

低温氧化与超薄介质层的生长及应用

郭 向 勇

(南京广播电视大学)

低温氧化技术是生长 10—30 Å 任一超薄介质层的关键工艺。本文着重介绍低温氧化生长超薄介质层的物理机理和工艺原理。从超薄介质层在 MIS (金属-绝缘层-半导体) 太阳能电池中的应用, 可以看出它的存在和作用, 也是对低温氧化技术的检验。

低温氧化规律不同于高温氧化, Deal-Grove 关系式 $x^2 + Ax = B(t + \tau)$ 作为分析手段已不再适用。低温氧化按其自身特点以三个不同阶段形成致密、生长的运动形式, 生长出 10—30 Å 之间的任一超薄介质层。低温氧化的温度范围为 400~800°C, 从 400°C 向 800°C 过渡, 致密逐渐为生长所取代。低温氧化技术是常规氧化工艺和自然氧化层剥除工艺两者的结合。俄歇电子能谱 (AES) 分析表明, 10~20 Å 之间的超薄介质层是一缺氧的氧化过渡层, 其组分为 SiO_x 结构。随着层厚的增加, x 值趋于 2, 在 10~20 Å 范围内获得的接近 SiO_2 结构的超薄介质层具有实际意义。为此, 要求低温氧化必须辅以自然氧化层剥除工艺。初始自然氧化层厚度不同, 对超薄介质层的品质就会产生不同的影响。有效地控制初始氧化层厚度在 6 Å 左右是获得致密性好、厚度能准确控制的超薄介质层的必要条件。

作为超薄介质层的一个实际应用, MIS 太阳能电池中的超薄介质层要求致密性好, 层厚在 10—20 Å 之间^[1,2], 并要求 SiO_x 值尽可能接近 SiO_2 结构。超薄介质层 < 20 Å, 隧穿系数近似为 1^[3]。对于 Al-SiO₂-pSi 结构的少子电池^[4], 超薄介质层的存在提高了势垒高度, 对遏制多子暗电流起着决定性作用。MIS 太阳能电池的制作由于避免了高温扩散, 可得到长寿命的少子。在 500°C 左右的低温氧化中, 既不破坏晶格结构的完整性, 也不减少原较大的体内扩散长度, 有利于光子的扩散收集。

一、一般理论

1. 超薄介质层生长机理

物理

低温氧化的本质是致密和生长。从能量角度来看, 应该首先是致密, 然后才是生长, 但随着温度的变化, 致密和生长两者之间的对应关系会发生变化。小于 450°C 的低温氧化, 致密是形成超薄介质层的主要原因; 在 500—600°C 之间, 致密和生长同时决定着超薄介质层的厚度; 大于 600°C 时, 致密对氧化层厚度的影响为生长所取代。这是因为氧原子的平均动能 $\frac{3}{2} kT$ 与氧化温度成正比的缘故。若把已生成的介质层视为一势垒, 只有当氧原子的平均动能大于势垒高度时才能跃过势垒, 即氧原子穿透介质层到达硅界面后与硅原子结合生成氧化层。

自然氧化层剥除工艺使硅真空表面仅 6 Å 左右的初始厚度, 置于氧气气氛中, 首先完成的是致密过程。氧原子刚一接触硅表面就发生分解, 即 $\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2^- + \text{空穴}^{[5]}$, 生成带负电的氧离子和带正电的空穴。氧离子和空穴穿透自然氧化层向硅移动, 与自然氧化层中的游离硅结合形成稳定的共价键。氧化温度 ≥ 500 °C 时, 氧离子和空穴 (以下仍称氧原子) 穿透致密层到达硅界面生长出氧化介质层。随着氧化层不断增厚, 氧原子穿透几率呈指数规律下降。当氧原子向内扩散和与氧原子从氧化层里向外扩散达到动态平衡时, 氧化层的生长就进入饱和态; 而当氧化温度小于 500°C 时, 氧原子穿透致密层所具有的能量只能完成致密过程, 生长被遏制。

2. 500°C 低温氧化生长规律

在 400~800°C 之间, 尤其是在 500°C 时, 低温氧化生长小于 20 Å 的超薄介质层的过程是令人感兴趣的。

图 1 示出氧化温度为 500°C 时超薄介质层

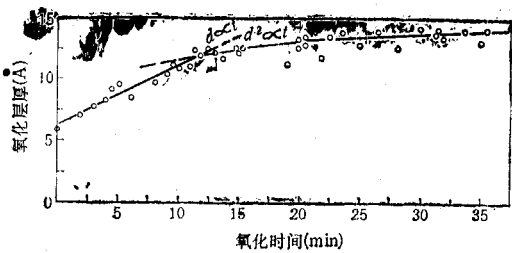


图1 氧化温度为500°C时的超薄介质层厚度的生长规律

厚度 d 随氧化时间 t 变化的关系曲线。此曲线可大致分为下面三个不同阶段。

(1) 快速初始氧化生长阶段

对硅真实表面只有6 Å左右的自然氧化层，自然氧化层内表面处硅原子与体内原子组成共价键，同时又与自然氧化层中的氧或硅原子相邻。当氧原子具有一定功能撞击自然氧化层外表面时，即被自然氧化层中的游离硅所俘获；不仅如此，具有一定能量的氧原子还能容易到达硅界面形成一定原子层厚的氧化硅。这一物理过程是自然氧化层的致密过程，具有线性变化的特征，即 $d \propto t$ ，并在0—10分钟内完成。

