

多孔硅对硅中缺陷的吸除效应*

黄宜平 竺士炆 包宗明 何奕 钟回周 吴东平

(复旦大学电子工程系 上海 200433)

摘要 研究了在硅片背面采用阳极化方法形成的多孔硅层对硅片中浅底蚀坑和氧化层错的吸除效应。结果表明,该多孔硅层对硅中的缺陷形成有明显的吸除作用。采用 XTEM 分析了多孔硅和衬底硅之间的界面特性,发现在界面处存在一个“树枝”状无序结构的过渡区,分析认为该过渡区是一个吸除中心。

EEACC: 0580, 0590, 2550E

1 引言

在无位错拉晶技术实现后,在 CZ 硅单晶中存在的缺陷主要是微缺陷,其在硅片氧化过程中会转化为氧化层错。这些缺陷可作为杂质沉淀核心,使重金属等有害杂质聚集或沉淀,使少数载流子寿命和迁移率下降。为了减少硅片表面有源区的缺陷和杂质,人们提出了多种吸除技术。一类吸除方法是在硅片背面研磨或离子注入形成损伤层,或形成氮化硅、多晶硅层等^[1],这类方法的目的是在硅片的背面形成损伤层诱生出位错或引入弹性应力,为硅的自隙原子及硅中的其它杂质提供沉积中心,达到吸除杂质和缺陷的目的。

多年来,人们对在 HF 溶液中,通过阳极氧化方法形成的多孔硅进行了许多研究,特别是提出采用多孔硅形成 SO I 结构^[2]以及发现多孔硅光致发光现象^[3]以后,对多孔硅的形成机理及应用作了更为深入广泛的研究。

本文系统地在多孔硅对硅中缺陷的吸除技术方面进行了研究。初始硅片有 P 型(111)晶向和 N 型(100)晶向两种。结果发现硅片背面形成的多孔硅对硅片中的“雾状”浅底蚀坑的形成有明显遏制作用,从而对氧化诱生的层错有较大的吸除作用。S. T. Shich 等人也曾观测到了多孔硅对氧化层错的吸除作用,但仅对 P 型(100)晶向作了研究,且未报道多孔硅对浅底蚀坑的吸除作用^[4]。本文用 XTEM 技术分析了多孔硅和硅衬底的界面特性,发现在界面存在一个多孔硅和单晶硅互相交叉的“树枝状”结构的过渡区。分析认为,在高温处理过程,这“树枝状”的过渡区是一个吸除中心,它会起到减少硅中浅底蚀坑和氧化层错的作用。

* 国防科技预研跨行业基金资助项目,编号:94J8 4 4 JW 0702

黄宜平 男,1946 年出生,副教授,从事半导体器件与集成电路工艺研究
1997-08-01 收到,1997-10-28 定稿

2 实验

为了研究多孔硅对硅中缺陷的吸除效应, 主要工艺步骤如下:

(a) 初始材料: 采用了 P 型 (111) 晶向、电阻率为 $0.08 \sim 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以及 N 型 (100) 晶向、电阻率为 $5 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的两种不同类型的硅单晶片。因为高掺杂的 P 型硅材料容易形成均匀的多孔硅层, 因此对 N 型的初始材料, 事先在硅片的背面用硼扩散或离子注入的方法形成一层掺杂浓度约为 10^{18}cm^{-3} 的 P 型层, 这一 P 型区在阳极化反应时能转化为均匀的一层多孔硅。这一 P 型区的厚度决定了形成的多孔硅的厚度。对于电阻率为 $0.08 \sim 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 P 型材料是较易获得均匀的多孔硅层的, 所以不必在 P 型硅片的背面进行掺硼工艺。

