

# 一种新的硅氧化方法——氟化氢增强氧化

龙伟 徐元森 郑养荪

(中国科学院上海冶金研究所)

1987年7月21日收到

**主题词:** 硅氧化、氟、二氧化硅层

本文作者发现一个新的物理现象: HF 具有很强的增强氧化功能, 微量 HF 气体(几百一几千 ppm) 可以成十倍地提高硅氧化速率。从而提出一种硅的低温氧化工艺, 即在 800°C 的低温下掺 HF 干氧快速生长氧化层, 然后进行纯氧后退火。用这种两步工艺生长了 200 Å 的薄氧化层, 它们具有极好的厚度均匀性和重复性, 很少的界面电荷, 较强的抗辐射能力, 99% 的被测电容达到本征击穿, 缺陷密度小于 2 个/cm<sup>2</sup>, TEM 放大 200 万倍的照片展示的 Si/SiO<sub>2</sub> 界面无任何明显凹凸不平, 这些特性达到或者超过了高温氧化的水平, 表明这种工艺具有十分乐观的应用前景。文中提出了掺 HF 后退火的定性机理, 对实验结果作了相应的解释, 指出了干氧后退火的意义和这种氧化工艺的特点。

## 一、引言

随着 VLSI 的发展, 为克服高温下硅中杂质再分布、硅片翘曲和热诱发缺陷等问题, 需要降低工艺温度, 尤其是氧化温度。但是硅在 900°C 以下时, 其干氧氧化速度极其缓慢, Si/SiO<sub>2</sub> 界面质量较差, 常规氧化几乎都在 1000°C 左右进行。所以如何降低氧化温度, 加快硅氧化速度, 成为当前 VLSI 研究的重要课题之一。

为增强硅的氧化速率, 人们已经提出了高压氧化<sup>[1]</sup>, 等离子体增强氧化<sup>[2]</sup>, 光致增强氧化<sup>[3,4]</sup>和 NF<sub>3</sub> 增强氧化<sup>[5]</sup>等低温方法。但是, 这些方法至今仍没有得到广泛应用, 其原因并不是工业界对接受新技术的保守和谨慎, 而在于上述方法本身还存在较大的缺陷: 如高压氧化在升压过程中有大量的气体对流, 会致使氧化炉内温度不均匀, 氧化层(尤其是薄栅)厚度不一致<sup>[1]</sup>。等离子增强氧化的等离子区高能和活泼化学成份, 可能腐蚀设备并通过溅射或气相反应沉积有害物质, 使氧化层不但有辐射损伤而且质量较差<sup>[2]</sup>。光致增强氧化机理尚不清楚, 氧化层质量还远不能令人满意<sup>[3,4]</sup>。而 NF<sub>3</sub> 增强氧化, 气体系统仍存在有害的腐蚀现象, 并且得到的氧化层质量, 也还不如高温下获得的热氧化层质量<sup>[5]</sup>。

本文作者发现, 在干氧中加入微量 HF 蒸汽, 可使硅氧化速率大幅度提高, 这样生长出来的含氟氧化层, 再经过足够的纯干氧退火, 可使氧化层中氟原子减少甚至消除, 并得到高质量的氧化层。所以, 采用先在低温(800°C)掺氟化氢快速生长氧化层, 然后纯干氧后退火的两步低温氧化方法, 就能既克服低温干氧氧化速度太慢的障碍, 又避免上述低温方

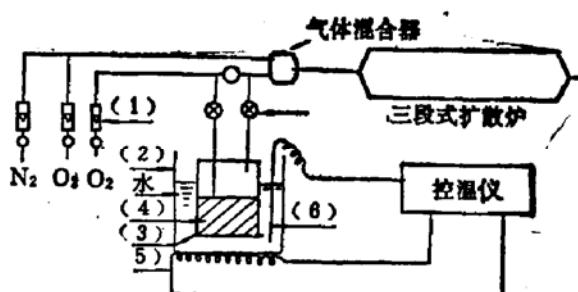
法氧化层质量差等缺点，在800℃的低温下，生长优质二氧化硅层。本文将详细描述这种两步氧化方法，并给出各项研究结果。

