

p型硅片表面氧化雾缺陷的吸除

张维连 徐岳生 刘彩池 唐 健

(河北工学院材料研究中心,天津 300130)

摘要 利用快中子辐照在 p 型硅片中产生辐照缺陷,利用其作为热处理时硅中氧沉淀的成核中心,在硅片表面层形成洁净区和在体内形成吸杂区,能有效地抑制硅片表面氧化雾缺陷的形成。提出了较为实用的退火工艺和简单的解释。

关键词 硅片;雾缺陷;快中子辐照

1. 前言

氧化雾缺陷(也称 Shallow-pit)是 P 型硅抛光片表面一种深度很浅($1\sim 2\mu\text{m}$),尺寸很小但密度很高的平底浅蚀坑,当其密度达到 $10^4/\text{cm}^2$ 左右时,肉眼就可观察到硅片表面上呈雾状。因其在热氧化后的 P 型硅片表面上常常出现,所以我们称其为氧化雾缺陷,简称雾缺陷。这种缺陷与重金属杂质污染直接相关,是影响 IC 产品质量和成品率的主要因素之一^[1]。雾缺陷是目前器件工艺中一个很头痛的问题,虽经多年广泛研究,但至今人们还没有完全有把握地抑制它的形成。为防止这种与重金属杂质紧密相关的雾缺陷的有害影响,人们采取了许多方法,其中利用 CZSi 中氧沉淀及其衍生缺陷的内吸杂(IG)技术是广泛使用的方法之一^[2]。但由于 IG 技术受原始硅晶体生长热历史、 $[\text{O}_i]$ 浓度高低和分布等因素干扰很大,重复性、稳定性较差,加之需要三步以至多步长时间退火才能完成 IG 处理,因此实际生产中使用也有一定的困难。本工作根据对快中子辐照缺陷的退火行为及其与硅中氧相互作用的研究结果,利用一定剂量的快中子对 P 型硅进行辐照,以引入缺陷为目的,利用缺陷控制缺陷,提出了一种新的吸杂方法来消除 P 型硅片表面的氧化雾缺陷。

2. 实验

样品为 P 型 $\langle 111 \rangle$ 、直径 76mm、电阻率 $\rho = 10.5\Omega \cdot \text{cm}$ 的无位错 CZSi。所用的三组样片如表 1 所示。样片经快中子辐照后加工成 0.50mm 厚、单面 SiO₂ 胶体抛光成镜面的实验片。为了比较,选取了参数规格相近、不辐照的陪片。

氧、碳测量采用 FTIR 法,按 ASTM121-79 标准。辐照后的样片每组各选 3 片作 850~1150℃,间隔 50℃ 的退火。退火时间取 2h, 4h, 6h。该实验过程重复 3 次,退火气氛为高纯干氧加 1% HCl 混合气体,流量 60ml/min。样品清洗按标准方法进行。退火后

1992.05.03 收到, 1992.12.02 定稿。

张维连 男, 1943 年生, 副教授, 从事半导体材料硅的生长技术和硅中杂质与缺陷的作用, 材料与器件之间的关系等缺陷工程方面的研究工作。

徐岳生 男, 1935 年生, 教授, 从事半导体材料方面的教学和研究工作。

表 1 实验样品

样品号	快中子通量 ($\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	$[\text{O}_i](\text{cm}^{-3})$	$[\text{C}_i](\text{cm}^{-3})$
1	4.919	10.5	1.16×10^{18}	2.0×10^{16}
2	1.469	10.5	1.20×10^{18}	1.0×10^{16}
3	11.258	10.5	1.12×10^{18}	$< 1.0 \times 10^{16}$
陪片	—	12.0	1.60×10^{18}	$< 1.0 \times 10^{16}$

样品用 HF 除去表面氧化层,再用 Wright 腐蚀剂择优腐蚀 2min. 观察体内缺陷时,将样品解理,用 Wright 腐蚀剂腐蚀 10min,金相显微镜观察.为观察 1100°C (CZSi IG 处理时氧外扩散和氧沉淀核心长大通常所采用的温度)退火时氧的变化,分别测量了 1h, 2h, 3h, 4h 退火的结果.

3. 结果和讨论

在不同温度下,样品退火 2h, 4h, 6h 后 $[\text{O}_i]$ 的变化列于表 2,图 1(a) 给出了 4h 退火的情况. 1100°C 退火时, $[\text{O}_i]$ 随时间的变化情况如图 1(b) 所示. 不同温度不同时间退火后样品表面雾缺陷状况,全部样品(216 个数据)统计结果如表 2 所示.

