

硅表面清洗对热氧化 13nm SiO₂ 可靠性的影响*

高文钰 刘忠立 和致经 于 芳 梁桂荣 李国花

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 实验研究表明热生长 13nm 薄 SiO₂ 的可靠性同氧化前硅表面清洗处理方法有很大关系。氧化前稀 HF 酸及 HF/乙醇漂洗不会提高热氧化薄 SiO₂ 的可靠性; 氧化前用 NH₄OH/H₂O₂/H₂O (0.05 : 2 : 5) 溶液清洗形成化学预氧化层对提高薄 SiO₂ 可靠性很有效; 用 H₂SO₄/H₂O₂ (3 : 1) 溶液清洗形成预氧化层的改善作用也较明显, 在之前增加比例为 0.05 : 2 : 5 或 1 : 2 : 5 的 NH₄OH/H₂O₂/H₂O 溶液清洗和稀 HF 酸漂洗效果更好。另外, 薄栅介质抗电离辐射性能和抗热电子损伤能力同氧化前形成化学预氧化层的清洗液种类关系不大, 电离辐射对薄栅介质击穿特性的影响不明显。

EEACC: 2550E, 2530F

1 引言

当前, 集成电路已进入亚微米时代, 对应要求高可靠的 MOS 薄栅介质。许多研究表明, 当热 SiO₂ 栅介质厚度减小到 10nm 左右或更低时, 热氧化前的表面清洗方法对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过程中有 1~1.5nm 的自然氧化层形成^[7~9], 栅介质越薄, 它所占的比例越大, 而且会影响其后生长在它上面的热氧化 SiO₂ 质量。最早认为自然氧化层不利于高温下优质薄 SiO₂ 生长, 并通过氧化前用稀 HF 酸或 HF 酸同有机溶剂混合液除去自然氧化层获得性能良好的 SiO₂^[5,6,10], 但也有效果相反的报道^[4]。近来一些研究表明, 氧化前硅表面上有一层 0.5~1.5nm 均匀纯净的氧化层对提高薄 SiO₂ 的可靠性十分有利^[1,4]。这一极薄氧化层可在纯净的化学清洗液中形成, 称为化学预氧化层 (Chemical preoxide)。它对最终热氧化栅介质可靠性的改善程度与化学清洗液种类^[1,4]、配比^[3]以及温度^[2]有很大关系。

本文研究了氧化前不同清洗处理方法对热生长 13nm 薄 SiO₂ 可靠性的影响。具体方法

* 国家自然科学基金资助项目

高文钰 男, 1964 年出生, 博士生, 现从事高可靠薄膜介质研究
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
1998-01-16 收到, 1998-06-17 定稿

包括氧化前用稀 HF 酸或 HF/乙醇除去任何自然氧化层,氧化前用 1 号液、改 1 号液(氨水比例相对标准 1 号液的比例下降)、2 号液以及硫酸双氧水(3 号液)等溶液清洗形成化学预氧化层 除考察可靠性外,还对其抗电离辐射和抗热电子损伤能力进行了比较

2 实验

实验样品为制作在 n 型(100)硅衬底上的二组 MOS 电容,硅片电阻率为 $4\sim 6\Omega\cdot\text{cm}$. 第一组硅片经不同表面清洗处理后进行热氧化 第二组硅片则先经过湿氧(1150)热氧化形成厚度为 540nm 的牺牲氧化层,用 1/10 的 HF 酸腐蚀掉后再用不同化学溶液清洗,形成一层很薄的化学预氧化层 二组样品的清洗处理方法见表 1. 其中 1 号液配比为 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 5$, 改 1 号液配比为 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 0.05 : 2 : 5$, 二种溶液清洗时间均为 10min, 温度小于 90°C ; 2 号液配比为 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 7$, 清洗时间为 10min, 温度亦小于 90°C ; 3 号液配比为 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$, 煮沸 1~2 分后再清洗 5~8min; 稀 HF 酸和 HF/乙醇溶液配比分别为 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 40$ 和 $\text{HF} : \text{乙醇} = 1 : 10$, 处理是在室温下浸泡 30s, 以除去硅表面的化学预氧化层 除 12# 和 16# 样品在氧化前分别用稀 HF 和 HF/乙醇漂洗后直接进炉外, 所有样品在每一步化学清洗后(包括稀 HF 漂洗)都用去离子水(DI)反复冲洗干净再进行下一步清洗或氧化 每组样品的其它制备工艺保持一致 薄 SiO_2 是在常规热氧化炉中生长 氧化温度为 875°C , 气氛为干氧, 氧化时间 1h, 厚度为 $13\pm 0.5\text{nm}$. 氧化后通 N_2 退火 30min, 温度不变 然后淀积 550nm 的掺 B^{+3} 多晶硅, 刻蚀出面积为 $1\times 10^{-4}\text{cm}^2$ 和 $3\times 10^{-4}\text{cm}^2$ 二种电容, 前者用来测 SiO_2 击穿电场强度, 后者用来测初始和电离辐射及热电子损伤后的 Si/SiO_2 界面态密度 硅片背面蒸铝并在 $\text{IH}_2 : 4\text{N}_2$ 气氛中合金 30min, 温度为 450°C .

