

快速氧化生长超薄硅氧化层的变入射角椭圆偏振研究*

冯星伟 苏毅 戴自怡 陈良尧 钱佑华

(复旦大学物理系 上海 200433)

方景松 郑庆平

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘要 采用多角度椭圆偏振光谱测量,并结合一定的数值计算方法,首次同时精确测出了多种工艺条件下由快速热氧化法生长的超薄氧化层厚度与折射率,对该方法生长的氧化层厚度与氧化时间平方根的关系进行了研究并计算了氧化生长速率的温度激活能,同时也对薄氧化层折射率与氧化层厚度的关系进行了探讨。

PACC: 8220, 7820D, 0760F

随着超大规模集成电路(VLSI)的发展, MOS管的栅氧化层需要做得越来越薄,一般控制在 100 \AA 左右。通常的VLSI加工工艺中氧化层的生长采用干氧气氛下的高温氧化,主要包括常规的氧化炉法和高温低压氧化法。常规的氧化炉法由于难以精确控制较短的氧化时间,因此,生长出的氧化层厚度不稳定,质量较差;而高温低压氧化法过程中长时间的高温处理往往会引起明显的掺杂杂质再分布。为了克服上述方法的缺陷,近几年发展了一种被称为快速热氧化法的新工艺(以下简称为RTO法)^[1-4],该方法由于采用了快速热氧化系统,因而可以精确控制较短时间的氧化过程,获得高质量的超薄氧化薄膜。

但是,对于超薄氧化层,Deal-Grove提出的热氧化模型就显得太简单,因而不再适用。经过大量的理论和实验研究,对于快速热氧化法的生长动力学提出了许多热氧化模型,但显示了完全不同的结果,目前比较集中的有三种:(1)氧化层厚度与氧化时间成非线性关系^[1];(2)氧化层厚度与氧化时间成线性关系^[2,3];(3)氧化层厚度与氧化时间的平方根成线性关系^[4]。

本文旨在通过高精度可变入射角自动化椭圆偏振光谱仪对RTO法生长的氧化层性质的细致研究,揭示超薄氧化层的热氧化模型,计算P型<100>晶向硅的热氧化激活能,并且进一步讨论薄氧化膜的折射率与氧化层厚度的关系。

* 国家自然科学基金和国家教委支持项目
1992年10月18日收到初稿,1992年12月30日收到修改稿

1 薄氧化膜的制备

在用 RTO 法制备薄氧化膜前首先要对样品进行严格的清洗, 这是因为样品中的杂质会明显改变氧化层的生长速率, 如水杂质会显著提高生长速率, 钠离子会改变氧化层的价键结构, 从而增强氧化层中氧分子的浓度及其扩散, 并且会造成严重的钠离子沾污等。另外, 天然氧化层的存在会对氧化层生长机理的研究带来影响, 因此, 必须在氧化层生长之前予以清除。

氧化层生长在沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向、直径为 2 英寸的 P 型硅片上, 其电阻率的值约为 5—9 Ω cm 对硅片的清洗程序如下: (1) 用 3:1 的 H_2SO_4, H_2O_2 混合液浸泡硅片至不反应后以去离子水冲洗; (2) 将硅片在 1:10 的氢氟酸溶液中浸泡 30 秒后用去离子水冲洗; (3) 用氨水、 H_2O_2 和 H_2O 配制 1:2:5 的 I 号液浸泡硅片并煮沸, 以去离子水冲洗; (4) 用盐酸、 H_2O_2 和 H_2O 配制 1:2:8 的 II 号液浸泡硅片并煮沸 2—3 分钟, 以去离子水冲洗。

