

Si 在水汽中氧化传质机制的 $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ 同位素示踪研究*

龚 佳 蒋益明 钟 澄 邓 博 刘 平 李 劲†

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2008 年 2 月 3 日收到, 2008 年 7 月 22 日收到修改稿)

采用同位素 $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ 接续氧化同位素示踪方法, 研究了单晶硅在 1100 °C 水汽中氧化的微观传质机制. 在 H_2^{16}O 、 H_2^{18}O 分别氧化和 $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ 接续氧化处理后, 研究氧化产物形态和结构. 并用二次离子质谱仪(SIMS)研究了同位素 ^{16}O 和 ^{18}O 在氧化膜中浓度分布. 结果表明 H_2O 蒸汽中氧化产物为非晶态 SiO_2 . $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ 接续氧化后, ^{16}O 与 ^{18}O 在氧化膜中呈渐次梯度分布, 表明 Si 在水汽中的氧化传质机制为替位扩散机制.

关键词: 同位素示踪, H_2^{18}O , 替位扩散, 硅

PACC: 8160C, 6630D, 3510B

1. 引 言

在集成电路制造领域中, Si 的热氧化是最重要生产工艺之一. 由于 Si 的热氧化产物 SiO_2 在集成电路领域有着重要而广泛的应用^[1,2], 如集成电路中栅氧化层、金属层间绝缘氧化层等等, 因此系统深入了解 Si 的氧化机制, 诸如氧化过程中是何种氧化物质扩散与硅反应以及该元素的扩散机制, 对澄清氧化机理及提高氧化控制精度有重要的意义.

实际制造 SiO_2 绝缘层的热氧化方法有干氧化、湿氧化和水汽氧化. 其中干氧化法的氧化扩散机制研究已比较完善^[3-11]. 对比于干氧条件, 前人大量的实验表明, 在湿氧和水汽环境下, 水分子能加快 Si 的热氧化速度^[3,4,12], 但水分子参与氧化的传质机制模型则存在争议.

Deal 和 Grove^[3]采用氧化动力学研究方法, 提出湿氧和水汽环境下的热氧化是水分子通过氧化膜的短路扩散, 即水分子在扩散过程中不会在氧化膜中参与反应. Deal-Grove 模型提出, 首先水分子吸附在氧化膜与气体界面, 然后通过氧化膜扩散进入 SiO_2 -Si 界面, 最后水分子在 SiO_2 -Si 界面与 Si 反应生成新

的氧化膜. 此后, Jorgensen^[13]和 Wolters^[14]提出离子扩散模型, 认为氧化过程中水在氧化膜-气体界面分解, 由 O^{2-} 的短路扩散进入内界面与 Si 反应生成氧化膜.

前人对氧化机制的研究一般通过氧化动力学实验数据^[7,15]和数学理论模型^[14,16,17]来推导, 而缺乏直接的实验表征手段来进行验证. 因而迫切需要适用于 Si 氧化过程的直接表征手段, 对具体水分子参与氧化的传质机制给予澄清.

本文提出利用 $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ 接续氧化同位素示踪方法来研究水汽环境下 Si 的热氧化传质机制. 采用直接表征手段 SIMS, 测出样品氧化后同位素 ^{16}O 与 ^{18}O 随氧化膜深度的计数分布及其变化情况, 进而得出具体的 Si 热氧化过程中氧化剂的传质机制. 以往的干气氛的氧化机制研究中, 经常采用的方法是 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ 接续氧化示踪技术, 而采用 $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ 接续氧化法研究湿氧化传质机制尚未见文献报道.

因此, 本文所提出的方法对 Si 以及其他类似体系的湿环境高温氧化^[18]反应规律与机制的研究具有重要科学意义. 同时, 更全面地理解 Si 在水汽环境下的氧化机制对二氧化硅薄膜寿命的估测、可靠性和生产工艺过程的指导也具有重要实际意义^[19].

