

# 氧化实验

## 实验简介

在硅表面形成二氧化硅钝化层的能力是硅技术中的关键因素之一。尽管硅是一种半导体材料，可二氧化硅却是一种绝缘材料。在半导体上结合一层绝缘材料，再加上二氧化硅的其它特性，使得二氧化硅成为硅器件制造中得到最广泛应用的一种膜层。

## 实验原理

二氧化硅在以下两个方面扮演了重要角色：一是像身体那样保护器件的表面及内部。在表面形成的二氧化硅密度非常高(无孔)，非常硬。因此，二氧化硅层扮演了污染阻挡层的角色，它可以阻挡环境中脏物质侵入敏感的晶圆表面。同时，它的硬度可防止晶圆表面在制造过程中被划伤，及增强晶圆在生产过程中的耐用性。另一方面，二氧化硅对器件的保护源于其化学特性。不管工艺过程多么洁净，总有一些电特性活跃的污染物(移动的离子污染)最终会进入晶圆或落在晶圆表面。在氧化过程中，硅的最上层成为二氧化硅，污染在表面形成新的氧化层，远离了电子活性表面。其他污染物被禁锢在二氧化硅膜中，这样对器件而言伤害是很小的。在早期的 MOS 器件工艺中，通常在晶圆氧化后和在进行下一步工艺之前，要去除氧化物，以去掉表面那些不需要的移动的离子污染物。

二氧化硅薄膜的制备方法很多，如热氧化生长法、掺氯氧化

法、热分解淀积法、溅射法、真空蒸发法、外延生长法和阳极氧化法等。生产上常用的是热氧化生长法、掺氯氧化法、热分解淀积法三种。

### 1.热氧化生长法

把清洗干净的硅衬底置于高温下，并且通入氧气气氛，使衬底表面的一层硅氧化成二氧化硅。其又分为干氧氧化、水汽氧化、湿氧氧化和氢氧合成氧化等几种不同工艺。

1) 干氧氧化:在高温下用干燥纯净的氧气直接与硅片外表面的原子反应生成二氧化硅。其反应方程式为： $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ 。

氧化过程中，已形成的二氧化硅层阻止了氧原子与硅表面的直接接触，氧分子以扩散方式通过二氧化硅层到达二氧化硅—硅界面与硅原子发生反应，生成新的二氧化硅层，使二氧化硅层不断增厚。二氧化硅生长速度受氧分子在二氧化硅中的扩散速率和  $\text{SiO}_2$ —Si 界面处氧分子与硅原子反应速率的限制，关系式为： $d^2 = c \cdot t$ ，其中  $d$  表示氧化层的厚度， $c$  为氧化速率（ $\mu\text{m}^2/\text{min}$ ）， $t$  为氧化时间。

干氧氧化生成的二氧化硅薄膜干燥致密，和光刻胶沾润良好，光刻时不易产生浮胶现象，但是氧化速率慢。

2) 水汽氧化:在高温下水汽与硅片接触时，水分子与硅片表面原子反应生成二氧化硅初始层。反应方程式为： $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ ，随后水分子与硅的反应有两个过程：一是水分子透过氧化层在  $\text{SiO}_2$ —Si 界面处使硅原子氧化；二是水分

子先在二氧化硅表面反应生成硅烷醇( $\text{Si—OH}$ ),它的反应方程式为:  $\text{H}_2\text{O}+\text{Si-O-Si}=2(\text{Si-OH})$ 。

生成的硅烷醇再扩散进入二氧化硅层到达  $\text{SiO}_2\text{—Si}$  界面后与硅原子反应,使二氧化硅膜增厚,反应式为:  
 $\text{Si-Si}+2(\text{Si-OH})=2(\text{Si-O-Si})+\text{H}_2$ 。

上述两个过程中所形成的氢气迅速地沿着  $\text{SiO}_2\text{—Si}$  界面散开,也可能与二氧化硅网络结构中的氧离子结合成羟基,即  $\text{H}_2+2\text{-O}^-=2\text{-OH}$ 。

