

热氧化二氧化硅层中氟离子的注入及其分布

徐 至 中 梁 励 芬

(复旦大学 现代物理所)

1981年2月3日收到

提 要

本文采用电晕放电技术对硅片的热氧化层注入了氟离子。并通过逐次剥层用椭偏测厚仪测量了剥层后的氧化层厚度，用高频 $C-V$ 法测量了剥层后的平带电压，从而求得平带电压与氧化层厚度间的关系。并由此求得氧化层中电荷的分布情况。测量结果表明：氟离子注入后，在 SiO_2/Si 界面处的正电荷面密度比注入前有所增加，在氧化层体内存在有均匀分布的负电荷密度，在靠近 SiO_2 外表面约 100 \AA 左右的区域内，负电荷密度由内向外逐渐增加，在外表面处具有最大的负电荷密度。最后，把我们的结果与 Williams 的结果进行了比较，并进行了讨论。

一、引言

Williams 等人曾用电晕放电技术把 Na^+ 、 Li^+ 及 F^- 等离子注入到热生长的二氧化硅层中，并研究这些可动离子在氧化层中的运动规律^[1,2,3]。因为氟与氯相似，同属于卤族元素，而氯在氧化层中能有阻挡 Na^+ 迁移及改善 SiO_2/Si 界面电学特性的效用^[4]。因此对氟离子在氧化层中的注入是大家都感兴趣的问题^[3,5,6]。我们也采用电晕放电技术对氧化层中的氟离子注入进行了实验，并用逐次剥层的方法测量了氧化层中的电荷分布。测量结果表明：氟离子注入后，在 SiO_2/Si 界面处的正电荷面密度比注入前有所增加，并在体内形成负电荷，它们在氧化层体内是均匀分布的，在离开二氧化硅外表面约 100 \AA 范围内，负电荷密度向着表面有逐渐增加的趋势。

下面我们将分别介绍所采用的测量方法以及测量得到的实验结果，并对实验结果加以分析和讨论。

二、氟离子的电晕放电注入

图 1 示出了电晕放电的实验装置。220V 的交流电源经调压变压器及升压变压器变压后作倍压整流。由升压变压器输出的交流电压经三级倍压整流后输出，其正端经微安表与放电室的硅片支架相接，其负端与由许多尖端金属探针构成的放电电极相连。整个放电室须作屏蔽，其屏蔽金属与负端电压相连，以使屏蔽金属与负压放电电极保持相同的

负高压电位。

调节调压变压器可以改变负端的输出负高压，我们装置在输出电流为 $210 \mu\text{A}$ 的条件下，可以得到的最大负高压约 11700V 。

实验时，先把硅片按常规的 MOS 工艺，经抛光、清洗后，干氧热氧化生长厚度约为 1200\AA 左右的热氧化层。然后在硅片表面沾上浓度约为 1 克分子浓度的 KF 溶液，并用热吹风将它吹干。把硅片放入放电室，逐渐调节调压变压器直至微安表上可以看到明显的电流读数为止，(一般约为 $10-20\mu\text{A}$ 左右)。这时可以清楚地听到放电声。在放电过程中，空气中被电离的 CO_3^- 、 OH^- 都被吸附在硅片表面上，而这些吸附在硅片表面上的负离子将在氧化层中产生极强的高压电场。在此高压电场的作用下，将把硅片表面上的氟离子驱赶入氧化层内。由于 KF 极易潮解，因此放电时必须随时注意硅片表面的情况，不要让硅片表面过份潮解。一般放电 15 分钟后，就可将硅片取出，并把它洗干净，然后作常规的高频 $C-V$ 测量。

作高频 $C-V$ 测量时，我们采用 InGaSn 合金探针^[7]，因此可以避免制作金属电极的麻烦。测量结果表明，由于氟离子的注入，使平带电压往正方向迁移。对于 N 型硅片，在其表面可以出现耗尽或者反型的情况。

三、逐次剥层，测量氧化层中的电荷分布

把注入氟离子以后的硅片，按文献 [8] 的方法用 HF 逐次腐蚀氧化层。每腐蚀一次，用椭偏测厚仪测出氧化层厚度，并用 InGaSn 合金探针，采用高频 $C-V$ 法测出其平带电压。这样逐次测量，可以得到平带电压与氧化层厚度间的关系。