* 国家自然科学基金(批准号:10621063, 50571027, 50701010), 国家科技基础条件平台建设(批准号:2005DKA10400-Z13)和上海市重点学科项目(批准号: B113)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: jinli@fudan.edu.cn

2. 实 验

2.1. 样品制备

实验所用的样品为 p 型(100)单晶硅,掺杂浓度为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,矩形样品尺寸为 $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$. Si 片通过镜面抛光后,在 5% 氢氟酸中超声清洗以去除表面自然氧化膜,然后用去离子水冲洗并风干.

2.2. 氧化实验

把准备好的 Si 片置入管式电阻炉(SK2-2.5-13TS)中,控制实验温度为 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. 氧化环境为 N_2 与水蒸气的混合气体. 该环境通过高纯 N_2 (99.999%) 带入 1000 mL 的水洗气瓶中水汽获得. 洗气瓶温度用恒温水浴控制. H_2^{16}O 与含 25% H_2^{18}O 的水分别置于各自洗气瓶中. 采用了 3 种条件进行氧化实验 (1) 单独通水 (2) 单独通含 25% H_2^{18}O 的水 (3) 先通水经一定氧化时间后,再切换为含 H_2^{18}O 的水,进行 $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ 接续氧化.

2.3. 同位素在氧化膜中分布与产物形貌分析

经过高温氧化后的硅(100)样品,采用 SIMS(型号 Cameca IMS 6F) 对不同元素与同位素进行深度分布分析,溅射电流为 150—250 nA,电压为 12.5 kV; 采用 XRD(型号 D/max- γ B) 分析氧化物的相结构, X 射线源为 Cu K-ALPHA1. 用扫描电镜观察产物形貌.

3. 结果与讨论

3.1. 样品物相结构分析

图 1 所示是样品在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下水汽环境氧化前和氧化 8 h 后的 XRD 图谱. 因氧化膜较薄只有几百纳米,图谱中存在本底噪声的干扰. 可以看到 2θ 角在 20° — 25° 范围内有个 SiO_2 宽峰,这说明基底上生成了一层玻璃态的非晶 SiO_2 ,在 $2\theta = 33^\circ$ 的强峰是硅衬底(100)的衍射峰^[20]. 扫描电镜观察表明,氧化膜均匀、连续、致密.

3.2. SIMS 分析结果

图 2、3 分别为样品在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下单独通 H_2^{16}O 和

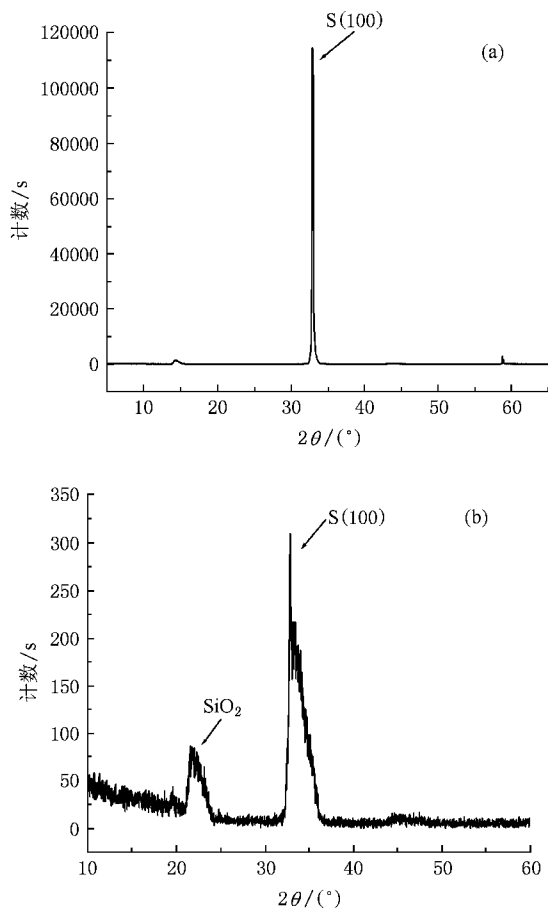


图 1 单晶 Si 在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 水汽中氧化前 (a) 及氧化后 (b) 的 X 射线衍射图谱

含 H_2^{18}O 水氧化 2 h 后的 SIMS 图谱. 图中横坐标是离子束溅射剥蚀样品的时间坐标,时间坐标与样品的溅射速率决定样品的剥蚀深度. 溅射速率一定时,剥蚀时间越长,剥蚀深度越大(详细方法见文献[21]),起始处为氧化膜外表面. 纵坐标是二次离子计数强度.

