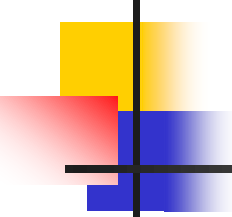


集成电路制造技术

Manufacturing Technology of IC

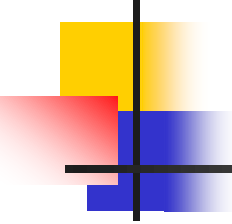
**School of Microelectronics
Xidian University**

2020.2



第二章 氧化

- 作用：
 - a. 杂质扩散掩蔽膜(选择、定域扩散);
 - b. 器件表面保护或钝化膜, 可靠性, 稳定性;
 - c. MOS电容的介质材料;
 - d. MOSFET的绝缘栅材料;
 - e. 电路隔离介质或绝缘介质;
 - f. 固-固扩散源(硅化物, 乳胶源), 载体;
 - g. 淀积 Si_3N_4 , 中间应力过渡;
 - h. 腐蚀掩膜(等离子刻蚀氢化硅);
- 制备: 热氧化; 热分解淀积; 外延; 阳极氧化; 溅射法。
- 热氧化: SiO_2 质量好, 掩蔽能力强。



氧化及热处理

硅氧化成 SiO_2 是**IC**的重要工艺步骤。**IC**选择掺杂工艺中， SiO_2 是掺杂的主要屏蔽层。

SiO_2 是绝缘体，又可做引线与衬底，引线与引线之间的绝缘层。

氧化工艺是将硅片置于通有氧气气氛的高温环境内，通过到达硅表面的 O 原子与 Si 作用形成 SiO_2 。

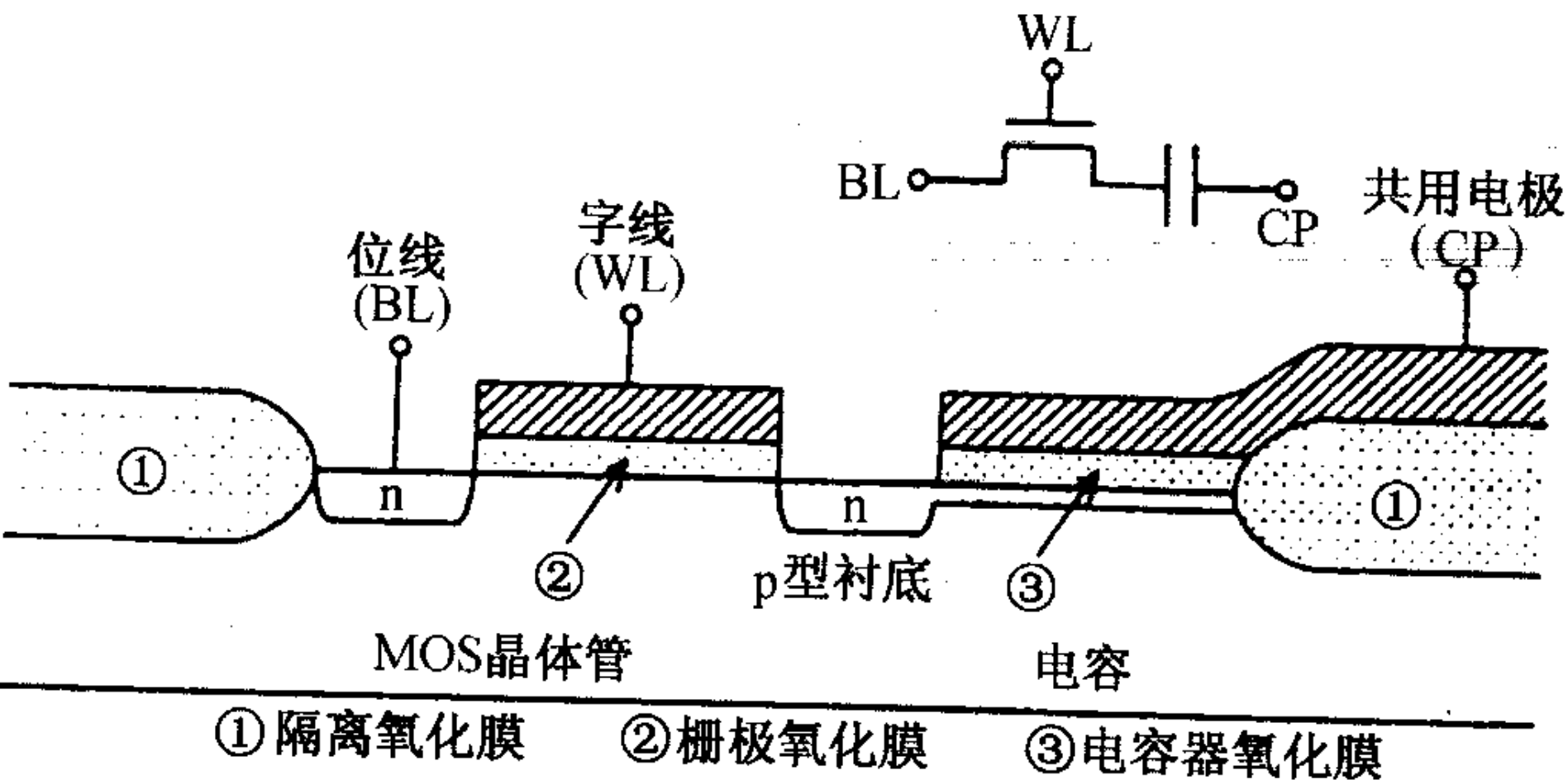
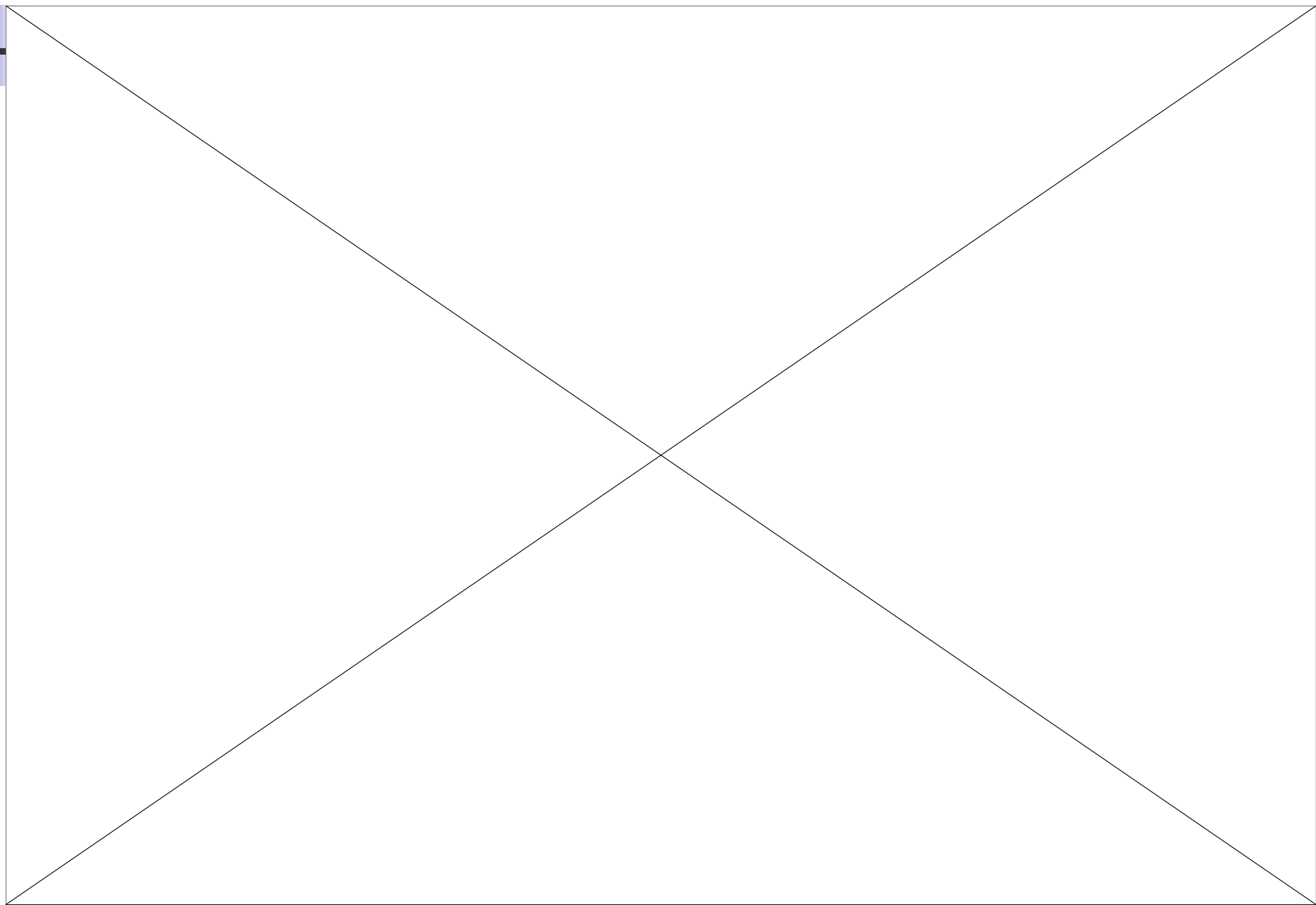
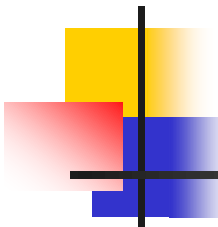