我们已经知道 MOS 电容的平带电压 V_{FB} 与氧化层厚度 l 间有下面的关系^[8]：

$$V_{FB} = W_{MS} - \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \int_0^l (l-x) q(x) dx \quad (1)$$

在此， W_{MS} 是金属电极与硅之间的接触电势差， ϵ_0 及 ϵ 分别是真空电容率及二氧化硅的介电常数。 $q(x)$ 是氧化层中存在的电荷密度。对于热生长氧化层，我们已经知道 V_{FB} 与 l 间具有线性的关系^[8]，因此电荷密度 $q(x)$ 可表达成：

$$q(x) = Q \delta(x).$$

即对于热生长的氧化层，氧化层中的电荷全部都集中在 SiO_2/Si 界面处，氧化层体内不存在任何电荷。 Q 在数值上即等于氧化层的界面电荷面密度，它具有正的电荷极性。

由于氟离子的注入，使氧化层内的电荷密度分布发生变化。我们的实验表明，在氟离子注入后； V_{FB} 与 l 间的关系不再具有简单的线性关系，在离开二氧化硅表面约 100\AA 左右的氧化层体内， V_{FB} 与 l 间具有抛物线关系。因此可以假设电荷密度 $q(x)$ 在离开二氧化硅表面 100\AA 左右的氧化层体内具有下面形式：

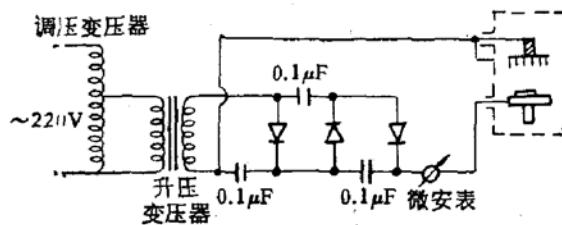


图 1 电晕放电的实验装置

$$q(x) = a_1 \delta(x) + a_2 \quad (2)$$

在此, a_1 在数值上即等于集中在 SiO_2/Si 界面处的电荷面密度, 而 a_2 则表示在氧化层体内均匀分布的电荷密度。把式(2)代入式(1), 可得

$$V_{FB} = W_{MS} - \frac{a_1}{\epsilon_0 \epsilon} l - \frac{a_2}{2 \epsilon_0 \epsilon} l^2. \quad (3)$$

式中接触电势差 W_{MS} 可按下面关系式求出,

$$W_{MS} = \left[\phi_M - \chi - \frac{1}{2} E_g + \phi_F \right] / e. \quad (4)$$

这里, e 是电子电荷; ϕ_M 是金属电极的功函数, 对于我们所采用的 InGaSn 合金电极, 可取 $\phi_M = 3.82\text{eV}^{[8]}$; χ 是硅的亲和势, $\chi = 3.78\text{eV}$; E_g 是硅的禁带宽度, $E_g = 1.12\text{eV}$; ϕ_F 是硅的费米能级与本征能级之差, 可根据硅的掺杂浓度 n 求得:

$$\phi_F = kT \ln \frac{n}{n_i} \quad (5)$$

式中 k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, n_i 是硅的电子本征浓度。因为我们的所有测量都在室温下进行, 因此可取 $kT \approx 0.026\text{eV}$, $n_i \approx 1.4 \times 10^{10}/\text{cm}^3$ 。硅的掺杂浓度 n 可根据高频 $C-V$ 法测量到的最小电容与最大电容之比值决定。这样, 式(3)中只有 a_1 、 a_2 是两个待定的未知参数, 可根据实验求得的 V_{FB} 与 l 的实验数据, 采用最小二乘方的方法计算得到。

对于离开 SiO_2 表面约 100\AA 以内的范围内, 实验发现 V_{FB} 随 l 的变化关系比抛物线增加得更快。因此在该范围内, 我们必须假设电荷密度 $q(x)$ 具有下面形式,

$$\begin{aligned} q(x) &= a_1 \delta(x) + a_2 + a_3(x - l_0) \\ &= a_2 + a_3(x - l_0). \quad (\because x \neq 0) \end{aligned}$$

也即在整个氧化层内, $q(x)$ 具有下面的分布形式,

$$q(x) = \begin{cases} a_1 \delta(x) + a_2 & (0 \leq x \leq l_0) \\ a_2 + a_3(x - l_0) & (l_0 \leq x \leq L) \end{cases} \quad (6)$$

