

关于硅的快速始初氧化机理*

卢豫曾 郑耀宗

(成都电讯工程学院) (香港大学)

1988 年 5 月 9 日收到

本文研究了 Schafer 和 Lyon^[1] 最近提出的关于硅的快速始初氧化模型的基本假设。发现其中一些基本假设与已有的实验结果相矛盾。进而,本文采用作者曾经提出的氧化模型^[2]对 Schafer-Lyon 实验进行了解释,得到了令人满意的结果:理论不仅能相当满意地描述 Schafer-Lyon 测得的实验曲线,而且利用该理论中的关系式算得的氧化层中的薄层电荷密度和氧在 SiO_2 中的平衡浓度与其他作者用其他方法测得的实验结果十分符合。

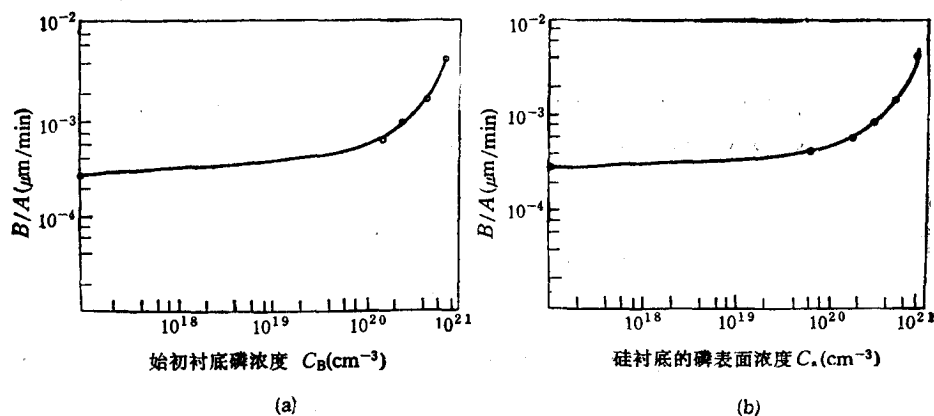
一、引 言

关于硅的热氧化规律,已有许多作者进行过实验上的摸索和理论上的探讨^[3-6]。本文作者在总结前人工作的基础上,于 1985 年提出了一个热氧化层生长的动力学模型^[2]。该模型不仅能描述 300 Å 以上“厚”氧化层的生长规律,而且能描述 300 Å 以下“薄”氧化层的生长规律。这里当然也包括硅在干氧化时出现的快速始初氧化现象。最近, Schafer 和 Lyon 提出了一个解释硅在干氧化时出现快速始初氧化现象的新模型^[1],文中还有实验的验证。于是引起了作者研究该文的兴趣。研究后发现 Schafer 和 Lyon 这个新模型的基本假设同已有的实验事实相矛盾,而 Schafer-Lyon 的实验结果也完全遵循作者提出的理论模型中的公式。不仅如此,本文还用此模型中的公式计算了两个可测量——氧化层中的薄层电荷密度和氧在 SiO_2 中的平衡浓度,发现理论计算与实测值也非常一致。

二、关于 Schafer-Lyon 假设

Schafer-Lyon 模型的主要出发点是假设硅界面的氧化反应速率 k 取决于硅界面处的空穴浓度。该模型认为:当氧化层厚度增加时,氧化层生长速率的减少是由于厚度增加时,氧化层中的正电荷增加,因而硅表面处能带弯曲增加,致使界面处的空穴减少,导致界面的氧化反应速率减小^[1]。如果 Schafer-Lyon 模型的这一出发点是正确的,那末,将掺杂浓度不同,杂质类型不同的衬底,在其他工艺条件(如硅片晶向、氧化温度、氧化气氛、氧化时间等)完全相同的条件下进行干氧化时,对于杂质浓度较高的 P 型衬底,由于其空穴浓度较高,根据 Schafer-Lyon 假设,其界面氧化速率常数 k ,或线性氧化速率常数 B/A 应较大;而对于杂质浓度较高的 n 型衬底,由于其空穴浓度较低,其界面氧化速率常

* 国家自然科学基金资助的课题。



(a) 线性氧化速率常数与始初衬底磷浓度的关系^[7] (b) 线性氧化速率常数与衬底磷表面浓度的关系

图 1

表 1 掺硼硅衬底的线性氧化速率常数^[9]