由于用化学方法制备的真空表面暴露在环境气氛中，即使硅片表面清洗干净，只要接触空气，硅表面的悬挂键就要俘获氧原子，悬挂键部分得到饱和，新的自然氧化层立即生长出来。由于硅原子的硅四面体高度为4.5 Å，硅界面的悬挂键不可能均匀分布在同一平面上，即便是最佳的抛光工艺，硅片表面的界面起伏也有8 Å^[6]。所以从本质上讲，氧化温度为500°C的第一阶段，即快速初始氧化生长阶段为一致密阶段。

(2) 缓变氧化生长阶段

超薄介质层生长达10 Å后，继续延长氧化时间，介质层的生长出现缓慢变化趋势。这是因为氧化温度不变，氧原子的平均动能不变，氧原子的穿透几率随着介质层的逐渐致密增厚而下降，导致超薄介质层增长趋于缓慢。这个缓变阶段，既是一个致密阶段，也是一个生长阶段，满足 $d \propto \sqrt{t}$ 的变化规律。

(3) 饱和氧化阶段

1) 若把超薄介质层看作一势垒，当氧原子的

平均动能小于势垒高度，氧原子就不能越过势垒。虽然量子力学观点认为仍有一定几率的氧原子隧穿过势垒进入硅界面，由于氧原子隧穿几率与 T 有关，并呈指数规律下降，因此对超薄介质层生长的影响是微不足道的。这时氧原子向内扩散与氧原子从氧化层里向外扩散达到动态平衡，氧化生长进入饱和阶段。此时氧化层的厚度是一与 t 无关的量。

3. MIS 太阳能电池电流输运机理

光垂直照射 MIS 太阳能电池正面，在硅体内激发出电子-空穴对，其中少子(电子)由扩散运动到达耗尽区边缘，并由耗尽区电场扫到反型层内。反型层中电子是多子，它们沿反型层作横向漂移运动。光生电压是反型层中的横向压降，这个压降促使载流子作横向运动。这些载流子到达 MIS 接触点，再隧穿到铝电极上。从电流传输角度，反型层中的电子由隧穿几乎无阻碍地到达铝电极，铝电极与反型层形成理想的欧姆接触。

由于反型层电阻较大，一般在10kΩ以上，使光生电压衰减很大，结果光生电子只能在一定长度范围内收集。为此，铝电极采用网格式栅结构，且格栅电极小于光生电子的平均扩散长度。格栅间距在50—200 μm 之间，可以较好地收集光生电流^[2]。

二、实验与实验结果

1. 自然氧化层去除工艺

清洗后的硅界面其悬挂键极易俘获空气中作乱杂无章运动的氧原子。硅片表面还存在着自由力场，能吸附一层氧原子和一定数量的碳原子。一般疏水性好的硅表面都有6 Å左右的自然氧化层，部分亲水的硅片其自然氧化层厚度在7—8 Å，完全呈亲水的硅片则有13—15 Å。椭圆偏振仪测定结果表明，自然氧化层生长规律是硅表面离开去离子水接触空气后，立即生长4—6 Å的氧化层。具有6 Å左右自然氧化层的硅片，AES分析其组分为SiO_{0.196}，其中游离硅的含量是主要的，氧含量较少，并有一定的碳含量。显然，自然氧化层结构是疏松的。

欲获得具有实用价值的超薄介质层, 必须尽可能地去除自然氧化层, 使超薄介质层的生长有一良好的初始条件。

严格控制 HF:H₂O 的比例值为 1:20, 一次性浸洗, 时间控制在 1 分钟内, 可获得最佳清洗表面。实验表明, 连续采用微量 HF 浸洗, HF 在水溶液中的比例偏高或者浸洗时间过长都不可能获得 6 Å 左右的最佳清洗表面。