基体与氧化膜界面为 Si 元素计数强度迅速上升之处. 由图 2 可知溅射时间为 140 s 左右处为 SiO_2 -Si 界面. SIMS 检测到质量数为 18 的元素在氧化膜内计数很低,而 ^{16}O 计数则比较高,两者之间的计数强度大约相差了两个数量级. 去离子水中 ^{18}O 的丰度为 0.2%. 由于 ^{18}O 与 H_2O 质量同为 18,因此图中 SIMS 所测计数强度应为两者浓度的叠加. H_2O 是否存在可以从图 3 中鉴别.

图 3 给出样品在含 H_2^{18}O 气氛下氧化 2 h 后的 SIMS 图谱,从中看出 ^{18}O 在氧化膜中均匀分布, ^{18}O 与 ^{16}O 原子计数达到同一数量级,计数之比大概为

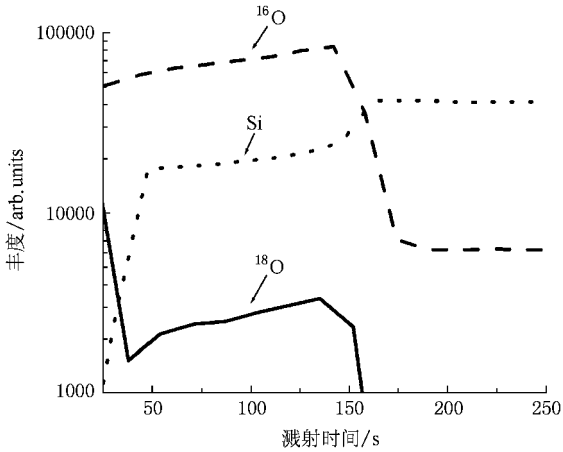


图2 单晶 Si 在 1100 °C 下通 H₂¹⁶O 氧化 2 h 的 SIMS 图谱

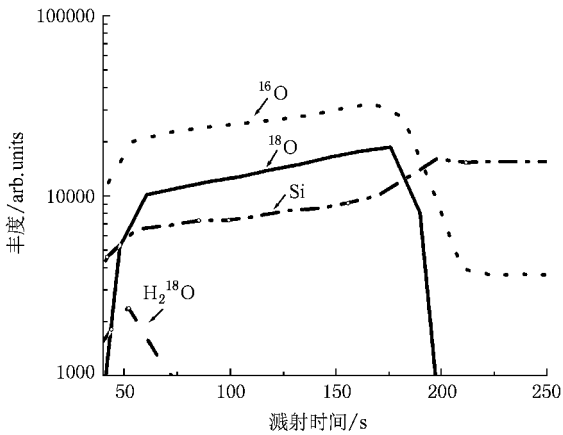


图3 单晶 Si 在 1100 °C 下通 H₂¹⁸O 氧化 2 h 的 SIMS 图谱

1:3.图中 H₂¹⁸O 分子在氧化膜与气体界面处有一定计数,这是由于存在水分子吸附在样品表面,并非真实的浓度分布.

对图2和图3做比较,图2中同位素¹⁸O与¹⁶O计数之比大概为1:20,而图3中计数之比为1:3,相差一个数量级,可以说明氧化物中氧来自于水蒸汽,也证实利用 H₂¹⁸O 示踪方法的可行性.图3中 H₂¹⁸O 的分子开始有个上翘的部分是因为有少量水附着在氧化膜表面,但氧化膜内计数很低可以忽略,因此认为在氧化膜中基本不存在水分子.