## 二、实验方法

掺氟氧化在一台普通扩散炉中进行，氟化氢气体由干氧通过MOS纯的HF酸表面获得，实验装置如图1所示，HF试剂由小电炉加热，通过水浴和温度传感器控制，其温度可保持在设定值的±0.5℃以内。

P型或N型(100)硅片(6~10Ω·cm)经过仔细化学清洗后，迅速装舟进炉，在干氧保护下等半分钟待温度稳定后，加入微量(几百一几千ppm)氟化氢气体，使硅片在O<sub>2</sub>/HF气氛中快速生长氧化层，然后关断HF源，进行纯氧退火。长好的经退火的氧化层立即低温沉积多晶硅，经掺杂，光刻等工艺步骤后，形成MOS结构，以测定氧化层质量。

所有氧化层厚度均由椭圆偏振仪测出，击穿电压定义为：当硅衬底进入积累状态，通过SiO<sub>2</sub>薄层的传导电流达到3μA时所加的电压。测试电容面积为6×10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>，每一样片均刻有约300个可测MOS图形。



(1) 气体流量计 (2) 石英烧杯 (3) Teflon四氟乙烯瓶  
(4) 40% HF溶液 (5) 小电炉 (6) 温度传感器

图1 氟化氢氧化系统

## 三、实验结果

图2示出了氟化氢极强的增强氧化现象，加入微量HF气体后，将使氧化速率大幅度提高，在800℃时，可以达到约1000℃的干氧氧化速度。例如在800℃下生长300Å的氧化层，干氧需要长达10小时以上，而掺HF氧化只要35分钟就可完成。掺HF氧化很容易地把氧化温度降低到800℃的低温下进行，与VLSI有关的那些工艺，无疑都应该欢迎这种氧化。

这种快速氧化生长规律如图3所示，实验数据与纯氧氧化满足的线性-抛物线方程非常吻合，表明掺入HF后并没有改变氧化的原有生长规律。由各温度下实验数据拟合得到的线性、抛物线速率常数表明（见表1），线性速率常数比干氧氧化提高14—20倍，抛物线常数提高60—90倍。这些结果比简单地把氧气中水汽的影响所预期的结果要大得多。对于我们的系统，掺HF时带入的水汽的含量为2000ppm量级，这些水汽能增加K<sub>L</sub>的数值几乎不到30%<sup>[6]</sup>，实际上这里观察到的K<sub>L</sub>增加量超过该值的45倍。

通过测量氧化层的折射率n，并利用Lorentz-Lorenz关系： $\rho = K(n^2 - 1)/(n^2 + 1)$ ，可以得到氧化层的密度。表2的实验结果可以看到，氧化层的密度随HF浓度的增加而减小，掺HF后氧化层将变得比较稀疏，氧化层中将有较多的“自由空间”。