图 2.1 热生长二氧化硅薄膜在动态存储器中的应用

2.1 SiO_2 的结构与性质



2.1 SiO₂的结构与性质

2.1.1. 结构

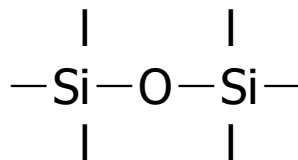
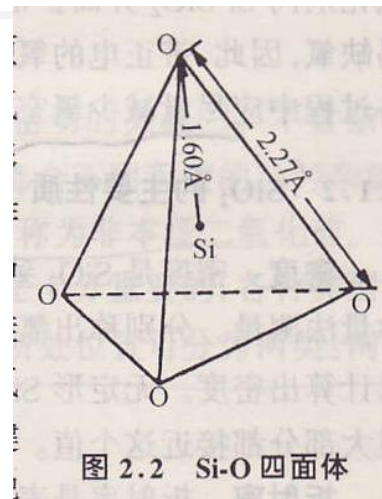
①结晶形结构：如石英晶体(水晶)，密度=2.65g/cm³

②无定形(非晶形)结构：由无规则排列的Si-O₄

四面体组成的三维网络结构，如SiO₂薄膜，

密度=2.15-2.25g/cm³

- 结构特点：短程有序(10-100Å)，长程无序；
- Si-O₄四面体:在顶角处通过氧O相互联结,构成三维网络结构。
- Si-O-Si 夹角 $143^{\circ} \pm 17^{\circ}$
- Si-O 0.162nm
- O-O 0.227nm
- Si-Si 0.30 nm



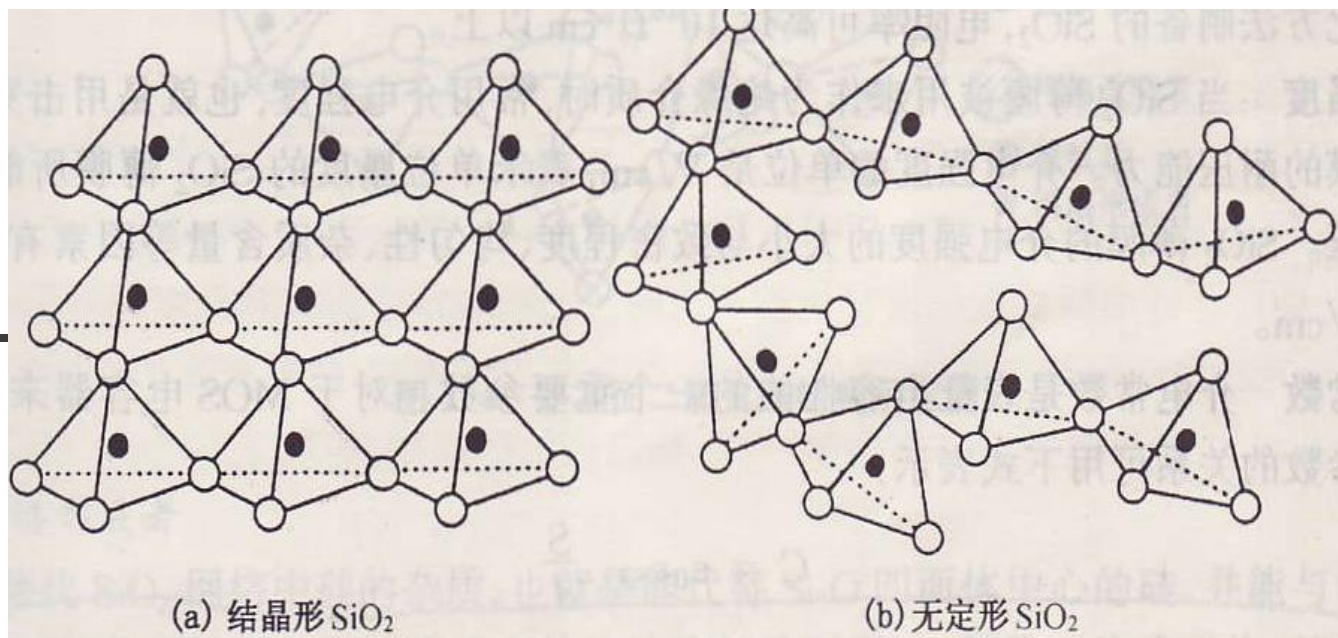


图 2.3 SiO_2 二维结构示意图

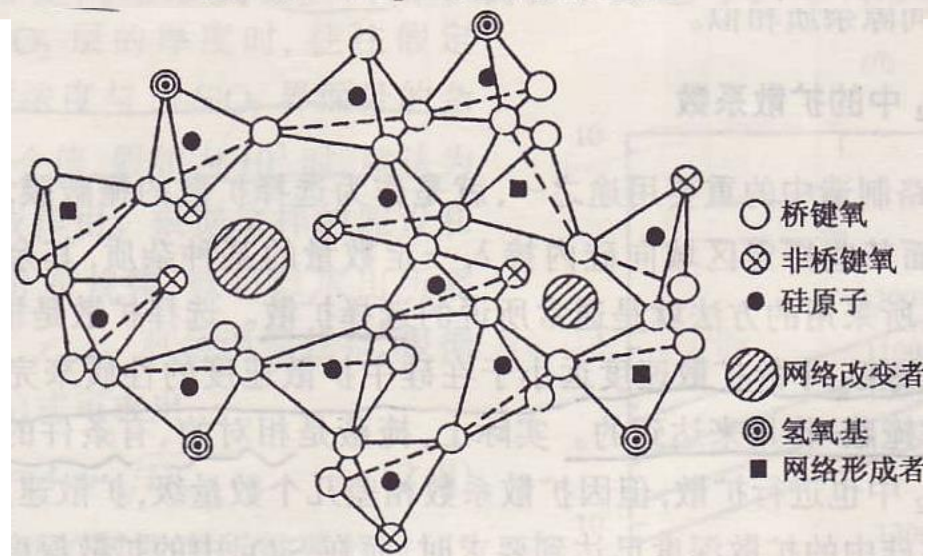
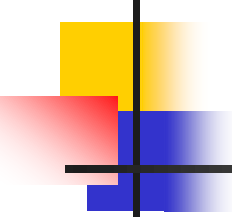


