

硅表面清洗对 7nm 热 SiO₂ 栅介质可靠性的影响*

高文钰 刘忠立 和致经 张永刚 梁秀琴 梁桂荣

(中国科学院半导体研究所传感技术国家重点实验室 北京 100083)

摘要 实验研究了硅表面清洗方式对 7nm 热氧化 SiO₂ 栅介质可靠性的影响。结果表明,稀 HF 酸漂洗后 RCA 清洗时降低 SC1 (NH₄OH/H₂O₂/H₂O) 温度对提高栅介质可靠性有利,但仍不如用 SC2 (HCl/H₂O₂/H₂O) 或 H₂SO₄/H₂O₂ 清洗效果好。稀 HF 酸漂洗后用 H₂SO₄/H₂O₂ 清洗得到的栅介质不仅表现出优良的击穿电场分布特性和击穿电荷分布特性,抗热电子损伤能力也比较强。

EEACC: 2550E, 2530F

1 引言

薄栅介质的质量好坏直接影响着超大规模集成电路的成品率和可靠性。随着 MOS 集成电路集成度的提高,热氧化 SiO₂ 栅介质厚度相应减薄。研究表明,当热 SiO₂ 厚度减小到 10nm 左右或更低时,热氧化前的硅表面清洗处理方式对栅介质可靠性的影响变得十分明显^[1~6]。这是因为硅表面清洗方式影响着硅表面的洁净度和平整度,栅介质越薄,其可靠性对这些参数越敏感。另外硅表面在清洗过程中不可避免地有一层 1~1.5nm 的自然氧化层(也称为化学氧化层)形成^[7~9],栅介质越薄,它所占的比例越大,它的质量好坏也影响着栅介质的可靠性。较早人们试图用稀 HF 酸除去硅表面的自然氧化层后再进行高温热氧化以获得优质薄 SiO₂^[2,5,6],但后来实验证明漂掉自然氧化层后结果变得更差^[2,10];用 HF/乙醇溶液漂洗可得到比稀 HF 酸漂洗较平整的硅表面^[6],栅介质可靠性也提高不少,但结果仍不如化学氧化层时好^[10]。近来研究表明硅表面在漂洗掉清洗过程中形成的化学氧化层以后表面吸附力增强,极易吸附稀 HF 酸等漂洗溶液中的杂质离子以及环境中的杂质和尘埃,使表面发生再污染^[11,12]。另外,裸露的硅表面直接热氧化也会吸收保护气氛和氧化气氛中极少量的水分子造成热 SiO₂ 厚度不均匀和 SiO₂/Si 界面平整度变差^[13]。因此硅表面清洗的目的不仅是通过化学清洗使表面十分洁净,而且同时能形成高质量的化学薄氧化保护层^[1,2,4,14,15]。

* 国家自然科学基金资助项目

高文钰 男,1964 年出生,博士生,现从事高可靠薄栅介质研究
刘忠立 男,1940 年出生,研究员,从事半导体器件物理研究工作
和致经 男,1938 年出生,研究员,从事集成电路工艺研究工作
1998-04-15 收到,1998-06-17 定稿

工艺中最常用的硅表面清洗方法是 RCA 清洗法^[6], 它包括两步, 即 SC1 (NH₄OH/H₂O₂/H₂O) 和 SC2 (HCl/H₂O₂/H₂O), 二者清洗温度均为 75~ 90 . SC1 清洗的主要功能是除去硅片最初和光刻等工艺后的有机物污染和颗粒, 也可除去部分种类的金属污染; SC2 清洗则可除去所有种类的金属污染. 随着栅介质厚度减薄, 这种清洗方法的缺点渐渐被观察到, 即 SC1 溶液本身反而会带来难以再清除的金属污染^[17, 18]和 SC1 中氨水对硅片腐蚀引起的表面平整度下降^[3]. 已有研究表明, 降低 SC1 溶液温度^[2]、降低 SC1 中氨水比例^[3]可抑制这些不利因素^[19]. 还有一种方法是在 SC1 和 SC2 之间增加稀 HF 酸漂洗, 其改良本质是硅表面上形成的化学氧化层是在 SC2 中形成, 而前两种改良法清洗后化学氧化层仍然是在第一步清洗的 SC1 溶液中形成. 另外, 稀 HF 酸漂洗后用 H₂SO₄/H₂O₂ 溶液可形成比用 SC1 和 SC2 溶液质量高的化学氧化层^[14], 相对应氧化后得到的薄栅介质可靠性好^[1]. 但三种改良后的 RCA 清洗法和 H₂SO₄/H₂O₂ 清洗法比较哪种效果更好些尚不很明朗. 本工作针对 7nm 厚的干氧热氧化 SiO₂ 比较了这些清洗方法对薄栅介质可靠性的影响.