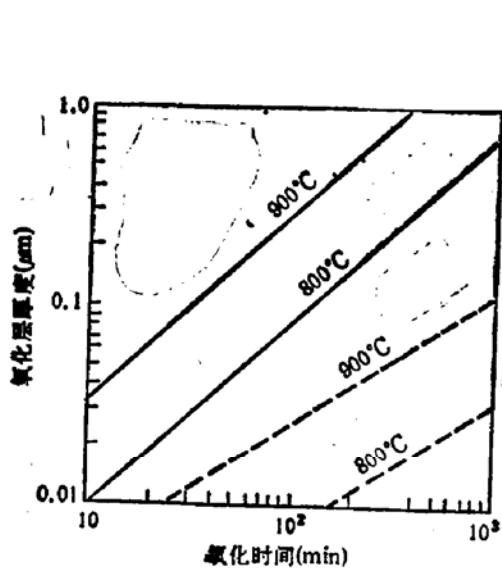


图2 掺HF氧化与纯氧氧化生长速率的比较，  
从中可以看到HF具有极强的增强氧化功能  
——2000ppm HF ——干氧

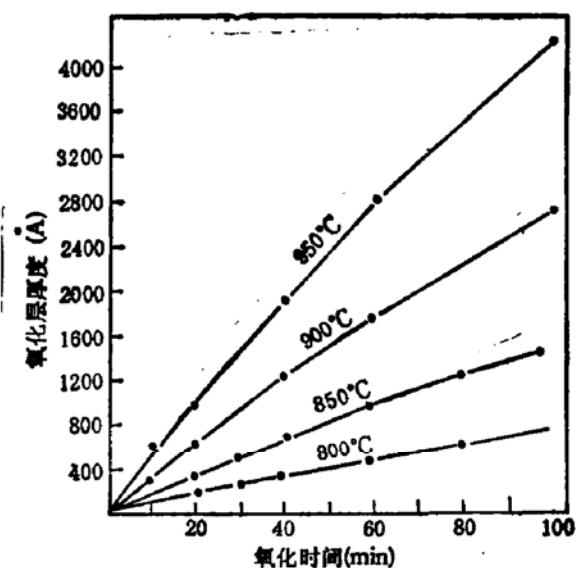


图3 氧化氢浓度为2000ppm时，掺HF氧化的生长规律，仍满足常规的线性-抛物线规律，图中是实验数据与线性-抛物线规律的比较  
●实验数据 ——理论曲线 (L-P)

表1 掺HF氧化速率常数及其与纯氧氧化的比较

氧化温度(°C)	线性速率常数 $K_{LF}$ $\mu\text{m}/\text{h}$	与干氧比较 $K_{LF}/K_{LD}$	抛物线速率常数 $K_{PF}$ $\mu\text{m}^2/\text{h}$	与纯氧比较 $K_{PF}/K_{PD}$
800	0.053	20.5	0.038	95.6
850	0.115	20.6	0.065	57.3
900	0.210	16.8	0.207	61.7
950	0.342	14.2	0.469	64.6

表2 生成的氧化层折射率、密度随掺HF浓度的变化

氧化温度	氧中氟化氢含量 (ppm)	氧化层厚度(Å)	折射率(n)	氧化层密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
900°C	700	577	1.485	2.306
	2000	387	1.474	2.261
	2650	455	1.430	2.079
950°C	1000	447	1.457	2.191
	2000	654	1.442	2.129
	2650	854	1.429	2.074

注：系数K取为8.0461[7]

对于不同的纯氧后退火时间，生长的氧化层进行了俄歇能谱(AES)分析和折射率测试，发现随着退火时间的增加，氧化层中氟原子含量减少，氧化层密度提高，如在950°C 2650ppm的氟含量下生成的氧化层，经30分钟纯氧退火后，折射率从1.430增加到1.456，亦即氧化层密度从2.079g/cm<sup>3</sup>增加为2.187g/cm<sup>3</sup>。这证明，氧化后的纯氧退火可以使氟原子从氧化层中逐渐清除，并使氧化层密度提高。

图4是各种温度下硅片单片平均厚度相对误差与氧化温度的关系，图中数据预示着

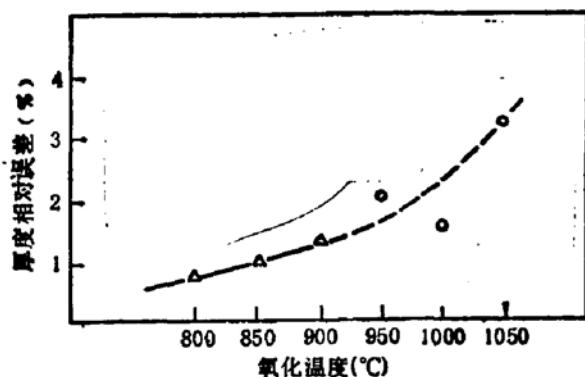


图4 厚度均匀性与氧化生长温度的关系，温度越低，均匀性越好。○ 纯干氧氧化 △ 掺 HF 氧化

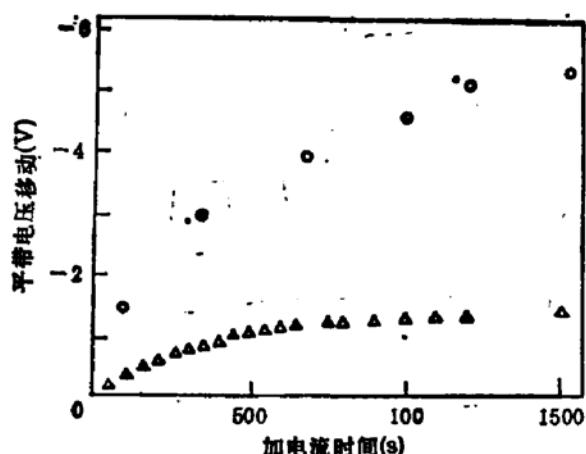


图5 平带电压移动与电流注入时间的关系 ○ 热氧化  
▲ 掺氟化氢氧化  $T_{ox} = 215\text{ \AA}$   $J = 2.6 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$

