

集成电路工艺原理

上海电力大学

邱丽娜、刘伟景

第三章 热氧化原理 (上)

| | |
|-----|---------|
| 第一章 | 前 言 |
| 第二章 | 硅片的清洗 |
| 第三章 | 热氧化 |
| 第四章 | 光刻原理和技术 |
| 第五章 | 外延生长 |
| 第六章 | 扩散 |
| 第八章 | 金属化 |
| 第七章 | 离子注入 |
| 第九章 | 刻蚀 |
| 第十章 | 工艺集成 |

硅工艺中的一系列重要硅基材料:

SiO_2 : 绝缘栅/绝缘/介质材料;

Si_3N_4 : 介质材料, 用作钝化/掩蔽等;

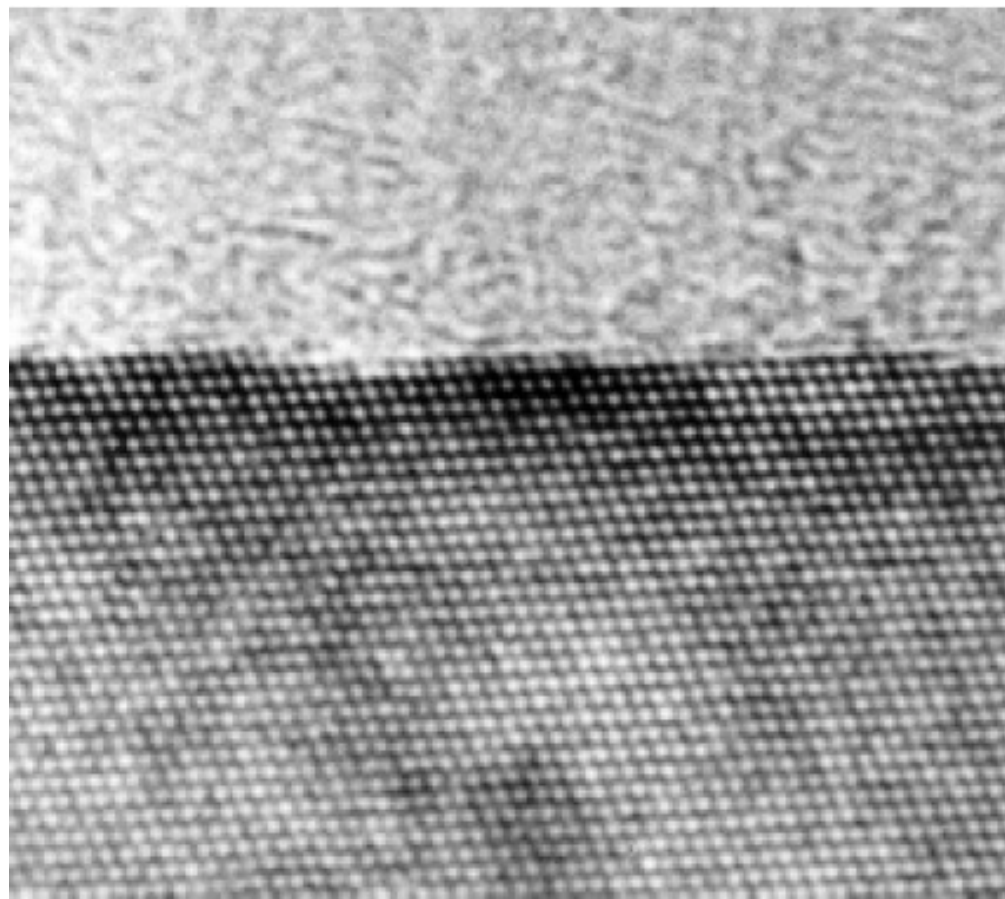
多晶硅: 可以掺杂, 导电;

硅化物: 导电, 作为接触和互连.....

SiO_2 与Si之间完美的界面特性是成就硅时代的主要原因

第三章 热氧化原理 (上)

4



SiO₂

Si

(Photo courtesy of J. Bravman.)

TEM照片——单晶硅表面热氧化所得非晶二氧化硅薄膜

SiO₂的基本性质

- 通常热氧化生长的SiO₂是非晶的
- 熔点: 1732 °C (晶体结构)
- 重量密度: 2.27 g/cm³
- 原子密度: 2.2×10^{22} 分子/cm³
- 折射率 (refractive index) $n=1.46$
- 介电常数 (dielectric constant) $\epsilon=3.9$

SiO₂的基本性质

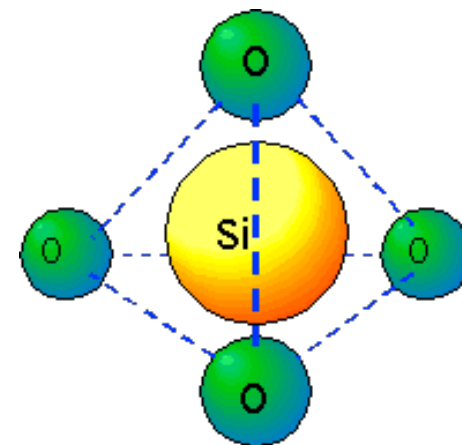
- 可以方便地利用光刻和刻蚀实现图形转移
- 可以作为多数杂质掺杂的掩蔽 (B, P, As, Sb)
- 优秀的绝缘性能 ($\rho > 10^{16} \Omega\text{cm}$, $E_g > 9 \text{ eV}$)
- 很高的击穿电场 ($> 10^7 \text{ V/cm}$)
- 体电学性能稳定
- 稳定、可重复制造的Si/ SiO₂界面

SiO₂的结构

- 按结构特点分为
 - 结晶型 (crystalline): 石英, 水晶等
 - 非晶型 (无定型amorphous)
- 由Si—O四面体组成
 - 四面体中心是硅原子, 四个顶角上是氧原子
 - 四面体之间由Si-O-Si连接
 - 与两个硅连接的氧原子称为桥联氧或氧桥

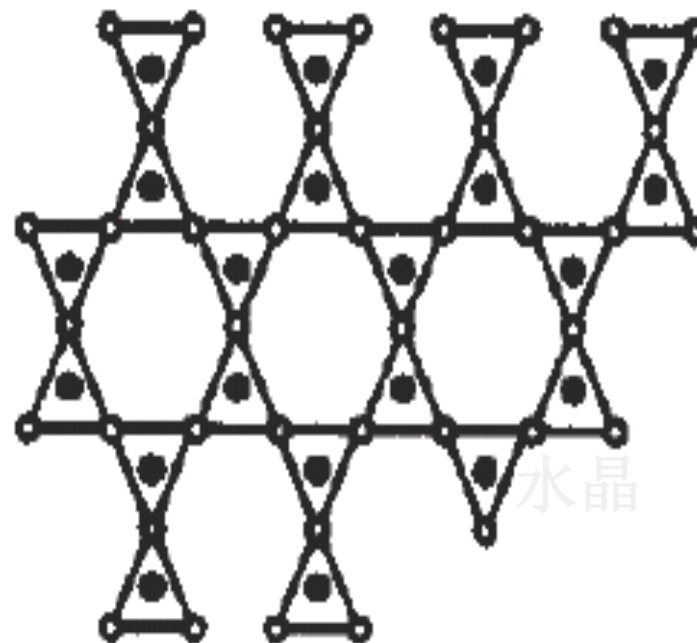
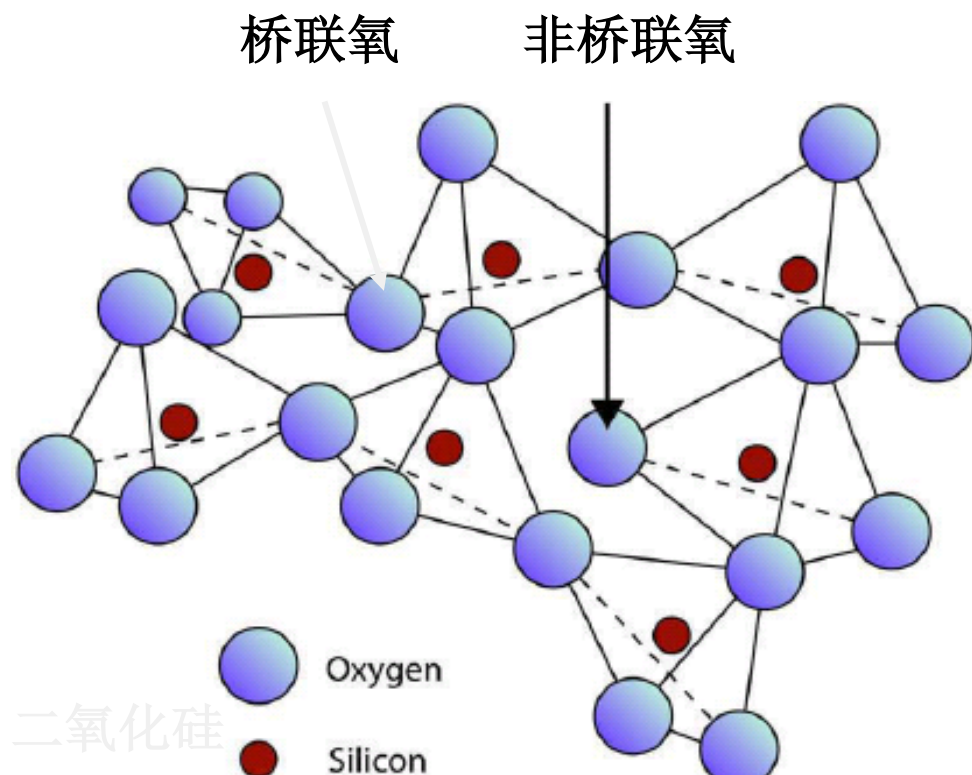
O-O: 2.27Å

Si-O: 1.62Å



在MOS中的栅介质层SiO₂是非晶的!!!