图 2.4 非本征二氧化硅结构示意图



2.1 SiO_2 的结构与性质

桥键(联)氧原子：为两个Si原子共用，多数；

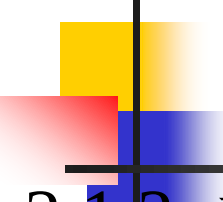
非桥键(联)氧原子：只与一个Si原子联结，少数；

{ 本征无定形 SiO_2 ：网络中只有Si,O两种元素

{ 非本征 SiO_2 ：引入杂质

无定形 SiO_2 网络强度：

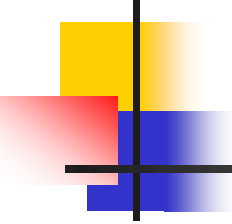
- 与桥键氧数目成正比，与非桥键氧数目成反比。
- Si空位相对(O空位)困难：Si与4个O形成4个共价键，O最多形成2个共价键；Si在 SiO_2 中扩散系数比O小几个数量级。
- O、 H_2O 穿过 SiO_2 扩散到达Si表面反应。



2.1 SiO₂的结构与性质

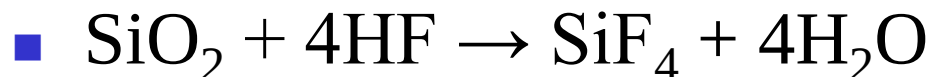
2.1.2 主要性质

- ①密度：表征致密度，与制备方法有关。
- ②折射率：表征光学性质的参数，与制备方法有关，5500Å下约为1.46。
- ③电阻率：与制备方法及杂质数量有关， $10^{15} \sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 干氧
- ④介电强度：表征耐压能力， $10^6 - 10^7 \text{ V/cm}$
- ⑤介电常数：表征电容性能， $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{\text{SiO}_2} \cdot S/d$;
 $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$
- ⑥熔点：无固定熔点， $>1700^\circ\text{C}$ 。不同制备方法，桥键O与非桥键数量比不同)
- ⑦线胀系数： $0.5 \times 10^{-6}/\text{度}(\text{SiO}_2)$, $2.5 \times 10^{-6}/\text{度}(\text{Si})$

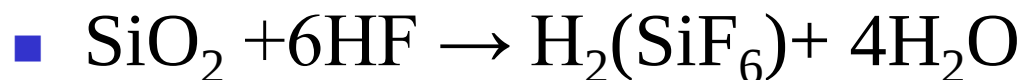


2.1 SiO₂的结构与性质

⑧腐蚀：只与HF强烈反应。

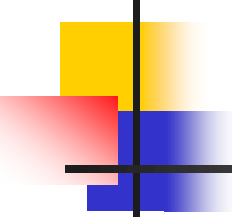


- 总反应式：



- 腐蚀速率：

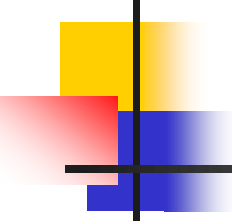
- 与HF的浓度、温度、SiO₂的质量(干氧、湿氧，杂质种类、含量)等有关。缓冲液



2.2 SiO_2 的掩蔽作用

2.2.1 杂质在 SiO_2 中的存在形式

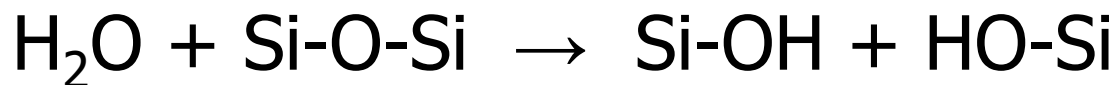
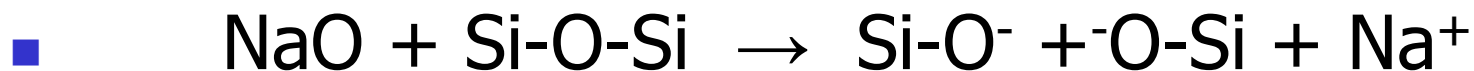
- 两类：网络形成剂(者)和网络调节剂(改变者)
 - 1.网络形成剂：替位式杂质，取代Si，如B、P、Sb、Al特点:离子半径与Si接近。
- III族：价电子为3，只与3个O形成共价键，剩余1个O变成非桥键氧，网络强度↓。
- V族：价电子为5，与4个O形成共价键，多余1个价电子与非桥键氧形成桥键氧，网络强度↑。

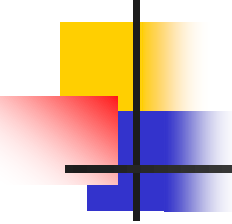


2.2 SiO₂的掩蔽作用

2.网络调节剂：间隙式杂质，如Na、K、Pb、Ca、Ba、Al等。

特点：离子半径较大，以氧化物形式掺入，使非桥键氧增加，网络强度↓。





2.2 SiO₂的掩蔽作用

2.2.2 杂质在SiO₂中的扩散系数

- 选择扩散：杂质在SiO₂的扩散速度远小于在Si中的扩散速度。
- 扩散系数： $D_{\text{SiO}_2} = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$
 D_0 -表观扩散系数($kT \rightarrow 0$ 时的扩散系数)
 ΔE -激活能
- B, P, As的 D_{SiO_2} 比 D_{Si} 小, Ga, Al的 D_{SiO_2} 比 D_{Si} 大得多, Na的 D_{SiO_2} 和 D_{Si} 都大(李乃平,图3-46,图2-15)

2.2 SiO₂的掩蔽作用

2.2.3 SiO₂掩蔽层厚度的确定

1. 掺杂杂质的选择: $D(D_{\text{Si}}) \gg D_{\text{OX}}$

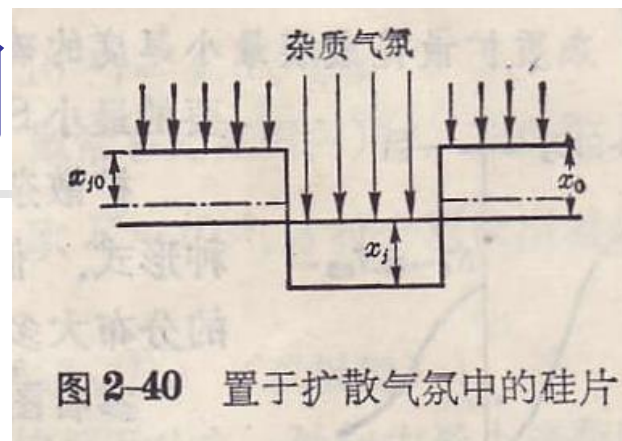
■ 杂质在Si中的扩散深度(结深) $X_j = A_j \sqrt{Dt}$

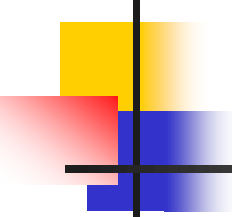
$$A_j = 2\text{erfc}^{-1}(N_B / N_S)$$

■ 杂质在SiO₂中的扩散深度 $Z_{jO} = A_{jO} \sqrt{D_{OX}t}$

$$A_{jO} = 2\text{erfc}^{-1}(N_{ob} / N_{oS})$$

■ Z_{jO} : 杂质在窗口(Si中)扩散深度达到 X_j 的同时,而在氧化层内距表面 Z_{jO} 处的杂质浓度达到某一人为指定值 N_{ob} 。





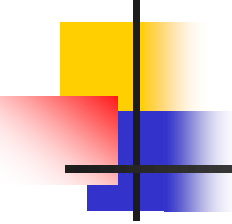
2.2 SiO₂的掩蔽作用

- 氧化层厚度 Z_{OX} ,

SiO₂掩蔽扩散条件: $Z_{OX} \geq Z_{j0}$, 即

$$\frac{Z_{OX}}{X_j} \geq \frac{Z_{j0}}{X_j} = \frac{A_{j0}}{A_j} \sqrt{\frac{D_{OX}}{D}}$$