(b) 多孔硅的形成: 制备多孔硅的阳极化反应装置简图如图 1 所示 (见图版 D)。硅片的放置使部件 2 所形成的反应腔体处于隔离状态, 即反应液仅要和要形成多孔硅层的这一硅片界面相接触。而硅片的另一面是不和反应液接触的。反应腔 2 中的反应溶液处于循环流动状态, 使反应更为均匀。反应液中的阴极 6 采用铂电极。部件 4 使铂电极 5 和硅片 1 紧密接触, 并起到腔体的密闭作用。在硅片上形成多孔硅的面积大小可通过部件 3 的环状垫圈的大小来调节。如果要在硅片背面形成多孔硅, 则将硅片背面放置在朝阳极铂电极 5 的一面。整个系统用聚四氟乙烯加工。因为加了部件 3 的环状垫圈, 所以仅在硅片背面的中央部分形成多孔硅, 如图 2 所示 (见图版 D)。这样可以在同一硅片对作过多孔硅和没有作过多孔硅区域进行比较。整个阳极化反应的电流由一恒流源控制。最后形成的多孔硅的微观结构、多孔度是和衬底材料及阳极化反应电流密度、HF 浓度密切相关的^[5,6]。本文采用的阳极化反应液为



加入无水乙醇的目的是减少反应中引入的气泡, 使反应能更为均匀。反应电流密度为 $5 \text{mA}/\text{cm}^2$, 反应时间为 2 分钟, 形成的多孔硅厚度约为 2 微米。

(c) 吸除过程: 将样品清洗后, 在 300 、氮气气氛中处理 1 小时, 目的是稳定多孔硅的结构。然后在 1000 、氮气气氛中退火 1 小时, 在这一期间多孔硅可起到吸除作用。退火以后, 一部分样品可直接放到缺陷的显示液中腐蚀, 而后观察多孔硅对硅中浅底蚀坑的吸除作用。

(d) 氧化: 另一部分退火后的样品可再进行湿氧化, 氧化温度为 1040 , 氧化时间为 90 分钟。在该氧化条件下, 样品易产生氧化层错。

(e) 缺陷的显示: 将上述氧化后的样品去除氧化层, 以及将经过退火未作氧化的样品经清洗后放到显示液中腐蚀。对 P 型 (111) 晶向的样品, 采用 Sirtl 腐蚀液 (33% 的 CrO_3 溶液与氢氟酸 1 : 1 的比例混合物), 腐蚀时间约 20 秒。对 N 型 (100) 晶向的样品, 采用 Schimmel 腐蚀液 (75 克/升的 CrO_3 溶液与氢氟酸 1 : 2 的比例混合物), 腐蚀时间约 3 分钟。腐蚀后, 取出样品在显微镜下观察、拍照。为了研究背面多孔硅层对硅片表面缺陷的吸除作用, 在样品背面制备多孔硅层时, 仅在硅片背面的中央部分形成多孔硅 (如图 2 所示)。这样在经过上述工艺步骤后, 在同一硅片上可同时观测背面制备或未制备多孔硅层相对应的硅片正面表面的缺陷状况。

3 结果和讨论

图 3(a) (见图版 I) 是硅片背面没有制备多孔硅区域, 正面经 Sirtl 腐蚀液腐蚀后的照片. 该样品原始材料是 P 型(111) 晶向、电阻率为 $0.08 \sim 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅片. 从照片上可看到样品表面布满了“雾状”的浅底蚀坑以及氧化层错. 图 3(b) (见图版 I) 是背面制备了多孔硅的硅片表面腐蚀后的照片, 照片上可清楚地看到样品表面的“雾状”浅底蚀坑完全消失, 氧化层错也降到很少. 对 N 型(100) 晶向、电阻率为 $5 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的样品, 经 Schimmel 腐蚀液腐蚀后, 背面制备和没有制备多孔硅区域的正面显微照片分别如图 4(a)、(b) 所示 (见图版 I). 图 4(a) 中可看出, 如样品背面没有制备多孔硅, 则样品正面有较多的氧化层错. 而同样的样品在背面制备了多孔硅的区域, 其正面的显微照片中并没有发现氧化层错. 图 3、图 4 所显示的结果均是样品经高温湿氧化后, 去除氧化层, 经缺陷腐蚀液处理后所观察到的结果. 图 5 (见图版 II) 显示的结果是 N 型(100) 晶向、电阻率 $5 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅片在背面的部分区域制备多孔硅后, 经过高温退火, 未作高温氧化, 并经 Schimmel 腐蚀液处理后所显示的硅片表面的情况. 图 5(a) 是硅片背面未做多孔硅区域的情况, 硅片表面呈现了大量的浅底蚀坑, 而图 5(b) 是硅片背面处于制备多孔硅和未制备多孔硅的交界区域其正面的情况, 照片上可看出浅底蚀坑的密度较之图 5(a) 是下降了. 而图 5(c) 是样品背面制备多孔硅的情况, 显微照片上浅底蚀坑的密度大大下降. 从上述的结果可清楚地看到, 样品背面制备多孔硅的区域和没有制备多孔硅的区域, 硅中的“雾状”浅底蚀坑和氧化层错的密度均有很大的区别, 多孔硅呈现了很有效的吸除作用. 本文的结果表明, 多孔硅的吸除作用不仅对 P 型硅材料有影响, 对 N 型材料同样有明显的吸除效应. 本文对 N 型(100) 晶向、 $5 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ 电阻率的材料作了三次重复实验, 均得到同一结果, 说明多孔硅的吸除作用是十分明显的.