结构

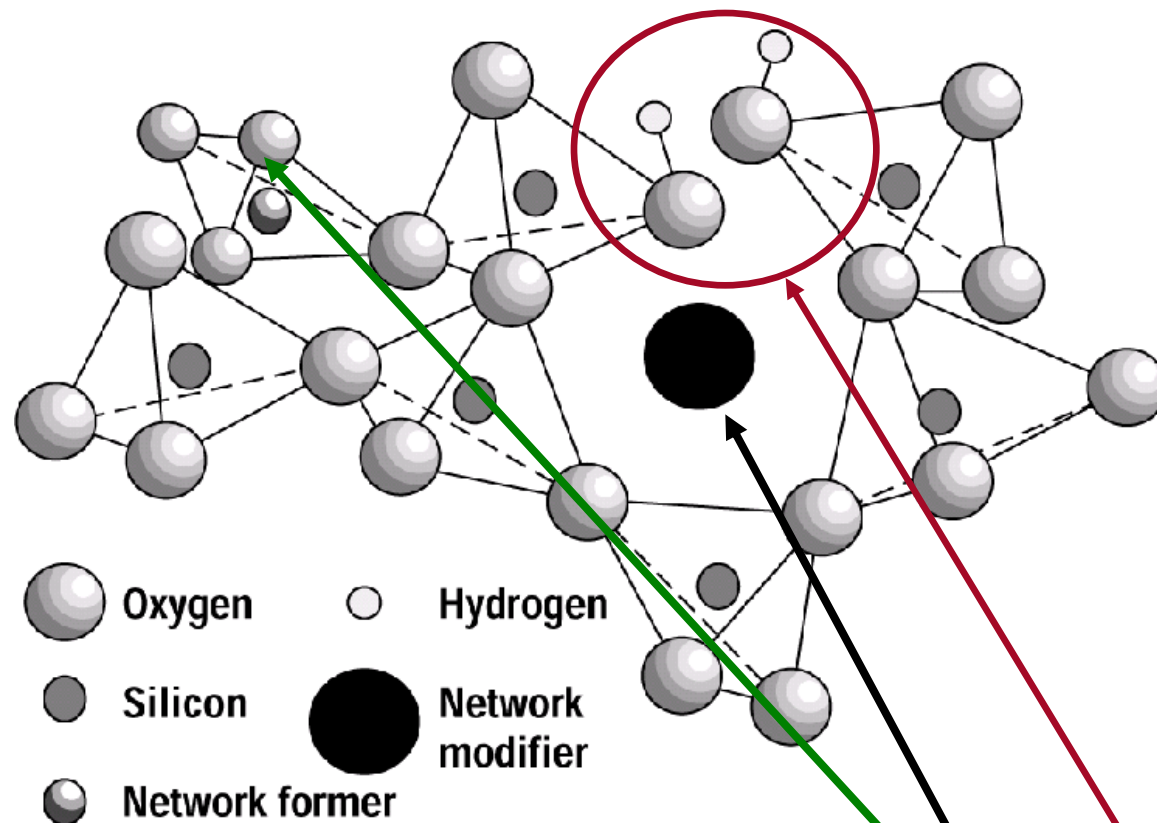


短程有序 长程无序

第三章 热氧化原理 (上)

9

含杂质的SiO₂结构

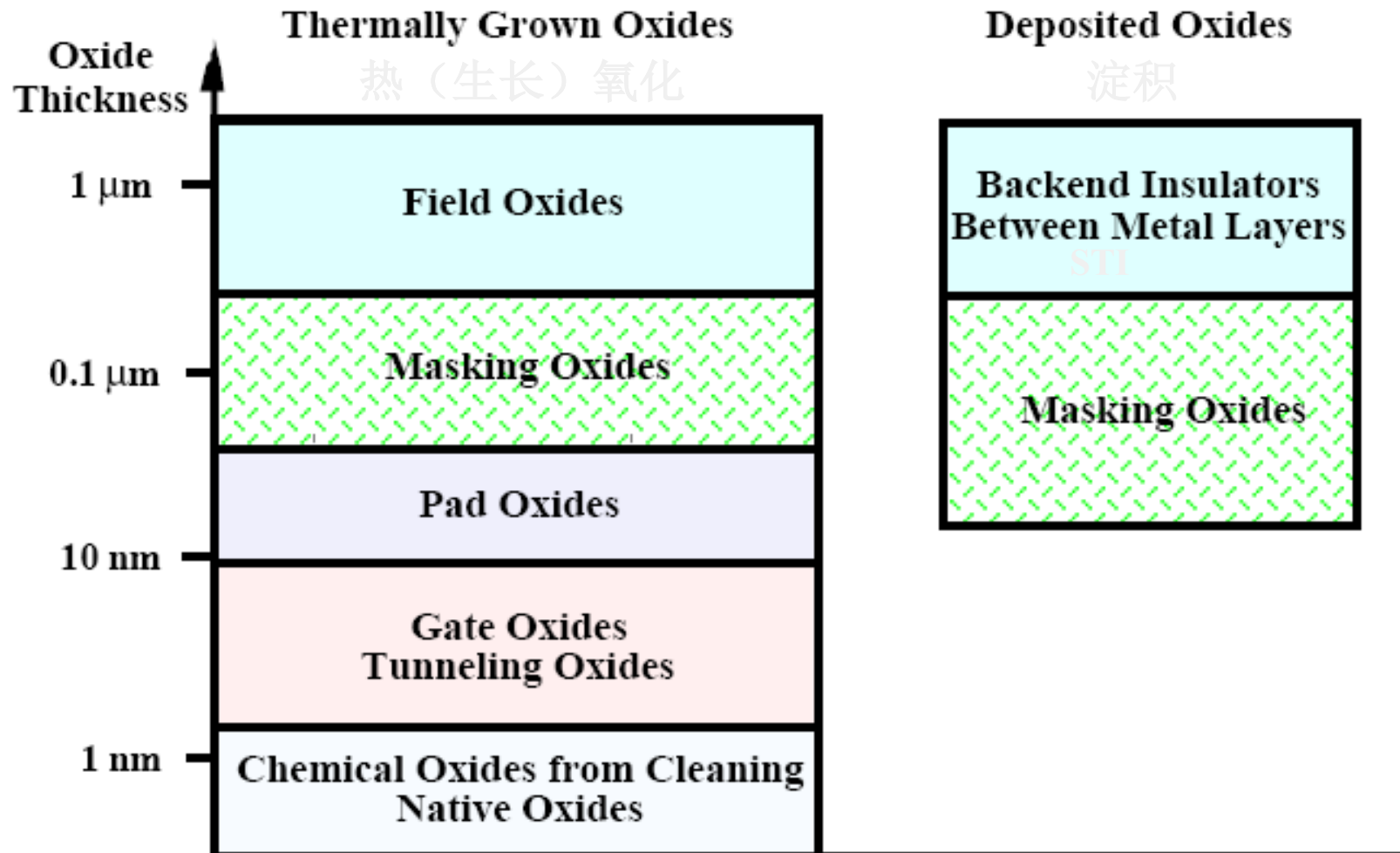


热氧化生长，水存在的情况： $\text{Si}:\text{O}:\text{Si} \rightarrow \text{Si}:\text{O}:\text{H} + \text{H}:\text{O}:\text{Si}$

掺杂杂质：取代Si的位置，网络形成体 (B, P)

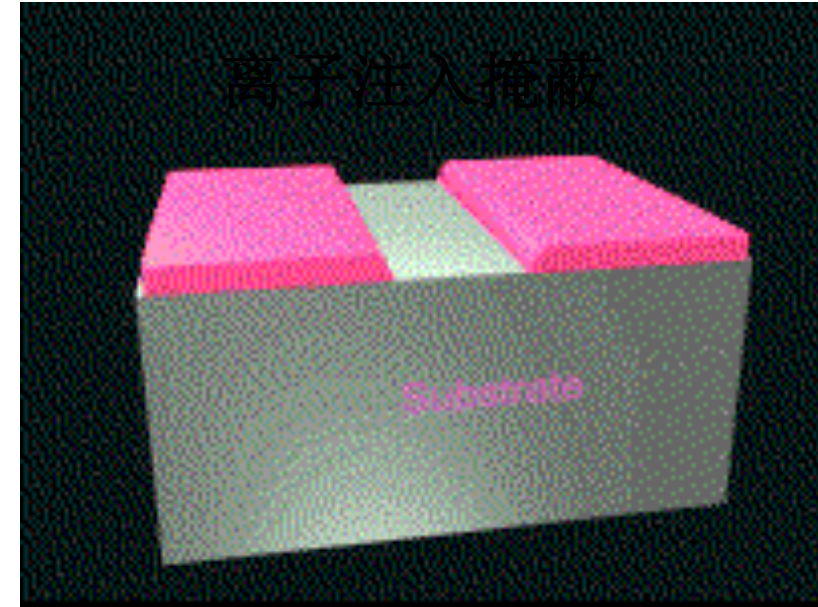
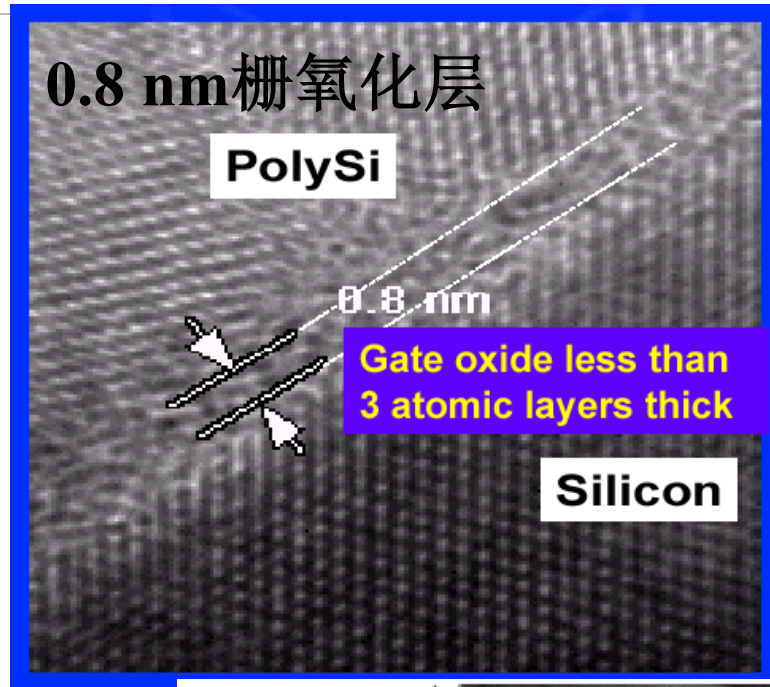
占据间隙位置，网络修改体 (金属原子Na, K)