- 若 $D_{OX} > D$, 则 Z_{OX} 较厚, 难于制备、光刻, 如Ga, Al;
 $D_{OX} < D$, 则 Z_{OX} 较薄, 如B、P;
- 对D的要求: D_{OX} 要小;
在Si中D要大, 但不能太大。



2.2 SiO₂的掩蔽作用

2.最小掩膜厚度 $Z_{OX,min}$ 的确定

- $Z_{OX,min} = Z_{jo} = 2\sqrt{D_{OX}} \operatorname{erfc}^{-1} \frac{N_{ob}}{N_{os}}$ (恒定源扩散)

- 若取 $N_{ob}/N_{os}=10^{-3}$, 则 $Z_{OX,min}=4.6 \sqrt{D_{OX} t}$

$$N_{ob}/N_{os}=10^{-6}, \text{ 则 } Z_{OX,min}=6.8 \sqrt{D_{OX} t} \text{ (双极)}$$

$$N_{ob}/N_{os}=10^{-9}, \text{ 则 } Z_{OX,min}=8.6 \sqrt{D_{OX} t} \text{ (MOS)}$$

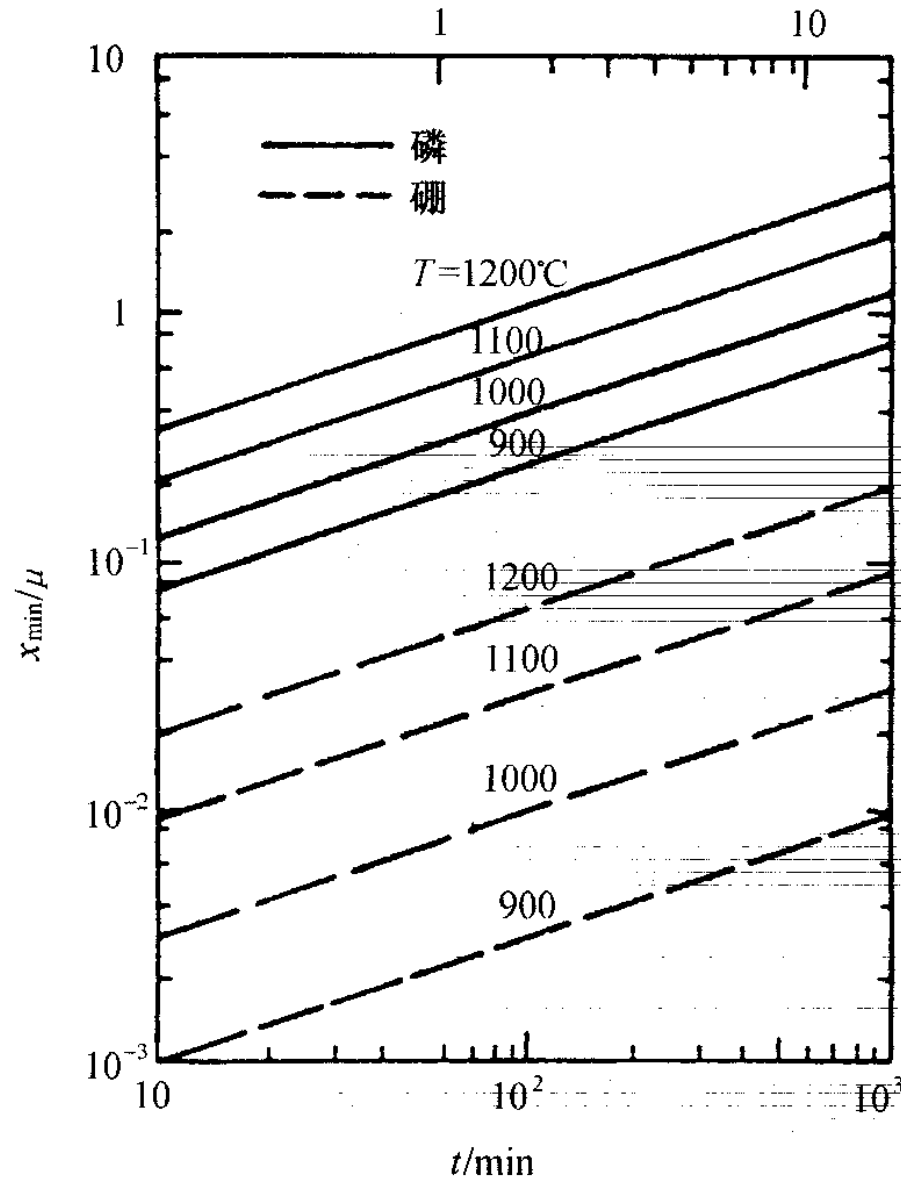


图 2.5 各种温度下能掩蔽磷和硼所需 SiO₂ 厚度与时间的关系

例：SiO₂掩蔽P扩散

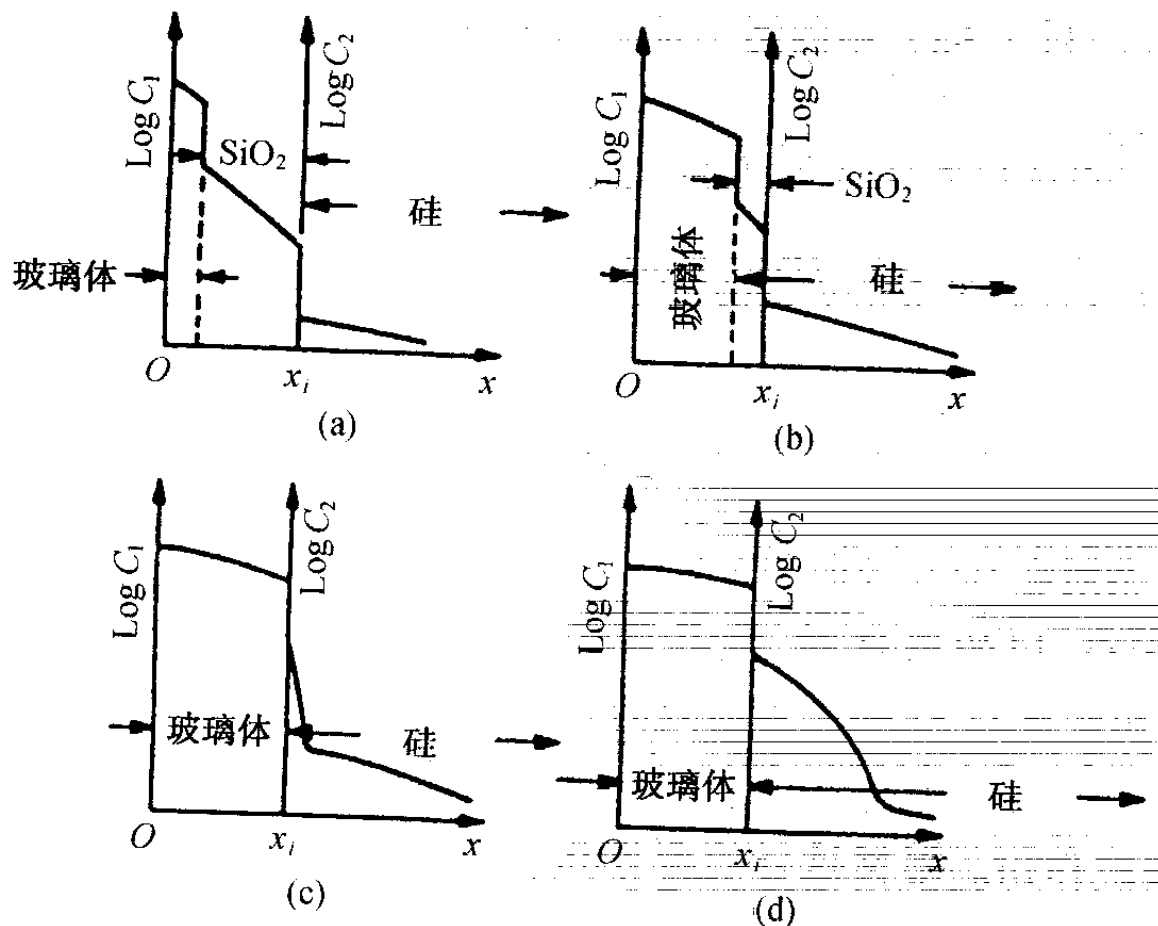
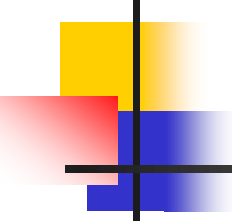


