

# HCl 氧化物 MOS 结构中钠离子的钝化

陆德仁 王 纓 王其冈

(中国科学院上海冶金研究所)

1982年4月28日收到

## 提 要

用  $Q-C$ , TVS,  $C-V$  和 TSIC 方法研究了 HCl 氧化物 MOS 结构中的钠离子钝化和陷阱能量分布。在含有很干燥的 0—10% HCl 的氧气氛中进行硅的热氧化, 温度 1160°C, 时间 35 分钟, 然后制成 MOS 结构。当钠的沾污范围为  $10^{11}$  到  $2.5 \times 10^{15}$  离子/厘米<sup>2</sup> 时, 大于 4% 的 HCl 氧化物的钝化效率为 99.5% 到 99.99%。在 HCl MOS 结构的硅边有两种陷阱态: 带电态和中性态, 中性态的陷阱能量依赖于 HCl 的浓度和 BTS 处理时的温度和电场强度。

对硅进行 HCl 热氧化可以得到清洁的, 对  $\text{Na}^+$  有很好钝化作用的  $\text{SiO}_2$  膜<sup>[1,2]</sup>。Kriegler 等观察到, 在  $4 \times 10^{11}$ — $4 \times 10^{12}$  离子/厘米<sup>2</sup> 的  $\text{Na}^+$  范围内, HCl 氧化物对  $\text{Na}^+$  的钝化效率与沾污量基本无关<sup>[3]</sup>。而 Rohatgi 等观察到, 在  $\text{Na}^+$  沾污量达到  $1 \times 10^{13}$  离子/厘米<sup>2</sup> 时, 钝化效率降为 82%<sup>[4]</sup>。我们用干燥的 HCl 气体进行热氧化, 得到的氧化物即使  $\text{Na}^+$  沾污量高达  $2.5 \times 10^{15}$  离子/厘米<sup>2</sup>, 仍具有 99.99% 的钝化效率。

热激离子电流方法 (TSIC) 可以确定 MOS 结构两个界面处  $\text{Na}^+$  陷阱的能量分布<sup>[5,6]</sup>, 在硅界面 HCl 氧化物中的陷阱能量分布与常规氧化物不同, 有两种陷阱: 一是带电态, 最可几陷阱深度为 0.8eV; 另一种是中性态, 最可几陷阱深度约为 1.6eV。我们用干燥 HCl 制备的氧化物证明, 中性态的最可几陷阱深度与制备氧化物时的 HCl 含量, 与 BTS 处理的温度和电场有关。

用 (100) n 型和 p 型 6—8 $\Omega$ cm 的抛光硅片, 在 1160°C 0—10% 干燥的 HCl 气氛中用双层石英管进行热氧化 35 分钟, 然后用稀 NaOH 溶液沾污表面, 再蒸铝制成 MOS 结构。部份试样在制成 Al MOS 结构后用 NaCl 溶液沾污。Al MOS 结构的电极面积为  $0.37 \times 10^{-2}$  厘米<sup>2</sup>, 氧化层厚度为 0.17—0.19 $\mu$ m。HCl MOS 结构中非人为的离子沾污量小于  $5 \times 10^{10}$  离子/厘米<sup>2</sup>。

## (1) $\text{Na}^+$ 的钝化效率和电场对钝化的影响

钝化效率定义为  $P = \frac{N - N_0}{N}$ , 其中  $N$  为传输到硅界面每单位面积的  $\text{Na}^+$  数,  $N_0$  为未钝化的  $\text{Na}^+$  数。用 TVS 曲线和  $C-V$  曲线分别确定  $N$  和  $N_0$ 。图 1 是最高沾污量  $2.5 \times 10^{15}$  离子/厘米<sup>2</sup> 时的 TVS 和  $C-V$  曲线。左上角是  $\text{Na}^+$  沾污量从  $10^{11}$ — $2.5 \times 10^{15}$  离子/厘米<sup>2</sup> 范围的钝化效率的结果。钝化效率都超过 99.5%, 最高沾污量时达到 99.99%。