SiO₂在IC中的应用



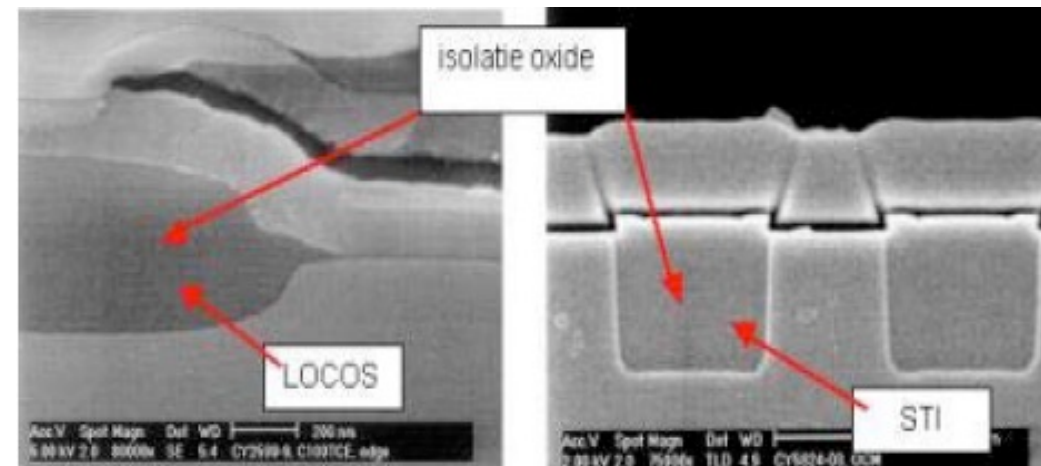
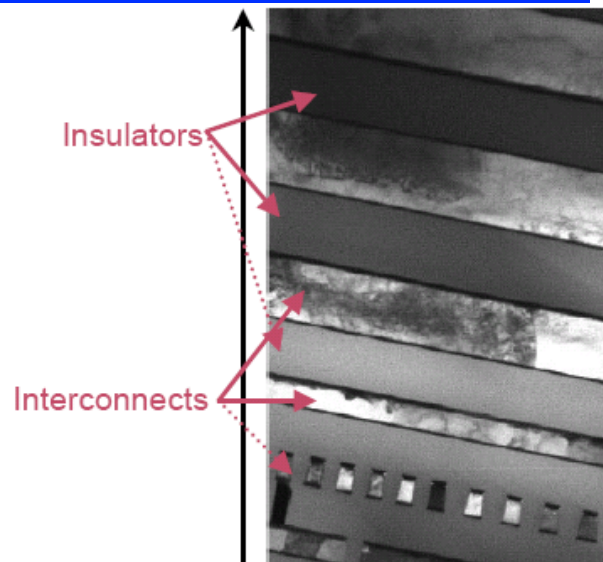
第三章 热氧化原理 (上)

11



隔离工艺

互连
层间
绝缘
介质



氧化反应方程式 (Overall reaction)

- 干氧化 (Dry oxidation)



- 湿氧 (Wet) / 水汽氧化 (Steam oxidation)



- ✓ 这两种反应都在700 °C~1200 °C之间进行
- ✓ 水汽氧化比干氧化反应速率约高10倍

第三章 热氧化原理 (上)

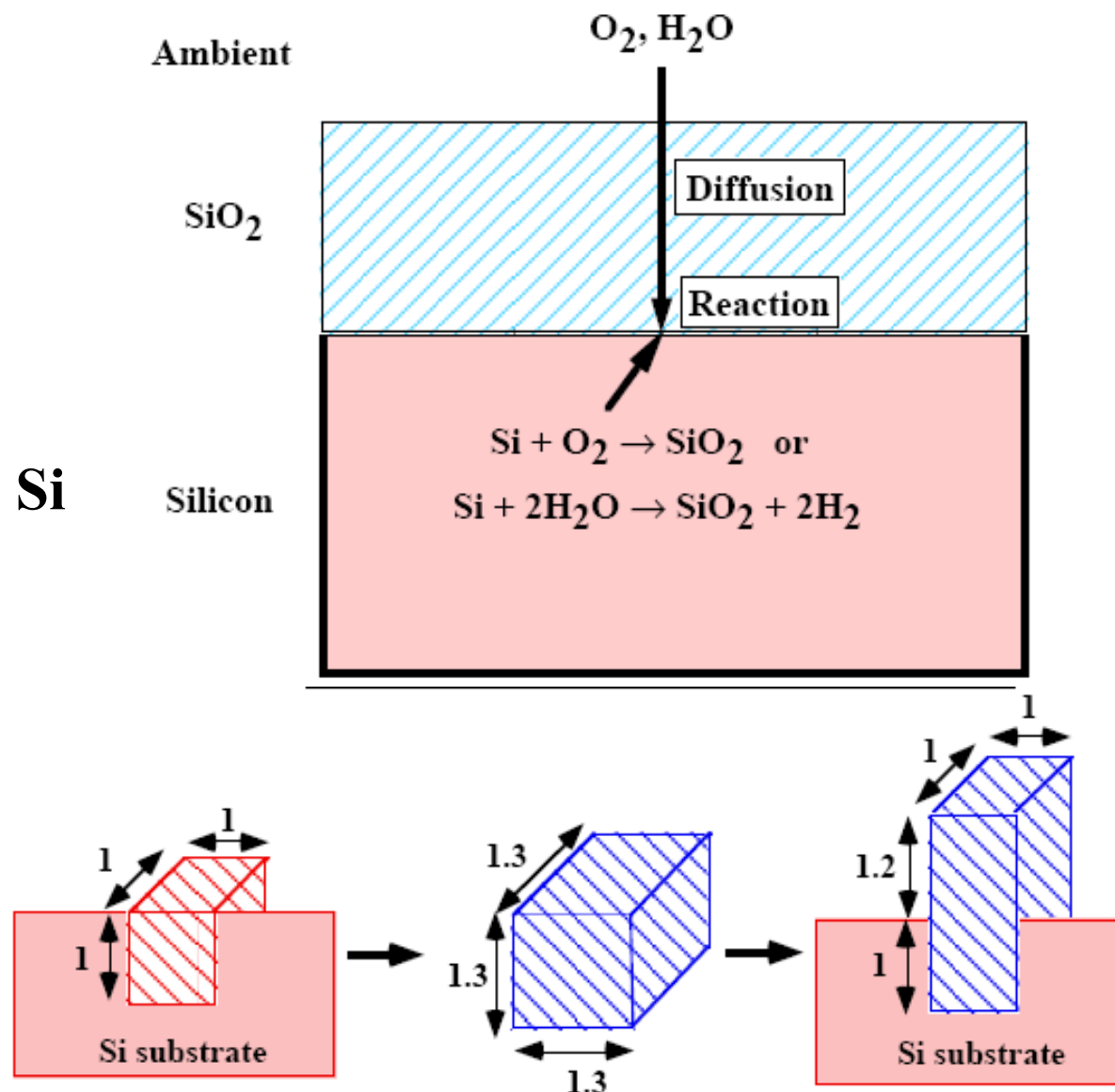
13

氧化生长
——消耗硅

体积膨胀2.2倍

1 μm 厚 SiO_2 消耗0.44 μm Si

SiO_2 受压应力作用



第三章 热氧化原理 (上)

例题：如果通过热氧化生成的 SiO_2 层厚度为 x ，那么被消耗掉的Si的厚度是多少？已知Si的摩尔质量为 28.9 g/mol ，密度为 2.33 g/cm^3 ， SiO_2 摩尔质量为 60.08 g/mol ，密度为 2.21 g/cm^3 。

解：1 mol 硅的摩尔体积为：

$$V_{\text{Si}} = 28.9 / 2.33 = 12.06 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$$