一种趋势，即氧化温度越高厚度均匀性越差。这说明：掺 HF 氧化不仅能在低温条件下获得纯氧高温时的速率，而且具有比高温干氧氧化更好的厚度均匀性。这可能是扩散炉在高温时温度波动较大，低温时波动较少的缘故。

用掺 HF 两步低温( $800^\circ\text{C}$ )法生长了 $200\text{ \AA}$ 的薄氧化层，对氧化层进行 C-V 特性测试的结果为：(1) 平带电压的典型值为 $-0.85\text{ V}$ (P型硅衬底)。(2) 可动电荷密度小于 $4 \times 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ 。(3) 固定电荷密度小于 $1 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ 。(4) C-V 曲线无明显界面态效应。这些结果表明，掺氟化氢氧化得到的氧化层具有很少的界面电荷和良好的器件稳定性，也说明 HF 的加入，不会带来额外的可动电荷和明显增加界面固定电荷。

当氧化层中流过一定的电流时，氧化层中的陷阱将有一定的几率俘获电子或空穴成为带电中心，引起 C-V 曲线的移动。图 5 画出了在大电流注入下( $J = 2.6 \times 10^{-4}\text{ A/cm}^2$ )这种平带移动的情况，可以看到，掺 HF 氧化的平带移动较高温纯氧氧化要小，或者说，这种掺 HF 氧化大电流下陷阱密度比高温氧化要低。由于大电流中热电子作用下的陷阱效应，标志着氧化层的抗辐射性能，所以说，掺 HF 两步氧化具有较高温热氧化更佳的抗辐射性能。

实验发现，单纯用掺 HF 氧化而得到的氧化层不仅密度低，而且击穿特性差，所以我们采用了纯氧退火的方法。图 6 是不同的退火时间得到的击穿特性，当退火时间不足时(如 70 分钟)，击穿特性中出现较多的中等电场击穿( $6\sim8\text{ MV/cm}$ )，说明氧化层中可能存在一些半针孔，局部陷阱等缺陷。当退火时间足够长(如 100 分钟)，中等程度击穿消失，氧化层呈现本征击穿特性。前面的 AES 分析结果已经证实，氧化层中的氟原子随

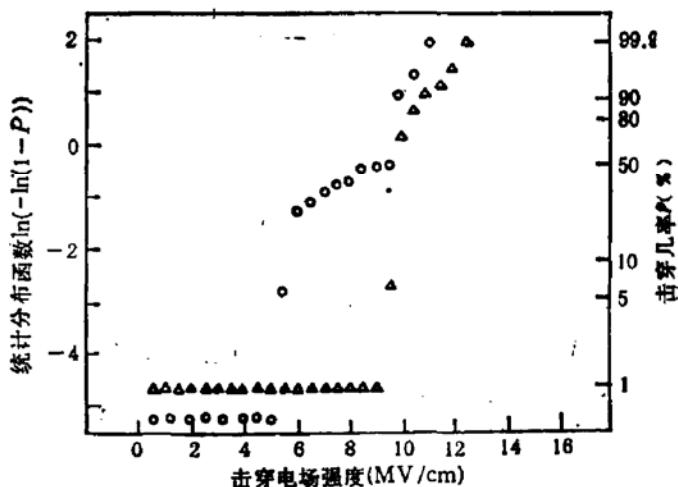


图6 退火时间对介电击穿特性的影响 ○  $t_{ox} = 200\text{ \AA}$ ，  
退火时间 70 分钟 △  $t_{ox} = 215\text{ \AA}$  退火时间 100 分钟

