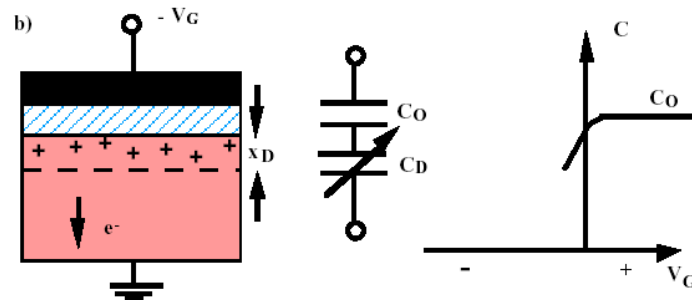


## c. 电学测量

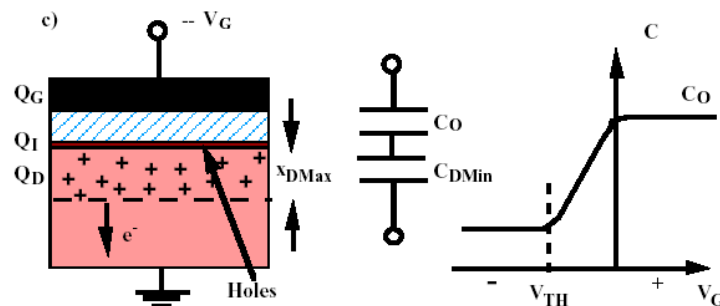
a) 正电压加在金属电极上，相当于积累区 (accumulation)



b) 负电压引起衬底部分耗尽 (depletion)