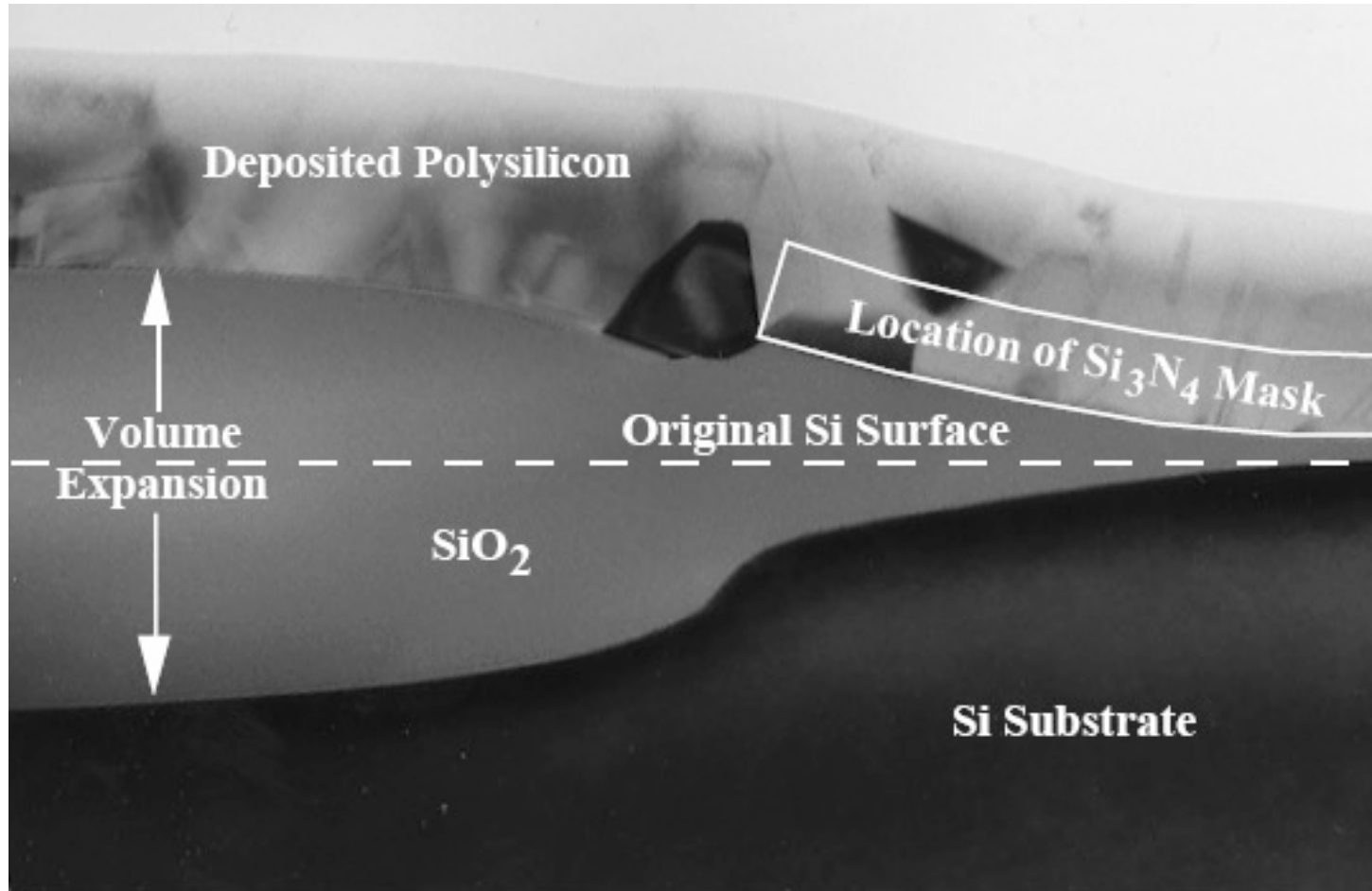
同样，1 mol SiO_2 的摩尔体积为：

$$V_{\text{SiO}_2} = 60.08 / 2.21 = 27.18 \text{ (cm}^3/\text{mol)}$$

当1mol 硅转化为1mol 二氧化硅时： $V_{\text{Si}}/V_{\text{SiO}_2} = \rho_{\text{Si}}/\rho_{\text{SiO}_2} = 0.44$

即： $d_{\text{Si}}/d_{\text{SiO}_2} = 0.44$

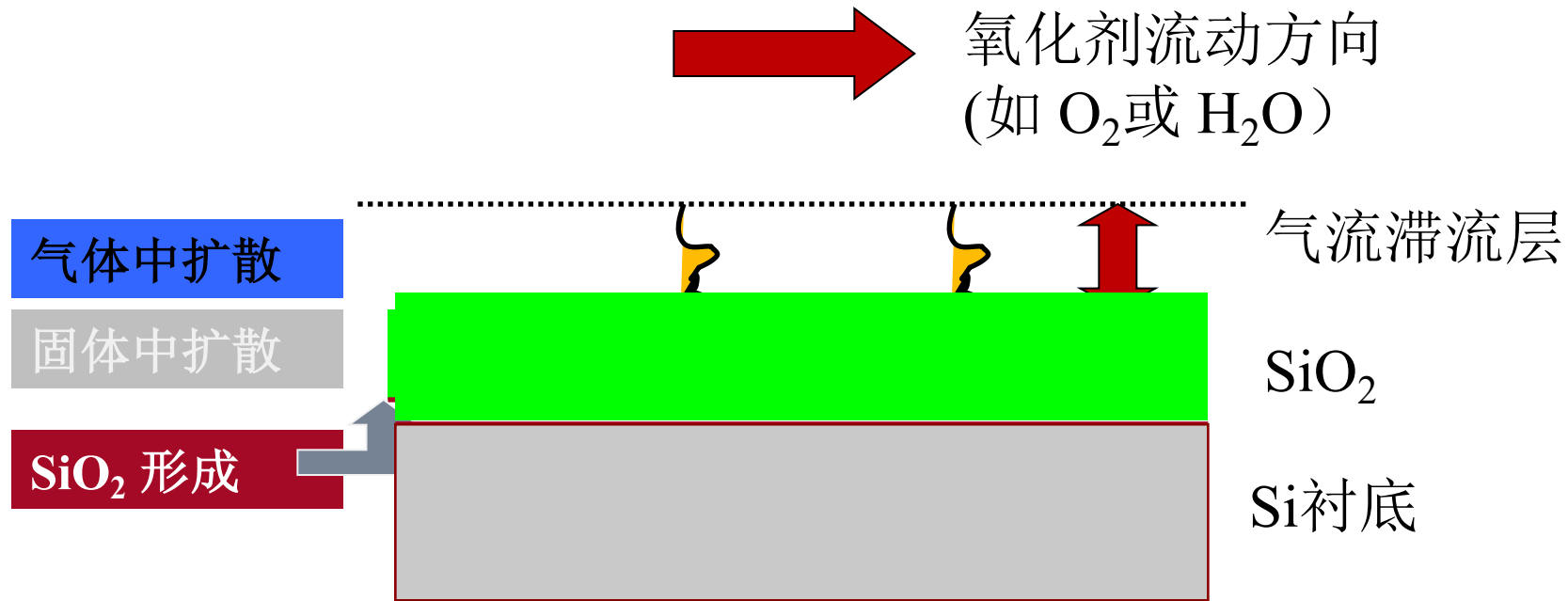
例如产生100 nm 的二氧化硅需消耗44 nm 的硅。



(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

SiO₂生长动力学



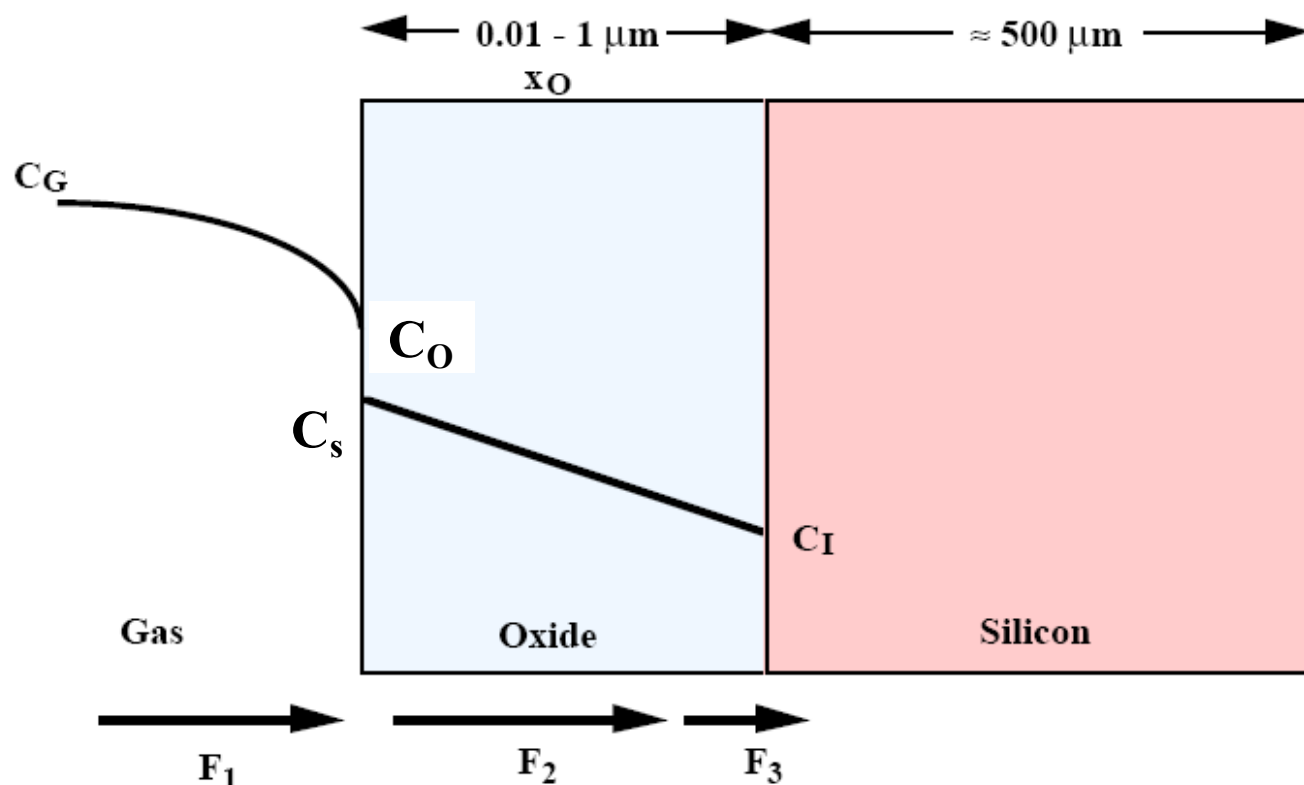
Deal—Grove模型 —硅的热氧化模型

- Deal—Grove模型（线性—抛物线模型）(linear-parabolic model)
—可以用固体理论解释的一维平面生长氧化硅的模型。
- 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

第三章 热氧化原理 (上)

18

Deal-Grove 模型



滞留层运输 二氧化硅内扩散 界面消耗氧

C_G : 气相区氧化剂浓度;

C_s : 氧化物外表面氧化剂浓度;

C_o : 氧化物内表面氧化剂浓度;

C_i : 氧化物生长界面氧化剂浓度

F: number/(cm²-s)

C: number/cm³

第三章 热氧化原理 (上)

$$\therefore F_1 = \frac{h_g}{kT} (P_G - P_S)$$

F_1 : 从气相区到硅片氧化层表面的氧分子流密度

$$F_1 = h_g (C_G - C_S)$$

h_g : 质量运输系数, cm/s

C : 气流浓度, 分子数/cm³

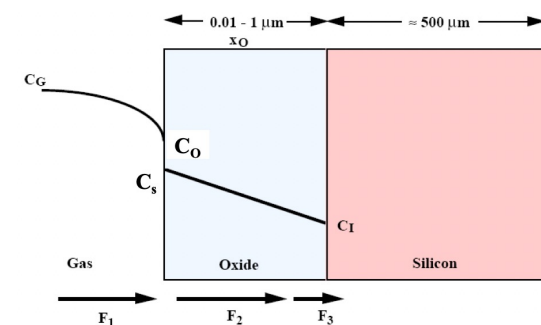
F : 气流密度, 分子数/(cm²-s)

1、**理想气体方程**: $P_S V = N k T$, 所以 $C_G = N/V = P_G/kT$ $C_S = N/V = P_S/kT$ $F_1 = h_g/kT(P_G - P_S)$