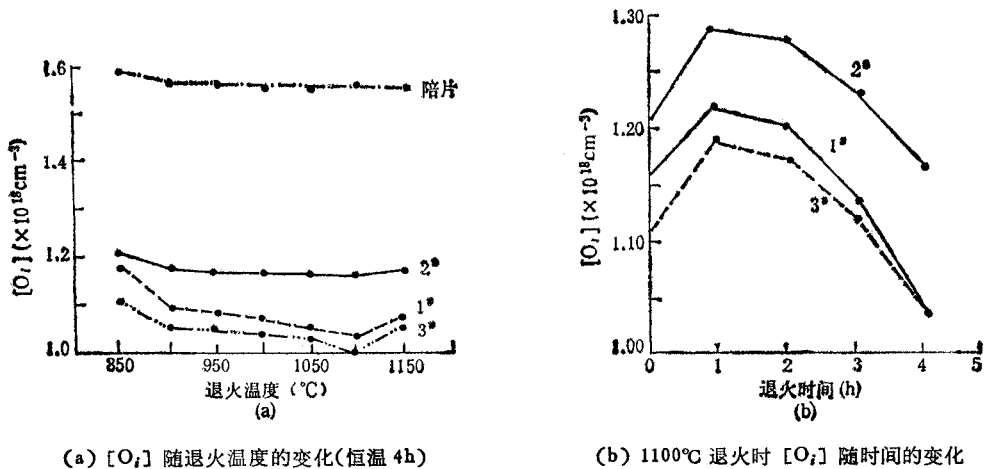
(a) $[\text{O}_i]$ 随退火温度的变化(恒温 4h)(b) 1100°C 退火时 $[\text{O}_i]$ 随时间的变化

图 1

实验结果表明,快中子辐照过的样片在退火 6h 后,在 $900^\circ\text{C} \leq T \leq 1100^\circ\text{C}$ 温度范围内均呈亮片,退火温度再高 ($\sim 1150^\circ\text{C}$) 又都呈雾片. 纵向解理样品观察洁净区和缺陷密度随温度和时间的变化发现, 1100°C, 4~6h 退火效果最好, 这与 $[\text{O}_i]$ 的变化规律一致. 图 2 为洁净区和氧沉淀分布状况.

关于雾缺陷的形成,目前公认为是由于重金属杂质 Fe, Cu, Ni, Cr 等沾污所致. 我们用 SIMS 对样品进行了表面和体内一定深度的分析. 定性确定: 本实验条件下的雾缺陷主要是 Fe 杂质造成的^[5], 其它重金属杂质的谱峰强度都很弱.

实验结果表明,利用一定剂量的快中子对 P 型硅辐照后,在适当的温度下退火适当时间,能在 Si 片表面层形成一定厚度的洁净区和在体内形成高密度的氧沉淀及其衍生缺陷构成的吸杂区,有效地抑制了雾缺陷的形成. 这是因为快中子辐照,在硅中产生了大量的

表 2 退火时 $[O_i]$ 的变化和雾缺陷状况

样品状况 原始 $[O_i]$ 浓度 (cm^{-3})	温度 ($^{\circ}C$)		850		900		950		1000		1050		1100		1150			
	原始 $[O_i]$	SP	$[O_i]$	SP	$[O_i]$	SP	$[O_i]$	SP	$[O_i]$	SP	$[O_i]$	SP	$[O_i]$	SP	$[O_i]$	SP		
			退 火 时 间 (h)															
1#	原始 $[O_i]$ 1.16×10^{18}	2	1.20	有	1.20	有	1.19	有	1.12	有	1.19	有	1.19	有	1.22	有	1.23	有
		4	1.12	有	1.10	有	1.09	无	1.08	无	1.08	无	1.03	无	1.02	无	1.04	有
		6	1.10	轻	1.10	无	1.08	无	1.08	无	0.95	无	0.95	无	0.91	无	0.98	有
2#	原始 $[O_i]$ 1.20×10^{18}	2	1.20	有	1.20	有	1.19	有	1.20	有	1.19	有	1.23	有	1.28	有	1.28	有
		4	1.20	有	1.18	有	1.16	无	1.16	无	1.16	有	1.16	有	1.16	有	1.18	有
		6	1.17	有	1.15	无	1.13	无	1.11	无	1.10	无	1.10	有	1.00	无	1.16	有
3#	原始 $[O_i]$ 1.12×10^{18}	2	1.12	有	1.12	有	1.10	有	1.10	有	1.10	有	1.10	有	1.11	有	1.13	有
		4	1.12	有	1.10	有	1.09	有	1.08	有	1.09	有	1.05	无	1.00	无	1.08	有
		6	1.00	轻	0.95	无	0.93	无	0.91	无	0.91	无	0.90	无	0.87	无	1.00	有
薄片	原始 $[O_i]$ 1.60×10^{18}	2	1.58	有	1.58	有	1.58	有	1.57	有	1.58	有	1.57	有	1.57	有	1.56	有
		4	1.58	有	1.56	有	1.57	有	1.57	有	1.57	有	1.57	有	1.55	有	1.56	有
		6	1.50	有	1.50	有	1.49	有	1.49	有	1.49	有	1.50	有	1.50	有	1.55	有