2 实验

实验样品为制作在 n 型 (100) 硅衬底上的 MOS 电容, 硅片电阻率为 4~ 6Ω · cm. 硅片先经过 1000 氢氧合成氧化形成厚度约为 340nm 的场氧化层, 用 1/10 的 HF/H₂O 腐蚀掉后再用 H₂SO₄/H₂O₂ 溶液清洗, 以形成一层很薄的保护层并保存在去离子水中 (这样可减少硅表面对去离子水中金属杂质离子的吸附, 有利于之后不同清洗效果的精确比较), 然后对硅片逐一进行 1/40 的 HF/H₂O 漂洗 30s 和表 1 所示的不同化学溶液清洗. 其中 RCA SC1 清洗液配比有 NH₄OH : H₂O₂ : H₂O = 0.1 : 2 : 5 和 1 : 2 : 5 二种, RCA SC2 配比为 HCl : H₂O₂ : H₂O = 1 : 2 : 7, H₂SO₄/H₂O₂ (简称 SPM, 即 Sulphuric acid hydrogen peroxide mixture 缩写) 配比为 3 : 1, 各种溶液清洗时间均为 10min. 样品制备的其它工艺完全保持一致. 氧化温度为 875 , 时间 20min, 得到的氧化层厚度为 7 ± 0.2nm. 氧化后通 N₂ 退火 30min, 温度不变. 然后淀积 550nm 的掺 B⁺ 多晶硅, 刻蚀出面积为 1 × 10⁻⁴ cm² 和 3 × 10⁻⁴ cm² 电容. 最后背面蒸铝并在 1/4 的 H₂/N₂ 气氛中合金 30min, 温度为 450 .

采用 Keithley 2400 仪器进行击穿电场强度和击穿电荷测量. 测击穿电压时栅极电压从零正向阶梯扫描, 速率约为 1.5V/s, 取电流密度突然增加至 20A/cm² 以上的点为击穿电压. 测击穿电荷时从栅极注入的电流密度为 0.1A/cm². 每一种样品的击穿场强和击穿电荷分布都分别通过测量 100~ 120 个电容获得, 电容面积为 1 × 10⁻⁴ cm². SiO₂

表 1 氧化前硅表面的不同清洗方法

样品	清洗方式
A	(0.1/2/5)SC1 45~ 60
B	(0.1/2/5)SC1 45~ 60 , SC2 45~ 60
C	(0.1/2/5)SC1 45~ 60 , SC2 75~ 90
D	(1/2/5)SC1 45~ 60 , SC2 75~ 90
E	(1/2/5)SC1 75~ 90 , SC2 75~ 90
F	SC2 75~ 90
G	SPM 120~ 150

热电子损伤是通过从栅极注入 50mA/cm² 的电流密度来完成, 电容面积为 3 × 10⁻⁴ cm². 电容-电压 (C-V) 特性曲线测试所用仪器为 HP4275A LCR 仪. 热电子注入产生的 SiO₂ 空穴俘获密度是通过计算 100kHz C-V 曲线上中带电压漂移量获得, Si/SiO₂ 界面态密度用电导法计算获得.

3 结果与讨论

图 1(a) 和 1(b) 给出有无 SC2 及不同 SC2 温度清洗时薄栅氧化层的击穿场强以及击穿电荷分布图。比较可发现, 仅用 SC1 清洗效果最差, 增加 SC2 清洗可提高热氧化薄 SiO₂ 的击穿特性, 且清洗温度越高越好。SC2 可除去包括 SC1 不能清洗的以及引入的金属离子污染, 如 Fe, Ni, Cu, Zn, Al 等^[17, 18], 因此上述结果说明 SC1 清洗后确实存在金属污染。低温 SC2 清洗栅介质可靠性变差说明 SC2 清洗效果随温度降低而减弱。