2、**亨利定律**: 固体中溶解的气体物质的平衡浓 $C_O = H P_S$ $C^* = H P$
度与固体表面该处气体物质的分压强成正比

可求得

$$\text{令 } h = h_g / H k T, \text{ 则 } F_1 = h (C^* - C_O)$$



F_2 : 从氧化物层表面扩散到Si/SiO₂界面的氧分子流密度

根据费克Fick第一定律, 有

$$F_2 = D \frac{C_O - C_I}{x}$$

假设: 稳态过程,
氧化剂通过SiO₂
没有损耗

D : 氧化剂在SiO₂中的
扩散系数, cm²/s

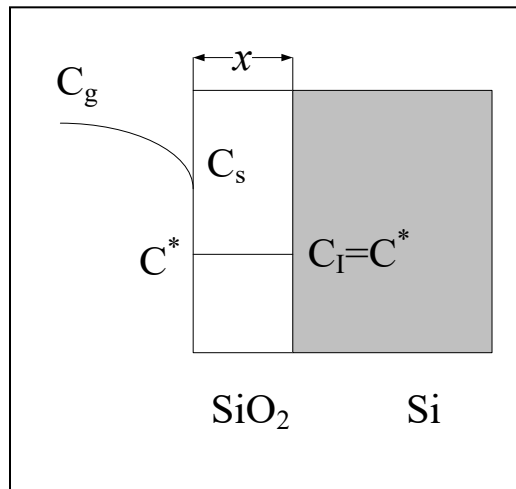
F_3 : 通过Si/SiO₂界面产生化学反应的氧分子流密度

$$F_3 = k_s C_I$$

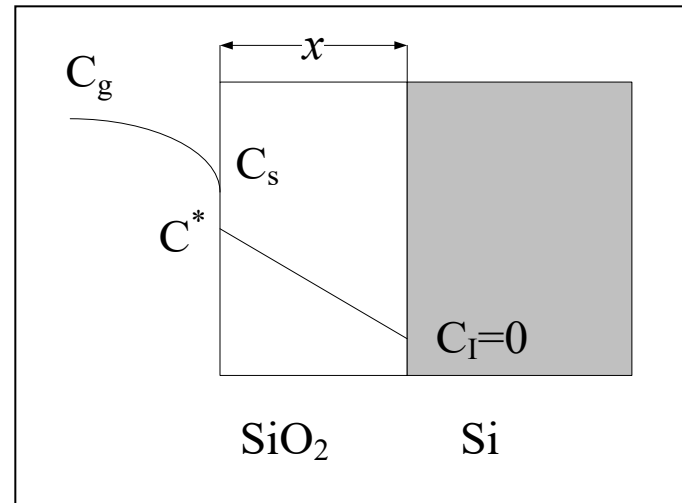
k_s : 界面反应
速率, cm/s

在稳态条件下，应有 $F_1 = F_2 = F_3$

$$C_I = \frac{C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x}{D}} \approx \frac{C^*}{1 + \frac{k_s x}{D}} \quad (h \gg k_s)$$



$k_s x/D \ll 1$ 时，反应速率控制



$k_s x/D \gg 1$ 时，扩散控制

$k_s x/D \cong 1$ 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

若 N_1 是指形成单位体积 (cm^3) SiO_2 所需要的氧化剂分子数

即对于 O_2 氧化, $N_1 = 2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

对于 H_2O 氧化, $N_1 = 4.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$

求得生长速率

$$R = \frac{F}{N_1} = \frac{dx}{dt} = \frac{k_s C^*}{N_1 \left[1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x}{D} \right]}$$

$$N_1 \int_{x_i}^{x_0} \left[1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x}{D} \right] dx = \int_0^t k_s C^* dt$$

令 $B = 2DC^*/N_1$, $A = 2D(1/k_s + 1/h)$,
则 $B/A \cong C^*k_s/N_1$, 有

$$\frac{x_0^2 - x_i^2}{B} + \frac{x_0 - x_i}{B/A} = t$$

h 特别大, 忽略了 $1/h$ 项

第三章 热氧化原理 (上)

• 23

为了讨论方便，上式改写为

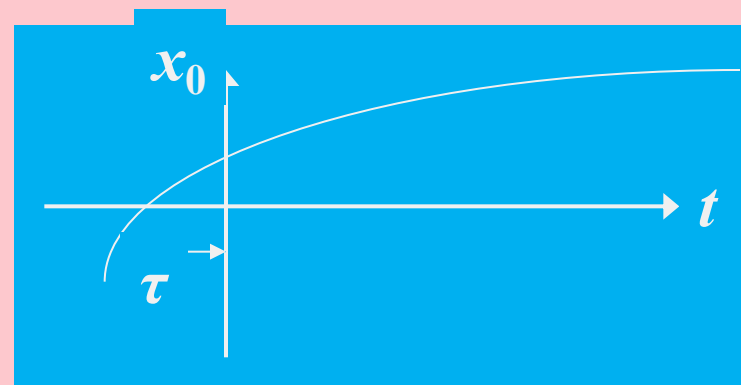
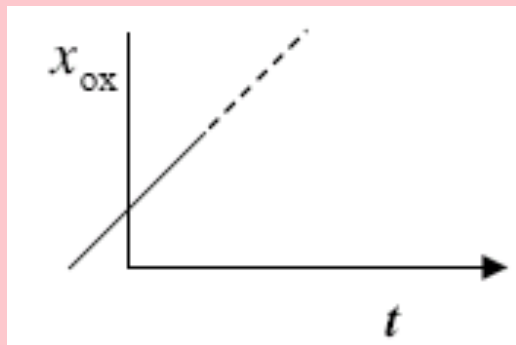
$$\boxed{\frac{x_0^2}{B} + \frac{x_0}{B/A} = t + \tau} \quad \text{式中} \quad \tau = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B} \quad x_0 = \frac{A}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{t + \tau}{A^2/4B}} - 1 \right]$$

$B = 2DC^*/N_1$ ——抛物线速率常数，表示氧化剂扩散流 F_2 的贡献

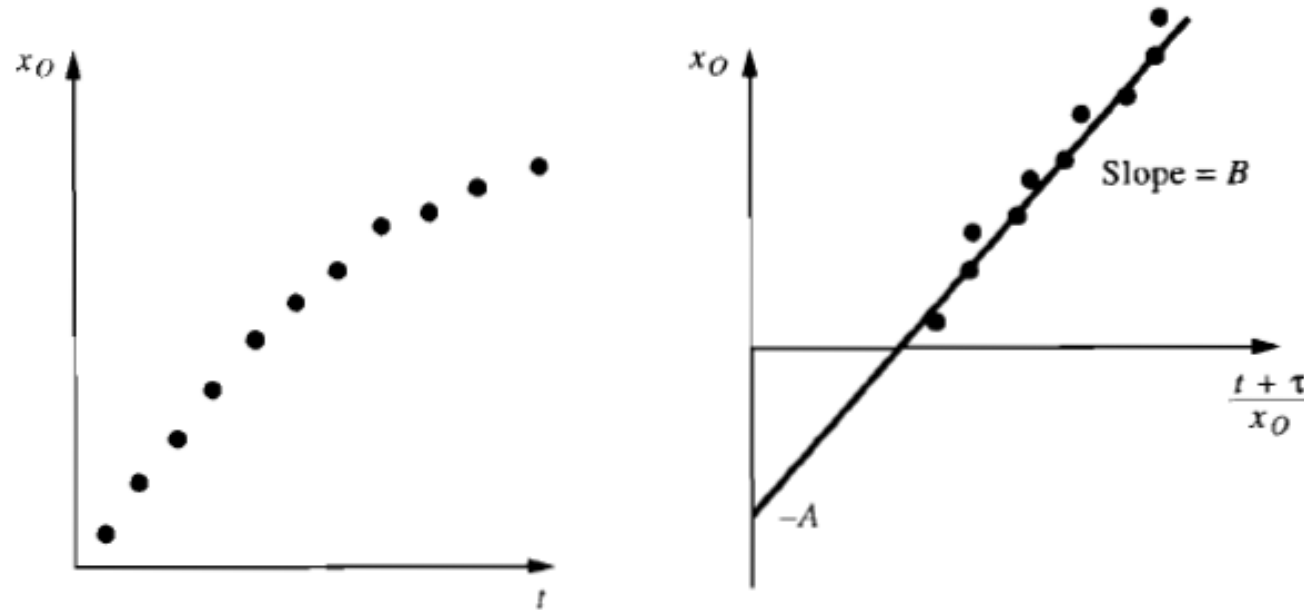
$B/A \cong C^*k_s/N_1$ ——线性速率常数，表示界面反应流 F_3 的贡献

薄氧化硅时，线性速率常数 B/A 厚氧化硅时，抛物线速率常数 B

两种
极限
情况



实验法提取B和B/A的值



τ 有实验值可供使用.

$$\frac{x_0^2}{B} + \frac{x_0}{B/A} = t + \tau \rightarrow x_0 = B \frac{t + \tau}{x_0} - A$$

第三章 热氧化原理 (上)

25

平坦没有图案的轻掺杂衬底上，在单一O₂或H₂O气氛下，SiO₂厚度大于20 nm时，D-G模型能很好地描述氧化过程。 B 和 B/A 可以用Arrhenius表达式表达：