经过这样的处理后, 可以去除硅片上的大部分杂质和天然氧化层。清洗后的硅片经高压氮气干燥后就可立刻送入 KST-2 型快速热处理系统生长薄氧化膜。

RTO 法生长系统装置如图 1 所示。

该热氧化系统能精确控制样品的升温、恒温 and 降温, 其主要特点有: (1) 产生极为均匀的样品表面热能分布; 由于此系统采用上下两排卤钨灯作热辐射源, 通过反射系统将能量集中于样品表面, 并且由微机控制灯的功率, 因此, 样品表面温度分布均匀一致。(2) 高升温、降温速率及宽温度范围; 升温速率: $80^\circ\text{C}/\text{s}$ 降温速率: $80^\circ\text{C}/\text{s}$ — $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 温度范围: 100°C — 1350°C 。(3) 精确的温度/时间控制; 热电偶上得到的温度信号立刻反馈到微机, 由微机自动调整光强,

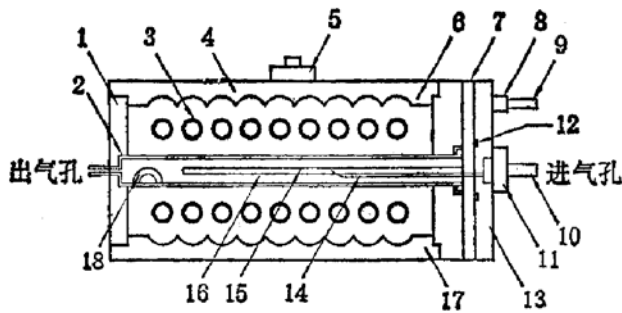


图 1 RTO 法生长超薄氧化层实验装置示意图
1. 后反光板 2. 石英盒 3. 卤钨灯 4. 上反光板
5. 水压开关 6. 前反光板 7. 垫板 8. 导套
9. 导柱 10. 气嘴 11. 前座 12. O 型封闭圈
13. 前盖 14. 热电偶 15. 硅片 16. 石英支架
17. 下反光板 18. 石英条

使样品温度稳定在设定温度上, 并且可以设定各种单、多步骤的温度/时间工艺过程。

RTO 法的温度/时间工艺过程如图

2 所示, 可分为三步:

过程 1: 在低于形成氧化膜的阈值温度 (800°C) 下预热 20s, 本实验选定预热温度为 150°C 。

过程 2: 将温度快速上升至所设定温度 (950 — 1200°C 之间) 热生长氧化层, 本实验升温速率为 150 — $220^\circ\text{C}/\text{s}$ 。

过程 3: 迅速降温至室温 (初始降温速

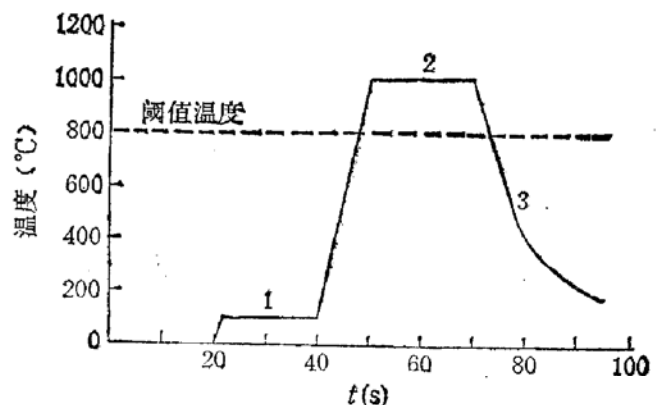


图 2 RTO 法温度/时间工艺过程

率为 $80^{\circ}\text{C}/\text{s}$).

在实验 1,2 过程中通氧气,流量为 $2\text{l}/\text{s}$, 在过程 3 中通氮气和空气辅助降温,可以在很短的几秒钟时间里降温至 600°C 左右,再以略低的速率降至 400°C 左右,在 350°C 之后通空气辅助降温至室温,降温速率为 $10^{\circ}\text{C}-50^{\circ}\text{C}/\text{s}$. 另外,系统本身有风冷和水冷两套降温系统.