由于水汽氧化过程中二氧化硅网络不断遭到削弱,水分子或硅烷醇在二氧化硅中扩散加快,其扩散速度大于氧原子的扩散速度,所以水汽氧化速度比干氧化快得多。

3) 湿氧氧化:将干燥纯净的氧气先经过一个水浴瓶,使氧气通过加热的高纯去离子水携带一定量的水汽,再通入氧化炉中,水汽的含量由水浴温度和氧气决定。湿氧氧化既有干氧化作用又有水汽氧化的作用,水汽氧化时氧化物质是一个大气压的水汽,干氧化中氧化物质是一个大气压的干燥氧气,湿氧氧化时氧化物质是水和氧气的混合物,而它们的比例可以根据生产需要和器件要求进行调节,随着水汽比例的增加,氧气对生长速度的影响越来越小,因此湿氧氧化的速率介于干氧化和水汽氧化之间,即  $C_{\text{干氧}} \ll C_{\text{湿氧}} \ll C_{\text{水汽}}$ ,随着水浴温度的增加,  $C_{\text{湿氧}}$  更加接近  $C_{\text{水汽}}$ 。实际生产中,常用干氧—湿氧—干氧的方法生成  $\text{SiO}_2$ 。

湿氧氧化速率快,但是表面有硅烷醇和光刻胶沾润不良,光

刻时易浮胶，并能引起杂质的再分布。若在湿氧氧化前先通一段时间的干氧，则有利于保持硅片表面的完整性和生长高质量的二氧化硅，提高其间的表面性能；在湿氧氧化后再通入一段时间的干氧，可使湿氧生长的二氧化硅趋于干氧氧化膜的性质，同时表面的硅烷醇或表面吸附的水分子转变成硅氧烷( $\text{Si-O-Si}$ )，从而改善了二氧化硅表面与光刻胶的接触，使光刻时不易浮胶。这样做充分利用了干氧氧化和湿氧氧化的优点，解决了生长速率和工艺质量的矛盾。

4) 氢氧合成氧化:湿氧氧化和水汽氧化都要用到高纯去离子水，如果去离子水的纯度不够高或者水浴瓶等容器沾污的话，就会使氧化膜的质量受到影响，为此将适当比例混合的高纯氢气和氧气通入氧化炉，在高温下先合成水汽，然后再与硅反应生成二氧化硅，就能得到高质量的二氧化硅薄膜。

## 2.掺氯氧化法

在氧化气氛中添加微量氯元素进行二氧化硅薄膜生长，能降低钠离子沾污，抑制钠离子漂移，获得高质量的氧化膜，提高器件电性能和可靠性。常用的氯源有干燥高纯的氯气( $\text{Cl}_2$ )或氯化氢( $\text{HCl}$ )和高纯的三氯乙烯( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,液态)。掺氯氧化一般采用干氧氧化进行，这是因为水的存在会使氯不能结合到氧化膜中去，起不到降低可动钠离子、清洁氧化膜的作用，而且容易腐蚀硅片表面。

掺氯氧化速率略大于普通干氧氧化速率，这是由于氯进入二

氧化硅薄膜，使二氧化硅结构发生形变，氧化物质在其中的扩散速率增大的缘故。

在掺氯热氧化工艺中，常用的三种氯源里由于氯化氢气体和氯气都是腐蚀性较强的气体，因此在生产上使用越来越多的是三氯乙烯。

### 3.热分解淀积法

热分解氧化薄膜工艺是利用含硅的化合物经过热分解反应，在硅片表面淀积一层二氧化硅薄膜的方法。优点是基片本身不参与形成氧化膜的反应，而仅仅作为淀积二氧化硅氧化膜的衬底(也可以不是硅衬底)，保持硅片厚度不变(这是和热氧化法的根本区别)。因为这种方法可以在较低温度下应用，因此称为“低温淀积”。常用的热分解淀积氧化膜反应源物质有正硅酸乙酯和硅烷两种。