在此, L 是氧化层的总厚度, l_0 是约在离 SiO_2 表面 100\AA 左右处的氧化层厚度。由式(1)及(6)可以得到当 $l > l_0$ 时, V_{FB} 与 l 间的关系为

$$V_{FB} = W_{MS} - \frac{a_1}{\epsilon_0 \epsilon} l - \frac{a_2}{2 \epsilon_0 \epsilon} l^2 - \frac{a_3}{6 \epsilon_0 \epsilon} (l - l_0)^3. \quad (7)$$

式中只有 a_3 是未定的参数, 可按最小二乘方的原理, 根据 $l > l_0$ 的实验数据求出。(见附录 I)

四、实验结果

我们选用了三块 N 型 (100) 样品, 分别作了三次实验。对第一块样品, 分别测量了三个区域的 MOS 电容; 对第二、第三块样品, 分别测量了两个区域的 MOS 电容。我们把这些结果分别记作为 IA、IB、IC、IIA、IIB、IIIA、IIIB。

图 2 示出了 IA、IB、IC 的测量结果; 图 3 示出了 II A、II B、III A、III B 的结果。其

中实线表示根据式(3)及(7),由最小二乘方计算得到的 a_1 、 a_2 、 a_3 值画出的曲线。为了方便起见,可令:

$$\left\{ \begin{array}{l} b_0 = W_{MS} \\ b_1 = -\frac{a_1}{\sigma_0 \sigma} \\ b_2 = -\frac{a_2}{2\sigma_0 \sigma} \\ b_3 = -\frac{a_3}{6\sigma_0 \sigma} \end{array} \right. \quad (8)$$

则式(3)及(7)可以统一地写成下面的形式:

$$V_{FB} = \begin{cases} b_0 + b_1 l + b_2 l^2 & (0 \leq l \leq l_0) \\ b_0 + b_1 l + b_2 l^2 + b_3(l - l_0)^3 & (l \geq l_0) \end{cases} \quad (9)$$

在图2、图3中已分别列出了 b_0 、 l_0 以及由最小二乘方法决定的 b_1 、 b_2 、 b_3 等参数的值。

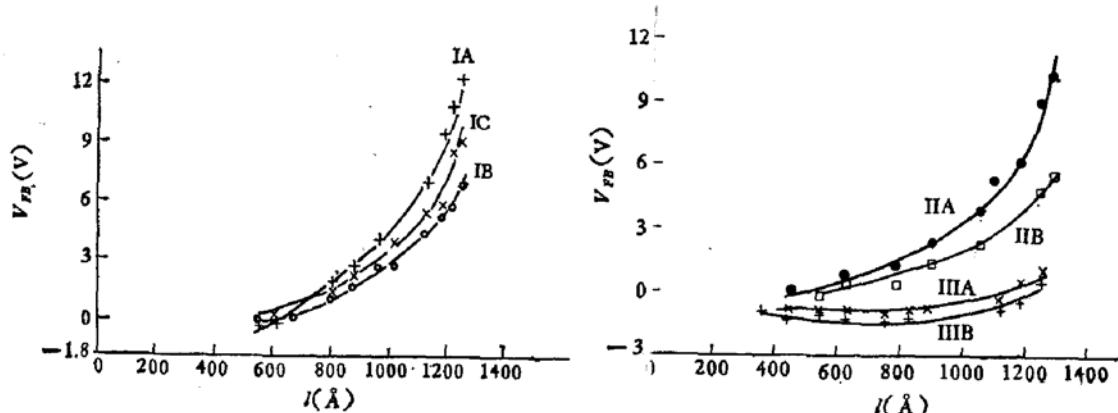


图2 平带电压 V_{FB} 与氧化层厚度间的关系
(IA, IB, IC)
+ IA × IB ○ IC

图3 平带电压 V_{FB} 与氧化层厚度间的关系
(II A, II B, III A, III B)
● II A □ II B × III A + III B

根据图2、图3中所列的 b_1 、 b_2 、 b_3 等参数的数值,按式(8)可以计算得到电荷密度参数 a_1 、 a_2 、 a_3 的数值。这些数值已由表1列出。

