

等离子体氧化制备超薄 SiO_2 层的性质^{*}

鲍 云 蒋 明 李 伟 马忠元 黄少云 王 立 黄信凡 陈坤基

(南京大学物理系 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 利用等离子体氧化方法在单晶硅片上制备了厚度小于 10nm 的超薄 SiO_2 层。通过傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线光电子谱(XPS)、透射电子显微镜(TEM)、椭圆偏振法和电流电压($I-V$)、电容电压($C-V$) 测量对生成的超薄氧化层性质进行研究。

关键词: 超薄氧化; 等离子氧化; SiO_2

PACC: 5290; 8160

中图分类号: TN 304. 055

文献标识码: A

文献标识码: 0253-4177(2001)08-1011-04

超薄氧化层的击穿场强等电学性质。

1 引言

硅氧化是 MOS 器件制备中的关键工艺步骤。随着器件尺寸的减小以及新型纳米器件的出现, 要求栅极氧化层越来越薄。传统的高温热氧化方法在制备超薄氧化层($< 3\text{nm}$)的过程中遇到了一系列的困难。高温处理容易导致掺杂原子的再分布以及缺陷的形成, 从而降低器件的性能^[1]; 对于纳米尺寸厚度的氧化层而言, 高温热氧化法的氧化速率太快, 难于控制。因此发展低温下制备超薄氧化层新技术就显得十分必要了。为了达到这一目的, 人们采用了高压氧化、等离子体氧化等多种方法来研究低温下($< 600^\circ\text{C}$) Si 表面氧化过程。其中, 等离子体氧化可以在低于 300°C 的低衬底温度下对 Si 表面实现厚度可进行精确控制的超薄氧化, 所以这一技术越来越受到人们的关注^[2]。

本文利用等离子体氧化技术在单晶 Si 片上制备出厚度小于 10nm 超薄氧化层。通过傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线光电子谱(XPS) 和透射电子显微镜(TEM) 测量和分析。我们对等离子体氧化形成的超薄氧化层的化学组分、 Si/SiO_2 界面形态进行研究, 通过椭圆偏振仪测量超薄氧化层厚度, 估算了氧化速率, 并且利用电流电压法和电容电压法测得了

2 样品制备

等离子体氧化是在本实验室的 PECVD 系统中进行, 该系统详见于文献[3], 使用的射频源频率为 13.56MHz 。气源为氩气、氧气的混合气体, 混合比例为 9:1, 气体流量为 49sccm , 反应室气压为 $5.26 \times 10^4\text{Pa}$, 衬底温度为 250°C , 射频源功率为 2W/cm^2 。我们做了氧化时间为 0.5、1、1.5、2 和 2.5h 的系列氧化实验, 所使用的衬底为 P 型 $< 100 >$ 直拉 Si 片, Si 衬底在进行等离子体氧化前已经用氢氟酸漂去了表面的天然 SiO_2 层。为以后研究 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 多层纳米结构和 Si 纳米器件作准备, 我们还在等离子体氧化层上原位淀积厚度约为 6nm 的 a-Si 层, 再对其进行等离子体氧化。在电学测量的样品上表面蒸铝做电极, 电极面积为 1mm^2 , 下表面蒸铝做欧姆接触。

3 实验结果和讨论

我们在 PECVD 系统中对 Si 片进行氧化实验。首先使用傅里叶红外透射仪(Nicolet-170SX)来确定 Si 片是否已被氧化。图 1 所示是氧化时间为 1h

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 69890225, 69876019)。

鲍 云 男, 1976 年出生, 南京大学研究生。

2000-07-12 收到, 2000-10-01 定稿

©2001 中国电子学会

样品的傅里叶变换红外透射谱。从图中可以看出, 只有一个吸收峰, 它的峰位位于 1100cm^{-1} , 该峰是 Si—O—Si 键的伸缩振动模式^[4]。由于我们采用双光束 FTIR 测量, 自动扣除了衬底对透射谱的影响, 并观察到随着氧化时间的增加该峰的强度相应增强。所以该峰的出现不是由于 Si 衬底材料中的杂质氧的贡献, 表明在我们的实验条件下, 在单晶 Si 表面上已形成了一层氧化层。

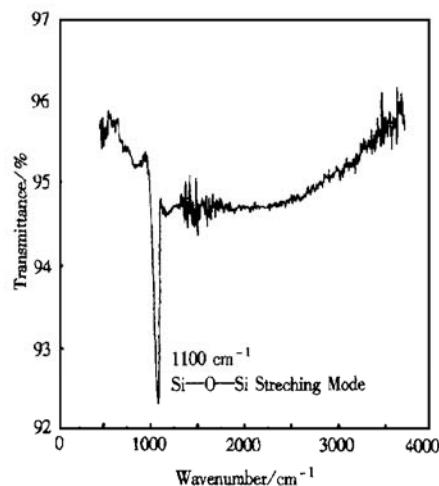


图 1 氧化时间为 1h 的傅里叶红外透射谱

FIG. 1 FTIR Spectra of the Sample The oxidation time is 1h.