正硅酸乙酯热分解淀积的温度控制在 20℃ 左右，反应在真空状态下进行，真空度必须在 100\*133.3Pa 以上，淀积时间根据膜厚决定。淀积得到的二氧化硅氧化膜不如热生长的致密，但如果在真空淀积之后经过适当的增密处理可使其质量有所改善。方法是硅片在反应炉内加热升温到 850~900℃ 半小时左右，之后再干燥的氮气、氩气或者氧气气氛中继续加热一段时间即可。其实是一种 LPCVD 工艺，反应方程式为：



硅烷热分解淀积的反应方程式为： $\text{SiH}_4+2\text{O}_2=\text{SiO}_2+2\text{H}_2\text{O}$

(300~400℃)，它其实是一种 APCVD 工艺，是目前生产中常用的常规工艺。

由于水汽氧化成本比较低，而氧化层不致密，氢氧合成氧化质量稍好，从成本角度考虑，可以采用水汽氧化，而湿氧氧化一般用于三扩和一次氧化，干氧氧化常用于离子注入前淀积氧化层。

二氧化硅薄膜质量与厚度、表面质量、氧化层层错及 Si-SiO<sub>2</sub> 系统电荷有关。①厚度：要求在指标范围内，且保持均匀一致。厚度测量要求精度不高时可用比色法、磨蚀法；精度高时，可用双光干涉法、电容—电压法；精度高达 10 埃时用椭圆偏振仪，也是现在常用的方法。

氧化膜的厚度不均匀不仅影响氧化膜对扩散杂质的掩蔽作用和绝缘作用，而且在光刻腐蚀时容易造成局部沾污。要提高膜厚均匀性，首先要控制好氧气的流量，保证反应管里硅片周围氧气和水蒸汽气压均匀；稳定炉温，保证足够长的恒温区；还要控制好水浴温度；氧化前做好硅片的处理，保证清洗质量和硅片表面质量。

②表面质量：要求薄膜表面无斑点、裂纹、白雾、发花和针孔等缺陷。通常通过在聚光灯下目测或者镜检发现各种缺陷。

氧化膜出现斑点会导致斑点周围的氧化膜对杂质的掩蔽能力降低，会造成器件性能变坏，甚至做不出芯片来。一些突起的斑点还会影响光刻的对准精度，造成光刻质量不好，因此要保证氧化前硅片表面无微粒；石英管长期处于高温下易老化，内壁产

生颗粒沾污硅片，要及时清洗，更换石英管；操作中注意避免水珠飞溅到硅片表面；硅片清洗后要烘干，确保表面无水迹。

针孔会使氧化层扩散时的掩蔽作用失效，引起晶体管漏电增大，耐压降低甚至击穿，还会造成金属电极引线 and 氧化膜下面的区域短路，使器件变差或报废。为了减少针孔，必须保证硅片表面质量无位错层错。硅片表面应平整光亮，加强整个器件工艺过程中的清洗处理。

③氧化层层错：将氧化片先经过腐蚀显示，再用显微镜观察，可以看到很多类似火柴杆状的缺陷。氧化层层错会使得氧化膜出现针孔等，最终导致 PN 结反向漏电增大，耐压降低甚至穿通，使器件失效。在 MOS 器件中，Si-SiO<sub>2</sub> 系统中的层错会使载流子迁移率下降，从而影响跨导和开关速度。因此要保证硅片表面抛光质量和表面清洗质量，采用掺氯氧化和吸杂技术，在硅片背面引入缺陷或造成很大应力来降低热氧化层错。

④Si-SiO<sub>2</sub> 系统电荷：包括 Si-SiO<sub>2</sub> 系统中的固定电荷、界面态、可动 Na<sup>+</sup>和电离陷阱等，都可以通过电容—电压法检测。