图2中实线表示按式(9)画出的曲线。其中参数 b_1 、 b_2 、 b_3 按最小二乘方原理计算得:

$$IA: b_1 = -0.66 \times 10^6 \text{V/cm}; b_2 = 0.114 \times 10^{12} \text{V/cm}^2; b_3 = 2.79 \times 10^{-3} \text{V/cm}^3.$$

$$IB: b_1 = -0.37 \times 10^6 \text{V/cm}; b_2 = 0.070 \times 10^{12} \text{V/cm}^2; b_3 = 0.98 \times 10^{18} \text{V/cm}^3.$$

$$IC: b_1 = -0.37 \times 10^6 \text{V/cm}; b_2 = 0.077 \times 10^{12} \text{V/cm}^2; b_3 = 2.16 \times 10^{18} \text{V/cm}^3.$$

l_0 及 b_0 分别为1132 Å及-0.19V。

如果对这些参数的数值除以电子电荷数,则得到相应的等价于一价离子电荷的离子数。这些数值也在表1中表出。

由表1可见,如果氧化层的负电荷全由注入的氟离子产生,则在氧化层体内的氟离子数约有 $10^{17}/\text{cm}^3$ 的量级。而在 SiO_2 的表面处,氟离子密度可达到 $10^{19}/\text{cm}^3$ 的量级。如果认为注入的氟离子并非全部都保持电离状态,则注入的氟离子数可更大于以上的数值。

表 1 参数 a_1 、 a_2 、 a_3 及相应的等价于一价离子电荷的离子数 $\frac{a_1}{e}$ 、 $-\frac{a_2}{e}$ 、 $-\frac{a_3}{e}$

样品 参数	I A	I B	I C	II A	II B	III A	III B
a_1 (库仑/cm ²)	2.26×10^{-7}	1.28×10^{-7}	1.26×10^{-7}	1.05×10^{-7}	7.60×10^{-8}	8.58×10^{-8}	9.73×10^{-8}
a_2 (库仑/cm ²)	-7.87×10^{-2}	-4.79×10^{-2}	-5.28×10^{-2}	-4.82×10^{-2}	-3.06×10^{-2}	-1.48×10^{-2}	-1.39×10^{-2}
a_3 (库仑/cm ⁴)	-5.77×10^4	-2.03×10^6	-4.47×10^6	-6.98×10^6	-3.06×10^6	-1.76×10^6	-1.99×10^6
$\frac{a_1}{e}$ (1/cm ²)	1.41×10^{12}	8.02×10^{11}	7.91×10^{11}	6.58×10^{11}	4.75×10^{11}	5.36×10^{11}	6.08×10^{11}
$-\frac{a_2}{e}$ (1/cm ³)	4.93×10^{17}	3.0×10^{17}	3.3×10^{17}	3.01×10^{17}	1.92×10^{17}	9.26×10^{16}	8.70×10^{16}
$-\frac{a_3}{e}$ (1/cm ⁴)	3.61×10^{25}	1.27×10^{25}	2.79×10^{25}	4.36×10^{25}	1.91×10^{25}	1.10×10^{25}	1.24×10^{25}

图 3 中实线表示按式(9)画出的曲线. 其中参数 b_1 、 b_2 、 b_3 按最小二乘方原理计算得到:

IIA: $b_1 = -0.31 \times 10^6 \text{V/cm}$; $b_2 = 0.070 \times 10^{12} \text{V/cm}^2$; $b_3 = 3.37 \times 10^{18} \text{V/cm}^3$.

IIB: $b_1 = -0.22 \times 10^6 \text{V/cm}$; $b_2 = 0.044 \times 10^{12} \text{V/cm}^2$; $b_3 = 1.48 \times 10^{18} \text{V/cm}^3$.

IIIA: $b_1 = -0.25 \times 10^6 \text{V/cm}$; $b_2 = 0.021 \times 10^{12} \text{V/cm}^2$; $b_3 = 0.85 \times 10^{18} \text{V/cm}^3$.

IIIB: $b_1 = -0.28 \times 10^6 \text{V/cm}$; $b_2 = 0.020 \times 10^{12} \text{V/cm}^2$; $b_3 = 0.96 \times 10^{18} \text{V/cm}^3$.

IIA 及 IIB 的 l_0 、 b_0 分别为 1180\AA 及 -0.19V . IIIA 及 IIIB 的 l_0 、 b_0 分别为 1160\AA 及 -0.21V .