图 6 (见图版 II) 是在硅衬底上形成多孔硅后, 多孔硅层和硅衬底界面过渡区的 XTEM 照片. 图中可看出形成的多孔硅和衬底界面存在一个约 300nm 厚的“树枝状”结构的过渡区. 我们认为这一界面区会成为杂质的沉积中心, 最终会对硅中缺陷有明显的吸除效应. 这一过渡区微观结构, 包括多孔硅的孔径大小、多孔硅密度等和材料的掺杂浓度、阳极化反应电流密度、HF 浓度等是密切有关的^[6], 因为阳极化反应条件会大大影响多孔硅的微结构, 也会影响多孔硅的比表面积, 因此材料的掺杂浓度及阳极化反应条件会影响到吸除效应, 需进一步开展这方面的研究. 另外, 如果阳极化反应电流密度太大等因素可能会使形成的多孔硅和衬底界面处引入太大的应力, 影响到硅片表面, 这样有可能诱生新的缺陷. 所以如何适当地选择阳极化条件, 使多孔硅的吸除效果最佳, 又不影响到硅中表层, 这也是需进一步研究的.

本文提出的多孔硅吸除技术无需象在硅片背面制备多晶硅、 Si_3N_4 那些吸除方法那样需采用高温处理, 又不象采用离子注入引入损伤那样复杂, 因此具有工艺较方便的特点.

4 结论

研究了硅片背面形成的多孔硅对 P 型(100) 晶向、电阻率为 $0.08 \sim 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 及 N 型(100) 晶向、电阻率为 $5 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅片的吸除效应, 结果表明多孔硅能大大减少硅片中的

“雾状”浅底蚀坑及氧化层错 XTEM 分析表明, 在多孔硅层和硅衬底的界面存在一“树枝”状结构的过渡区, 这一过渡区会成为吸杂中心, 并会大大减少硅片中缺陷的形成

参 考 文 献

- [1] Stanley Walf & Richard N. Tauber, *Silicon Processing For The VLSI ERA*, Volum I Process Technology, Lattice Press, 1986
- [2] K. Inai, *Solid State Electronics*, 1981, **24**: 159
- [3] T. Canham, *Appl Phys Lett*, 1990, **57**: 1046
- [4] Y. Shieh *et al*, *J. Electrochem. Soc*, 1993, **140**(4): 1094
- [5] M. I. J. Beale *et al*, *J. Cryst Growth*, 1985, **73**: 622
- [6] 黄宜平, 等, *半导体学报*, 1995, **16**(1): 19

Gettering of Defects in Silicon by Porous Silicon

Huang Yiping, Zhu Shiyang, Bao Zongming, He Yi,
Zhong Huizhou, Wu Dongping

(Department of Electrical Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

Received 1 August 1997, revised manuscript received 28 October 1997

Abstract The gettering effects of shallow etch pits and oxidation-induced stacking faults in silicon by porous silicon have been studied. The porous silicon was formed on the back side of wafer by anodic reaction of single crystal silicon. The results show that the porous silicon exhibits gettering effects of the defects in silicon wafers. The interface characteristics between the porous silicon and Si substrate have been investigated by using cross-section transmission electron microscopy (XTEM). It has been found that a transition region with a dendrite type random structure exists at the interface between the porous silicon and Si substrate. A possible explanation is that the transition region serves as a gettering center.

EEACC: 0580, 0590, 2550E