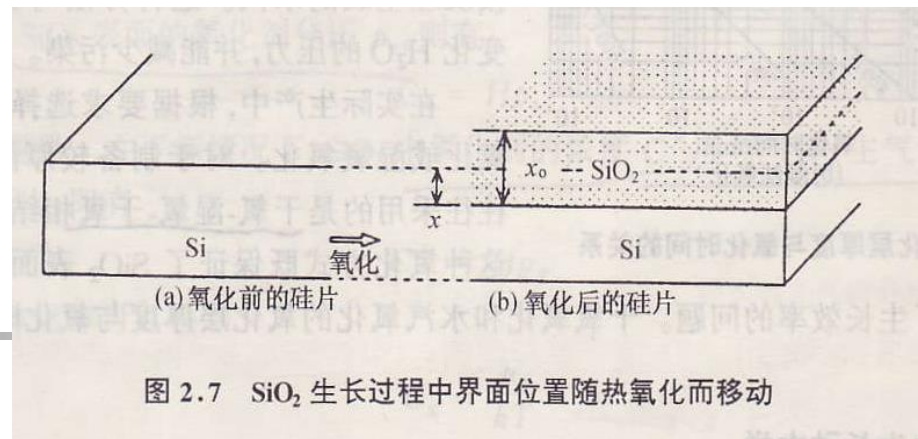
图 2.6 SiO₂ 掩蔽磷扩散过程的示意图



2.3 硅的热氧化生长动力学

2.3.1 硅的热氧化

- 定义：高温下硅片(膜)与氧气或水汽化学反应生成 SiO_2 。
- SiO_2 的制备方法：热氧化、热分解淀积、溅射、真空蒸发、CVD(化学气相淀积)等。
- 热氧化法 SiO_2 的特点：质量最好、重复性和化学稳定性高、界面陷阱和固定电荷可控等。



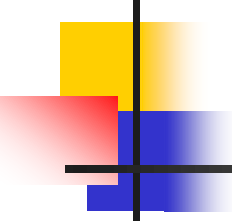
表面已有**SiO₂**后，这层已生成的**SiO₂**对氧的阻碍，氧化速度逐渐降低。由于硅和**SiO₂**晶格尺寸差异，每生长**1 μm SiO₂**，约消耗**0.44μm**硅。

$$C_{\text{Si}}x = C_{\text{SiO}_2}x_0 \quad x = x_0 C_{\text{SiO}_2} / C_{\text{Si}} = 0.44x_0$$

$$C_{\text{SiO}_2} = 2.2 \times 10^{22} / \text{cm}^3$$

$$C_{\text{Si}} = 5 \times 10^{22} / \text{cm}^3$$

氧化工艺是一种热处理工艺。在**IC**制造中，热处理工艺除氧化，还包括退火、再分布以及回流工艺等。回流工艺利用掺磷的二氧化硅在高温下易流动特性，减缓芯片表面台阶陡度，减小金属引线断条情况。



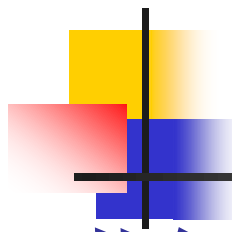
退火：

也叫热处理，集成电路工艺中所有的在氮气等不活泼气氛中进行的热处理过程都可以称为退火。根据注入的杂质数量不同，退火温度一般在**450~950℃**之间。

- 激活杂质：使不在晶格位置上的离子运动到晶格位置，以便具有电活性，产生自由载流子，起到激活杂质的作用。
- 消除损伤

退火方式：

- 炉退火，可能产生横向扩散！
- 快速退火：脉冲激光法、扫描电子束、连续波激光、非相干宽带频光源(如卤光灯、电弧灯、石墨加热器、红外设备等)

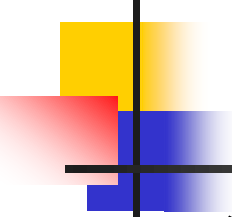


2.3.1 硅的热氧化

■ 热氧化法

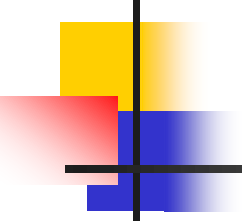
- ①干氧氧化;
- ②水蒸汽氧化;
- ③湿氧氧化;
- ④干氧—湿氧—干氧(简称干湿干)氧化法;
- ⑤氢氧合成氧化;

高温合成技术水汽氧化。氧化剂由纯氢纯氧直接反应生产水汽，在很宽范围内变化水汽压力，减小污染。



干法氧化形成栅极**SiO₂**膜，要求薄、界面能级和固定电荷密度低。
湿法氧化通常用来形成器件隔离用较厚的**SiO₂**。

SiO₂膜较薄时，膜厚与时间成正比。**SiO₂**变厚，膜厚与时间平方根成正比。形成较厚**SiO₂**膜，要较长氧化时间。**SiO₂**膜形成速度取决于经扩散穿过**SiO₂**到达硅表面**O₂**及**OH**基等氧化剂数量多少。湿法氧化，**OH**基在**SiO₂**中扩散系数比**O₂**大。氧化反应时**Si**表面向深层移动，距离为**SiO₂**膜厚**0.44**倍。不同厚度**SiO₂**，去除后**Si**表面深度也不同。**SiO₂**膜透明，通过光干涉来估计膜厚。这种干涉色周期约为**200nm**，如果预告知道是几次干涉，就能正确估计。