纯氧退火时间的加长而减少,所以图 6 的结果说明,存在于  $\text{SiO}_2$  中的 F 原子,可能破坏  $\text{SiO}_2$  本来的网络结构,给  $\text{SiO}_2$  层带来一些结构缺陷,使氧化层中出现较多的半针孔、陷阱等。当长时间退火过后,这些缺陷随着 F 原子的减少而减少甚至消失。

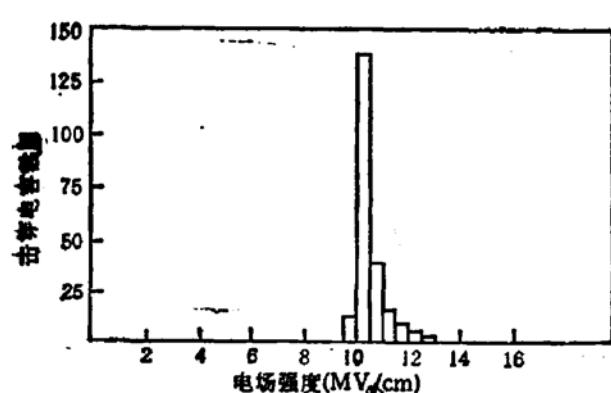


图 7 掺 HF 两步低温(800℃)氧化的击穿分布直方图  
图 215 Å, 800℃ 30'+100' (退火)掺 700 ppm HF

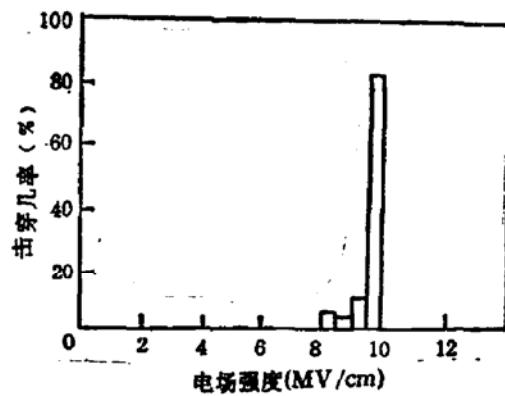


图 8 掺 HCl 氧化的击穿特性<sup>[10]</sup> 150 Å,  
900℃, 退火 1 小时

通过仔细调节退火等工艺条件,由掺 HF 两步低温氧化得到的优质氧化层击穿分布直方图(见图 7)表明,被测电容只有 1% 呈现低压击穿,其余 99% 均呈现本征击穿特性,击穿电场超过 9.5MV/cm,与图 8 的掺 HCl 氧化法、图 9 的中间退火热氧化法相比,结果比较接近,表明掺氟化氢两步氧化在低温(800℃)时,可以获得高温热氧化那样的高质量击穿特性。

由击穿分布的测试结果,应用统计公式  $\rho = -\ln(1 - P)/A^{[8]}$ , 可以得到氧化层的缺陷密度  $\rho$ , 式中  $P$  是未达到本征击穿的电容百分数,  $A$  是电容的面积。这里的密度  $\rho$ , 既与氧化层结构缺陷如针孔、微裂痕等有关,又包括其它电学缺陷,无疑是氧化层质量水平的一个重要标志。表 3 是掺 HF 两步氧化的缺陷密度及其与高温方法的比较,已报道的各种氧化方法,以 Vorst 等的高温两步氧化<sup>[9]</sup>的缺陷密度最低,而掺 HF 两步氧化的缺陷密度比该方法还低,只有  $2 \text{ cm}^{-2}$ 。前人的实验已经证实,对于常规氧化,生长温度越低氧化层的缺陷密度越高。因此,掺 HF 氧化不仅保持了低温氧化应有的优点,而且克服了低温生长氧化层质量差的缺点,氧化层质量达到了高温氧化应有的水平。

表 3 掺 HF 氧化的缺陷密度及其与其它氧化的比较

工艺方法	高温两步氧化, 温度 900℃ 中间 1050℃ 退火 1 小时	掺 HCl 氧化温度 900℃ 900℃ 后退火 1 小时	掺 HF 两步氧化, 温度 800℃ 800℃ 退火 100 分钟
氧化层厚度 (Å)	86	150	215
缺陷密度 ( $1/\text{cm}^2$ )	4	20	2