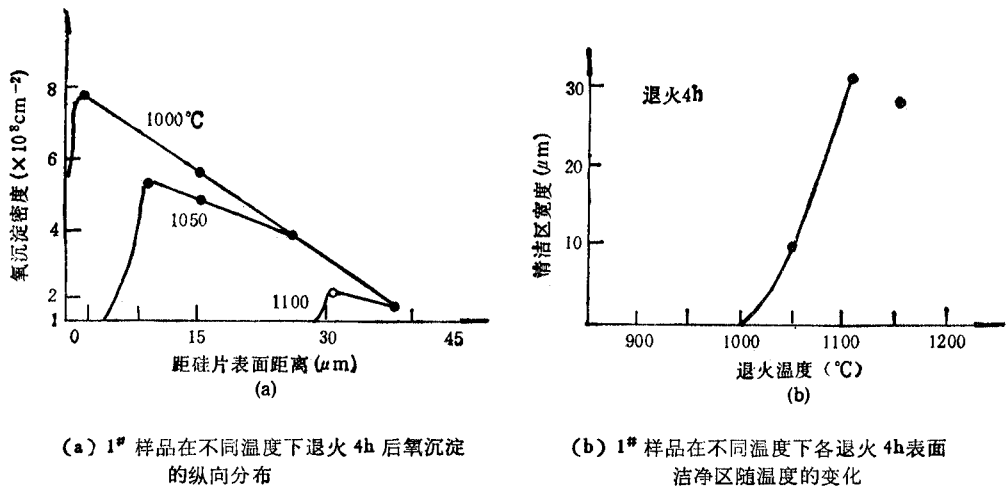


图 2

辐照缺陷。辐照温度低于 150°C (本实验低于 100°C)，产生的辐照缺陷主要是空位型缺陷(空位,空位团,氧-空位复合体,磷-空位复合体,等等)，相应的也会产生一些自间隙原子,间隙缺陷团^[3,4]。高温退火时,这些缺陷的分解、复合、扩散、与杂质氧碳等相互作用形成新生缺陷等反应是同时发生的。高温退火,硅片表面层氧外扩散形成低氧层,体内过饱和氧以较大的辐照缺陷为成核中心发生沉淀。该过程消耗了部份空位和间隙型缺陷,这类缺陷的浓度相对降低。表面低氧层中的空位和间隙型缺陷在退火过程中大部份分解和相互复合而消失,少部份也会向低浓度区(沉淀区)扩散,从而加速了氧沉淀进行。结果使表面形成低氧“洁净区”,即不存在超过该温度下临界半径的缺陷,但仍可能存在极少量的小的缺陷。根据成核理论,氧沉淀以缺陷为核心非均匀成核比自发成核所需能量低,易发生,所以吸杂区的形成比普通 CZ Si IG 处理容易。利用快中子辐照在硅片内产生的缺陷作氧沉淀成核中心的 IG 处理才能在较短的退火时间内一步完成。实验结果也证实了这一点。由于退火过程中完成了 IG 处理,因此重金属杂质不会再在表面沉淀形成雾缺陷,而是被吸杂区吸附,使得硅片呈亮片。

在实验所选用的快中子通量下,样片在高于 1100°C 下退火(如 1150°C)均呈雾片。这是因为在这样高的温度下,辐照缺陷退火消失的几率占优势,很难有大于或等于该温度下临界半径的缺陷存活下来。而硅中氧在这样高的温度下过饱和度和很小,既难于自发成核,也很难利用缺陷非均匀成核,因而不能在硅片中制造出吸杂区。这样的硅片不具有吸杂能力,因此当硅片受重金属杂质污染严重时,硅片极易呈雾片。

本实验中,当快中子剂量在 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 左右, 1100°C 下,退火 4—6h 能较好地一步完成 IG 处理,抑制雾缺陷形成。按该工艺处理过的硅片生产的器件使用效果很好^[5]。

4. 小结

利用快中子辐照在 P 型硅中产生的辐照缺陷,在退火中作为氧非均匀成核的核心,加速了氧沉淀的发生,在 1100°C 下,退火 4—6h 即可很好地完成 CZ Si 的 IG 处理,形成良好的洁净区和吸杂区,有效地抑制了 P 型硅片表面氧化雾缺陷的形成。

参 考 文 献

- [1] D. Pamerantz, *J. Appl. Phys.*, 10(1976)38, 5020—5023.
[2] W. Wijaranakula et al., *J. Electrochem. Soc.*, 137(1990)4, 1262—1265.
[3] L. Katz et al., Neutron Transmutation Doping in Semiconductor, Ed. by T. M. Meese, New York, Plenum, (1979), p. 229—230.
[4] Y. H. Lee et al., *Phys. Rev.*, 2A(1965)138, 543—545.
[5] 唐建, p型<111>硅片氧化雾缺陷形成机理, 河北工学院硕士研究生毕业论文, 天津, 1992年, 第49页。

GETTING OF THE HAZE DEFECTS ON p-Si WAFER

Zhang Weilian Xu Yuesheng Liu Caichi Tang Jian

(Hebei Institute of Technology, Tianjin 300130)

Abstract The irradiation defects in Si wafer introduced by fast neutron can be used to act as nuclei of oxygen precipitation. These defects accelerate the formation of oxygen precipitation in denuded region as well as getting impurity region, thus haze defects on Si wafer can be restraint effectively. In this paper, a more practicable annealing technology and a brief interpretation are given.

Key words Si wafer; Haze defect; Fast neutron irradiation