以上实验结果表明可以利用 H₂¹⁸O 进行氧化传质机制的同位素示踪研究. 接续实验先把样品在 H₂¹⁶O 中氧化,再在含 H₂¹⁸O 水中氧化,氧化时间各为 2 h,通过 SIMS 分析 Si 元素及同位素元素的分布,从而可得出 H₂¹⁸O 参与氧化反应的具体传质

过程.

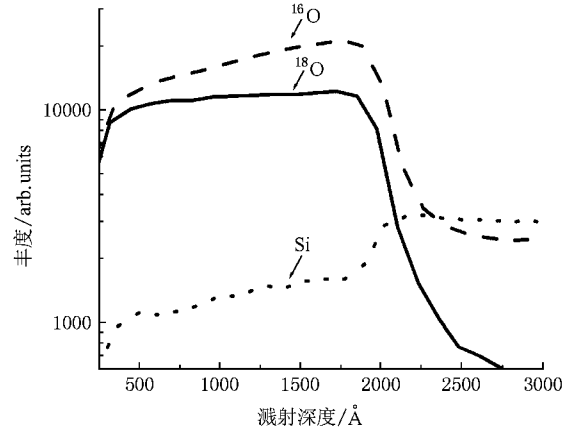


图4 Si 片在 1100 °C 下 H₂¹⁶O 和 H₂¹⁸O 分别氧化 2 h SIMS 图谱

图4给出在1100 °C下先后在 H₂¹⁶O 和 H₂¹⁸O 中氧化 2 h 的 SIMS 计数-溅射深度分布图谱.在对数坐标下随着溅射深度的增加,¹⁶O 原子计数呈上升趋势而¹⁸O 原子在膜内分布趋势平坦.从而可以确定氧化机制非短路扩散,若为短路扩散,¹⁸O 应该只有在内层有计数分布.前端曲线由于样品的表面效应而不规则,含量在末端有个上翘部分,是基体效应引起,并非真实的浓度分布.

3.3. 扩散机制分析

图5中给出了Si氧化过程中不同种类物质传质的不同扩散途径,瓦格纳理论认为是离子的扩散(图5中I,IV和VI),而Deal-Grove模型认为是水分子的扩散(图5中II).

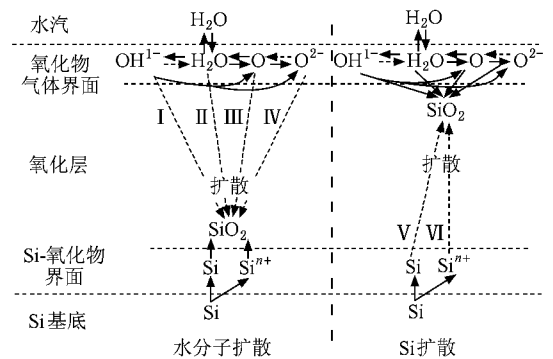


图5 Si 氧化元素传质过程示意图 I—VI 为不同的反应途径

经由不同的传质机制,所对应的扩散路径不同.若水作为氧化剂扩散,对应图5中左边 I—IV 途径.

若为 Si 扩散则对应图 5 中右边 V, VI 两种扩散途径.

图 6 为 Si¹⁶O/¹⁸O 初始分布示意图(横轴 x 为位置坐标,纵轴为计数分布).经由不同传质机制的氧化反应扩散,可以得到不同的¹⁶O 和¹⁸O 最终分布.结合图 5 可以分析不同扩散机制对应的计数分布如下 (1)平推扩散 外层的 H₂¹⁸O 分子推着¹⁶O 向前扩散,因此¹⁸O,¹⁶O 的相对分布也不变,与图 7(a)情况相同 (2)短路扩散 即水分子直接通过 SiO₂ 扩散而不替代 SiO₂ 网络中的¹⁶O 原子,在内层(图 5 中右侧)与 Si 形成 Si¹⁸O 氧化物,此时¹⁸O,¹⁶O 的分布如图 7(b)所示,此图与 Deal-Grove 模型对应 (3)替换扩散 水分子分解后向内扩散过程中,会替换晶格中的¹⁶O 原子.此时,薄膜中网格会形成 Si¹⁶O 和 Si¹⁸O 的混合物,¹⁸O,¹⁶O 分布如图 7(c),在氧化膜内两种同位素都有比较宽的展宽.