五、讨 论

1. 所测的全部样品在作电晕放电注氟离子之前, 根据平带电压计算得到的界面电荷面密度大约都在 $1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 左右. 而在电晕放电注氟离子之后, 界面电荷面密度 a_1/e 分别在 $5-10 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 范围内, 这表明电晕放电注入氟离子后使界面电荷面密度比原来增加 5—10 倍. 在电晕放电注氟离子的过程中, 由于对氧化层施加的是电场方向指向外表面的负高压, 因此在注氟过程中要意外地注入任何其它可动正离子电荷似乎是不可能的. 相反地, 原来处在界面处的可动正离子电荷在负向的高压电场作用下, 也应移向氧化层的外表面.(这些正离子电荷可以认为是被注入的氟离子的负电荷所中和). 因此注氟过程中增加的界面正电荷面密度不可能是由于可动的正离子所引起. 这些增加的界面正电荷面密度很可能是由于放电过程中在界面处产生的空穴陷阱电荷, 或者是其它形式的固定正电荷. Williams 等曾认为注氟可以消除氧化层中的空穴陷阱^[3]. 他们根据氧化层表面沾有氟离子的样品经负电晕放电后不会引起平带电压左移的实验事实提出: 氧化层中由于氟离子的引入可以改变 SiO_2/Si 界面附近的氧空位俘获空穴的特性, 因而可以起到消除氧化层中空穴陷阱的作用. 我们的实验结果表明, 表面沾有 KF 溶液的硅片经负电晕放电后, 虽然其总的平带电压并未左移, 但其 SiO_2/Si 界面处的正电荷面密度却有很大增

加。而这些增加的界面正电荷面密度有可能就是在放电过程中引进的空穴陷阱电荷。因此我们认为表面沾有氟离子的样品经负电晕放电后不会引起平带电压左移的原因可能是由于在氧化层体内注入了过量的氟离子，而这些氟离子的负电荷中和抵消了界面处空穴陷阱的作用，从而使平带电压不发生左移。但是要进一步确证这一结论，尚须作更深入的实验。

2. Williams 等人曾以 14.5 keV 的 O^- 离子束作溅射剥层，用二次离子质谱仪测量了氧化层中氟原子含量与氧化层厚度间的关系^[3]。他们的实验结果表明氟原子的含量沿着氧化层由内向外逐渐增加，越接近外表面增加得越快。在 SiO_2/Si 附近的很大区域内，氟原子的含量可以近似地看成一个常数。他们用二次离子质谱仪测量到的是氟原子的含量，这种氟原子可能是电离的，也可能是中性的。而我们实验测量到的是负电荷分布。这种负电荷可以认为是由电离的氟离子中和了一部份带正电荷的钠离子后所得到的净电荷。尽管我们测量的量与 Williams 等人所测量的量不是完全相同，但两者测量的结果可以认为是定性地相符。

3. 我们把注氟后的样品放在电炉上加热（约半小时），发现加热后的样品其平带电压都往左移，平带电压的量值可达 -50—-60 V 左右。有的 N 型样品甚至当电压加至氧化层的击穿电压时，硅片还未开始耗尽。Williams 等人的实验也曾指出，注氟后的样品在 180°C 下退火 $2\frac{1}{4}$ 小时后，氧化层中的负电荷可以逐渐消失，平带电压逐渐左移^[3]。这是与我们的结果相一致的。但是，他们并未发现平带电压的量值可以左移到如此大的数值。这或许是由于我们退火加热的温度要比他们高得多，我们是直接放在电炉上加热的，其温度估计可超过 500—600°C。

对于退火后样品特性发生变化的原因，还有待于进一步研究。

4. 尽管人们曾对氧化层的注氟过程发生过浓厚的兴趣，希望它能与掺氯热氧化相似，可以改善氧化层的电学特性。Williams 等人也曾指出，注氟氧化层确有阻挡、中和钠离子的作用^[3]。但是从上面的讨论可以看到，氟在氧化层中是不稳定的，加热退火可以使平带电压有较大的移动。因此要使氧化层注氟技术能在半导体器件工艺中得到应用，首先必须解决氟在氧化层中的不稳定性问题，否则注氟技术是很难付之于实用的。

六、结 论

我们的测量结果表明，采用电晕放电技术可以把大量氟离子注入到氧化层体内。注氟后的样品，氧化层体内存在有均匀分布的负电荷，在靠近 SiO_2 外表面约 100 Å 左右的区域内，负电荷密度由内向外逐渐增加，在外表面处具有最大的负电荷面密度。在电晕放电注氟的过程中， SiO_2/Si 界面处的界面正电荷面密度也有较大增加。这些增加的界面正电荷面密度或许可以认为是由于放电过程中引起的空穴陷阱电荷，但是也可能是其它形式的固定正电荷。究竟是什么电荷现在尚不能确定。我们的实验还发现氟在氧化层中是不稳定的。退火加热后，平带电压有很大移动。因此欲使注氟技术能在半导体器件工艺中得到应用，首先必须解决氟在氧化层中的不稳定性问题。