2 实验测量

超薄氧化层厚度的测量仪器主要有毫微谱测试仪和椭圆偏振光谱仪. 毫微谱测试仪包括一个分光光度计探头,可以对 $3700-8000\text{ \AA}$ 范围内的波长进行探测,信号经计算机控制的压力传感光栅、光电倍增管探头,由放大器输出后用计算机进行数码转换,通过数码显示,最后利用基于干涉光谱的几种算法之一计算薄膜厚度. 当测量开始时,分光光度计探头从 $4800-8000\text{ \AA}$ 扫描,由计算硅表面反射转动比而得到的振动谱线被精确储存,干涉谱经过计算机分析后可以得到膜厚. 但这种方法一方面需要手动测量,另一方面薄膜的折射率须事先设定(机内设定为 1.45),而实际上薄膜的折射率与其厚度有关(将在下节讨论),因此,测量结果不够精确. 而采用自动化椭圆偏振光谱仪便可以克服这些缺陷,它是至今已知各类测膜厚技术中测量精度最高和重复性最好的一种,测量范围可以从几个埃到几个微米.

对于具有平面平行界面、厚度为 d 的夹在半无限大环境媒质和衬底之间的薄膜系统,波长为 λ 的单色光以入射角 Φ_0 入射到该系统上的结果,使得该系统总的复振幅反射系数 $\rho = R_p/R_i = \tan(\Psi)e^{i\Delta}$ 发生改变^[5] (其中 R_p, R_i 分别代表与入射面平行和垂直的线振动分量的反射系数, Ψ 和 Δ 为椭圆偏测量角).

由于 R_p 和 R_i 反映了三元系统的光学性质,即与媒质、薄膜和衬底的复折射率 N_0, N_1, N_2 以及膜厚 d 有关,因此,通过 Ψ 和 Δ 的测量便可得到与三元系统的光学性质相关的信息. Ψ 和 Δ 与系统参数的函数关系可表示为:

$$\tan(\Psi)e^{i\Delta} = \rho(N_0, N_1, N_2, d, \Phi_0, \lambda),$$

记:

$$Z = e^{-i2\beta},$$

其中 $\beta = 2\pi(d/\lambda)N_1 \cos \Phi_1$ 表示薄膜内反射波从它的一个界面行进到另一个界面时发生的相位变化,而 Φ_1 表示光线在薄膜内的折射角,根据 Snell 定律, $N_0 \sin \Phi_0 = N_1 \sin \Phi_1$. 所以有:

$$Z = \exp[-j4\pi(d/\lambda)(N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \Phi)^{1/2}]. \quad (1)$$

而薄膜厚度 $d = [j(4\pi)^{-1}(N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \Phi)^{1/2} \ln Z] \lambda$. (2)

对于薄膜透明, $|Z| = 1$, 因此,在 N_0, k_2 (衬底折射率虚部)已知的情况下,通过对不同入射角度时 ρ 的测量,便可在一定范围内用逐次试解的方法求出 N_1, N_2 和膜厚 d .

利用椭圆偏仪可测出 Ψ 和 Δ , 进而求得 ρ 的值.

我们采用复旦大学物理系半导体实验室自行研制的高精度可变入射角动态型椭圆偏仪^[6]进行测量. 该仪器独创性地采用同时旋转起偏器和检偏器(转速之比为 1:2)的测量方式,从而使被检测的光强信号为:

$$I = I_0 + I_1 \cos A + I_2 \cos 2A + I_3 \cos 3A + I_4 \cos 4A,$$

其中

I_0 为直流成分;

$$I_1 = \eta(3 - \rho_0 \cos \Delta),$$

$$I_2 = \eta(2 - \rho_0^2),$$

$$I_3 = \eta(1 + \rho_0 \cos \Delta),$$

$$I_4 = (1/4)\eta(1 + \rho_0^2 + 2\rho_0 \cos \Delta),$$

其中 $\rho_0 = \tan \Psi$.