2. 低温氧化工艺

应用常规工艺中的氮、氧混合比或纯氧氧化法可得到不同温度下氧化层厚度与氧化时间的变化规律, 如图 2 所示。

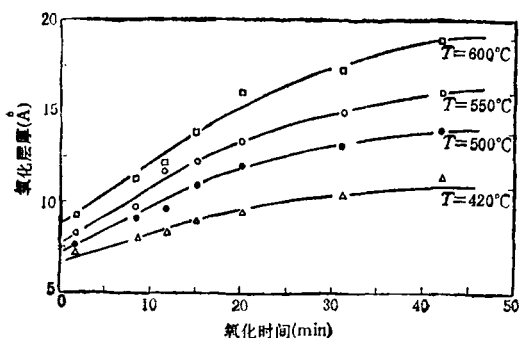


图 2 低温氧化时, 氧化层厚度与氧化时间的变化规律 (N₂:O₂ = 4:1ml/min)

从图 2 中可以看出, 氧化温度对氧化层厚度的影响是明显的。氧化温度小于 450°C 时, 若初始氧化层厚度小于 8 Å, 无论氧化时间如何延长, 氧化层厚度呈饱和值, 并且氧化层厚度大于 20 Å; 氧化温度为 500—600°C 时, 氧化时间对氧化层厚的影响有明显增长, 但其变化趋势随氧化时间的增长而趋缓和; 氧化温度为 600—800°C 时, 氧化时间对氧化层厚的影响是明显的。对在 700°C 的氧化条件下, 经过数 10 小时氧化后, 可以生长的氧化层厚度为几百 Å^[2]。400—800°C 低温氧化温变区域, 不同的氧化温度, 对应着各自的快速初始氧化生长、缓慢氧化生长和饱和氧化三个阶段。氧化温度不同, 曲线进入饱和值所需的时间就不同。氧化温度低, 进入饱和值所需的时间就短, 反之则长。相比之下, 流量比 N₂:O₂ = 2:1 和 N₂:O₂ = 4:1 在同一氧化条件下对超薄介质层厚度的影响基

物理

本可忽略, 因为高流量的 N₂ 是携带性气体, 保证氧化炉内 N₂, O₂ 气体压力大于大气中气体压力, 使氧化时具有纯氧作用。实验还表明, 制作同一层厚的超薄介质层, 氧原子浓度时大能获得致密性更佳的介质层。

3. 俄歇电子能谱 (AES) 分析

用 PHI-550 型综合能谱仪结合氩离子溅射剥层技术进行 AES 分析, 实验结果表明, 小于 20 Å 的超薄介质层是游离硅、SiO₂、SiO 和 Si₂O₃ 的混合物。超薄介质层厚度不同其氧含量与硅含量亦不同, 随着层厚的增加, 氧含量逐渐增多, 即 *x* 值逐渐增大。SiO_x 结构是氧化过渡层中所有硅与氧含量的比值, 且为氧化过渡层的平均分子式, 随着超薄介质层厚度的增加, SiO_x 组分逐渐趋于 SiO₂。图 3 示出了采用 AES 扫描全谱的方法获得的由不同能量的电子撞击出的处于一定能级深度的硅、氧原子图象。不同深度的薄层, 衬底硅 Si₁、游离硅 Si₂ 以及氧原子的含量是不同的。随着深度的增加, 衬底硅 Si₁ 的增加是致密和生长共同作用的结果, 是超薄介质层增厚的原因所在; 而游离硅 Si₂ 的降低则说明游离硅在致密过程中逐渐被消耗。随着超薄介质层厚度的增加, 致密为生长所取代, SiO_x 逐渐趋于 SiO₂。AES 分析揭示出小于 20 Å 的超薄介质层是一缺氧的氧化过渡层, 越趋近 20 Å, SiO₂ 结构越完整。

4. 超薄介质层在 MIS 太阳电池中的应用

在电阻率为 1Ω·mp 型硅片上低温氧化, 蒸铝并光刻出栅条或测试图形, 再蒸发一层 SiO 抗反射膜层, 可制得 MIS 太阳电池。鉴于 SiO 中存在大量正电荷, 在 P 型硅中感应一层反型层, 与 Al-SiO₂-pSi 结合形成的反型层叠加, 使铝下面的硅表面处于强反型状态。处于反型状态, P 型硅表面感应出大量的电子, 抑制了 P 型硅多子与金属相互交换而复合造成的漏电流。金属-半导体 (MS) 接触时镜像力的作用, 使势垒顶向硅体内移动, 引起势垒高度的降低, 开路电压 *V_{oc}* 仅有 400mV 左右。超薄介质层存在于 MS 结构中可减小镜像势造成的势垒高度的降低, 不仅可以提高开路电压 *V_{oc}*, 而且对