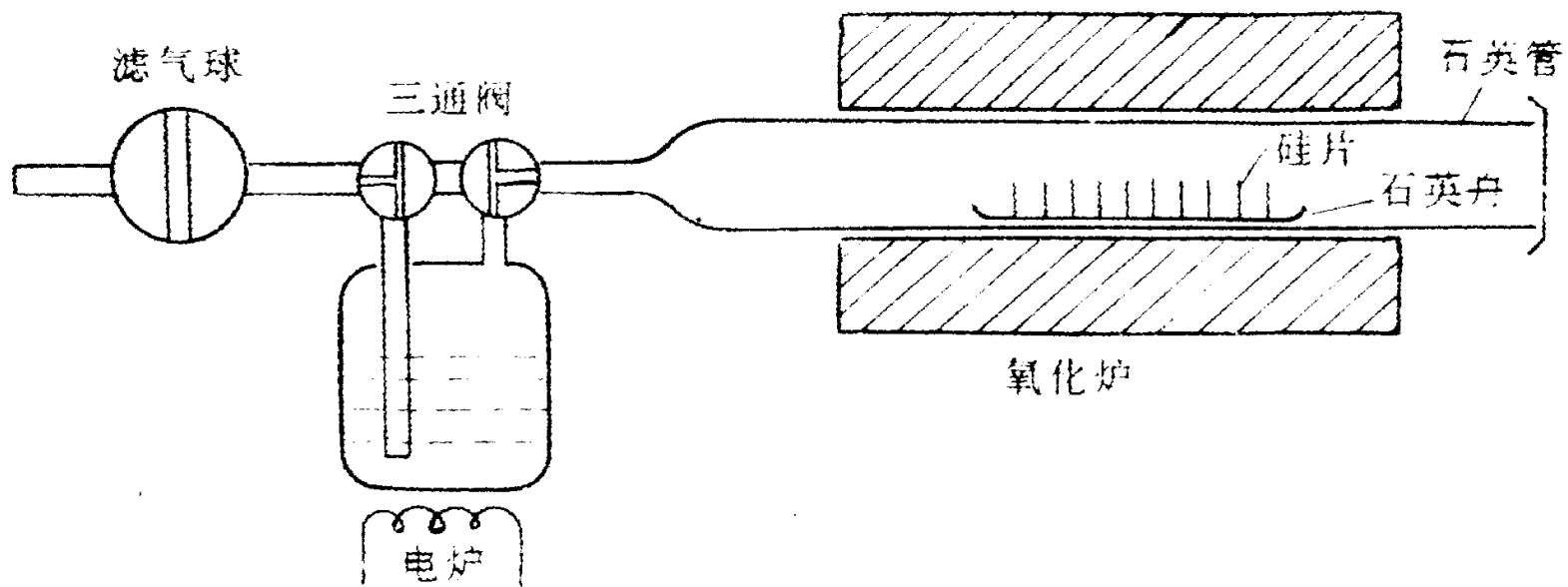
1.干氧氧化：高温下，氧气与硅片反应生成SiO₂

- 机理一起始氧化： $\text{Si} + \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{SiO}_2$

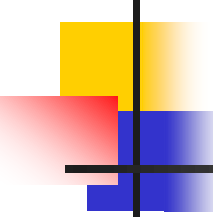
后续氧化：a. O₂先向Si/SiO₂扩散；

b. 再在Si/SiO₂继续氧化。

- 特点一速度慢；氧化层致密，掩蔽能力强；均匀性重复性好；表面结构是非极性的硅—氧烷，不易浮胶。



干氧和湿氧氧化的氧化炉示意图



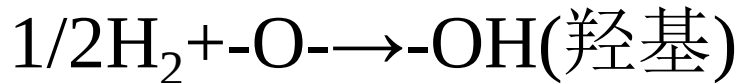
2.3.1 硅的热氧化

2.水汽氧化：高温下，硅片与水反应生成 SiO_2

- 机理—①起始氧化： $2\text{H}_2\text{O} + \text{Si} \xrightarrow{\Delta} \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$
②后续氧化—两种机理
- 一种： H_2O 先扩散到达 Si/SiO_2 ；再与 Si 氧化。
- 另一种：首先， $\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2(\text{Si-OH})$ 或部分 H_2 ， $\text{H}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2(\text{Si-OH})$ ；
 Si-OH 扩散达到 Si/SiO_2 ，再与 Si 反应
 $2(\text{Si-OH}) + \text{Si-Si} \rightarrow 2(\text{Si-O-Si}) + \text{H}_2\uparrow$

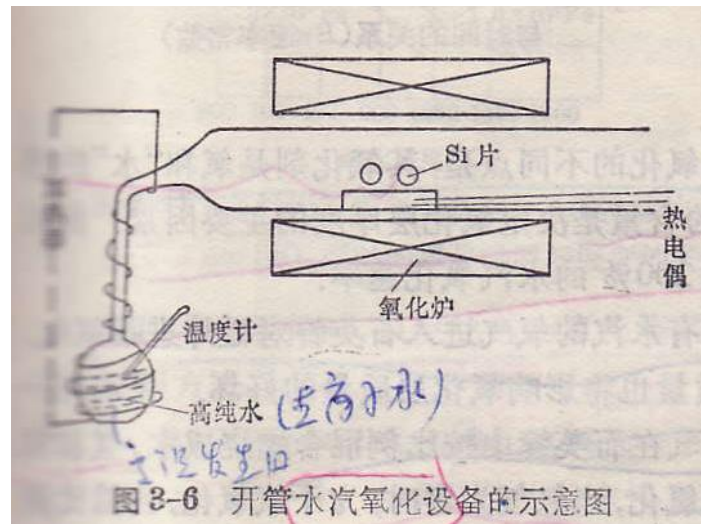
2.3.1 硅的热氧化

③ H_2 迅速离开 Si/SiO_2 ，并与 SiO_2 中的氧结合，即



-OH 非桥键羟基， SiO_2 网络强度消弱。

- 特点：氧化速度快；氧化层疏松—质量差；表面是极性的硅烷醇--易吸水、易浮胶。

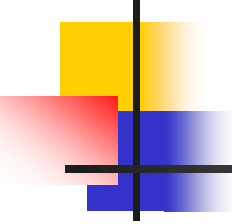




2.3.1 硅的热氧化

3. 湿氧氧化—氧气中携带一定量的水汽

- 机理：
$$\text{O}_2 + \text{Si} \xrightarrow{\Delta} \text{SiO}_2$$
$$\text{H}_2\text{O} + \text{Si} \xrightarrow{\Delta} \text{SiO}_2 + \text{H}_2$$
- 特点：氧化速率介于干氧与水汽之间；
氧化层质量介于干氧与水汽之间；



2.3.1 硅的热氧化

4. 掺氯氧化—在干氧中掺少量的 Cl_2 、 HCl 、 C_2HCl_3 (TCE)、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ (TCA)

掺氯的作用：吸收、提取有害大多数重金属杂质及 Na^+ ，减弱 Na^+ 正电荷效应。

注意安全：TCE可致癌；TCA高温下可形成光气(COCl_2)，剧毒，俗称芥子气。

5. 实际生产：干氧-湿氧-干氧工艺

- 好处：既保证了 SiO_2 的质量，又提高了氧化速度。

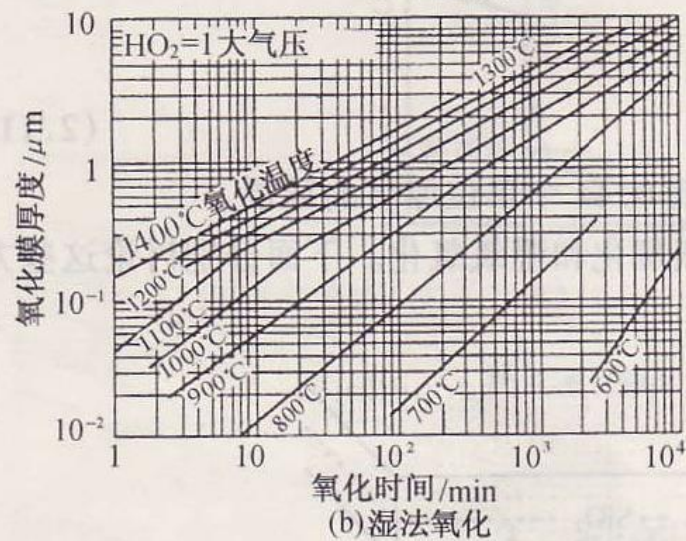
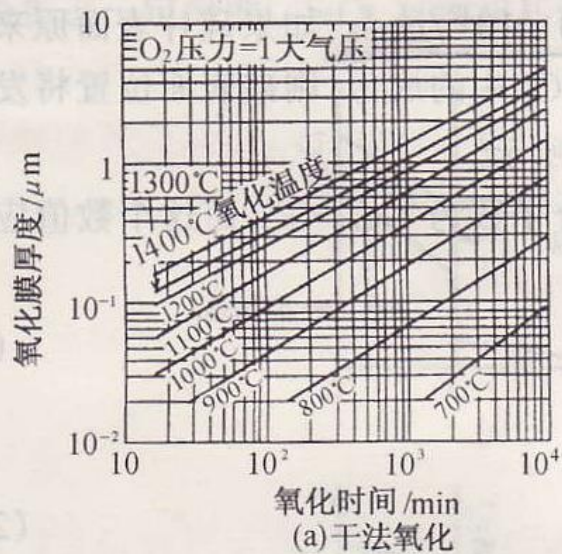
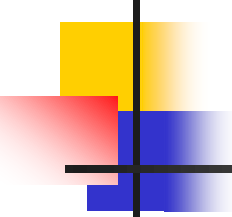