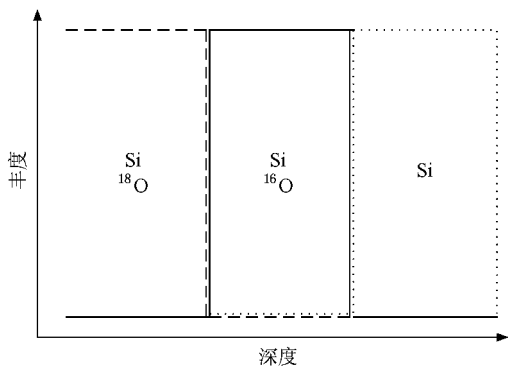


图 6 元素初始分布示意图

实验结果(图 4)氧同位素分布的 SIMS 测试结果与图 7(c)分析结果基本一致,¹⁶O 在氧化内呈上升趋势,归一化后¹⁸O 有下降的计数分布.说明在 1100 °C 水汽环境下 Si 的氧化并非为 Deal-Grove 所提出的水分子短路扩散,若为短路扩散则 SIMS 结果应显示为图 7(b)所示计数分布.实验结果表明同位素 H¹⁸O 不会通过氧化膜短路扩散进入内表面与 Si 反应,在扩散过程中就直接替换氧化膜网格上¹⁶O 原子,其传质过程是替位扩散机制.

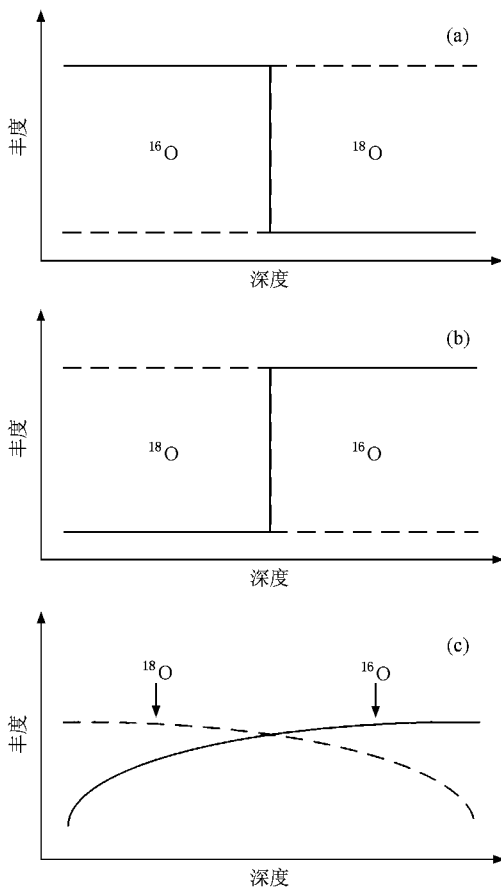


图 7 不同扩散机制对应的计数分布 (a)平推扩散 (b)短路扩散 (c)替换扩散 虚线表示¹⁸O 在氧化膜内浓度分布,实线表示¹⁶O 分布

4. 结 论

本文利用 H¹⁸O 同位素示踪,采用 SIMS 作为表征手段分析了 Si 经水蒸汽氧化后氧化膜内各元素与同位素计数强度随深度的分布.证明了采用 H¹⁸O 同位素示踪方法研究 Si 高温氧化中的传质机制的可行性.实验结果表明在水汽环境下的单晶 Si 氧化过程中,水分子参与 SiO₂ 网络反应,且氧化传质机制与 Deal-Grove 和 Wolters 所提出的短路扩散机制不一致,应为替位扩散机制.