本文曾经谢希德教授审阅，作者在此表示深切的谢意。

附录 I 关于参数 a_3 的计算

为讨论方便起见，由式(8)的定义，可以把式(3)及(7)统一地写成式(9)的形式。因此先根据实验数据求出参数 b_1 、 b_2 、 b_3 ，然后再由式(8)分别求出 a_1 、 a_2 、 a_3 。

参数 b_1 、 b_2 可以根据 $l < l_0$ 的实验数据按最小二乘方的标准方法求出，这里不再详述。

参数 b_3 应由 $l > l_0$ 的实验数据根据最小二乘方原理决定。假设我们把由实验测量得到的氧化层厚度及平带电压的数据分别记作为 l_i 、 v_i 。这里 i 表示各次测量的次序。由式(9)，对于 $l > l_0$ 时，平带电压可表示成：

$$V_{FB}(l) = b_0 + b_1 l + b_2 l^2 + b_3 (l - l_0)^3. \quad (I-1)$$

因此与各次测量值的偏差的均方和 s 可表示成：

$$s = \sum_i [v_i - V_{FB}(l_i)]^2. \quad (I-2)$$

这里对 i 求和表示对所有 $l > l_0$ 的各次测量值求和。根据最小二乘方原理， b_3 参数值的决定要求 s 值为最小值，因此 b_3 应根据下式求出：

$$\frac{\delta s}{\delta b_3} = 0. \quad (I-3)$$

把式(I-1)及(I-2)代入式(I-3)后，可求得 b_3 ：

$$b_3 = [\bar{l}_3 - b_0 \bar{s}_0 - b_1 \bar{s}_1 - b_2 \bar{s}_2] / \bar{s}_6. \quad (I-4)$$

式中

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{s}_0 = \sum_i (l_i - l_0)^3 \\ \bar{s}_1 = \sum_i l_i (l_i - l_0)^3 \\ \bar{s}_2 = \sum_i l_i^2 (l_i - l_0)^3 \\ \bar{s}_6 = \sum_i (l_i - l_0)^6 \\ \bar{l}_3 = \sum_i v_i (l_i - l_0)^3. \end{array} \right. \quad (I-5)$$

根据 $l > l_0$ 的各次测量的实验数值，由式(I-5)先分别求出 \bar{s}_0 、 \bar{s}_1 、 \bar{s}_2 、 \bar{s}_6 及 \bar{l}_3 ，然后按式(I-4)求出 b_3 ，再根据式(8)求出 a_3 。

参 考 文 献

- [1] M. H. Woods and R. Williams, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5506 (1973).
- [2] R. Williams, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 1025 (1974).
- [3] R. Williams, M. H. Woods, *J. Appl. Phys.*, **46**, 695 (1975).
- [4] J. Monkowski, *Solid-State Technol.*, **22**, 58 (1979).
- [5] J. A. Topich, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 967 (1978).
- [6] Yu. A. Tarantov, A. P. Baraban and P. P. Konorov, *Soviet Microelectronics*, **8**, 136 (1979).
- [7] 徐至中, 梁励芬, 半导体技术, **3**, 27 (1980).
- [8] 徐至中, 梁励芬, 半导体学报, **3**, 141 (1982).

Implantation and Distribution of Fluorine Ions in Thermal Silicon Oxide

Xu Zhizhong and Liang Lifen

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

Abstract

In this work, F ions are implanted into thermal silicon oxide by means of corona discharge. Etching of the oxide is done layer by layer and at each layer, measurements are made by ellipsometry and by high frequency C-V method in order to know the thickness of the oxide and the flat voltage respectively. Thus the relation between the flat voltage and the thickness of the oxide can be obtained, and from this relation the distribution of electric charge in the oxide can be found. The measurements show that after the implantation of fluorine ions in SiO_2/Si , the surface density of positive charge at its interface and an even density of negative charge appears in the oxide. In the area covering about 100 Å from the oxide surface, the density of negative charge increases gradually upwards until it reaches a maximum at the surface. A comparison is made between the results we have obtained and those of Williams and is followed by a discussion.