氧化 温度($^{\circ}\text{C}$)	轻掺杂硅衬底 $\rho_{\square} = 2(\Omega\text{cm}); C_B = 7 \times 10^{13}(\text{cm}^{-3})$		“重”掺杂硅衬底 $\rho_{\square} = 0.0016(\Omega\text{cm}); C_B = 6 \times 10^{19}(\text{cm}^{-3})$	
	$C_s(\text{cm}^{-3})$	$B/A(\text{\AA}/\text{min})^*$	$C_s(\text{cm}^{-3})$	$B/A(\text{\AA}/\text{min})^*$
780	$1.0 \times 10^{15}^{**}$	0.56	$8.7 \times 10^{18}^{**}$	0.58
893	1.3×10^{15}	2.2	1.1×10^{19}	2.4
980	1.7×10^{15}	7.7	1.5×10^{19}	8.5
1000	1.8×10^{15}	12	1.6×10^{19}	13
1040	2.2×10^{15}	26	1.9×10^{19}	25
1150	3.4×10^{15}	90	2.9×10^{19}	170

* B/A 值的最大偏差小于 $\pm 10\%$.

** 根据文献[8]的曲线延伸后得到的数据.

数 k , 或 B/A 应较小. 这至少对于轻掺杂 (杂质浓度 $< 10^{13}\text{cm}^{-3}$) 的硅衬底应该成立. 但实验表明, 事实并非如此. Ho 等人^[7]对掺 n 型杂质 (杂质为磷) 的硅衬底, 在 800°C 到 1100°C 下的干氧化规律进行了广泛的研究. 图 1(a) 是他们的部份实验结果. 该图表示的是在 900°C 温度下进行干氧化时, 实际测得的线性氧化速率常数 B/A 与 n 型衬底杂质浓度 C_B 的关系. 图 1(b) 是根据文献[8]中的数据将图 1(a) 的实验结果换算成了 B/A 与衬底表面杂质浓度 C_s 的关系. 从图 1 可见, 对于 $C_B < 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 或 $C_s < 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 的轻掺杂 n 型衬底, 其线性速率常数 B/A 或界面反应速率常数 k , 基本上与衬底杂质浓度 C_B 或衬底表面杂质浓度 C_s 无关. 而且当衬底杂质浓度 C_B 在 10^{19} 以上时, 杂质浓度越高 (对应的空穴浓度越低), 衬底的氧化生长速率也越高; 对于 p 型衬底, Irene 和 Dong^[9] 研究了从 780°C 到 1150°C 范围内的各种不同氧化温度下, 线性氧化速率常数 B/A 与衬底杂质浓度 C_B 的关系. 表 1 是他们的部份实验结果. 为了清楚起见, 表 1 中的衬底浓度 C_B 也利用了文献[8]中的数据换算成了表面浓度 C_s . 从表 1 可见, 在其他氧化工艺条件——氧化温度、氧化气氛 (都是干氧)、衬底晶向 (都是 (100)) 等相同的条件下, $C_s \approx 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 的低浓度衬底与 $C_s \approx 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 的“高”浓度衬底, 其线性氧化速率常数 B/A 基本相同. 可见已有的实验结果都与 Schafer-Lyon 的假设相矛盾.

三、Schafer-Lyon 实验描述和参量计算

利用作者 1985 年提出的模型^[2]可以满意地描述 Schafer-Lyon 的实验结果。根据该模型,氧化层中的电荷分布具有指数形式^[2]

$$Q(y) = Q_0 \exp(-y/L). \quad (1)$$

其中 L 是有关电荷分布的一个参量。考虑到上述电荷对离化氧分子运动的影响后,我们推得氧化层的生长速率遵循下式关系^[2]:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C_0/N_1}{\frac{1}{k_s^0 \exp \int_0^x P(z) dz} + \frac{x}{D \exp \int_{y_m}^x P(z) dz}}, \quad (2)$$

其中

$$\int_0^x P(z) dz = -\alpha [1 - (1 + x/L) \exp(-x/L)]. \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{4\pi q Q_0 L^2}{\epsilon k T} \quad \text{或} \quad Q_0 L = \frac{\epsilon k T \alpha}{4\pi q L}. \quad (4)$$

将(2)式与熟知的 Deal-Grove 关系^[3]

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C_0/N_1}{\frac{1}{k_s} + \frac{x}{D_{\text{eff}}}} \quad (5)$$

相比较,可得

$$k_s = k_s^0 \exp \int_0^x P(z) dz = k_s^0 \{1 - \alpha [1 - (1 + x/L) \exp(-x/L)]\}. \quad (6)$$