在起偏器旋转一周(分为 10000 步)的过程中,每步由计算机自动采集一组数据,利用傅利叶分析的方法可求出 $I_1 \sim I_4$ 四个交流成份,只要选取其中的三个便可得到 ρ_0 和 Δ :

$$\rho_0 = \left[\frac{2(I_1 + I_3 - 2I_2)}{I_1 + I_3} \right]^{1/2},$$

$$\cos \Delta = \frac{3I_3 - I_1}{[2(I_1 + I_3)(I_1 + I_3 - 2I_2)]^{1/2}}.$$

或者有:

$$\rho_0 = \left[\frac{9(I_1 + I_3 - 2I_2)}{2(4I_4 + 2I_1 + I_2)} \right]^{1/2},$$

$$\cos \Delta = \frac{[4(4I_4 + I_2) - 3(I_1 + I_3)]}{[8(I_1 + I_3)(I_1 + I_3 - 2I_2)]^{1/2}}.$$

由以上二组独立的公式便即可算出 ρ_0 和 Δ , 又能同时验证系统的自治度, 克服了同步

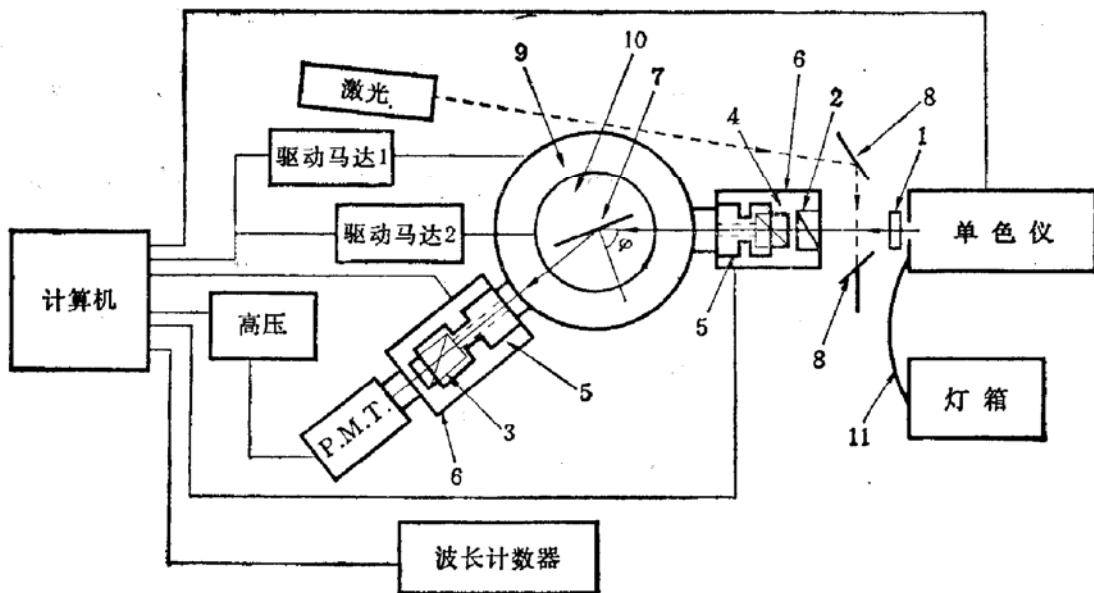


图3 高精度可变入射角椭圆偏振光谱仪实验装置示意图

1. 滤色片 2. 起偏器 3. 检偏器 4. 起偏器 5. 步进马达 6. 暗盒 7. 样品架
8. 平面镜 9. 探测器转台 10. 样品架转台 11. 光纤