衷心感谢复旦大学国家微分析中心曹永明老师为本研究工作提供了 SIMS 实验分析

- [1] Zhang J C , Hao Y , Zhu Z W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1585 (in Chinese) [张进城、郝 跃、朱志炜 2001 物理学报 **50** 1585]
- [2] Ma Z F , Zhuang Y Q , Du L , Bao J L , Li W H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2046 (in Chinese) [马仲发、庄奕琪、杜 磊、包军林、李伟华 2003 物理学报 **52** 2046]
- [3] Deal B E , Grove A S 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 3770
- [4] Akemark T , 1998 *Oxid. Met.* **50** 167
- [5] Fargeix A , Ghibaudo G , Kamarinos G 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 2878
- [6] Wouters Y , Galerie A 1997 *Solid State Ionics* **104** 89
- [7] Kovalgin A , Hof A , Schmitz J 2005 *Microelectron. Eng.* **80** 432
- [8] Uematsu M , Gunji M 2007 *Thin Solid Films* **515** 6596
- [9] Gusev E P , Lu H C , Gustafsson T , Garfunkel E 1996 *Appl. Surf. Sci.* **104** 329
- [10] Lu Y Z , Zheng Y Z 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 447 (in Chinese) [卢豫曾、郑耀宗 1985 物理学报 **34** 447]
- [11] Kageshima H , Uematsu M , Shiraiishi K 2001 *Microelectron. Eng.* **59** 301
- [12] Stadler A , Sulima T , Schulze J , Lerch W 2000 *Solid-State Electronics* **44** 831
- [13] Jorgensen P J 1968 *J. Chem. Phys.* **49** 1594
- [14] Wolters D R 1998 *Microelectron Reliab.* **38** 259
- [15] Sato R , Tomozawa M 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **343** 26
- [16] Hu S M 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 4095
- [17] Garikipati K , Rao V S 2001 *J. Comput. Phys.* **174** 138
- [18] Luo Y F , Zhong C , Zhang L , Yan X J , Li J , Jiang Y M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6722 (in Chinese) [罗宇峰、钟 澄、张 莉、严学俭、李 劲、蒋益明 2007 物理学报 **56** 6722]
- [19] Zhao Y , Wang X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3003 (in Chinese) [赵 毅、王星拱 2006 物理学报 **55** 3003]
- [20] Gao D S , Li J G 2004 *Acta Opt. Sin.* **24** 1280 (in Chinese) [郜定山、李建光 2004 光学学报 **24** 1280]
- [21] Wermer H W 1976 *Acta Electron.* **19** 53

Revealing the transport mechanisms of silicon oxidation by $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ isotopic labeling *

Gong Jia Jiang Yi-Ming Zhong Cheng Deng Bo Liu Ping Li Jin[†]

(Department of Materials Science , Fudan University , Shanghai 200433 , China)

(Received 3 February 2008 ; revised manuscript received 22 July 2008)

Abstract

A new method was proposed to investigate the transport mechanism of silicon oxidation at 1100 °C using $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ isotopic labeling. The formation and structure of silicon oxide film was analysed. The distribution of ^{16}O and ^{18}O in the oxide film was analysed by means of secondary ion mass spectroscopy (SIMS). The results demonstrate that the oxide film is non-crystalline during the oxidation of silicon in the water vapor and the transport mechanism is substitutional diffusion mechanism.

Keywords : isotopic labeling , H_2^{18}O , substitutional mechanism , silicon

PACC : 8160C , 6630D , 3510B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10621063 , 50571027 , 50701010) , the Chinese National Science and Technology Infrastructure Platforms Construction Project (Grant No. 2005DKA10400-Z13) , and the Shanghai Leading Academic Discipline Project (Grant No. B113).

[†] Corresponding author. E-mail jjinli@fudan.edu.cn