先后用  $5 \times 10^4$  和  $5 \times 10^5$  伏/厘米两种电场对同一 HCl MOS 点在同一温度处理同样

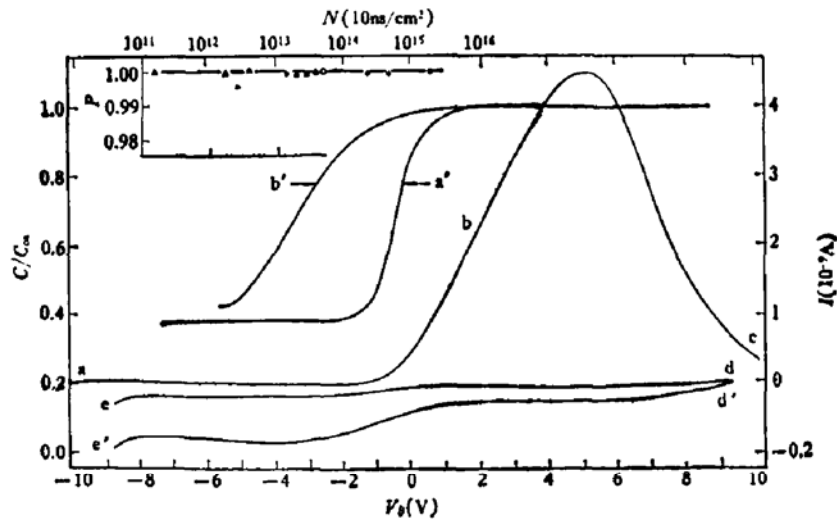


图 1 确定沾污量为  $2.5 \times 10^{13}$  离子/厘米<sup>2</sup> MOS 点的钝化效率的 TVS 曲线 (测量条件:  $250^\circ\text{C}$ ,  $18\text{mV/s}$ ) 和 C-V 曲线.  $d'e'$  线为  $de$  线纵向放大 5 倍. 左上角是钝化效率  $P$  与  $\text{Na}^+$  沾污量  $N$  的关系.  $\Delta$ — $\text{NaCl}$  沾污,  $\circ$ — $\text{NaOH}$  沾污,  $a'$  为原始 C-V 曲线,  $b'$  为 TVS 测量到 C 点停留 10 分钟后的 C-V 曲线. 试样为 8% HCl, 左上角图的试样为 6% HCl.

长的时间, 用  $Q-t$  方法监测进入硅界面的  $\text{Na}^+$  量和 C-V 法求  $N_0$ , 得相应的两个钝化效率, 结果为表 1 所示. 弱电场的钝化效率比强电场低. 在这两种电场下平带电压位移随时间的变化表示, 弱电场时  $\Delta V_{\text{FB}}$  的最大值比强电场大, 而钝化过程弱电场比强电场慢.

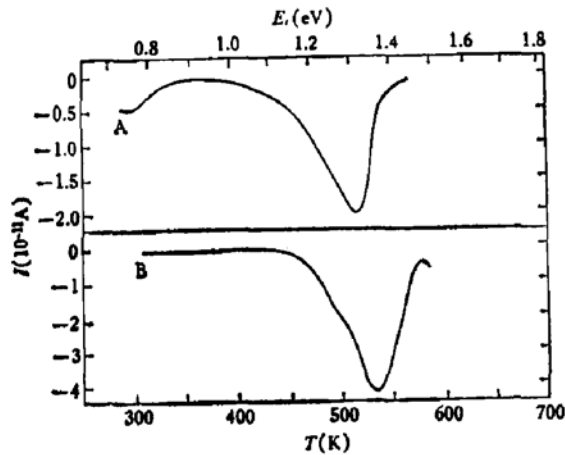


图 2 不同的正 BTS 处理后的负偏 TSIC 曲线. 试样是 2% HCl MOS 结构.

- A 图  $\text{Na}^+$  沾污量为  $6.4 \times 10^{12}$  离子/厘米<sup>2</sup>, BTS 处理条件:  $T = 120^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon = 1 \times 10^5 \text{V/cm}$ ,  $t = 1\text{min}$ . 测量条件:  $\epsilon = -2 \times 10^5 \text{V/cm}$ ,  $b = 0.45\text{K/s}$ .
- B 图  $\text{Na}^+$  沾污量为  $9.6 \times 10^{12}$  离子/厘米<sup>2</sup>, BTS 处理条件:  $T = 120^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon = 5 \times 10^5 \text{V/cm}$ ,  $t = 10\text{min}$ . 测量条件:  $\epsilon = -2 \times 10^5 \text{V/cm}$ ,  $b = 0.47\text{K/s}$ .