旋转检偏器型椭圆偏仪^[7]需测直流分量的麻烦。另外,新引进的高精度入射角控制系统使人射角连续可变,角度分辨率为 0.001° 。

实验装置如图3所示,由 100W 溴钨灯产生的连续光通过 Hilger DU560 光栅型

单色仪后产生 3500—8000 Å 范围内的准单色光经起偏器入射到样品上, 反射信号经过检偏器后被 S20 响应的光电倍增管接收。起偏器和检偏器的同时旋转由两个步进马达控制。样品台上也安装了两个步进马达, 分别控制入射角大小和探测臂位置, 其控制精度可达 0.001°。整个系统由一台 AT-386 微型计算机自动控制, 全部实验设备置于光学隔振平台上。

3 结果与讨论

首先, 我们利用上海无线电十七厂的膜厚测试仪, 定折射率为 1.45, 测量了各种生长条件下的薄氧化层厚度, 结果示于图 4 中。由图可知, 氧化层厚度与氧化时间成抛物线性关系, 但生长温度为 1100°C 和 1150°C 的两条曲线在初始部分相交, 说明在某些生长时间内较低温度下氧化层生长速率反而大于高温生长情况, 显然, 这是不合理的, 造成这种现象的主要原因是膜厚测试仪的误差较大。

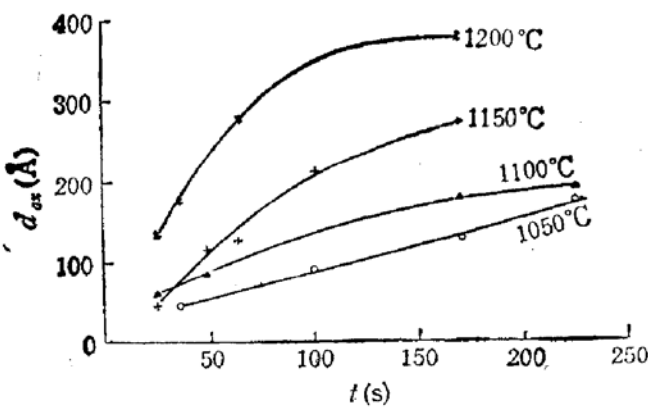


图 4 利用膜厚测试仪测出的氧化层厚度与氧化时间的关系曲线

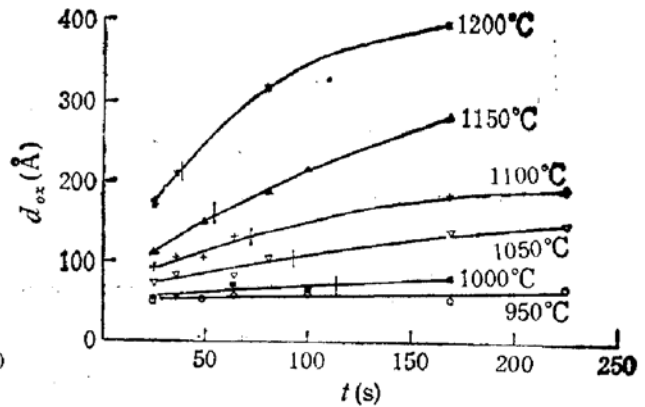


图 5 利用多变角椭圆偏仪测出的氧化层厚度与氧化时间的关系曲线

当氧化层厚度极薄 ($\leq 100 \text{ \AA}$) 时, 很难用椭圆偏振技术同时测准氧化层厚度和折射率^[3]。我们采用多角度椭圆偏振光谱测量, 在 65°、70° 和 75° 三个不同的人射角、入射波长为 6328 Å 的条件下, 测得三组 Ψ 和 Δ , 并结合一定的数值计算方法, 首次同时精确测出了超薄氧化层厚度与折射率, 其中氧化层厚度测量结果如图 5 所示。氧化层厚度与氧化时间同样成抛物线性关系, 但在初始氧化时间 $t < t_1$ 内 (t_1 在图中用虚线示出) 可近似看作线性关系, 且 t_1 和温度有关, 温度越高, t_1 越小, 生长温度为 950°C 时, 氧化层厚度与氧化时间可近似看作线性关系。