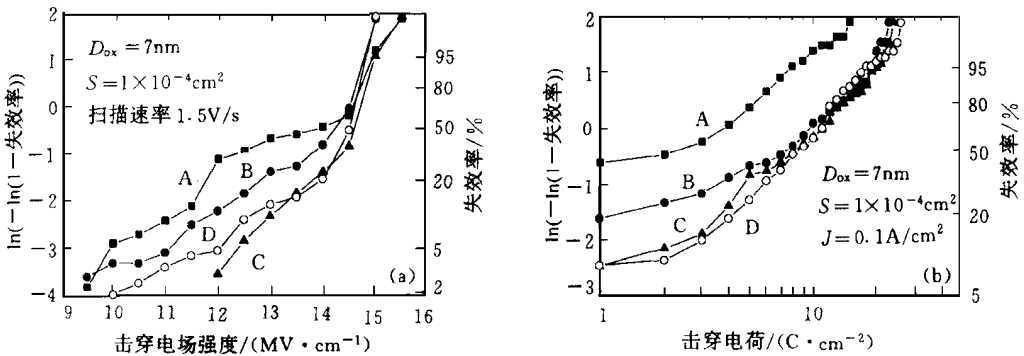


图 1 不同清洗方式下 7nm SiO₂ 的累计失效率同(a) 击穿电场强度和(b) 击穿电荷的关系

从图 1(a) 和 1(b) 中可看出, 55 °C 左右下改变 SC1 浓度(样品 C 和 D)对薄栅介质击穿特性的影响不太明显, 浓度高时击穿电场分布略差一点, 但击穿电荷分布略好。这同文献[3]的结果不符合, 很可能是因为在 SC1 清洗在化学氧化层内引入了难以再清除的 Al 污染^[17], 引起的击穿特性退化掩盖了低氨水浓度清洗减少表面粗糙度的改善作用。

比较样品 D 和 E 可发现, 低温 SC1 清洗对栅介质的击穿特性改善作用明显, 如图 2(a) 和 2(b) 所示。这同文献[2]的结果相一致。其原因很可能是 SC1 溶液中的氨水同硅和 SiO₂ 的反应速率随温度降低减慢, 有利于提高表面平整度。80 °C 左右下 SC1 溶液对 SiO₂ 的腐蚀速率约为 0.33nm/min, 远大于 60 °C 左右下的腐蚀速率(约为 0.05nm/min)^[2]。硅表面平整度下降会引起栅氧化层不均匀, 较薄的区域电场强度高电流密度大, 容易被击穿。

除了在 RCA 清洗时降低 SC1 温度和氨水在 SC1 中的比例外, 还有一种改良法是在 SC1 和 SC2 之间增加一步稀 HF 酸漂洗^[19]。其改良本质是硅表面上形成的化学氧化层是在 SC2 中形成, 而 SC1+SC2 RCA 法清洗后化学氧化层主要是在第一步的 SC1 清洗时形成。为此, 我们也考查了稀 HF 酸漂洗后用 SC2 溶液形成化学氧化层时的情况。从图 2(a) 和 2(b) 可看出, SC2 溶液中形成化学氧化层时(样品 F)薄 SiO₂ 的击穿特性明显比所有 SC1+SC2 型 RCA 清洗时(即 SC1 溶液中形成化学氧化层)要好。

当采用 SPM 溶液形成化学氧化层时(样品 G), 如图 2(a) 和 2(b) 所示, 击穿电场强度和击穿电荷分布都表现出最优良的特性, 平均击穿电荷和击穿电场强度也都最大。可见 SPM 清洗法对改善薄栅介质击穿特性要比三种改良的 RCA 清洗法都好。

SC1+SC2 RCA 清洗的薄栅介质击穿特性最差的原因是 SC1 溶液对硅表面腐蚀造成表面平整度下降和 SC1 碱性溶液中硅表面对金属离子杂质的吸附力强(硅表面对金属离子