图 2.8 氧化层厚度与氧化时间的关系



2.3.2 热氧化生长动力学

1. 氧化步骤

- a. 氧化剂(O_2 、 H_2O)从气相经附面层扩散到气体- SiO_2 界面，流密度 F_1 ；
- b. 氧化剂扩散穿过 SiO_2 层，到达Si- SiO_2 界面，流密度 F_2 ；
- c. 在界面处与Si氧化反应，流密度 F_3 ；
- d. 反应的副产物(H_2)扩散出 SiO_2 层，逸出反应室。

附面层：速度及浓度分布受到扰动的区域，也称滞留层。

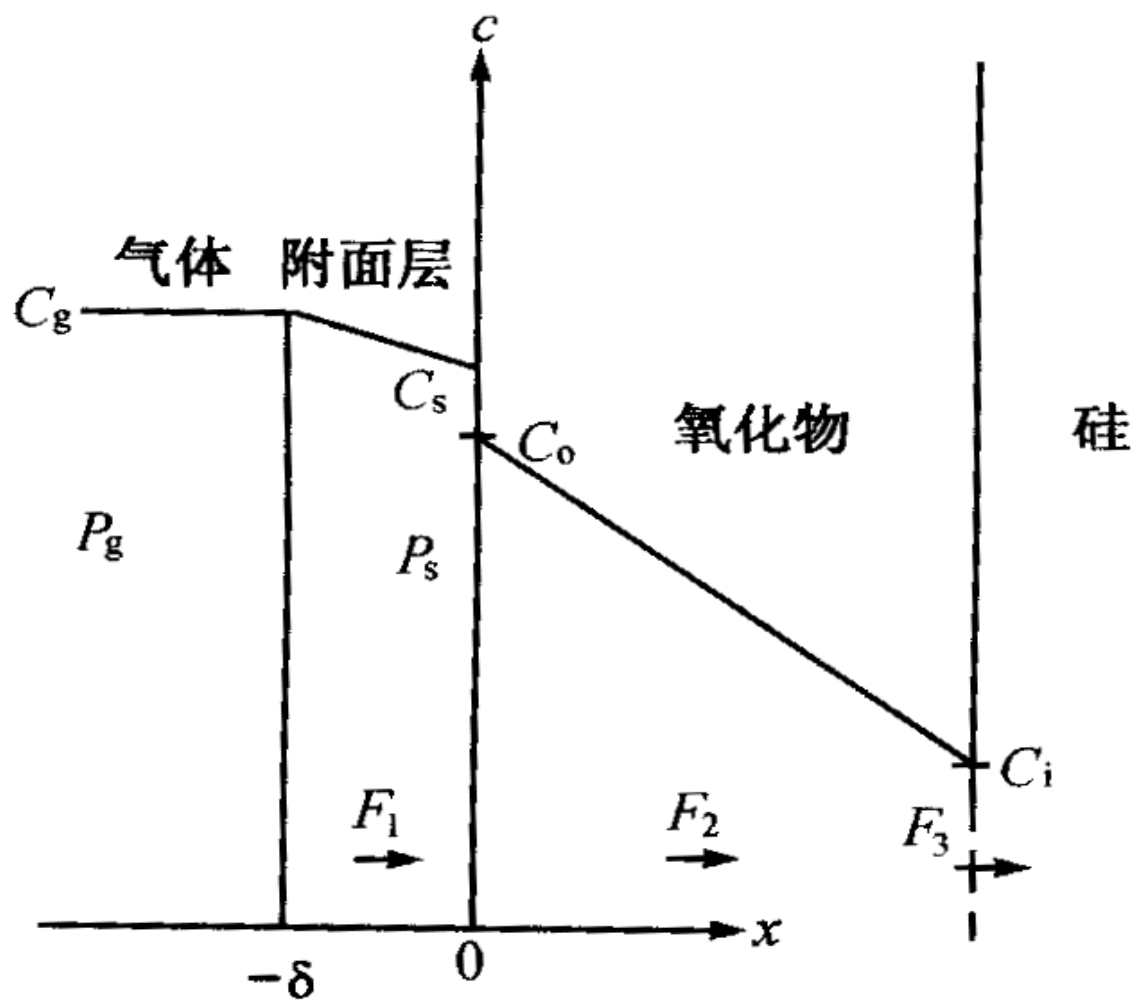


图 2.9 迪尔-格罗夫热氧化模型



2.3.2 热氧化生长动力学

2. 热氧化模型 Deal-Grove模型

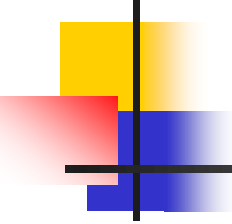
假定氧化是平衡过程—准静态近似,

$$F_1 = F_2 = F_3$$

- 设附面层中流密度为线性近似,

$$F_1 = h_G (C_G - C_S)$$

h_G —气相质量转移系数, C_G —气体内部氧化剂浓度,
 C_S — SiO_2 表面的氧化剂浓度;



2.3.2 热氧化生长动力学

- 流过 SiO_2 层的流密度就是扩散流密度，

$$F_2 = -D_{\text{OX}} dC/dx = D_{\text{OX}} (C_0 - C_i) / X_0 \text{ (线性近似)}$$

D_{OX} -氧化剂在 SiO_2 中的扩散系数， C_0 - SiO_2 中表面的氧化剂浓度， C_i - SiO_2 -Si界面处的氧化剂浓度；

- 氧化剂在Si表面的反应流密度与 C_i 成正比，

$$F_3 = k_s C_i,$$

k_s -氧化剂与Si的化学反应常数；

2.3.2 热氧化生长动力学

- 热氧化的两种极限情况：
 - A. 当 $D_{OX} \ll k_S$ 时，为扩散控制；
 - B. 当 $D_{OX} \gg k_S$ 时，为反应控制。