根据图 5 的结果, 我们特别计算了氧化层厚度与氧化时间平方根的关系, 图 6 为计算结果, 不难发现, 氧化层厚度与氧化时间平方根成线性关系, 只是在较高的温度 1200°C 时线性关系有所偏离。据此, 我们认为 Poupon 等人提出的快速热氧化法的生长动力学模型^[4], 即氧化层厚度与氧化时间的平方根成线性关系更实际地反映了 RTO 法氧化层的生长过程, 氧化层厚度 d_{ox} 与氧化时间 t 之间的关系可表示为: $d_{ox}^2 = B \cdot t$, 其中 B 为氧化抛物线速率常数, 由图 6 可计算出它与氧化温度的关系, 结果在表 1 和图 7 中列出。

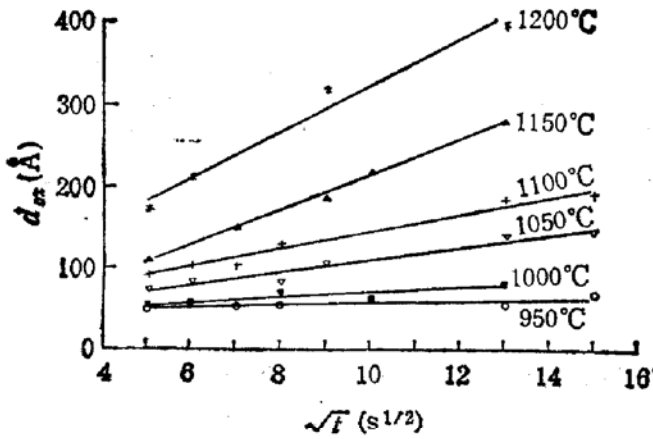


图6 利用多变角椭圆偏振仪测出的氧化层厚度与氧化时间平方根的关系曲线

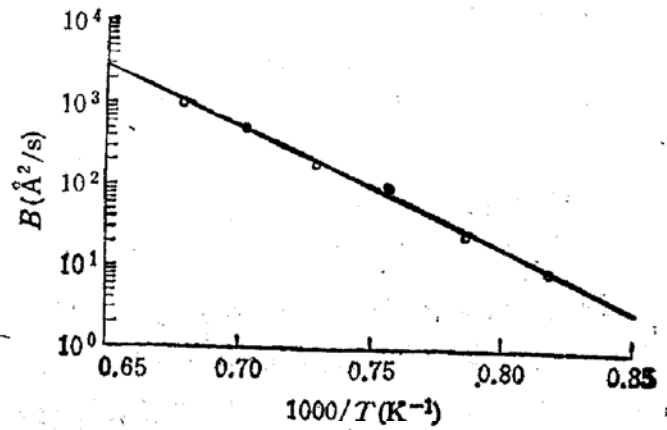


图7 氧化速率常数 B 与氧化温度的关系曲线

表1 氧化速率常数 B 与氧化温度的关系

$T(K)$	1223	1273	1323	1373	1423	1473
$1000/T$	0.818	0.786	0.756	0.728	0.703	0.679
$B(\text{Å}^2/\text{s})$	9.42	25.93	98.15	180.2	508.6	1030.0

由 Arrhenius 方程:

$$B = B_0 \exp(-E_a/kT),$$

我们得到:

$$\Delta \ln B = \Delta(1/kT) \cdot (-E_a),$$

式中的 k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, E_a 是温度激活能. 根据图 7 所示的关系, 计算出温度激活能 $E_a = 2.91\text{eV}$, 比 Deal-Grove 模型氧化线性速率常数的温度激活能^[9] 3.20eV ($T > 1000^\circ\text{C}$) 要小一些.

图 8 为采用多角度椭圆偏振光谱测量得到的薄氧化层折射率与氧化层厚度的关系. 从图中可以看出: 当氧化层较厚(大于 380Å)时, 其折射率趋近于 1.46; 厚度为 $70\text{--}380\text{Å}$ 之间的氧化层, 其折射率在 1.48—2.18 之间; 对于极薄的氧化层(小于 70Å), 其折射率为 2.4 左右. 对于超薄氧化层, 这种膜越薄折射率越高的结论与 A. Kalnitsky^[10] 的研究结果一致, 尽管在具体数值上有一定的差异(可能是生长工艺不同引起的), 但整体变化趋势相同, 为了解释这种变化趋势, A. Kalnitsky 等提出了 Si-SiO₂ 界面的唯象模型, 该模型认为 Si-SiO₂ 界面间存在一过渡层, 在该过渡层中氧化物的折射率在数值上连续变化, 折射率 n 与离开界面的距离 x 有变化关系:

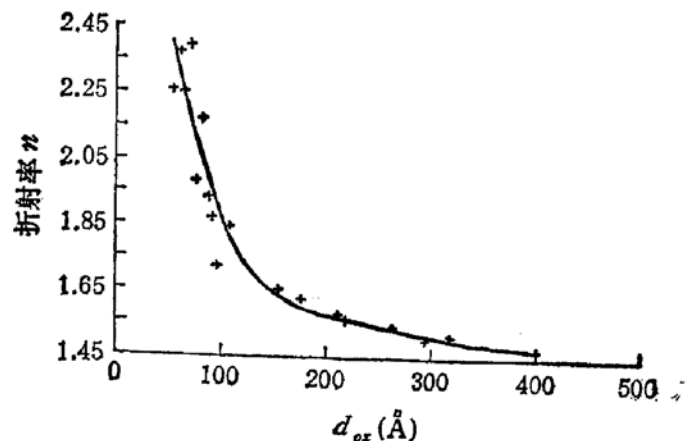


图8 利用多变角椭圆偏振仪测出的薄氧化层折射率与氧化层厚度的关系曲线

$$n(x) = 2.44 \exp[-0.5(x/s)^2] + 1.46.$$

即过渡层中离界面越近, n 越接近 Si 的折射率 3.9, 离界面越远, n 越接近 SiO_2 的折射率 1.46, 关系式中的 s 与样品的生长条件有关。如果将这种折射率连续变化的氧化层等效为一个整体, 即考虑它们的平均效应, 即可定量计算出超薄氧化层的折射率与氧化层厚度的反比关系。我们从氧化层生长机制的角度出发, 对这种变化趋势定性解释如下: 在初始氧化时, 氧化生长速率较快, 这样, 由于硅表面自然氧化层和界面态等的影响, 氧化生成物可能不完全是 SiO_2 ; 当氧化继续进行时, 生长速率放慢, 氧化生成更完全, 并且, 由于氧分子的扩散, 弥补了初始氧化的不完全性; 如氧化时间继续增加, 扩散机制起主要作用, 氧化完全生成 SiO_2 , 折射率相应趋近于 1.46。这种定性解释与 Si- SiO_2 界面过渡层中氧化物的折射率连续变化的唯象模型较为吻合。

另外, 我们还对 RTO 法生长超薄氧化层的均匀性和重复性进行了测试。对同一样品不同点氧化层厚度的测试结果为: 258, 261, 263, 264, 259 Å, 表明其均匀性优于 3%。对相同生长条件下不同样品氧化层厚度的测试结果列于表 2 中, 其中 T 为氧化温度, t 为氧化时间, d_1 、 d_2 为先后生长的氧化层厚度, 可见生长重复性也优于 3%。因此, 只要使用相同的工艺系统, 相同的温度/时间工艺过程, RTO 法生长超薄氧化膜的均匀性和可控性都是优良的。

表 2 样品 1, 2 生长重复性比较

编 号	$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{s})$	样品 $d_1(\text{Å})$	样品 $d_2(\text{Å})$
1	950	25	50.1	50.7
2	1000	36	67.08	67.44
3	1050	225	154.68	150.8