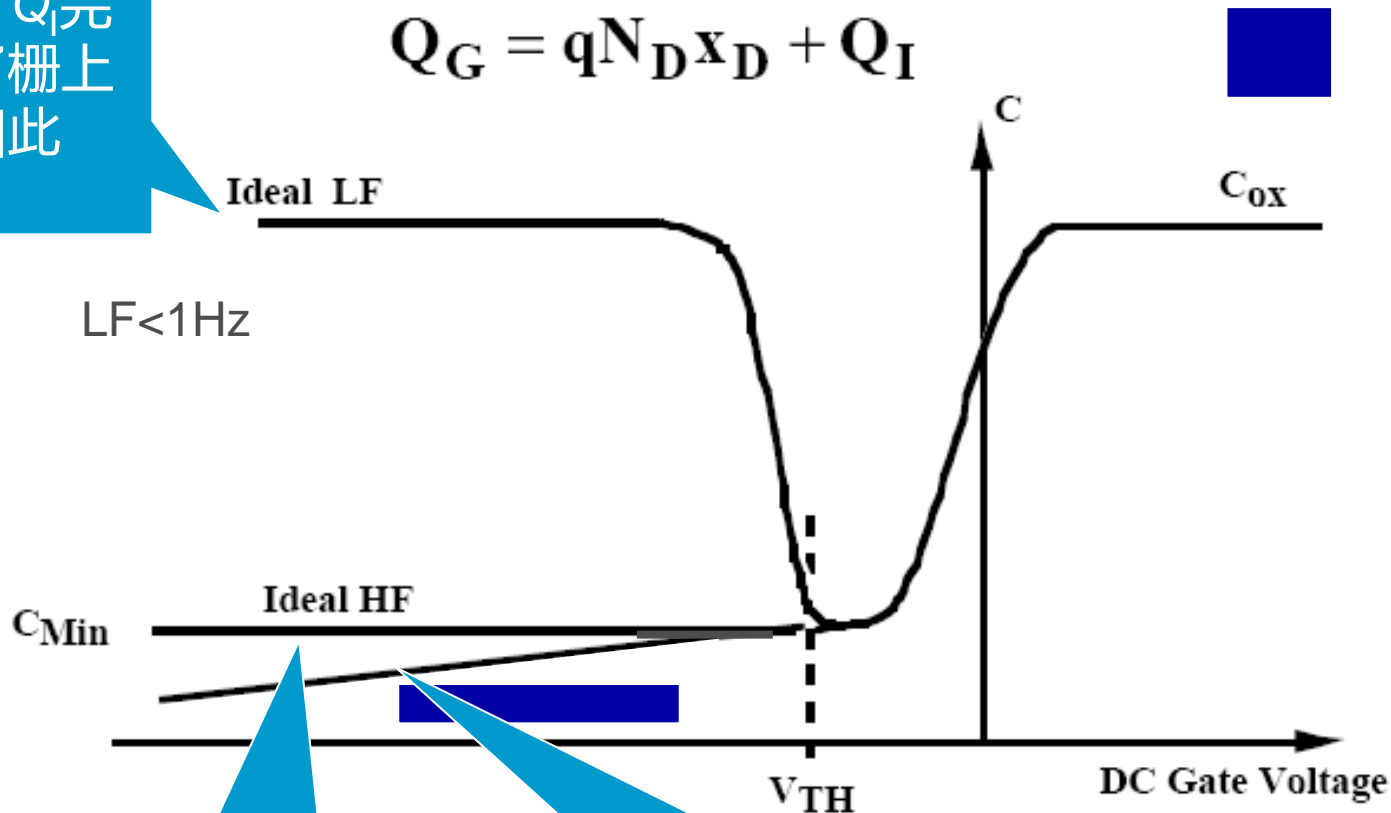


c) 进一步加负电压，使得反型层 (inversion) 出现。



# 氧化膜的质量检测

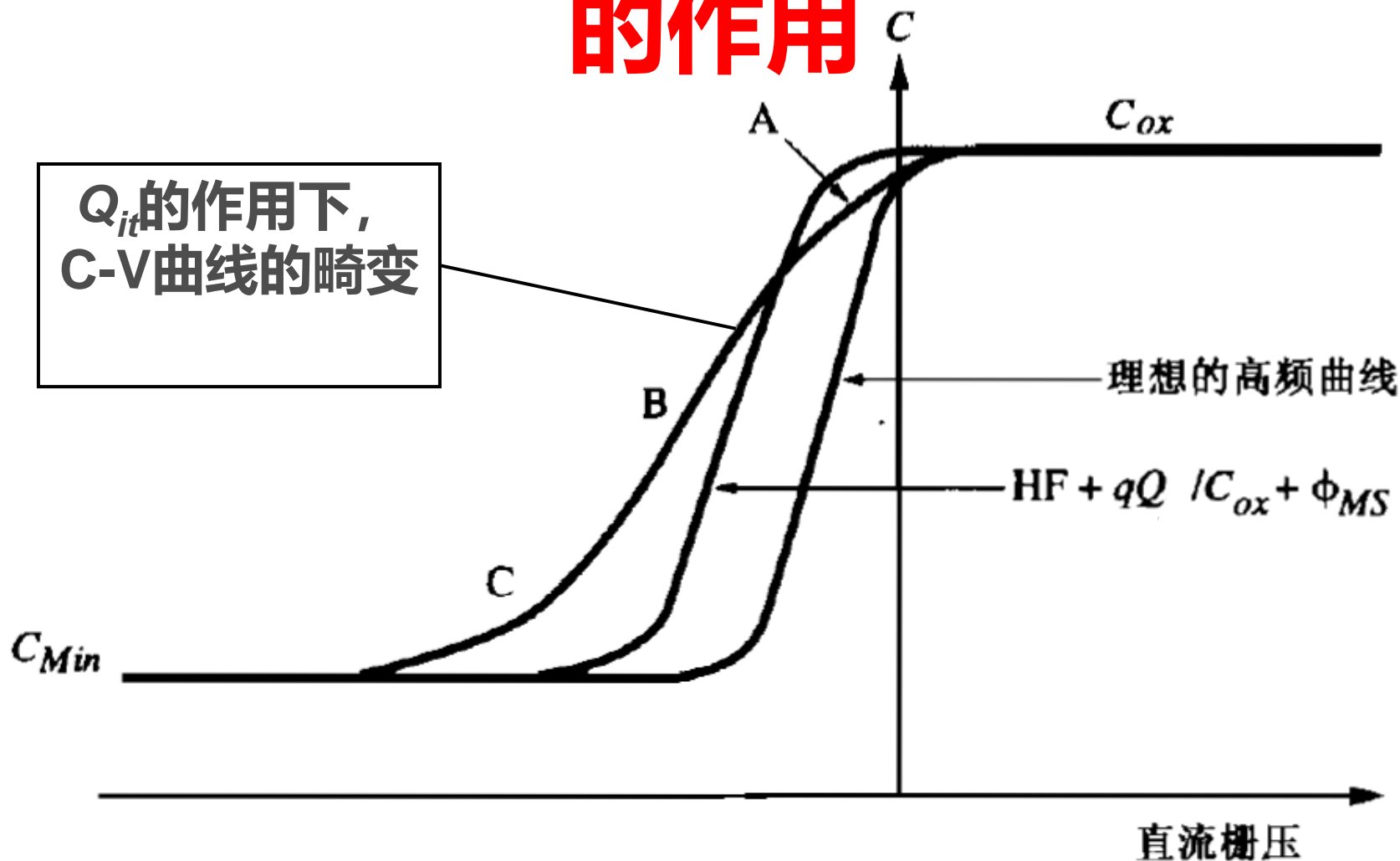
低频时,  $Q_i$  完全平衡了栅上电荷, 因此  $C_{inv} = C_{ox}$