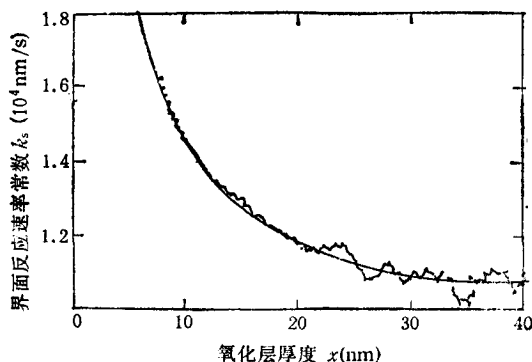


图2 界面反应速率常数 k_s 与氧化层厚度 x 的关系
..... 为实验数据^[13]; —— 为理论曲线

(6)式表示了界面反应速度与氧化层厚度的关系。如果(6)式中的拟合参数 $k_s^0 = 2.15 \times 10^4 \text{ nm/s}$, $\alpha = 0.691$, $L = 5.55 \text{ nm}$, 则由(5)式求得的 k_s - x 关系如图2中的实线所示。图2中的点线是 Schafer-Lyon 的实验结果。由图2可见,理论曲线与 Schafer-Lyon 的实验曲线的符合是相当令人满意的。

利用上面 α , L 的数值,根据(1)式和(4)式可求得氧化层中的薄层电荷密度

$$\sigma_{(100)} = \int_0^\infty Q(y) dy = \int_0^\infty Q_0 \exp(-y/L) dy = Q_0 L = \frac{\epsilon k T \alpha}{4\pi q L}. \quad (7)$$

其中 σ 的注脚(100)表示实验硅片的晶向。根据 Schafer-Lyon 的实验条件, (7)式中的 $T = 1300\text{K}$, $\alpha = 0.691$, $L = 5.55\text{nm}$ 。由(7)式求得 $\sigma_{(100)} = 2.4 \times 10^{-10}\text{cm}^{-2}$ 。这个数值与 Deal 等人^[10]和我们自己用 $C-V$ 法测得的 SiO_2 中的电荷密度值十分符合。

将参数 k_s^0 , α 的数值代入本模型中的关系式^[2]

$$\left. \frac{B}{A} \right|_{100} = k_{\text{lin}} \left|_{100} = \frac{C_0}{N_1} k_s = \frac{C_0}{N_1} k_s^0 e^{-\alpha}, \quad (8)$$

可求得氧在 SiO_2 中的平衡浓度 C_0 。其中 $\left. \frac{B}{A} \right|_{100} = 8.6 \times 10^{-2} \mu\text{m/h}^{[11]}$, $N_1 = 2.27 \times 10^{27} \text{cm}^{-3}$ ^[12]。由(8)式算得氧在 SiO_2 中的平衡浓度 $C_0 = 5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。Norton^[13] 用渗透实验法测得在 1273K (即 1000°C) 下, 氧在 SiO_2 中的溶解度 $C_0 = 5.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 。两者也十分一致。

- [1] S. A. Schafer and Lyon, *Appl. Phys. Lett.*, 47(1985), 154.
- [2] 卢豫曾、郑耀宗, 物理学报, 34(1985), 447.
- [3] B. E. Deal and A. S. Grove, *J. Appl. Phys.*, 36(1965), 3770.
- [4] R. Ghez and Y. J. van der Meulen, *J. Electrochem. Soc.*, 119(1972), 1100.
- [5] J. Blanc, *Appl. Phys. Lett.*, 33(1978), 424.
- [6] W. A. Tiller, *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980), 619; 127(1980), 625.
- [7] C. P. Ho, J. D. Plummer, B. E. Deal and J. D. Meindl, *J. Electrochem. Soc.*, 125(1978), 665.
- [8] B. E. Deal and M. Sklar, *J. Electrochem. Soc.*, 112(1965), 430.
- [9] E. A. Irene and D. W. Dong, *J. Electrochem. Soc.*, 125(1978), 1146.
- [10] B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove and E. H. Snow, *J. Electrochem. Soc.*, 114(1957), 266.
- [11] B. E. Deal, *J. Electrochem. Soc.*, 125(1978), 576.
- [12] A. S. Grove, *Physics and Technology of Semiconductor Devices*, Wiley, New York, (1967), p. 102.
- [13] P. J. Norton, *Nature*, 171(1961), 701.

ON THE MODEL OF THE RAPID INITIAL OXIDATION

LU YU-ZENG

(Chengdu Institute of Radio Engineering)

ZHENG YAO-ZONG

(University of Hong Kong)

ABSTRACT

The basic assumptions of a recent model of the rapid initial oxidation of silicon put forward by Schafer and Lyon are examined. It is found that some of their hypothesis is inconsistent with existing experimental data. Instead, our previous model on initial oxidation can be used to explain the experimental data satisfactorily. The charge density at the interface and the equilibrium concentration of oxygen in the oxide are estimated based on this model, they agree well with measured results. These comparisons suggest that our previous model of oxidation give an overall satisfactory picture of the rapid initial thermal oxidation process of silicon.