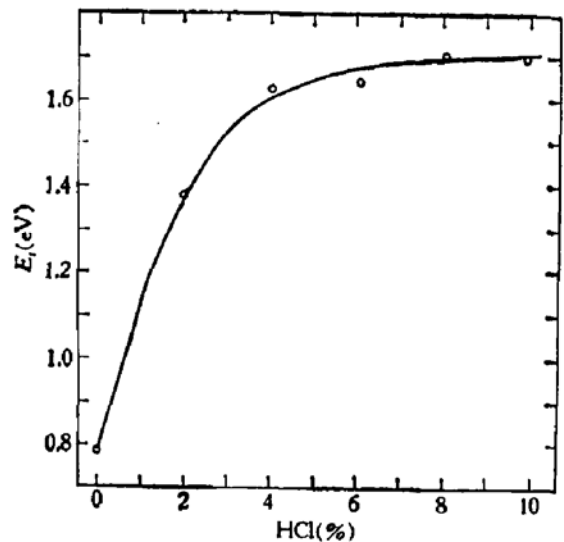


图 3  $\text{Si-SiO}_2$  界面处  $\text{Na}^+$  的最可几陷阱深度与 HCl 浓度的关系. BTS 处理条件:  $250^\circ\text{C}$ ,  $2\text{V}$ ,  $10\text{min}$ .

## (2) 带电态和中性态

图 2 曲线 A, B 是在升温速率为  $0.45\text{K/s}$  下 2% HCl MOS 结构在  $120^\circ\text{C}$  分别以  $1 \times 10^5$  伏/厘米电场处理一分钟和  $5 \times 10^5$  伏/厘米电场处理 10 分钟后的 TSIC 曲线. 曲线 A 在  $1.3\text{eV}$  ( $521\text{K}$ ) 处有一中性态峰, 在  $0.8\text{eV}$  ( $299\text{K}$ ) 处有一小的带电态峰. 强 BTS 处理 (图 2B) 带电态峰消失, 只有  $1.35\text{eV}$  ( $529\text{K}$ ) 的中性态峰存在. 图 3 是中性态峰的最可几陷

表 1 不同电场强度对钝化效率的影响.  $N, N_0$  单位: ions/cm<sup>2</sup>

HCl MOS 结构 工艺要点	300°C 正 $5 \times 10^3$ V/cm 处理 20 秒			300°C 正 $5 \times 10^4$ V/cm 处理 20 秒		
	$Q_{ss}$ 监测 $N$	C-V 测 $N_0$	P	$Q_{ss}$ 监测 $N$	C-V 测 $N_0$	P
6% HCl, NaCl 400°C 沾污 10 分钟	$2.04 \times 10^{12}$	$6.9 \times 10^9$	99.7%	$6.21 \times 10^{11}$	$5.2 \times 10^{10}$	91.6%
	$9.13 \times 10^{11}$	$5.7 \times 10^9$	99.4%	$6.21 \times 10^{11}$	$4.6 \times 10^{10}$	92.6%

阱深度与热氧化时 HCl 含量的关系. 随 HCl 含量的增加陷阱深度增加, 在 4% HCl 以上达到稳定值 1.6—1.7eV. 陷阱深度随 BTS 处理时温度的上升稍增加, 随电场的增加稍下降.