氧化剂的扩散： $B = C_1 \exp(-E_1 / kT)$

界面反应速率： $\frac{B}{A} = C_2 \exp(-E_2 / kT)$

表中数值为Si(111)在总压强为1 atm下的速率常数，对于(100)，则C₂应除以1.68

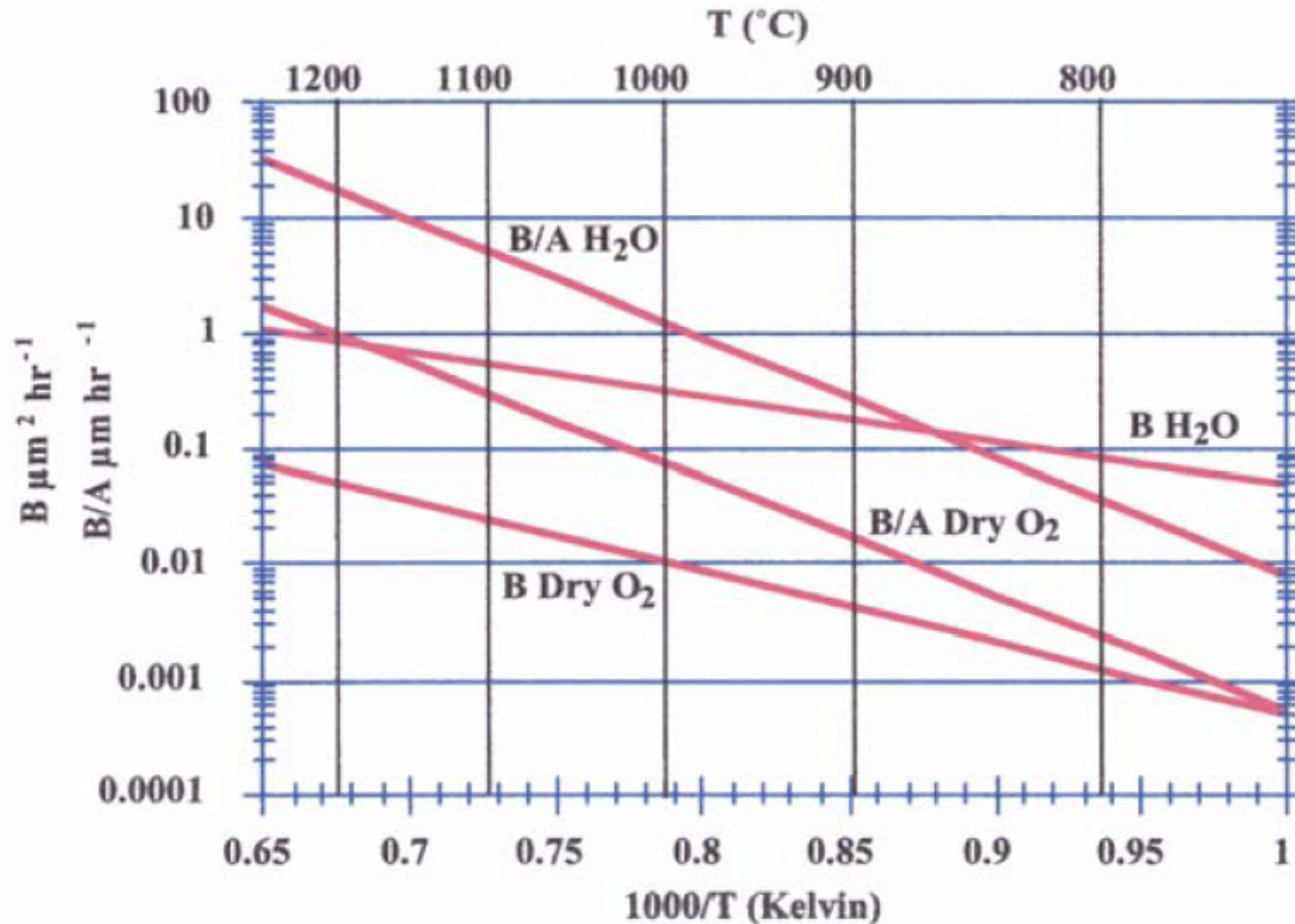
| Ambient | B | B/A |
|--------------------|---|---|
| Dry O ₂ | $C_1 = 7.72 \times 10^2 \mu^2 \text{ hr}^{-1}$ $E_1 = 1.23 \text{ eV}$ | $C_2 = 6.23 \times 10^6 \mu \text{ hr}^{-1}$ $E_{\square} = 2.0 \text{ eV}$ |
| Wet O ₂ | $C_1 = 2.14 \times 10^2 \mu^2 \text{ hr}^{-1}$ $E_1 = 0.71 \text{ eV}$ | $C_2 = 8.95 \times 10^7 \mu \text{ hr}^{-1}$ $E_{\square} = 2.05 \text{ eV}$ |
| H ₂ O | $C_1 = 3.86 \times 10^2 \mu^2 \text{ hr}^{-1}$ $E_1 = 0.78 \text{ eV}$ | $C_2 = 1.63 \times 10^8 \mu \text{ hr}^{-1}$ $E_{\square} = 2.05 \text{ eV}$ |

O₂通过
95 °C
H₂O冒
泡氧化

H₂+O₂后端
反应生成
H₂O氧化

第三章 热氧化原理 (上)

26

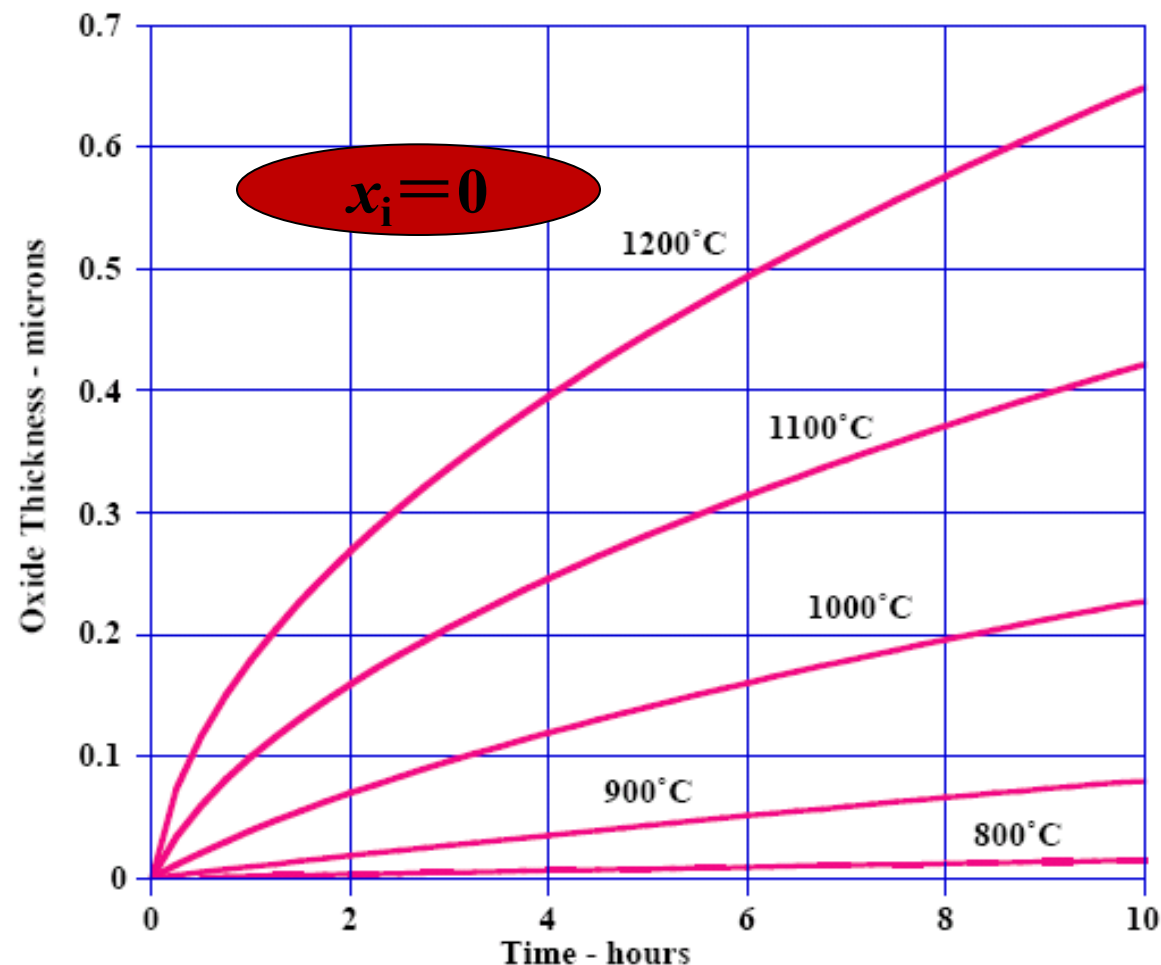


B and B/A for O_2 and H_2O oxidation of (111) Si. Values taken from above table.