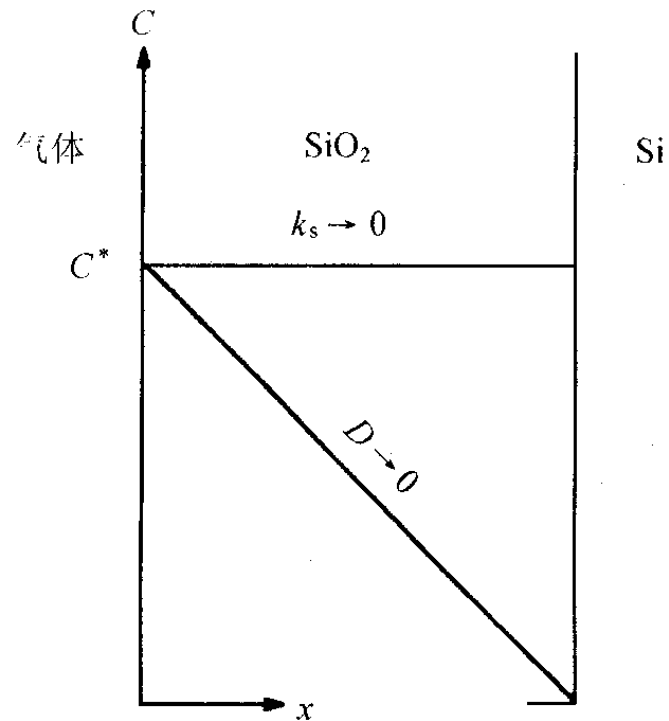


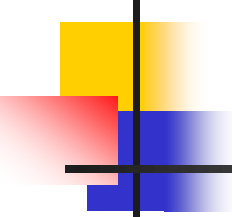
图 2.10 热氧化过程中两种极限情况下
 SiO_2 中氧化剂的浓度分布

2.3.2 热氧化生长速率— 氧化层厚度与氧化时间的关系

- 平衡时， $F_1=F_2=F_3$ ，氧化层厚度与氧化时间关系

$$Z_{OX} = \frac{A}{2} \left[\sqrt{1 + \frac{t + t^*}{A^2 / 4B}} - 1 \right]$$

- $A=2D_{OX}(k_s^{-1}+h^{-1})$; $B=2D_{OX} C^*/N_1$,
- N_1 (干氧: $2.2 \times 10^{22} / \text{cm}^3$; 水汽: $4.4 \times 10^{22} / \text{cm}^3$);
- $t^* = \frac{(Z_{OX}^{*2} + AZ_{OX}^*)}{B}$ 时间常数; Z_{OX}^* -初始氧化层厚度。
- N_1 生长一个单位体积 SiO_2 需要氧化剂的分子个数。



2.3.2 热氧化生长动力学

■ 两种氧化极限

a. 当氧化时间很短，即 $A^2/4B \gg t+t^*$ ，

$$Z_{\text{OX}} = B/A(t+t^*) \text{--线性氧化规律}$$

$$B/A = \frac{k_s h}{k_s + h} \cdot \frac{C^*}{N_1} \approx k_s \cdot C^*/N_1 \text{--线性速度常数；表面反应控制}$$

b. 当氧化时间很长，即 $A^2/4B \ll t+t^*$ ，

$$Z_{\text{OX}} \approx \sqrt{B(t+t^*)} \text{--抛物线型氧化规律}$$

B--抛物型速度常数；扩散控制

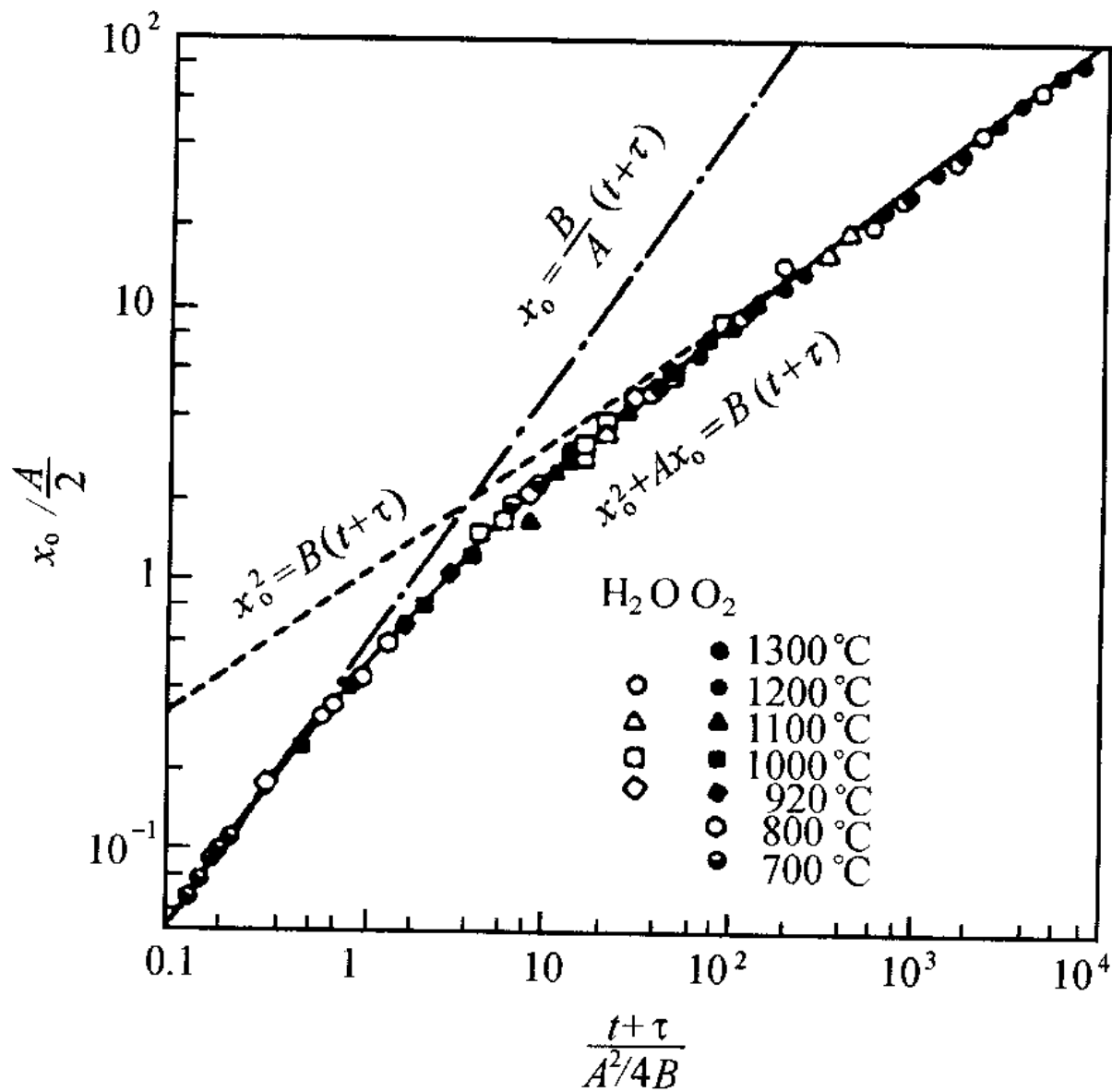


图 2.11 硅热氧化的普遍关系及两种极限形式

表 3.7 本征的 $B, B/A$ 和 t^* 值

形式	温度/°C	$A/\mu\text{m}$	$B/\mu\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$	$(B/A)/\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	t^*/min
干氧氧化	1200	0.040	7.5×10^{-4}	1.87×10^{-2}	1.62
	1100	0.090	4.5×10^{-4}	0.50×10^{-2}	4.56
	1000	0.165	1.95×10^{-4}	0.118×10^{-2}	22.2
	920	0.235	0.82×10^{-4}	0.0347×10^{-2}	84
湿氧氧化 (95°C 水)	1200	0.050	1.2×10^{-2}	2.4×10^{-1}	0
	1100	0.11	0.85×10^{-2}	0.773×10^{-1}	0
	1000	0.226	0.48×10^{-2}	0.211×10^{-1}	0
	920	0.50	0.34×10^{-2}	0.068×10^{-1}	0
水气氧化	1200	0.0170	1.457×10^{-2}	8.7×10^{-1}	0
	1094	0.0830	0.909×10^{-2}	1.09×10^{-1}	0
	973	0.3550	0.520×10^{-2}	0.148×10^{-1}	0

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/725332323244011044>