图 4 以室温 C-V 曲线在电场作用下的变化来说明带电态与中性态之间的变化. 图中 o 线是原始的 C-V 曲线. 将此 MOS 点在 90°C,  $5 \times 10^4$  伏/厘米弱电场下处理很长时间

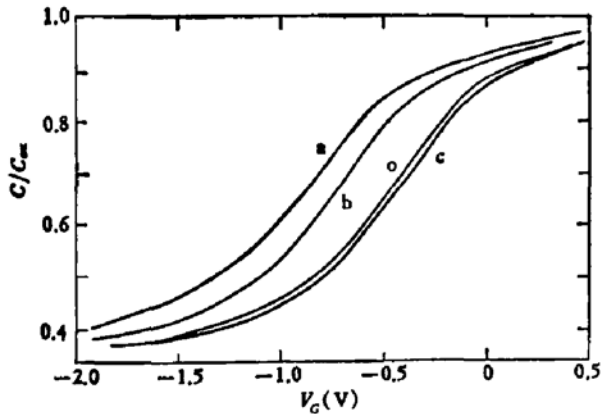


图 4 室温电场作用下 C-V 曲线的变化. o 线是 8% HCl MOS 结构的原始 C-V 曲线

时间比如 2.5 小时后, 测 C-V 曲线, 得 a 线. a 线相对于 o 线的位移说明硅界面附近带电  $Na^+$  的多少. 然后将此 MOS 点经受 1 毫秒高一个数量级的正电场作用, 测 C-V 曲线, 得 b 线, 它向右移了 0.20 伏. 这种反常位移在无  $Na^+$  沾污的 HCl MOS 点就不出现. 因此这只能是由于  $Na^+$  的带电态变为中性态. 然后再经 5 分钟负  $1 \times 10^6$  伏/厘米电场的作

用, 得 c 线, 带电态  $Na^+$  回到金属边, 使 C-V 曲线再右移. 室温下 C-V 曲线 a 到 b 位置的变化, 说明带电态可以变为中性态, 但负电场作用中性态不能回到带电态. 这可能是中性态陷阱较深, 在室温下尚不足以使  $Na$  激发出陷阱的缘故.

我们用的热氧化条件是 HCl 非常干燥. 不少文献报道<sup>[7,8]</sup>, 水对 HCl 热氧化的钝化效率是有害的. 这可能是水分解为 H 和 OH 根, 它们与硅键合形成 SiH 和 SiOH<sup>[9]</sup>. 由于 SiH 键的结合能为 3.5eV, SiOH 的结合能为 4.8eV, 而 SiCl 的结合能为 2.9eV, 因此可能 H 和 OH 代替了 Cl 的位置与硅结合. H 和 OH 与  $Na^+$  的亲合力不及 Cl 与  $Na^+$  的亲合力强, 不能对  $Na^+$  有钝化作用, 总的效果是水汽减少了 Cl 对  $Na^+$  的钝化效率.

### 参 考 文 献

- [1] R. J. Kriegler, Y. C. Cheng and D. R. Cotton, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 388 (1972).
- [2] R. J. Kriegler, *Appl. Phys. Letters*, **20**, 449 (1972).
- [3] R. J. Kriegler, A. Aitken and J. D. Morris, Proc. of the 5th Conf. On Solid State Devices, 341 (1973).
- [4] A. Rohatgi, S. R. Bulter and F. J. Feigl, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 149 (1979).
- [5] J. P. Stagg and M. R. Boudry, *Revue de Physique Appliqués* **13**, 841 (1978).
- [6] M. R. Boudry and J. P. Stagg, *J. Appl. Phys.*, **50**, 942 (1979).
- [7] R. E. Tressler, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 607 (1977).
- [8] A. G. Revesz, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 122 (1979).
- [9] H. Matsumura, Y. Nakagome and S. Furutoum, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 111 (1980).

## Sodium Ion Passivation in MOS Structure of HCl Oxides

Lu Deren, Wang Ying and Wang Qimin

(*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica*)

### Abstract

The process of sodium ion passivation and  $\text{Na}^+$  trap energy distribution in a MOS structure with HCl oxide are studied by means of  $Q-t$ , TVS,  $C-V$  and TSIC methods. The HCl oxides were thermally grown in an oxygen atmosphere containing 0—10% very dry HCl gas at  $1160^\circ\text{C}$  for 35 minutes. It is found that passivation efficiencies of these MOS structures with 4% HCl oxides generally exceed 99.5% to 99.99% at the  $\text{Na}^+$  contamination range of  $10^{11}$  to  $2.5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>. In the silicon side of HCl MOS structure, there are two kinds of traps, the charged state and the neutral state. The trap energy of the neutral state is dependent on the HCl concentration in oxygen atmosphere and on the temperature and field strength of BTS treatments.