D-G模型的计算值:
干O₂气氛中的热氧化

<100~200 nm常用

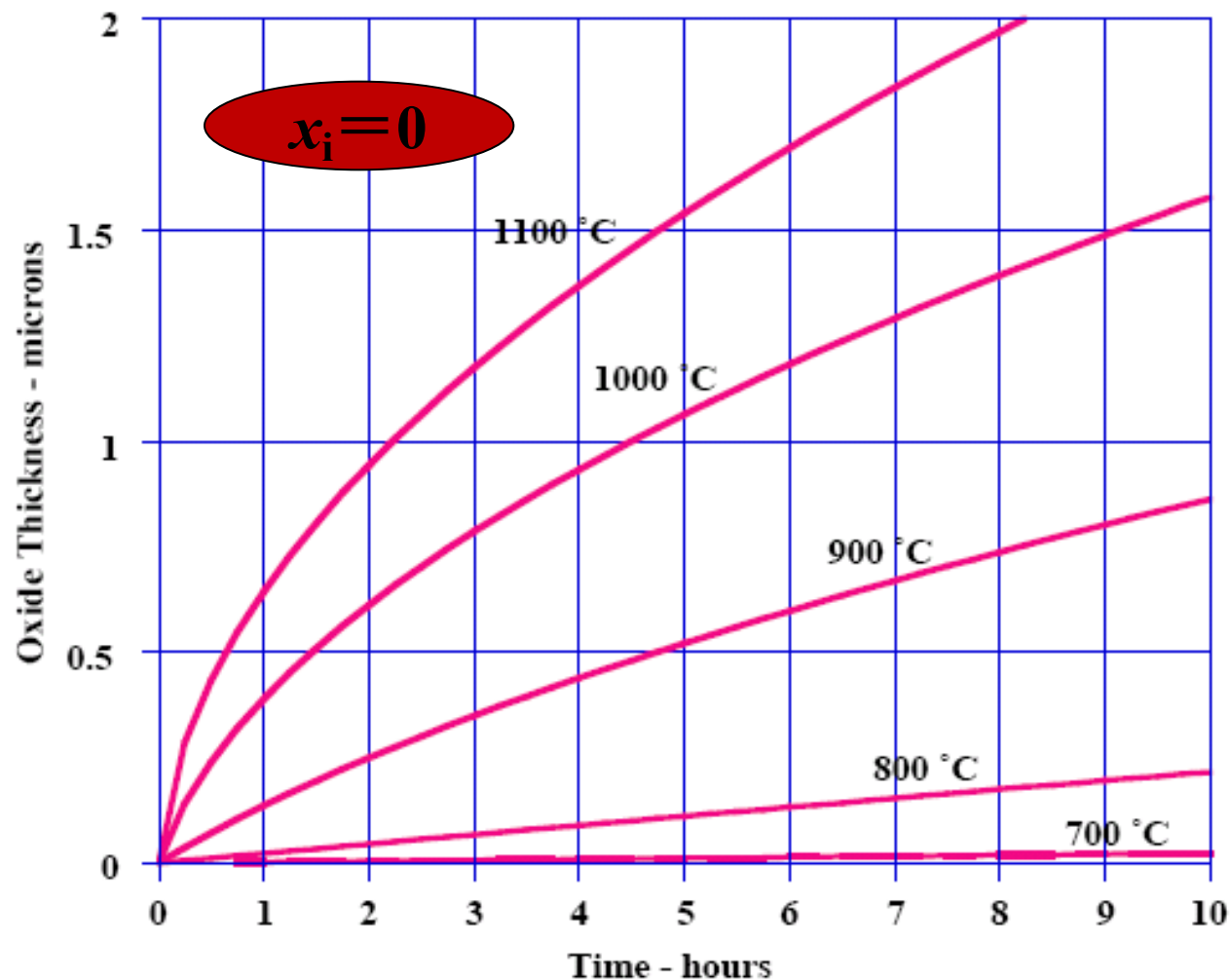
800-1200 °C,
1 atm, 0.1 μm/hr
高密度⇒栅氧化等



D-G模型的计算值:
H₂O气氛中的热氧化

>100~200 nm常用

700-1100 °C,
25 atm , 1 μm / hr

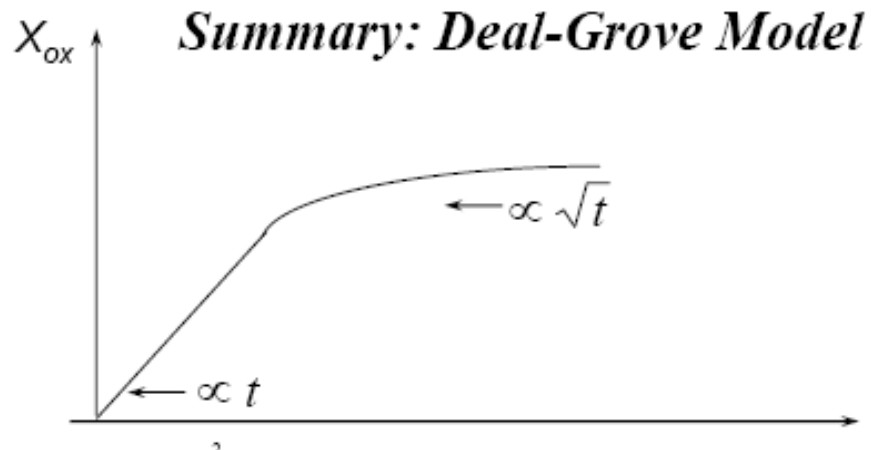


疏松, 扩散阻挡能力较差⇒ 刻蚀掩
膜和场氧化

D-G模型小结

$$\left. \begin{aligned} \frac{x_0^2}{B} + \frac{x_0}{B/A} &= t + \tau \\ \tau &= \frac{x_i^2 + Ax_i}{B} \end{aligned} \right\}$$

$$\therefore \text{氧化速率为 } \frac{dx_0}{dt} = B / (2x_0 + A)$$

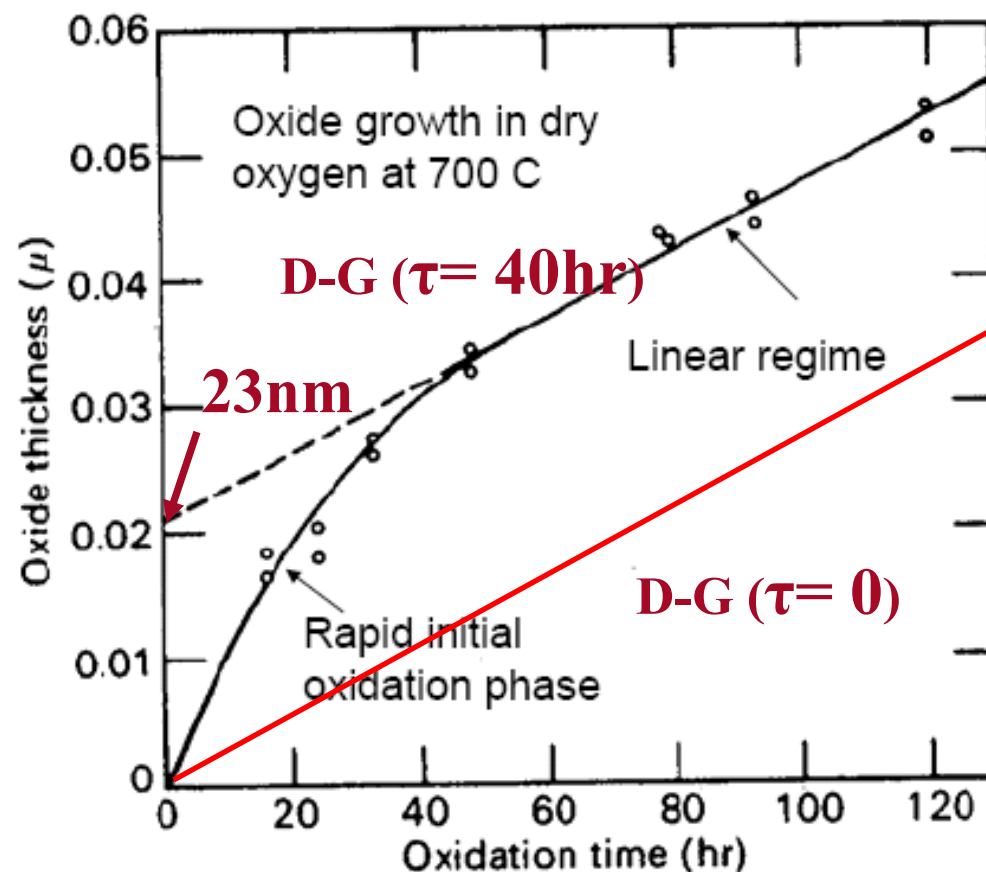


这个方程是在下列条件下的氧化动力学的一般表达式：

- ✓ 平坦、无图形的平面硅的氧化
- ✓ 轻掺杂硅的氧化
- ✓ 单一 O_2 或 H_2O 的氧化
- ✓ 初始氧化硅的厚度大于20 nm

超薄热氧化的模拟

对于超薄热干氧化，D-G模型无法准确描述，实验表明在20 nm 以内的热氧化生长速度和厚度比D-G模型大的多。



From A.S. Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices, John Wiley and Sons, 1967, p. 31

目前机理不明，仍无公认模型来解决这个问题！

SUPREM IV使用模型

Model of Massoud *et al*:

$$\frac{dx_O}{dt} = \frac{B}{2x_O + A} + C \exp\left(-\frac{x_O}{L}\right)$$

$$C = C^0 \exp(-E_A/kT)$$

$$C^0 \cong 3.6 \times 10^8 \mu\text{m/hr}$$

$$E_A \cong 2.35 \text{ eV}$$

$$L \cong 7 \text{ nm}$$

影响氧化速率的因素

- 压强对氧化速率的影响
- 晶向对氧化速率的影响
- 掺杂对氧化速率的影响
- 掺氯对氧化速率的影响

压强对氧化速率的影响

实验表明：对于 H_2O 氧化，氧化硅生长速率正比于 P_G ，而 O_2 的氧化无法完全用线性关系描述。

$$\frac{B}{A} \approx \frac{HP_G k_s}{N_1}$$

$$B \approx \frac{2DHP_G}{N_1}$$

在水汽氧化时：

$$\frac{B}{A} = \left(\frac{B}{A}\right)^i P$$
$$B = (B)^i P$$

在氧气氧化时：

$$\frac{B}{A} = \left(\frac{B}{A}\right)^i P^n$$
$$B = (B)^i P$$

$n \approx 0.7 \sim 0.8$ 。上标 i 表示1 atm下的相应值

- 1) 如果要达到给定的氧化速率，增加气压，则氧化温度可以降低
- 2) 如果在同样温度下生长一个给定的氧化层厚度，增加气压，则氧化时间可以减少。

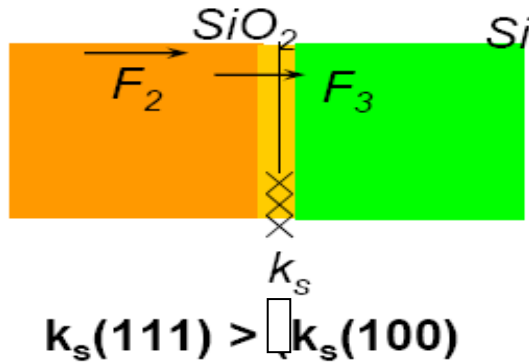
晶向对氧化速率的影响

- ✓ 化学反应速率常数 k_s 与晶向有关。因此线性速率常数 B/A 与晶向有关。在适当温度(111)晶向硅的 B/A 为(100)硅的1.68倍，(110)晶向为1.45倍的(100)晶向值。
- ✓ 抛物线速率常数 B 与晶向无关。
- ✓ 高温长时间氧化，抛物线速率常数 B 起主要作用，晶向影响减弱。

第三章 热氧化原理 (上)