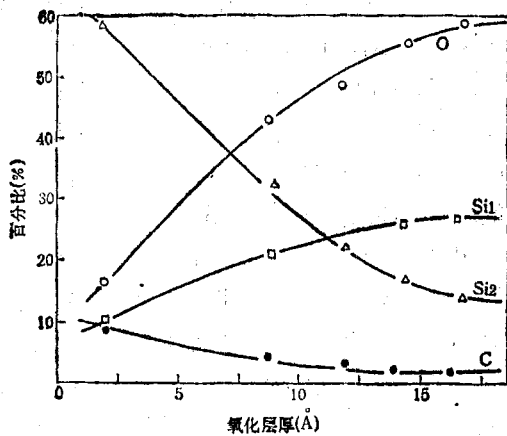


图3 AES扫描超薄介质层断面示意图
(实验条件: $E_p = 3\text{kV}$, $I_p = 2\mu\text{A}$)

遏制多子暗电流, 即对抑制多子与金属相互交换而复合起着决定性作用。厚度小于 20Å 的超薄介质层不会产生很大的压降, 隧穿系数近似为 1, 所以可认为电流畅通无阻地通过介质层; 厚度大于 20Å 的超薄介质层, 隧穿电流随介质层厚度的增大呈指数规律衰减。实验表明, 开路电压 $V_{oc} > 500\text{mV}$, 短路电流 $I_{sc} > 25\text{mA}$, MIS 太阳能电池可获得高的输出效率。超薄介质层厚度小于 10Å 时, 开路电压 V_{oc} 仅在 400mV 左右, 因为界面起伏使超薄介质层短路为 MS 结构。MIS 太阳能电池开路电压 $V_{oc} \geq 500\text{mV}$, 短路电流 $I_{sc} \geq 25\text{mA}$, 效率 $\eta \geq 10\%$, 这足以说明低温氧化生长超薄介质层厚度在 $10\text{—}20\text{Å}$ 。

MIS 太阳能电池由于强反型抑制了表面复合, 感生结只在表面极薄的一层范围内, 因此其短波响应很好。其次, MIS 太阳能电池加工只在

500°C 以下的低温中进行, 不会破坏原有晶格的完整性, 保持了原较大的体内扩散长度, 对体内光生少子的扩散收集有利, 所以长波响应亦好。它比 p-n 结太阳能电池的长、短波响应均优越。

三、结 论

1. 应用自然氧化层剥除工艺, 使初始氧化层厚度在 6Å 左右是准确控制超薄介质层生长所需厚度的前提条件。

2. 低温氧化的本质是致密和生长。 $400\text{—}800^\circ\text{C}$ 下的低温氧化是由快速初始氧化生长、缓慢氧化生长和饱和氧化三个阶段构成。 500°C 时的低温氧化具有实用价值。

3. 厚度为 $10\text{—}20\text{Å}$ 的超薄介质层是缺氧的氧化过渡层。随介质层厚度的增加, SiO_x 结构逐渐接近于 SiO_2 。 20Å 以内的氧化过渡层是由游离硅、 SiO_2 和其他组态硅的混合物构成。

4. MIS 太阳能电池开路电压 $V_{oc} > 500\text{mV}$, 短路电流 $I_{sc} > 25\text{mA}$ 和效率 $\eta > 10\%$ 是对超薄介质层存在和具有实用价值的验证。

本实验曾得到东南大学电子工程系刘光亭副教授的指导, 在此谨表谢意。

- [1] J. T. Luo, *Solid State Electronics*, 23(1980), 263.
- [2] R. B. Godfrey, M. A. Green, *IEEE transaction on Electron Devices*, ED-27(1980), 737.
- [3] D. L. Pulfrey, *IEEE transaction on Electron Devices*, ED-25(1978), 1308.
- [4] K. K. NG, H. C. Card, *IEEE transaction on Electron Devices*, ED-27(1980), 716.
- [5] A. S. Grove 著, 齐建译, 半导体器件物理与工艺, 科学出版社, (1976), 29.
- [6] S. I. Raider et al., *J. Electrochem. Soc.*, 122(1975), 413.

1989 年第 10 期《物理》内容预告

中国物理学会第四届第二次理事会会议专刊(II); 我国相图研究和材料科学研究的现状和回顾(张维敬); 我国低能加速器发展回顾(陈佳洱等); 北京正、负电子对撞机建造和调束(方守贤); 我国的原子与分子物理的发展(苟清泉); 我国光散射研究的回顾与进展(周仲壁); 核物理学的新挑战(杨立铭); 高 T_c 氧化物超导体的内耗与超声衰减研究(王业宁); 北京市物

理学会工作汇报(曹昌祺); 在胡刚复、饶毓泰、叶企孙、吴有训物理授奖大会上的讲话(王淦昌); 开创和发展我国的低温技术(洪朝生等); 量子光学的辐射场力学效应研究(王育竹); 重夸克偶素的强子跃迁理论研究(邢宇平). 知识和进展: 我国等离子体研究近况(蔡诗东等); 热核聚变研究的进展和当前的冷聚变热(李赞良); 高 T_c 氧化物体系的相关性和晶体结构(梁敬魁).