两步掺 HF 氧化生长的氧化层截面,沿  $\langle 110 \rangle$  方向进行了透射电镜观察,放大 200 万倍后的照片示于图 10 中,可见  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  界面非常平整,未出现任何凹凸不平现象。由照片放大倍数和氧化层的图形尺寸求出的  $\text{SiO}_2$  层厚度为 215—220 Å, 与椭偏仪上测得的数据 215 Å 非常吻合。

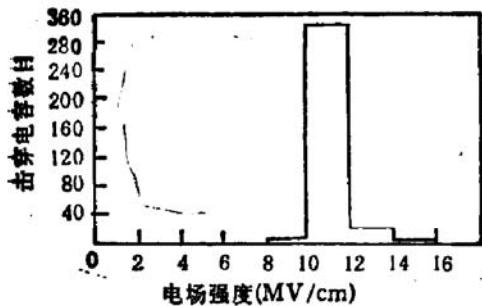


图9 中间退火氧化的击穿特性<sup>[11]</sup> 200 Å,  
900℃, 退火 100 min

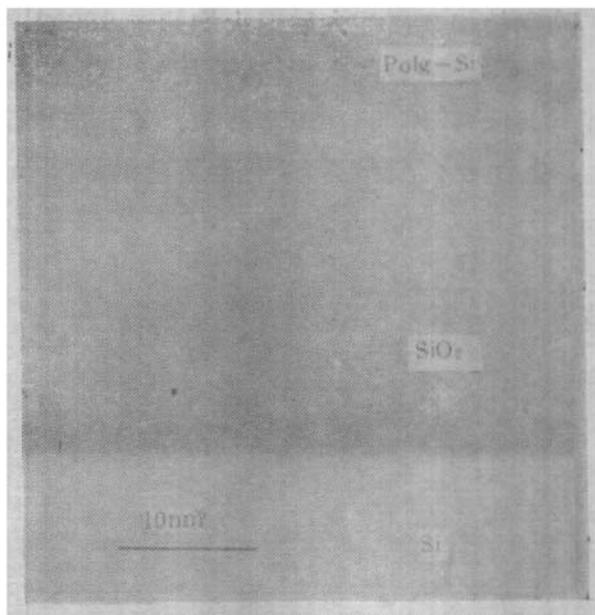


图10 氧化层界面的高压电镜照片

#### 四、讨 论

1. 掺 HF 生长好氧化层之后, 我们还附加了退火, 即 800℃ 纯氧退火, 这和常规高温氧化为了改善介面特性有所不同, 因为第一步掺 HF 后, 氧化层中有许多 F 和 OH 根, 呈  $\equiv\text{Si}-\text{F}$ ,  $\text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv$  形式存在, 因而  $\text{SiO}_2$  中有许多“断键”。当进行纯氧退火时, 氧化层中的 F 和 OH 就可能再结合成 HF, 亦即:  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H} + \text{F}-\text{Si} \rightleftharpoons \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv + \text{HF} \uparrow$ , 使“断键”逐渐消失, 氧化硅网络被修补而趋于完整。当然这个过程需要一定的时间才能完成。而退火中使用的氧气的目的, 不仅仅是作为退火的保护气体, 我们认为是在退火的同时, 有少量氧化硅生长, 在氧化层和硅介面产生压缩应力, 压缩原来比较疏松的氧化层, 使上述反应进行的几率增强, 氧化硅更加致密 (这已由退火的折射率测试结果所证实)。

2. 从我们测得的各项数据来看, 掺 HF 两步低温氧化能够达到高温两步热氧化<sup>[9]</sup>那样的质量水平。对于其它低温氧化方法, 各研究论文报道的数据都没有达到这种水平。

我们知道, 氧化系统的清洁度是获得高质量氧化层的必要条件之一, 氧化生长过程中带来的沾污往往引起低压击穿。其它低温氧化法, 如掺 CF<sub>4</sub> 或 NF<sub>3</sub> 氧化, 由于使用的微量含氟气体, 在稀释前需要通过质量流量计等敏感元件, 往往会出现腐蚀现象, 给系统中带来有害沾污, 使得到的氧化层质量较差。而掺 HF 氧化, HF 分子由液态源带出, 控制好进入源瓶的气体就能调节 HF 浓度, 携有 HF 分子的气体不需再通过任何计量元件, 管道中的氟含量始终很低 (只有 2000ppm 左右), 不会出现腐蚀现象。我们的石英炉管用了一年多, 仍旧完好如初。此外, 低温蒸发(亚沸)得到的氟化氢气体的纯度是很高的, 所以掺 HF 系统可以具有很高的清洁度, 能够保证优质  $\text{SiO}_2$  层的生长。