35

衬底取向对氧化速率影响的原因



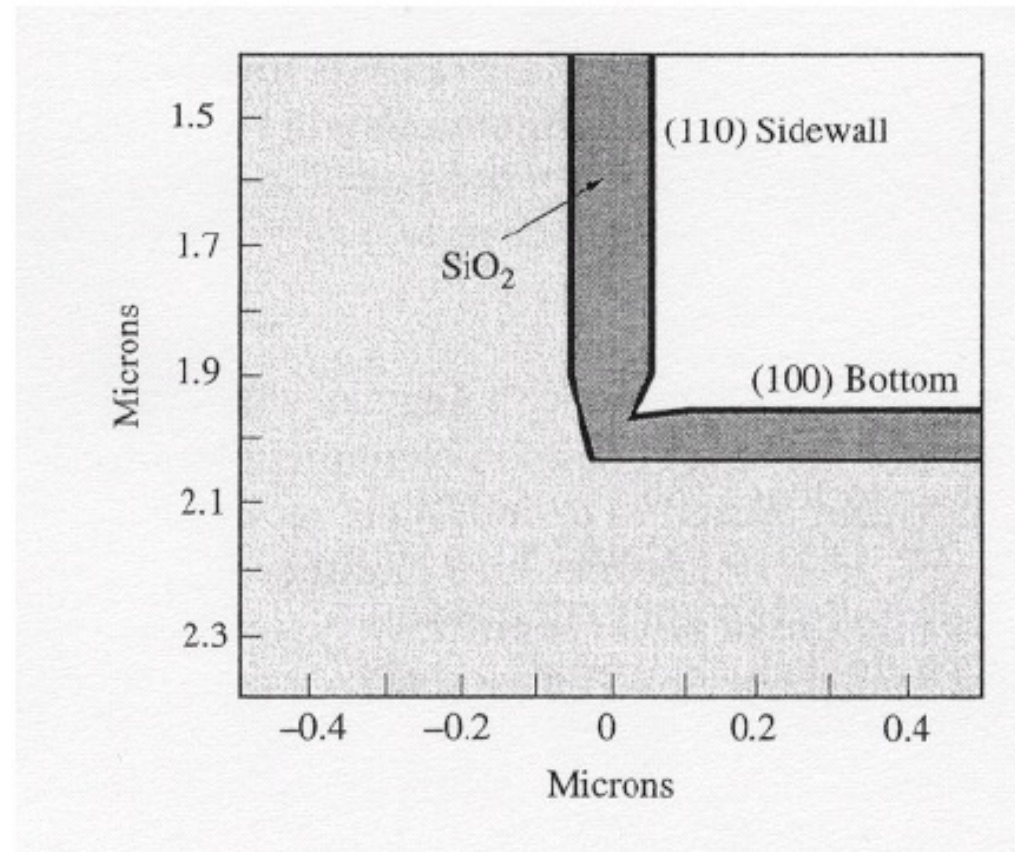
$$k_s = k_{s0} \exp(-E_a / kT)$$

B与晶向无关

$$(B/A)_{111} = 1.68 (B/A)_{100}$$

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。

| 晶面取向 | 单位晶胞平面面积/ ($\times a^2$) | 平面中的原子数/个 | 原子面密度/ (个/ a^2) | 单位面积中可与氧作用的键数/个 | 可用键密度/ (个/ a^2) |
|-------|----------------------------|-----------|--------------------|-----------------|--------------------|
| (100) | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| (110) | $\sqrt{2}$ | 4 | $2\sqrt{2}$ | 4 | $2\sqrt{2}$ |
| (111) | $\sqrt{3}/2$ | 2 | $4\sqrt{3}/3$ | 3 | $2\sqrt{3}$ |



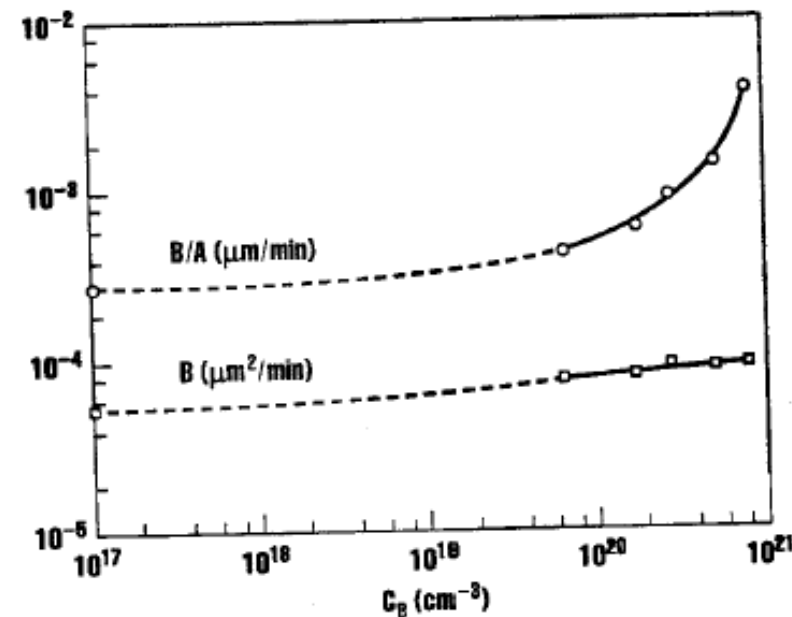
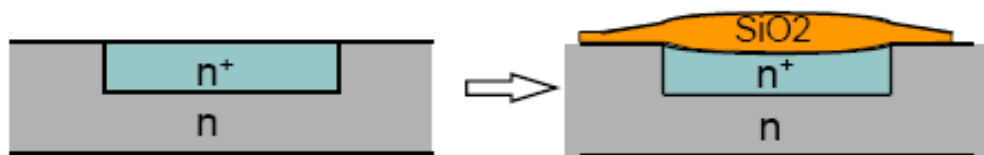
(100) Si, in H_2O at 900°C for 30 min

掺杂对氧化速率的影响

杂质:

(1) 硅衬底中掺杂P, B对氧化速率的影响。掺杂浓度增加氧化速率增大, 因此在氧化过程中, 同一硅片表面上的重区域的氧化层厚度可能比轻掺杂区域的大很多;

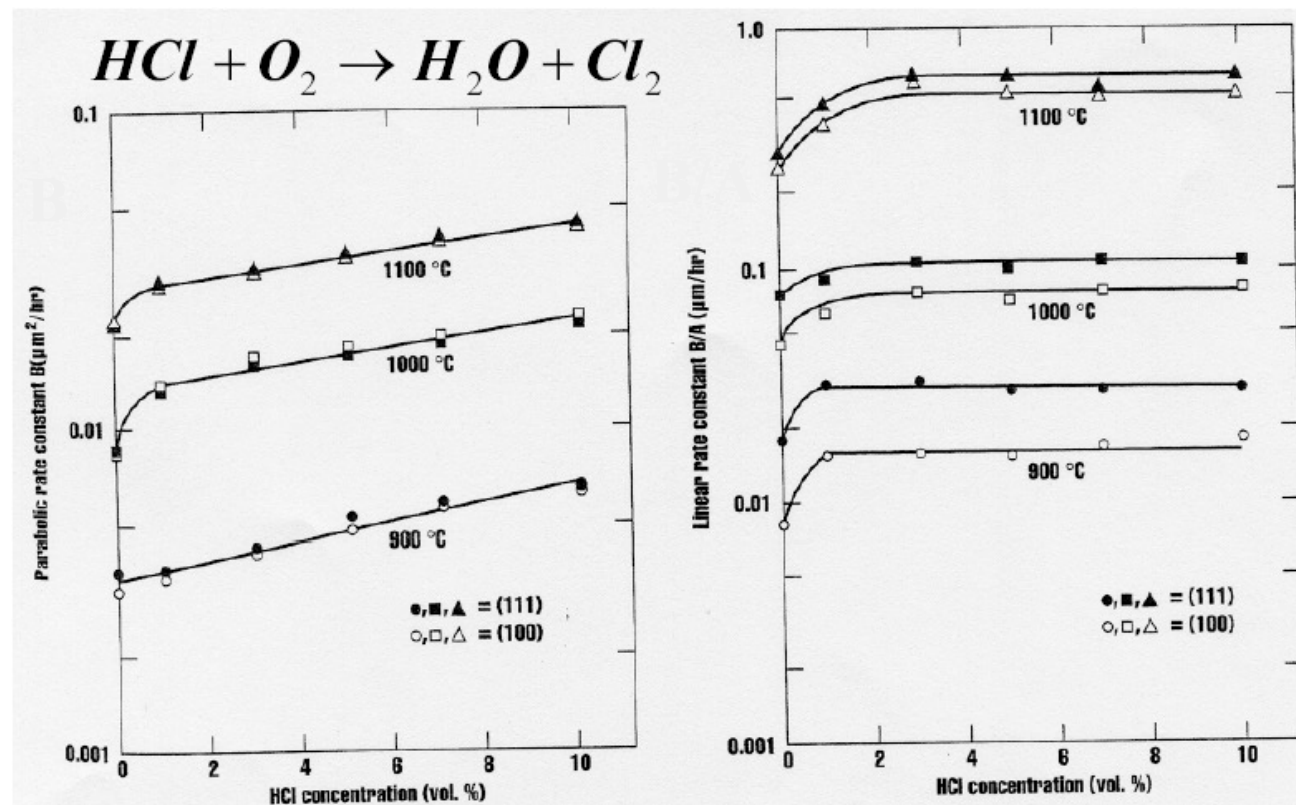
(2) 水汽, 钠。加快氧化速率, 使得相同条件下生成的氧化层厚度变大;



900 °C时干氧氧化速率随表面磷浓度的变化。反应速率限制情况。

掺氯对氧化速率的影响

- ❖ 水的产生，增加反应速率
- ❖ 减少界面固定电荷和界面态（电荷中和作用），可以实现对碱金属离子的吸杂作用



Dry O_2 + 1-3% Cl; Cl is a metal getter \Rightarrow cleaner oxide.

本节课主要内容

1. 影响氧化速率的因素有哪些？
压强、晶向、掺杂浓度、掺氯
压强越高，氧化速率越快。水汽氧化线形关系，干氧化指数关系。
2. 氧化速率和压强有什么样的关系？
3. 哪一种晶向的硅氧化速率最快，哪种最慢？为什么？
(111) 晶向氧化最快，(100) 最慢。
 k_s 与硅价键密度有关。
4. 对于非常薄的氧化层，应用Deal-Grove模型计算厚度和实际厚度有何不同？如何修正？
<20 nm 以下的干氧化，D-G模型计算厚度远小于实际厚度。修正方法：附加一个随厚度增加而指数衰减项。
5. 掺氯氧化工艺对提高氧化膜质量有哪些作用？
增加反应速率，减少界面固定电荷和界面态（电荷中和作用），可以实现对碱金属离子的吸杂作用