## 实验内容

- 1.氧化设备介绍
- 2.检查机台状态
- 3.操作氧化炉设备

完成开炉、放片、氧化、完成、取片、开炉等操作环节，对

晶圆进行氧化。

#### 4.设置氧化参数

观察氧化剂通过二氧化硅层的运动及速率变化。

#### 5.观察硅与二氧化硅界面

观察硅与二氧化硅界面不断向硅内移动，使硅表面的玷污移到氧化层内，形成一个新洁净界面的过程。

## 实验仪器

### 1.氧化炉

氧化炉分为炉体、温度测量系统、温度控制系统、反应管四个部分，炉体可以提供稳定的高温条件，用高温电热丝加热，炉管用绝缘性好的氧化铝管，电热丝绕套在炉管上，外面衬以保温材料，最外层是钢板制成的炉罩。温度测量用电热偶配上电位差计，温度控制系统分为自动和手动两部分，手动用调压变压器调控，自动用精密温度自控仪或者计算机控制。反应管用耐高温不易变形的石英管或性能更好但价格较贵的碳化硅管。

### 2.氧化源发生和输送系统

### 3.进出硅片推拉系统

高温炉的组成：①工艺腔；②硅片传输系统；③气体分配系统；④温控系统；⑤尾气系统。

炉管反应炉包含由多铝红柱石材料制成的陶瓷炉管，管的内表面有铜材料制成的加热管丝。每一段加热炉丝决定一个加热区



并且由相应的独立的电源供电，由比例控制器控制其温度。反应炉最多可以有七个独立的加热区。在反应炉里有个石英制成的炉管，它被用作氧化反应室。反应室可以在一个瓷套管里，瓷套管叫作套筒。它起到一个热接受器的作用，可以使得沿石英炉管的热分配比较均匀。热电偶紧靠着石英炉管，并把温度信号发回比例控制器。控制器按比例把能量加到炉丝上，炉丝靠热辐射和热传导加热。热辐射来源于炉丝的能量蒸发和炉管的反射。控制器非常复杂，可以通过控制使得中央区的温度精度达到正负 0.5 摄氏度。对于一个在 1000 摄氏度反应的工艺来讲，温度变化只有 0.05%。对于氧化工艺，晶圆被放在承载器中，置于中央区，氧化气体进入石英炉管，在那里发生氧化反应。

## 实验指导

### 1.选择实验内容

鼠标点击相关实验内容，进入到该实验操作设备前，实验选择界面如图 5-1 所示。



图 5-1 选择实验界面

## 2.选择实验模式

选择学习模式操作者可以从左侧实验步骤中任意模块进行操作。选择考核模式操作者可以从实际工艺流程往下一步一步操作。在考核模式下记录学生考核的问题及操作步骤分数，实验模式选择界面如图 5-2 所示。