在高频时, 由于  $Q_i$  跟不上频率的变化, 所以  $C_{inv}$  为  $C_{ox}$  和  $C_D$  的串联。

深耗尽: 在快速扫描时, 由于  $Q_i$  跟不上扫描速度的变化, 因此  $x_D$  必须增加来与栅上电荷平衡

## 界面电荷对于MOS电容C-V曲线的作用



## Si-SiO<sub>2</sub>系统中的电荷

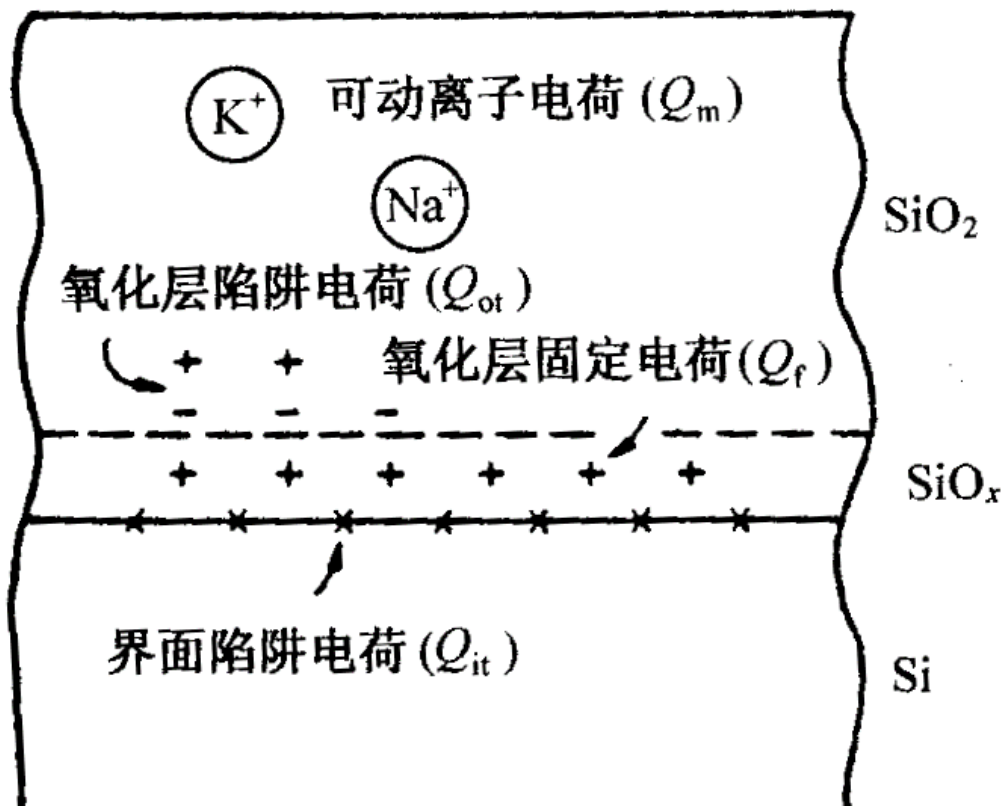
在SiO<sub>2</sub>内和Si-SiO<sub>2</sub>界面构成的系统中，存在**四种类型的电荷**：

- **可动离子电荷**：  $Q_m(\text{C}/\text{cm}^2)$ ，正电荷，如Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>
- **氧化层固定电荷**：  $Q_f(\text{C}/\text{cm}^2)$ ，正电荷，如Si<sup>+</sup>、荷正电的氧空位；
- **界面陷阱电荷**：  $Q_{it}(\text{C}/\text{cm}^2)$ ，正或负电荷，如Si的悬挂键；
- **氧化层陷阱电荷**：  $Q_{ot}(\text{C}/\text{cm}^2)$ ，正或负电荷；

# Si-SiO<sub>2</sub>的界面特性



**界面电荷的危害：**在Si表面感应出极性相同或相反的电  
荷，影响MOS器件的理想特性，造成成品率和可靠性的  
下降。



## 氧化层固定电荷 $Q_f$ 的产生

氧化停止时，所有SiO<sub>2</sub>层在SiO<sub>2</sub>-Si的界面附近都有一个薄的正电荷层，它被称为**氧化层固定电荷**。

**机理：**

**硅的不完全氧化**，导致界面附近一个极薄的(2nm或更小)的过渡区内有大量过剩的硅离子或氧空位，因此产生了带正电的固定电荷。

## 固定电荷的影响

- 主要使器件的 **C-V 曲线横向移动**，从而**改变**使MOS管进入导通状态的**阈值电压的值**。它将使 p沟道MOS器件的阈值电压增加，使n沟道MOS器件的阈值电压降低。特别是 $Q_f$ 数值的变化将引起阈值电压的不稳定。
- 固定正电荷对沟道载流子散射，使其**迁移率降低**，**影响MOS器件的跨导**。