3. 低温 VLSI 制备工艺, 是现代微电子研究的重要课题之一, 氟化氢增强氧化的成功, 使得 800℃ 左右的低温 VLSI 制造工艺进一步完备。现有的 VLSI 制造工艺中, 氧

化层的生长和杂质注入后退火均超过 900℃，但是若结合激光或快速热处理装置 (RTP) 来活化杂质及消除注入损伤，再用 800℃ 左右的掺 HF 氧化来生成所有氧化层，就可以形成一套低温 IC 制造工艺技术。这套技术至少具有以下特点：

- (1) 氧化层质量高，氧化层下硅的缺陷少，表面迁移率高。
- (2) 大尺寸硅片不易翘曲，有利光刻精度的提高。
- (3) 杂质再分布程度极小。

这些都是 VLSI 工艺所追求的目标。

## 五、结 论

1. 本研究工作发现，干氧中加入微量的 HF 气体(几百至几千 ppm)，在所有的研究温度(800—950℃)下，都成十倍地增加了硅的干氧氧化速率，使硅器件制造工艺中的氧化温度可降低至 800℃ 进行，仍有较高的生长速率。

2. 掺 HF 低温(800℃)氧化，可以获得用于 MOSVLSI 的优质薄栅氧化层。这一方法包括：第一步在含微量 HF 的干氧气氛中生长氧化层至接近所需厚度，第二步进行原温纯氧退火。用该法生长氧化层有很好的质量，能够既避免低温氧化生长时间过长，氧化层质量较差等缺点，又保持低温氧化厚度均匀性好，抗辐射能力强，杂质再分布小等优点。

3. 掺 HF 氧化系统，克服了其它低温方法系统沾污等缺欠，不需要特种气体和设备，工艺过程非常简单，适当选择工艺条件，可以满足各种需要，应用前景十分乐观。

本工作得到了本所集成电路实验室许多同志的协助，倪如山同志提供了高压电镜照片，尹杏娟同志和 Anger 组帮助分析了 F 含量，谨此深表谢意！

## 参 考 文 献

- [1] E. A. Irene, D. W. Dong and R. J. Zeto, *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980).
- [2] A. K. Ray and A. Raisman, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 2424(1981).
- [3] E. M. Young, and W. A. Tiller, *Appl. Phys. Lett.*, 42, 63(1983).
- [4] I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, 42, 728(1983).
- [5] M. Morita, S. Aritome, M. Tsukude and M. Hirose, *IEDM*, 144(1984).
- [6] E. A. Irene, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1708(1976).
- [7] W. A. Pliskin and H. S. Lehman, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1013(1965).
- [8] N. J. Chou and J. M. Eldridge, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1140(1973).
- [9] A. Bhattacharyya, and C. Vorst, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1900(1985).
- [10] R. G. Cosway, and S. Y. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 152(1985).
- [11] S. S. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 929(1983).

## A Novel Silicon Oxidation Method for VLSI —Two Step HF Enhanced Oxidation

Long Wei, Xu Yuansen and Zheng Yangshu

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

### Abstract

A new silicon oxidation method is reported and at least one order magnitude higher in oxidation rate can be achieved by only adding a few thousand PPM HF to the pure oxygen gas. After rapid HF doped oxidation and subsequent annealing at the same temperature in pure oxygen, high quality gate oxide for VLSI can be obtained, which exhibits a tight distribution in thickness and breakdown voltage measurements leading to a defect density of about  $2/\text{cm}^2$  and intrinsic breakdown events of more than 99%. The interface charge densities are very low and the  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  interface is nearly atomically flat as revealed by TEM at 2000 K magnification. These superior properties of the  $\text{SiO}_2$  thin films would promise well for VLSI application.

**KEY WORDS** Silicon oxidation, Fluorine,  $\text{SiO}_2$  film