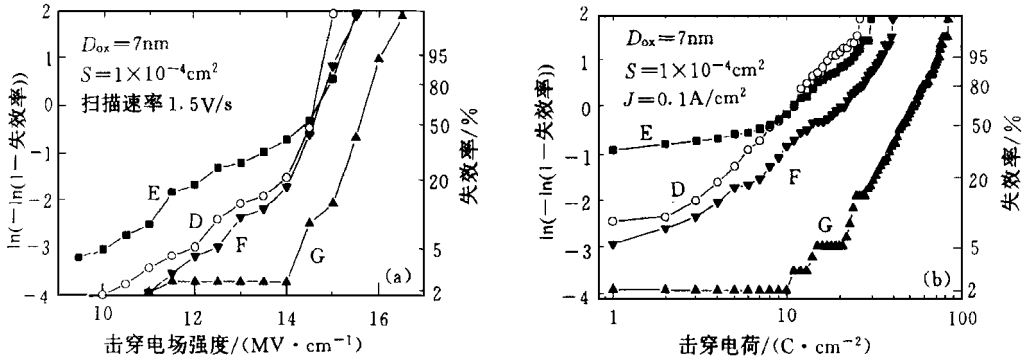


图 2 不同清洗方式下 7nm SiO₂ 的累计失效率同(a)击穿电场强度和(b)击穿电荷的关系

的吸附力随 pH 值增加而增加), 而稀 HF 酸漂洗后用 SPM 或 SC2 清洗则克服了这两个缺点 SC2 溶液可清洗所有种类的金属杂质, SPM 除 Au 和 Pt 外也都有效 稀 HF 酸漂洗后硅表面主要有 Cu²⁺、Hg²⁺、Ag⁺、Fe²⁺、Ti⁴⁺和 V⁵⁺等污染^[11], 故再用 SC2 和 SPM 除去金属离子污染效果相当 用 SPM 清洗时栅介质击穿特性优于用 SC2 清洗这一结果很可能是因为 SPM 清洗形成的化学氧化层质量较好, X 光反射谱和红外分析已证明 SPM 中形成的化学氧化层比 SC2 和 SC1 中形成的都要致密而且缺陷少^[14] 另外, SPM 清洗溶液也具有同 SC1 一样除去有机物污染的能力, SPM 清洗前的稀 HF 酸漂洗也足可除去表面的颗粒^[15]。

用 SPM 清洗存在一个不利因素是 SPM 溶液呈粘滞性, 清洗后硅表面有硫污染, 需用大量去离子水冲洗, 有实验证明在 SPM 溶液中加 10⁻³% ~ 10⁻²% 的 HF 酸可提高清洗效率^[9] 实验中我们所采用的方法是在 SPM 清洗后增加一步热稀盐酸清洗

亚微米薄栅器件在实际使用过程中不可避免存在热电子损伤 热电子注入栅介质会引起 SiO₂ 内空穴俘获和 Si/SiO₂ 界面态产生, 继而降低器件的使用寿命和性能, 如载流子迁移率下降和阈值电压漂移等 到目前还未见到有过有关清洗对抗热电子损伤能力影响的报道, 因此我们也进行了这方面工作 图 3 给出热电子注入产生的 SiO₂ 内空穴俘获密度和 Si/SiO₂ 界面态密度随注入电荷面密度的关系 可以看出, 不同方式清洗获得的薄栅介质抗热

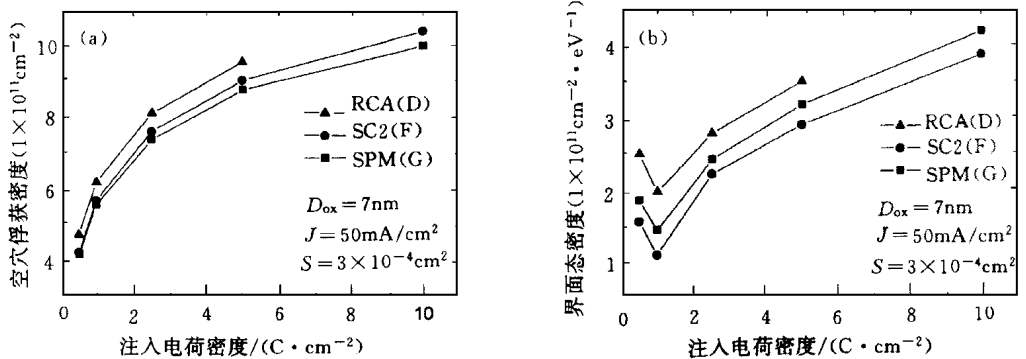


图 3 三种清洗方式下热电子注入产生的(a)空穴俘获密度和(b)Si/SiO₂ 界面态密度随注入电荷面密度的关系

电子损伤能力有差异 SC1+ SC2 RCA 清洗(即 SC1 溶液形成化学氧化层)得到的最容易产生 Si/SiO₂ 界面态和空穴俘获, SPM 和 SC2 清洗的比较好. SPM 清洗的样品虽比 SC2 清洗的易产生界面态密度, 但空穴俘获量却较少.

抗热电子损伤能力对清洗方式的依赖性对于 13nm 栅介质并不明显^[10], 说明清洗时形成的化学薄氧化层随栅介质厚度减薄对抗热电子损伤能力影响增强. SC1、SC2 和 SPM 三种方法清洗中形成的化学氧化层厚度分别为 1.1^[7]、0.9^[8]和 1.0nm^[9], 且质量也有所不同. SPM 中形成的化学氧化层比较致密缺陷密度较少^[14], 可能是热电子产生最少空穴俘获的原因; SC2 中形成的虽然质量较差一些, 但由于最薄, 产生的界面态最少; RCA 清洗时化学氧化层主要是第一步 SC1 清洗时形成的, 不仅质量差, 厚度也最厚, 故表现为最差的抗热电子损伤能力.

4 结 论

本文研究结果表明: RCA 清洗过程中降低 SC1 温度有利于提高热氧化 7nm SiO₂ 击穿特性; 降低 SC1 浓度对提高薄 SiO₂ 击穿性能效果不大. RCA 清洗中 SC1 溶液会引入金属杂质离子污染, 降低 SC2 温度会减弱除去这些污染的能力. 稀 HF 酸漂洗后用 SPM 清洗对薄 SiO₂ 击穿性能改善作用好于用 SC1+ SC2 RCA 清洗或 SC2 清洗. 另外, SPM 清洗获得的薄 SiO₂ 抗热电子损伤能力也比较强. SPM 清洗法是制备高可靠薄栅氧化层技术的一步很有效的清洗方法.

参 考 文 献

- [1] T. Ohmi, J. Vac Sci Technol, 1995, **A13**(3): 1665~ 1670
- [2] J. F. Buller, B. Bandyopadhyay, S. Garge *et al*, IEEE Trans Semicond Manuf, 1996, **9**(3): 471~ 476
- [3] T. Ohmi, M. Miyashita, M. Itano *et al*, IEEE Trans Electron Devices, 1992, **39**(3): 537~ 544
- [4] M. Offenbergl, M. Liehr, G. W. Rubloff *et al*, Appl Phys Lett, 1992, **57**(12): 1254~ 1256
- [5] M. Y. Hao, K. Lai, W. M. Chen *et al*, Appl Phys Lett, 1994, **65**(9): 1133~ 1135
- [6] B. Garrido, F. Gessinn, J. L. Prom *et al*, in Insulating Films on Semiconductors, Adam Hilger, Bristol, W. Eccleston and M. J. Uren, 1991, 119~ 123
- [7] S. Adachi and K. U tani, Jpn J. Appl Phys, 1993, **32**: L1189~ L1191
- [8] K. Kobayashi, T. Suzuki and S. Adachi, Jpn J. Appl Phys, 1994, **33**: L15~ L17
- [9] R. Messoussi, S. Verhaverbeke, T. Yabume *et al*, Jpn J. Appl Phys, 1996, **35**: 1989~ 1992
- [10] 高文钰, 刘忠立, 和致经等, 半导体学报, 1999, **20**(3): 383~ 388
- [11] B. Chung, G. A. Marshall, C. W. Pearce *et al*, J. Electrochem. Soc, 1997, **144**(2): 653~ 657
- [12] C. E. D. Chidsey and M. R. L inford, in Proceedings of the Fourth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, Chicago, IL, USA, Oct. 1995, 455~ 463
- [13] K. Makimura, A. Teramoto and K. Nakamura, Jpn J. Appl Phys, 1993, **32**: 294~ 296
- [14] Y. Suguta, S. Watanabe and N. Awaji, Jpn J. Appl Phys, 1996, **35**: 5437~ 5443
- [15] M. M. Heyns, K. Maex and R. Schild, Semiconductor FABR ITECH, issue No. 3, 1995: 213~ 216
- [16] W. Kern and D. Puotinen, RCA Rev., 1970, **31**: 187~ 204
- [17] M. Tsuji, in Proceedings of the Fourth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, Chicago, IL, USA, Oct. 1995, 316~ 322
- [18] K. K. Christenson, S. Smith and D. Werho, in Processing of the Second International Symposium on Ultraclean

Processing of Silicon Surfaces, Acco Leuven, U SA, 1994, 271~ 274

- [19] C. C. Johnson, K. M. Kurtz and J. L. Prinsce, Eleventh IEEE/CHMT International Electronic Manufacturing Technology Symposium, San Francisco, CA, U SA, Sept. 1991, 374~ 378

Dependence of 7nm Gate Oxide Reliability on Silicon Surface Cleaning Approach

Gao W enyu, L iu Zhongli, He Zhijing, Zhang Yonggang, L iang Xiuqing, L iang Guirong

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 15 April 1998, revised manuscript received 17 June 1998)

Abstract We have studied the effects of silicon surface cleaning on the reliability of 7nm gate oxides. It is shown that, although RCA cleaning with lower SC1 temperature can improve the gate oxide integrity, chemical preoxide formation in SPM solution prior to gate oxidation is much more effective. The oxide with SPM preoxide also exhibits higher integrity than that with chemical preoxide formed in SC2 solution. In addition, it is demonstrated that fewer Si/SiO₂ interface states and trapped holes are generated by hot-carrier injection in the oxide with SPM preoxide compared to the RCA cleaned oxide.

EEACC: 2550E, 2530F