表 1 实验所用样品清洗处理步骤

样品	第一组样品清洗处理步骤	样品	第一组样品清洗处理步骤
11#	3号, 1号, 2号	21#	1号
12#	3号, 1号, 2号, 稀HF	22#	2号
13#	3号, 1号, 2号, 稀HF, DI冲洗	23#	DI煮沸10分钟
14#	3号, 1号, 2号, 稀HF, 3号	24#	改1号, 稀HF, 2号, 稀HF, 3号
15#	3号, 改1号, 2号, 稀HF, 3号	25#	2号, 稀HF, 3号
16#	3号, 改1号, 2号, HF/乙醇	26#	3号
		27#	1号, 稀HF, 3号
		28#	改1号, 稀HF, 3号
		29#	改1号

采用 HP4140B I-V 仪进行击穿电压测量, 电压从 0V 开始正向阶梯扫描, 步长为 0.1V, 速率为 $4\text{V}/\text{s}$. 实验表明, 对于我们的样品, 击穿发生时电流密度突然增加至 $20\text{A}/\text{cm}^2$ 以上, 我们取这一点定为击穿电压 每一种样品共测量 100~150 个电容 初始和辐射或热电子损伤产生界面态密度用精度较高的电导法测量和计算^[11], 测量仪器为 HP4274A 和 HP4275A 复阻抗仪 SiO_2 热电子注入所用仪器为 Keithley 2400 型, 注入电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$, 注入总电荷面密度为 $3\text{C}/\text{cm}^2$. 电离辐射在中国科学院生物物理所完成, 剂量率约为 $1.7\text{M rad}(\text{Si})/\text{h}$, 总剂量为 $2\text{M rad}(\text{Si})$.

3 结果与讨论

图 1 给出部分第一组样品的击穿电场强度分布图, 图 2 给出第一组样品 50% 失效时对应的电场强度(以下简称击穿场强)及其四分位偏差。从二个图可看出, 经 3 号+ 1 号+ 2 号清洗后氧化的薄 SiO₂ 击穿场强为 8.5MV/cm (11[#]); 氧化前用稀 HF 酸漂掉之前清洗形成的化学氧化层后所得样品的击穿场强还要小, 为 7.2MV/cm (12[#]); 漂洗后用去离子水冲洗再氧化得到的击穿场强更小, 为 6.9MV/cm (13[#])。说明除去自然氧化层虽然对厚栅氧化层可提高抗辐射能力和抗热电子损伤能力^[10], 但降低了薄栅介质的可靠性, 这同一些研究者的结果一致^[2]。

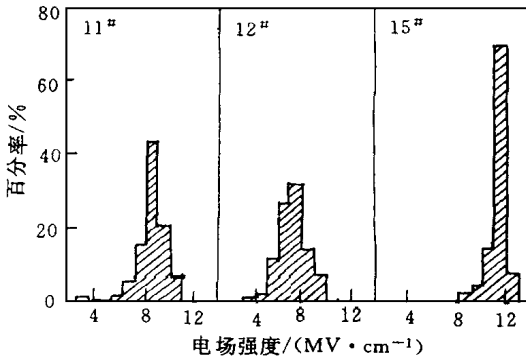


图 1 不同方式清洗获得的 13nm 薄栅氧化层的击穿场强分布图

11[#]: $E_{BD} = 8.5 \text{ MV/cm}$; 12[#]: $E_{BD} = 7.2 \text{ MV/cm}$;
15[#]: $E_{BD} = 11.4 \text{ MV/cm}$ 。

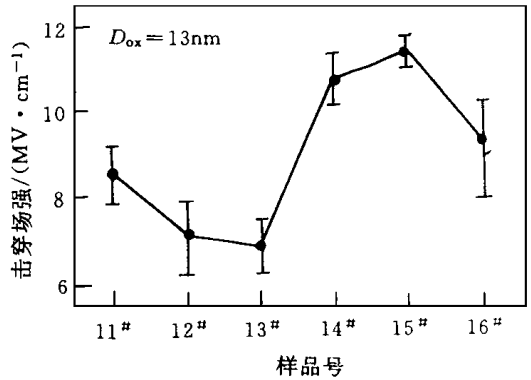


图 2 击穿场强及其四分位偏差随硅表面清洗方式的变化关系

氧化前稀 HF 酸处理硅表面降低薄栅介质可靠性的原因之一是表面平整度下降, Of-fenberg 等曾用高精度透射电镜观测到这一现象^[4], 其次是杂质污染^[12]。当硅表面的自然氧化层完全被漂掉后, 表面的硅悬挂键大多数同 H 结合, 少量同 F 结合^[13]。这样的表面具有很强的氧化能力, 很容易吸附溶液中的金属杂质(如 Cu⁺, Hg⁺², Ag⁺ 等), 引起 pitting 效应, 降低栅氧化介质击穿性能^[12]。稀 HF 酸漂洗后再用去 DI 冲洗会引起 Si-OH 键代替少量 Si-H 键^[13], 而 Si-OH 也会降低 SiO₂ 质量。另外, 裸露的硅表面具有很强的吸附力, 极易吸附周围环境气氛中的水分子和杂质^[14], 也不利于生长优质薄栅介质。事实上, 报道的稀 HF 酸漂洗后生长的高质量栅介质只有在非常纯净的清洗环境和生长气氛下才能获得^[15]。

当用稀 HF 酸漂去之前清洗过程形成的自然氧化层后, 再用 3 号液清洗可获得击穿场强高达 10.8MV/cm 的薄 SiO₂ 介质(14[#])。这说明在 3 号液清洗过程中形成的化学预氧化层有利于高质量薄 SiO₂ 生长。近来一些研究表明, 3 号液中形成的预氧化层确实优良, 其原因为 3 号液中形成的预氧化层结构均匀、缺陷少、密度大^[16], 且有机物 CH_n 污染较少^[1]。

1 号液清洗硅表面能有效地除去有机杂质和部分金属杂质^[12], 但同时也会腐蚀硅表面, 引起表面粗糙, 继而引起击穿性能下降。降低 1 号液中氨水比例被证实为提高表面平整度的有效方法^[3]。从图 2 可以看出, 当只降低 1 号液氨水比例时(比较 14[#] 和 15[#]), 击穿场强从 10.8MV/cm 提高到 11.4MV/cm, 偏差也减小。可见降低 1 号液中氨水比例不会降低其清

洗能力,反而会因增加表面平整度,从而提高介质击穿性能

Garrido 等曾用原子力显微镜(AFM)观测到氧化前用 HF/乙醇漂洗可获得较稀 HF 酸漂洗更平整的硅表面,且栅介质的可靠性和抗热电子损伤能力增强^[6]。我们也测量了用这种方法制得样品的击穿性能,结果发现栅介质(16[#])的击穿性能仍差于最后用 3 号液清洗的介质(14[#] 或 15[#]),且偏差较大。可见裸露的硅表面确实对热氧化制备优质薄栅介质不利,氧化前硅表面有一层良好的薄化学预氧化层十分必要

图 3 和图 4 分别给出第二组样品的击穿场强(包括四分位偏差)和击穿场强大于 12MV/cm 所占的百分率。十分明显,第二组样品大部分击穿场强大于 12MV/cm,远好于第一组样品。由此可知,硅表面质量好坏对栅介质可靠性影响很大。未进行较厚牺牲氧化和腐蚀的硅表面残留有磨抛时造成的损伤和缺陷,氧化后得到的薄 SiO₂ 可靠性低

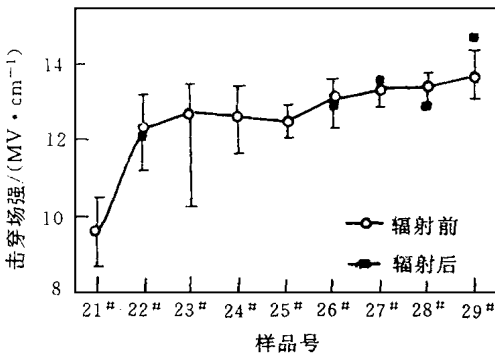


图 3 不同方式清洗获得的 13nm SiO₂ 在电离辐射前后的击穿场强及其四分位偏差

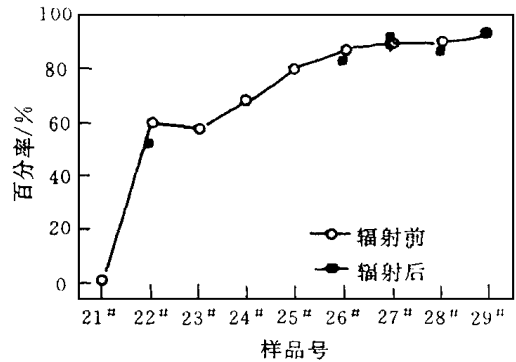


图 4 不同方式清洗获得的 13nm SiO₂ 在电离辐射前后击穿场强大于 12MV/cm 的百分率

比较氧化前的最后一步清洗可看出,1 号液清洗最差(21[#]),2 号液或去 DI 中煮沸形成的预氧化层对改善介质可靠性作用也不大(22[#], 23[#])。这同已报道的结果一致,原因是 1 号或 2 号液中形成的化学氧化层结构均匀性差,缺陷多、密度较小^[16]且有有机物 CH_n 污染较多^[1]。氧化前最后用 3 号液清洗的改善作用再次表现突出,且与这一处理前的清洗有很大关系。在之前增加 1 号或改 1 号清洗效果更好(27[#] 和 28[#] 都好于 26[#]),获得的栅介质击穿场强分别为 13.5MV/cm 和 13.3MV/cm,击穿场强大于 12MV/cm 所占百分率均为 90%。HF 酸漂掉厚牺牲氧化层过程中硅表面很容易吸附溶液中以及空气中的有机物^[14],增加 1 号清洗可减少这些有机物污染。增加 2 号效果差(25[#] 次于 26[#], 24[#] 次于 28[#]),这可能是因为 2 号液虽然除去残留在硅表面各种金属或金属离子污染的能力强,但不能清除有机物污染,甚至在清洗中也很有可能带来 CH_n 污染^[1],故击穿性能下降

击穿性能最好的是氧化前用改 1 号液清洗的样品(29[#]),击穿场强最大,达 13.7MV/cm,击穿场强大于 12MV/cm 所占百分率为 93%。虽然 1 号液中形成的化学预氧化层作用远次于 3 号液中形成的,但在氨水比例降低 10~20 倍的改 1 号液中形成的预氧化层对生长高可靠薄栅介质效果很好。这可能有二个原因,一是氨水比例下降会提高表面平整度^[3],二是降低溶液中氨水比例会减小硅表面对杂质离子的吸附力,减小了硅表面对杂质离子的吸附^[17]。这样,改 1 号液中形成的化学预氧化层质量会大大提高,同时改 1 号液仍保留除去有

机物污染能力, 因而在其上氧化的薄栅介质性能优良

大规模集成电路制造过程中避免不了电离辐射, 所以我们也考察了电离辐射对栅介质击穿性能的影响 对比图 3 和图 4 中电离辐射前后的数据可看出, 27[#] 和 29[#] 辐射后击穿场强有所增加, 22[#]、26[#] 和 28[#] 则下降一些, 击穿场强大于 12MV/cm 的百分率变化也是有增有减 但这些有利和不利变化都不大, 所以很难说电离辐射对栅介质的击穿性能有不利影响 这同已报道的结果相一致^[18].

电离辐射会增加 Si/SiO₂ 界面态, 导致 MOS 器件或集成电路性能下降; 热电子损伤是限制亚微米器件使用寿命的一个重要因素 图 5 给出不同清洗样品的初始界面态密度和电离辐射感生以及热电子注入产生的界面态密度, 其中每一点为 5~10 个数据的平均值 结果表明, 电离辐射感生的界面态密度同氧化前清洗液种类关系不大, 且都很小, 2Mrad(Si) 辐射感生的界面态还不到初值的一半 热电子注入产生的界面态约为初值的 20 倍, 但也同氧化前清洗液种类关系不明显 样品初始界面态略有不同, 氧化前用 2 号液清洗的比较多, 氧化前用改 1 号或 3 号液清洗相接近, 都比较小一些

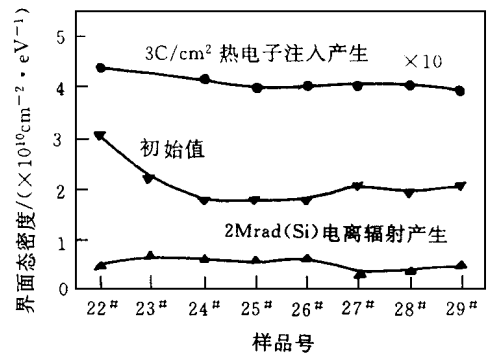


图 5 MOS 结构的初始、电离辐射感生以及热电子注入产生 Si/SiO₂ 界面态密度随表面清洗方式的变化关系

4 小结

实验表明热氧化薄 SiO₂ 的可靠性与氧化前的处理方法、清洗液种类和比例有很大关系, 可归纳为以下几点:

(1) 氧化前用稀 HF 酸漂洗不会提高薄 SiO₂ 的可靠性, 用 HF/乙醇漂洗也不是最好方法, 无化学预氧化层不利于热氧化制备优质薄栅介质

(2) 氧化前硅表面在降低氨水比例的改 1 号清洗液或 3 号液中形成的预氧化层对高可靠 13nm SiO₂ 热氧化制备最有效, 在 1 号、2 号溶液中以及去离子水煮沸形成的则效果差

(3) 3 号液清洗形成的预氧化层对薄 SiO₂ 可靠性的改善作用同它前面的清洗有很大关系, 在之前增加 1 号或改 1 号清洗效果较好, 增加 2 号清洗反而不利

(4) 薄栅介质抗电离辐射和抗热电子损伤能力同氧化前形成化学预氧化层的清洗液种类关系不大, 电离辐射对薄栅介质的可靠性影响不明显

由此可见, 氧化前在改 1 号液或 3 号液中形成化学预氧化层对热氧化制备高可靠薄栅介质十分有效

参 考 文 献

- [1] T. Ohmi, J. Vac. Sci. Technol., 1995, A13(3): 1665~1670
- [2] J. F. Buller, B. Bandyopadhyay, S. Garg *et al.*, IEEE Trans. Semicond. Manufact., 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. Offenberger, 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] K. Kobayashi, H. Unno, H. Takizawa *et al* , Jpn. J. Appl Phys , 1996, **35**: 5925~ 5928
- [10] Y. Nishioka, E. da Silva, Y. Wang *et al* , IEEE Electron Dev. Lett 1987, **EDL9**: 38~ 41.
- [11] E. H. Nicollian and A. Goetzberger, Bell Syst Techn. J. , 1967, XLV E 1055~ 1133
- [12] B. Chung, G. A. Marshall, C. W. Pearce *et al* , J. Electronchem. Soc , 1997, **144**(2): 653~ 657.
- [13] Q. Y. Tong, T. H. Lee, U. Gosele *et al* , J. Electronchem. Soc , 1997, **144**(1): 384~ 389.
- [14] 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
- [15] B. Yu, E. A. rai, Y. Nishioka, Y. Ohji *et al* , Appl Phys Lett , 1990, **56**: 1430~ 1432
- [16] Y. Sugita, S. Watanabe and N. Awaji, Jpn. J. Appl Phys , 1996, **35**(10): 5437~ 5443
- [17] S. Verhaverbeke, J. W. Porcker and C. F. McConnell, in *Proceedings of the Fourth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, Chicago, IL, USA, Oct 1995, 39~ 48
- [18] A. Paccagnella, A. Candelori, A. Milani *et al* , IEEE Trans Nucl Sci , 1997, **43**(6): 2609~ 2616

Effect of Silicon Surface Cleaning on Reliability of 13nm Gate Oxide

Gao Wenyu, Liu Zhongli, He Zhijing, Yu Fang, Liang Guirong, Li Guohua

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

Received 16 January 1998, revised manuscript received 17 June 1998

Abstract This paper shows that silicon surface cleaning has great effect on the reliability of 13nm gate oxides. It is demonstrated that dipping in diluted HF or HF/Ethanol solution prior to thermal oxidation leads to poor breakdown strength and large variation of the breakdown strength for the thin gate oxides. Chemical preoxide formation in $\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (0.05 : 2 : 5) solution prior to thermal oxidation is shown to be an effective way to get 13nm thermal oxide with high integrity. Chemical preoxide formed in $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ (3/1) solution can also improve the reliability of thin thermal oxides, and the improvement is enhanced by adding $\text{NH}_4\text{OH} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ (0.05 : 2 : 5 or 1 : 2 : 5) cleaning and diluted HF dipping before the $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ clean step. It is also shown that the immunity against ionizing radiation or hot carrier damage of the thin gate oxides does not have much relationship with the type of the chemical solutions in which the preoxides are formed. In addition, ionizing irradiation does not clearly change the breakdown properties of the thin gate oxides.

EEACC: 2550E, 2530F