表 3 分别在波长 $\lambda = 5461 \text{Å}$ 和 $\lambda = 6328 \text{Å}$ 下测出的氧化层厚度和折射率

$\lambda(\text{Å})$	Φ_0	Ψ	Δ	n	$d(\text{Å})$
5461	65°	24.838	-120.179	1.478	400.93
	70°	22.970	-99.383		
	75°	23.434	-72.873		
6328	65°	22.421	-124.949	1.48	400.93
	70°	19.946	-102.892		
	75°	20.211	-73.105		

最后, 我们分别在 $\lambda = 5461 \text{Å}$ 和 $\lambda = 6328 \text{Å}$ 这两个波长下对 RTO 法生长的氧化层厚度和折射率进行了椭圆测量, 结果列于表 3 中。对不同的测试波长, 得到的折射率 n 有所不同, 但厚度完全相同, 说明这种测量方法不仅有相当高的精度, 而且结果也是自洽的。我们曾经用这种方法对离子溅射法生长的氧化层厚度进行了测量, 发现在不同的

波长下测出的厚度彼此相差很大,结果不能自洽,反映出离子溅射法和 RTO 法生长的氧化层在质量和结构上存在明显差异,即对于前者反映了由氧化层结构决定的光学常数沿膜的生长方向呈现不均匀性,这包括在溅射过程中有可能对衬底表面造成损伤而形成损伤层。因此,对这种不均匀的薄膜结构,由公式(2)所表示的理想单层膜的计算方法不再适用,而要采用非均匀或多层膜模型进行分析计算。这从另一角度显示了本实验方法的优点,即对同一样品进行多波长和变角度的椭圆偏振测量方法不仅可测准膜厚,而且能灵敏地反映以公式(2)为基础的单层膜样品生长的质量,这是目前大多数常规光学测膜厚方法难以做到的。

参 考 文 献

- [1] M. M. Moslehi, S. C. Shatas and K. C. Saraswat, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**: 1353.
- [2] J. Nulman, J. P. Krusius and A. Gat, *IEEE Electron Device Letters*, 1985, **EDL-6**:205.
- [3] Yoshiyuki Sato and Kazuhide Kiuchi, *J. Electrochem Soc.*, 1986, **133**:652.
- [4] J. P. Poupon, J. J. Grob, A. Grob and R. Stuck, *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**:3921.
- [5] [美] R.M.A. 阿查姆, N.M. 巴夏拉,椭圆偏振测量术和偏振光(1977).
- [6] L. Y. chen, *et al.*, New design of scanning ellipsometer by rotating synchronously the polarizer and analyzer, *Appl. Opt.*, to be published, 1993.
- [7] D. E. Aspnes, *Opt. Commun.* 1973, **8**:222.
- [8] Mehrdad M. Moslehi, Krishna C. Saraswat, *IEEE Trans. on Electron Device*, 1985, **ED-32**: 106.
- [9] H. Massoud, J. Plummer, E. Irene, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132**:1745.
- [10] A. Kalnitsky, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**:234.

Angle-Variable Ellipsometry Study on Very Thin SiO₂ Films Grown by Rapid Thermal Processing

Feng Xingwei, Su Yi, Dai Ziyi, Chen Liangyao Qian Youhua
(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Fang Jingsong, Zheng Qingping
(Department of Electronic Material, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract For the first time using variable-angle ellipsometry measurement, we have determined synchronously the refractive index and thickness of very thin silicon oxides grown by "Rapid-thermal-oxidation" (RTO) technique. The growth dynamics of rapid thermal oxidation have been studied and the temperature activation energies for the oxidation growth rate have also been calculated. By the way, we have discussed the thickness dependence of refractive index for very thin oxides.

PACC: 8220, 7820D, 0760F