为了进一步分析等离子体氧化形成的超薄氧化层的化学构型, 我们用 PERKIN-ELMER PHI5300 X 射线光电子谱仪研究 Si—O 成键组态。从 XPS 谱上可以观察到两个明显的峰, 分别位于 99.2eV 和 103.9eV , 如图 2 所示。 99.2eV 对应于单晶 Si 中 Si—Si 键的束缚能^[5], 所以我们认为这一信号来源于 Si 衬底。而 103.9eV 与报道的 SiO_2 中的化学配比的 Si—O 键的束缚能相符^[5]。尤其值得注意的是我们没有观察到 SiO_2 中的非化学配比的 Si—O 键的信号, 表明整个薄膜中 Si 和 O 原子是以化学配比 $1:2$ 的形式存在, 而且 SiO_2 与 Si 的界面是陡峭的。我们通过剖面透射电子显微镜(x-TEM)技术进一步直接观察了等离子体氧化的 SiO_2 与 Si 的界面情况。图 3 所示为等离子体氧化制备的 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{a-Si}/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 结构样品。其中单晶 Si 衬底上的 SiO_2 是用等离子体氧化制备得到的, 其上的 a-Si 层是通过 PECVD 生长得到的, 再经等离子氧化部分 a-Si 形成上层 SiO_2 , 样品表面覆盖 SiN_x 做保护层。本文主要研究的是单晶 Si 上氧化层的性质。可以看出 SiO_2

与衬底 Si 的界面清晰, 无明显的过渡层。

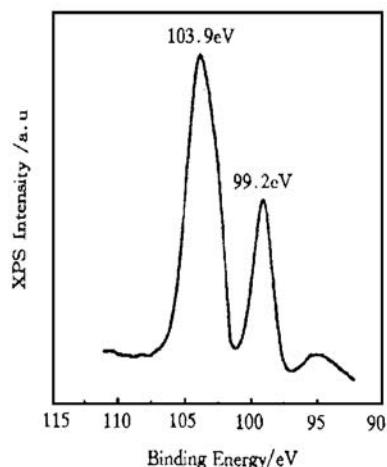


图 2 氧化时间为 1h 的 X 射线光电子谱

FIG. 2 X-Ray Photoelectron Spectra of the Sample The oxidation time is 1h.



图 3 Si 衬底上等离子体氧化制备的 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{a-Si}/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ 结构的剖面 TEM 照片

FIG. 3 TEM Image of Structure $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{a-Si}/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ Prepared by Plasma Oxidation Method

为了测定氧化速率, 我们利用椭圆偏振仪测量了不同氧化时间形成的 SiO_2 薄膜的厚度。图 4 为氧化层厚度与氧化时间依赖关系。总体上随着氧化时间的增加, 氧化层厚度也随之增加。在开始氧化的半个小时内, 氧化速度较快, 随着氧化层的变厚, 氧化速度开始减慢。这表明等离子体的氧化过程与 O 离子的扩散过程有关^[11]。我们计算了氧化 1h 的平均速率, 约为 0.1nm/min 。至于图中 60min 的氧化厚度偏大是由于椭圆偏振测量时, 测量的薄膜厚度与薄膜的折射率相互影响, 当薄膜厚度很小时, 由于折射率有一定的变化, 给测量厚度带来较大的误差。

我们对等 SiO_2 层厚度为 6nm 的样品进行电流电压特性测试。图 5 所示为此样品的 $I-V$ 曲线。我们看到当偏压正向增大到 0.5V 后, 或从反向增大到 -0.5V 后, 电流开始迅速增大。如果我们定义电流大于 $0.5\mu\text{A}$ 时的电场为击穿场强, 氧化层中电场强