如图 5-2 实验模式选择界面

## 3.实验操作指导

实验操作界面介绍本工艺知识点及实验过程中的操作指导，实验工艺操作界面如图 5-3 所示。



图 5-3 实验工艺操作界面

#### 4.氧化炉设备实验操作步骤

1) 介绍设备结构：鼠标左键点击“设备”，弹出设备介绍信息，点击“下一步”继续介绍设备相关结构，设备结构介绍如图 5-4 所示。

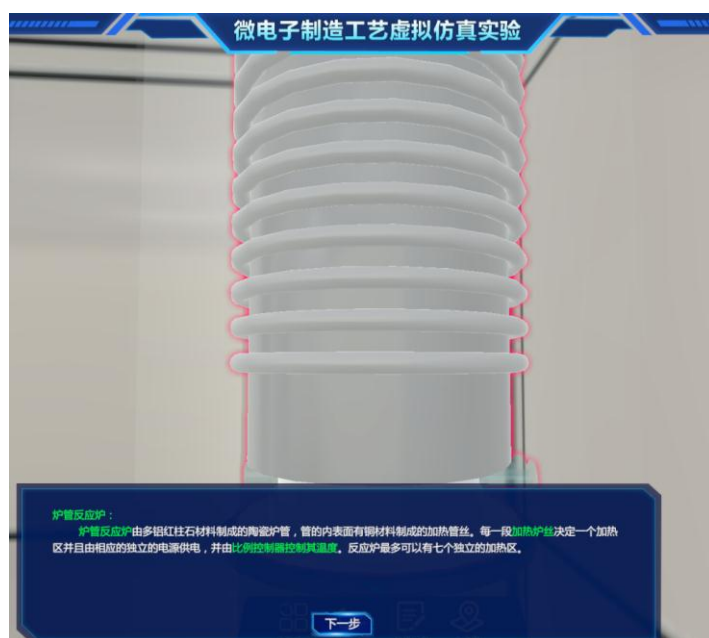


图 5-4 设备结构介绍

2) 检查机台状态：漫游走到“氧化炉”操作台，鼠标点击“控制面板”，弹出控制面板窗口，检查机台状态。

3) 将晶圆放置到氧化炉进料处内：鼠标点击氧化炉操作台旁边小车上的“晶圆匣”，晶圆匣自动放置到待处理处。

4) 点击设备控制面板上的“参数设置”按钮，弹出的氧化参数设置界面，确定参数设置，参数设置如图 5-5 所示。

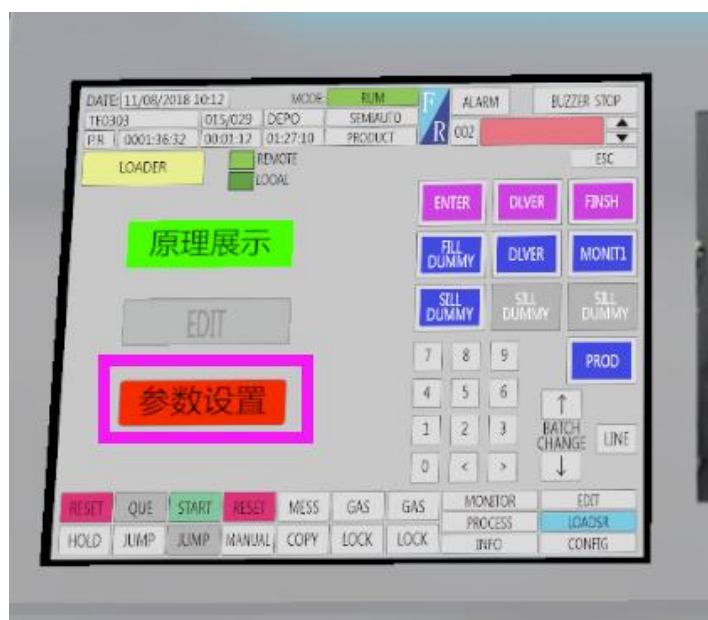


图 5-5 参数设置界面

5) 点击“Edit”按钮，选择氧化方式、氧化温度、输入氧化时间，点击“计算氧化厚度”，最后点击“开始氧化”，氧化层生长曲线如图 5-6 所示。

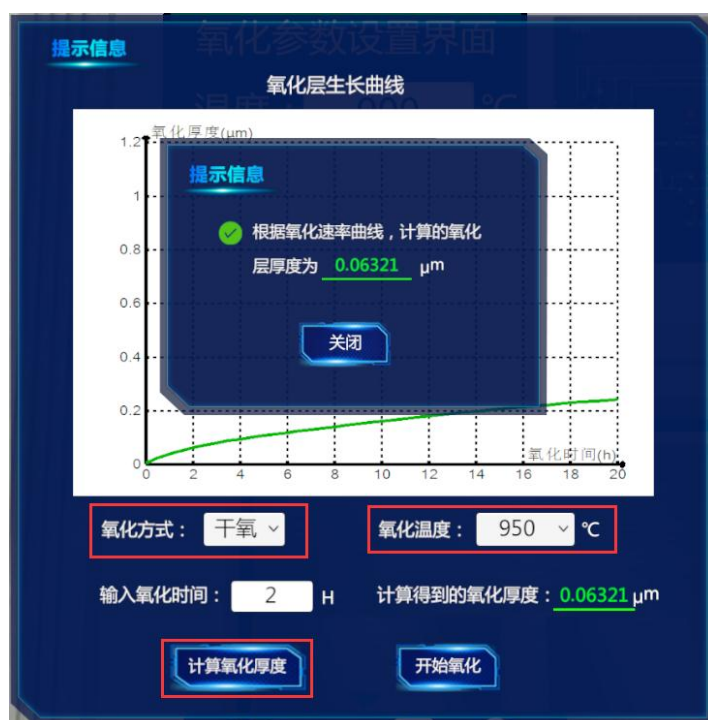


图 5-6 氧化层生长曲线

6) 上料完成后，关闭氧化炉舱门。

7) 关闭舱门后，进行加热，通入气体。

8) 进行氧化，观察氧化动画效果。鼠标点击设备控制面板上的“原理展示”按钮，弹出氧化原理动画展示界面，氧化原理展示如图 5-7 所示。

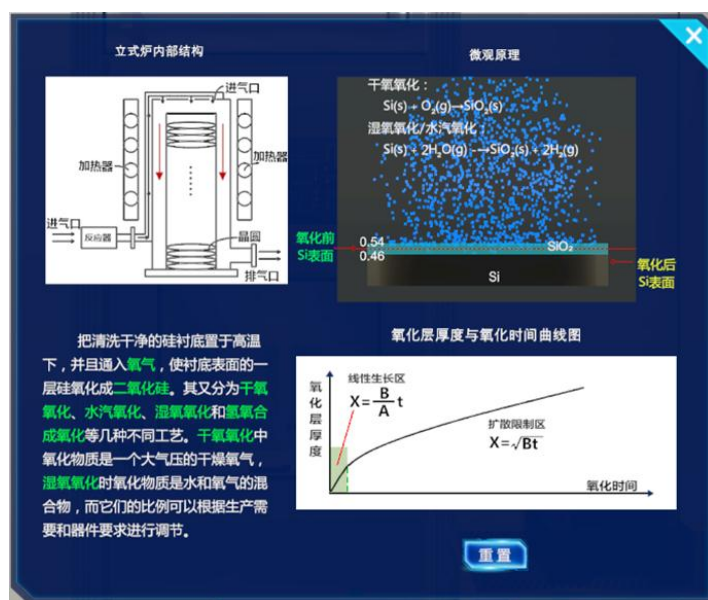


图 5-7 氧化原理展示

9) 氧化后，炉管内缓慢降温，待晶圆冷却至室温后，取出晶圆片。

10) 实验操作结束。请继续进行其他实验项目。退出实验时，保存该实验数据记录，实验结束退出实验界面如图 5-8 所示。

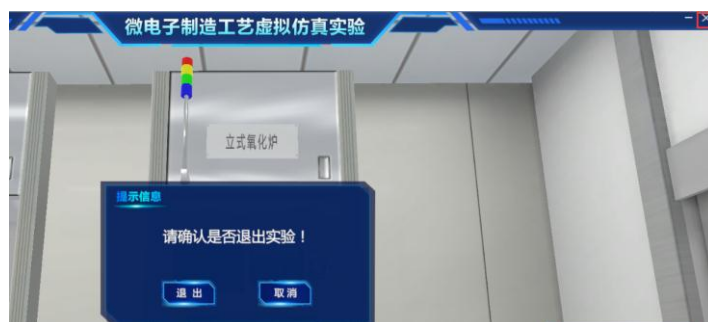


图 5-8 实验结束退出实验

## 思考题

- 1.列出硅器件中，二氧化硅膜层的三种基本用途。
- 2.列出在热氧化反应中的两种氧化剂。
- 3.决定氧化厚度的三个因素是什么？
- 4.快速热氧化的优点是什么？

## 参考资料

- 1.《微电子制造科学原理与工程技术》，第二版，Stephen A.Campbell 著；
- 2.《芯片制造》，第六版，Peter Van Zant 著；
- 3.《硅集成电路芯片工厂设计规范》，GB50809-2012；
- 4.《半导体制造技术》，Michael Quirk,Julian Serda 著；
- 5.《半导体器件基础》，Robert F.Pierret 著；