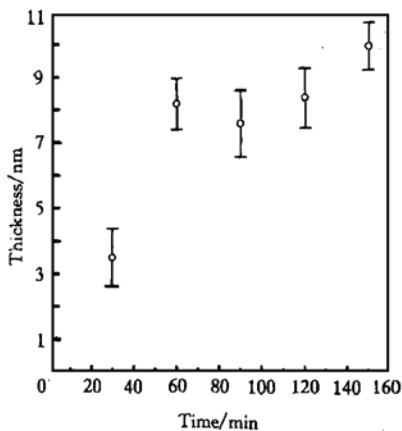
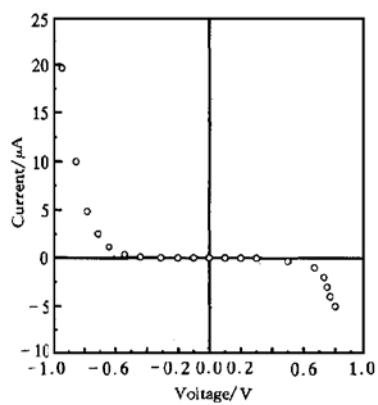
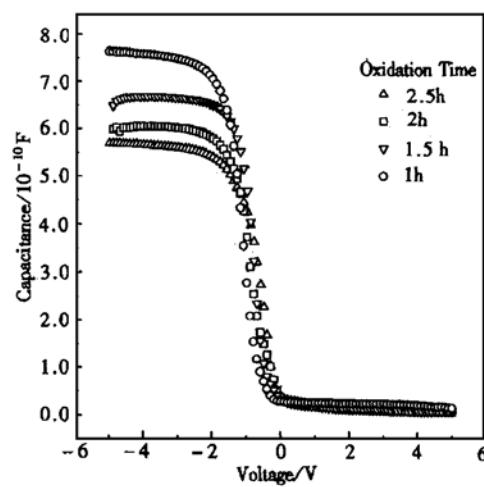


图 4 氧化层厚度与氧化时间依赖关系

FIG. 4 Oxide Thickness vs Oxidation Time

度 E 可由外加电压 V 来估算, 对我们制备的厚度为 6nm 的 SiO_2 层的击穿场强可达 $2\text{MV}/\text{cm}$, 这与 Uchikoga 等得到的 $7\text{--}11\text{MV}/\text{cm}$ 相近^[6], 该结果表明我们利用等离子体氧化技术制备出的 SiO_2 层质量良好。在此基础上, 我们利用 HP4194A 阻抗分析仪测量了等离子体氧化制备的 MOS 结构的高频电容电压特性。图 6 为等离子体氧化 1、1.5、2 和 2.5h 制备的 MOS 器件的高频 $C-V$ 特性曲线。可以看出器件表现出良好的高频 $C-V$ 特性, 并且从 $C-V$ 曲线中的 C_{∞} 可以看到随着氧化时间的增加, 氧化层厚度并非线性增加, 这与用椭圆偏振测得的厚度变化结果相一致。

图 5 6nm 厚的 SiO_2 层的 $I-V$ 特性关系FIG. 5 $I-V$ Curve for SiO_2 of 6nm in Thickness图 6 超薄 SiO_2 层 MOS 结构的 $C-V$ 特性FIG. 6 $C-V$ Characteristics of MOS Structure with Ultrathin SiO_2 Gate

4 讨论

我们利用等离子体氧化方法, 在 250°C 的低温条件下, 在单晶 Si 表面实现了可控的超薄氧化。由傅里叶红外光谱和 X 射线光电子谱证实了我们制备出的超薄氧化层中的 Si—O 键组态是化学配比的。其 6nm 的超薄氧化层的击穿场强达到 $2\text{MV}/\text{cm}$, 可与成熟的热氧化技术制备的 SiO_2 层的质量相比。通过 x-TEM 观察到 SiO_2 和 Si 的界面平直和陡峭。我们估算了等离子体氧化速率与厚度的关系, 并用 O 离子的扩散解释了其氧化机制。

参考文献

- [1] D. W. Hess, IBM J. RES. DEVELOP., 1999, **43**: 127.
- [2] H. Niimi and G. Lucovsky, J. Vac. Sci. Technol. B, 1999, **17**: 2610.
- [3] X. F. Huang, Z. F. Li, Z. G. Liu et al., J. Non-Cryst. Solids, 1996, **198**—**200**: 821.
- [4] S. Anand, N. Carlsson and M. E. Pistol, J. Appl. Phys., 1998, **7**: 3747.
- [5] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi et al., Phys. Rev. Lett., 1988, **38**: 6084.
- [6] S. Uchikoga, D. F. Lai, J. Robertson et al., Appl. Phys. Lett., 1999, **75**: 725.

Structural and Electrical Properties of Ultra-Thin SiO₂ Films Fabricated with Plasma Oxidation Technique*

BAO Yun, JIANG Ming, LI Wei, MA Zhong-yuan, HUANG Shao-yun,
WANG Li, HUANG Xin-fan and CHEN Kun-ji

(National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Ultra thin SiO₂ films on Si wafer are fabricated by using the plasma oxidation technique. With Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), ellipsometry, current-voltage ($I-V$) and capacitance-voltage ($C-V$) measurements, the structural and electrical properties of the ultra-thin SiO₂ films are investigated.

Key words: ultra thin oxidation; plasma oxidation; SiO₂

PACC: 5290; 8160

Article ID: 0253-4177(2001)08-1011-04

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant Nos. 69890225 and 69876019.

BAO Yun male, born in 1976, is pursuing his MSc degree in Nanjing University.

Received 12 July 2000, revised manuscript received 1 October 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics