

p 型扩散区(SiO_2/Si 系扩 Ga) 的俄歇分析

孙 瑛¹ 王凤英²

(1 山东师范大学, 济南 250014)

(2 济南半导体研究所, 济南 250014)

摘要: 采用 Ga 在 SiO_2/Si 系扩散途径, 对扩 Ga 硅片进行了俄歇分析, 在 p 型区未发现重金属杂质, 表明热氧化 SiO_2 层对外来重金属有良好的屏蔽作用, 而且有利于提高硅器件的电参数性能、稳定性和可靠性。

关键词: SiO_2 层; 镓扩散; 重金属杂质; 俄歇分析

PACC: 6170T **EEACC:** 8140; 2830

中图分类号: TN301 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2002)10-1088-05

1 引言

实验和实践证明, Ga 均可在裸 Si 系(无氧化膜)和 SiO_2/Si 系中掺杂, 但裸 Si 系扩 Ga, 因受各种杂质(重金属、有机物、无机物、气氛等)的污染, 且硅表面直接接触 Ga 的高蒸汽压、强扩散流, 扩 Ga 硅片易产生合金点等表面缺陷, 进而造成器件漏电流大、伏安特性较差(多数呈软击穿、低击穿)及成品率低^[1]. 采用 SiO_2/Si 系扩 Ga 工艺, 消除了裸 Si 系扩 Ga 的弊病, 主要原因是硅片(抛光)表面因有高质量的热氧化膜(SiO_2)的钝化保护作用, 在高温扩 Ga 过程中, 防止了杂质污染, 尤其是避免了重金属(Au、Fe、Cu、Ni、Mn 等)的沾污. 因此, 利用该工艺生产的硅器件, 漏电流很小, 伏安特性好, 击穿电压高, 可明显地提高器件的电参数性能、稳定性、可靠性及成品率^[1].

有的文献仅仅介绍了重金属杂质的扩散特性, 即在硅中扩散系数很大, 属快扩散杂质, 而在 SiO_2 中扩散系数很小, 属慢扩散杂质^[3]. 但对于一定厚度的热氧化膜, 在高温扩 Ga 的同时, 是否能防止重金属杂质的污染? 为此, 我们对扩 Ga 硅片进行了俄歇分析, 证明 Ga 在有 SiO_2 膜硅片上掺杂, p 型扩散层中未发现重金属, 表明氧化层对重金属具有良好的屏蔽效应. 关于这方面的问题至今未见报道. 本文研究了 Ga 在裸 Si 系和 SiO_2/Si 系的掺杂效应及器件电参数性能, 扩 Ga 硅片样品的制备方法, 样品的

俄歇分析状况, 重金属在硅和氧化层中的扩散特性, 并分析讨论了 SiO_2 屏蔽重金属沾污而有利于提高器件性能.

2 Ga 在裸 Si 系和 SiO_2/Si 系掺杂效应及器件电参数性能

2.1 裸 Si 系开管扩 Ga

Ga 在裸 Si 系扩散, 易产生合金点、凹坑、“白雾”或“白霜”, 且扩散均匀性较差(见表 1). 造成器件漏电流大, 伏安特性差, 大多数为软击穿、低击穿, 甚至发生穿通现象, 合格率仅为 10% 左右. 早期, 我们曾采用裸 Si 系开管扩 Ga 工艺生产 3DD 系列晶

表 1 Ga 在裸 Si 系扩散的 R_s 及表面状况

Table 1 R_s and surface status of gallium diffusion in naked Si series

硅片	薄层电阻 R_s ($\Omega/\square$)	大小差值 Δx	表面状况
n 型(ρ 为 3~5 $\Omega\cdot\text{cm}$)	24 25 20 13 27 15 25 20 32 24	19	有合金点、 凹坑、局部 白雾
	38 34 35 30 24 32 30 36 38 31	14	
p 型(n_s 为 $2\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, 扩铝片)	160 250 130 140 35 210 29 60 300 75	271	有合金点、 凹坑、白霜

注: 扩 Ga 条件略.

体管, 但由于产生的缺陷多, 扩散质量差, 电参数性

能不理想, 并且合格率低, 而被淘汰. 目前, 该工艺在国内外已很少采用.

2.2 SiO₂/Si 系开管扩 Ga

采用 SiO₂/Si 系扩 Ga 工艺, 扩 Ga 硅片表面良好, 消除了裸 Si 系扩 Ga 的弊病. 扩散均匀性和重复性好(见表 2), 改善和提高了器件的电参数性能(见表 3), 漏电流很小, 伏安特性好, 呈硬击穿, 电压水平高于硼扩管和 BU₂₀₈ 管, 产品合格率达到 85% 以上.

表 2 Ga 在 SiO₂/Si 系扩散的 R_s 及表面状况
Table 2 R_s and surface status of gallium diffusion in SiO₂/Si series

硅片	薄层电阻 R _s (Ω/□)										大小差值 Δx	表面状况
n 型(ρ 为 40~60Ω·cm)	28.5	28.5	28.5	28	28.5	28.5	28.5	29	28	28	1	良好, 均匀
	30	30	30	29.5	30	29.5	29.5	30	30	29.5	0.5	
p 型(n _s 为 2×10 ¹⁶ cm ⁻³ , 扩铝片)	25	22	23	23	22	24	26	20	24	26	6	良好, 均匀

注: 表 1 和表 2 的扩 Ga 条件相同, 略.

表 3 高反压晶体管电参数比较
Table 3 Comparison of high opposite voltage transistor electric parameter

电参数	3DD ₂₀₂ (扩 Ga)	BU ₂₀₈ (日本)	3DD ₂₀₂ (扩 B)
BV _{cho} /V	1834	1821	1608
BV _{eco} /V	1014	902	763
BV _{ebo} /V	11.3	9.3	12.5
V _{ces} /V	0.37	0.26	0.33
I _{cho} /μA	13	31	10
HF _E	18	17	17

注: 电参数为平均值.

3 样品的制备方法

样品的制备方法分为两步: 一是先在硅片(抛光)上高温氧化生长 SiO₂ 层; 二是进行开管 Ga 扩散, 从而得到带有氧化层的扩 Ga 硅片样品.

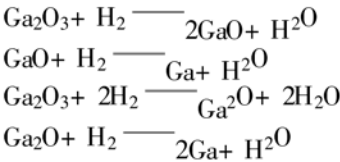
3.1 硅片热氧化

n 型硅片, 电阻率为 5~10Ω·cm, 按常规工艺进行严格的化学清洗、烘干, 再进行高温氧化, 温度为 1200℃, 氧气流量为 500mL/min, 氧化时间: 20min(干 O₂) + 210min(湿 O₂) + 30min(干 O₂). 氧化后, SiO₂ 膜

厚度为 1~1.2μm. 经镜检, 氧化层表面均匀、无缺陷, 质量符合制管要求.

3.2 硅片扩 Ga

采用三段控制单温区扩散炉, 两端均为磨口的长石英管, 将清洁硅片立放在石英舟上, 然后将舟推入恒温区; 镓源为固态氧化镓, 氢气从源舟(Ga₂O₃)上方流过, 它作为镓源的反应和输运气体; 片温为 1250℃, 源温为 950℃, 氢气流量为 150mL/min, 镓预淀积时间为 20min. 在高温下, 氧化镓与氢气反应, 先生成气态掺杂源(GaO·Ga₂O), 然后在不同温度区域, 继续与氢气反应, 生成气态 Ga, 以 Ga 原子穿过(扩散)SiO₂ 膜向硅中扩散. 化学反应方程如下:



低浓度 Ga 掺杂后, 在氮气氛保护下进行结深推移(15~20h), 最后再进行 60min 的高浓度 Ga 掺杂(条件基本同上). 上述三个阶段是在同一扩散炉内连续完成, 最后得到所要求的样品.

4 样品的俄歇分析

样品先用氢氟酸(HF: H₂O=1:1)腐蚀去除氧化层, 然后对 p 型扩散层的表面微区进行俄歇分析. 利用 Ar⁺ 溅射离子逐层剥离样品, 可获得一定范围内特定元素的俄歇峰强度随深度变化的曲线, 从 dN(E)/dE-E 能谱曲线上分析俄歇电子特征能量峰值的位置、形状、强弱及能量损失等特征, 即可得到表面层原子的成分、含量、化学键合等方面的信息^[4]. 图 1 至图 4 给出扩 Ga 样品的俄歇分析情况(仅给出部分俄歇能谱, 其它略). 从俄歇谱看出, 在近表面 p 型扩散层中, 主要元素有 Si、Ga、O、C、K、N、Cl、S 等, 但没有发现重金属元素. 对几种样品的表面层不同微区、不同深度, 进行了多次的俄歇分析, 其结果基本相同. 充分证明了, 在高温氧化膜(SiO₂)硅片上进行 Ga 预淀积、长时间结深推移和高 Ga 掺杂的过程中, p 型扩散层中没有受到外来重金属杂质的沾污, 进而说明了 SiO₂ 层对重金属有良好的屏蔽作用.

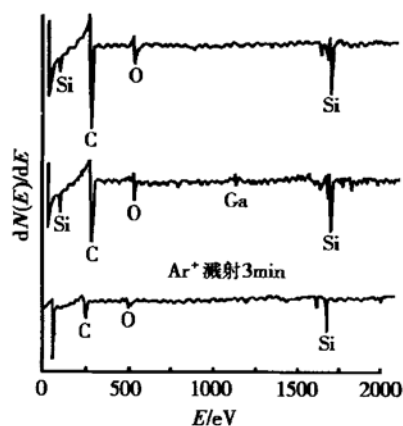


图 1 A 组样品的俄歇能谱 表面及 Ar^+ 溅射 3min
Fig. 1 Auger electron spectra of group A sample Surface and Ar^+ sputtering at 3min

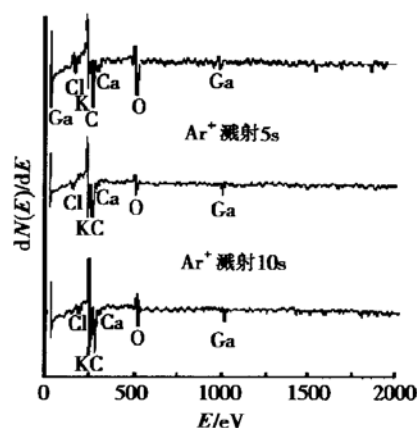


图 2 A 组样品的俄歇能谱 表面及 Ar^+ 溅射 5、10s
Fig. 2 Auger electron spectra of group A sample Surface and Ar^+ sputtering at 5 and 10s

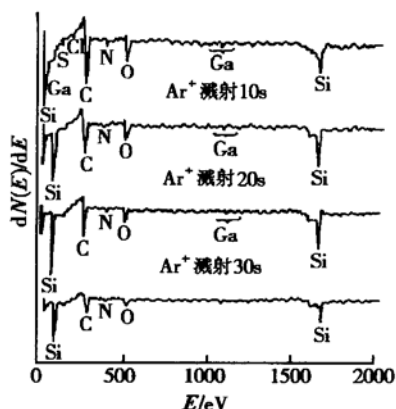


图 3 B 组样品的俄歇能谱 表面及 Ar^+ 溅射 0、20、30s

Fig. 3 Auger electron spectra of group B sample Surface and Ar^+ sputtering at 10、20 and 30s

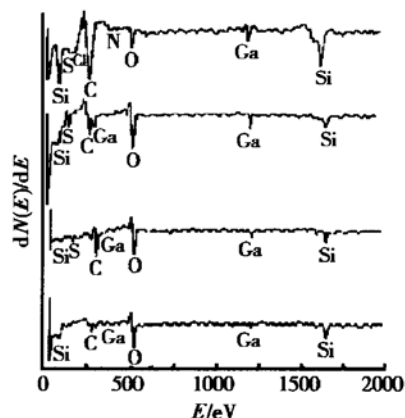


图 4 C 组样品的俄歇分析 在同一片远离溅射 30min 的地区重选两个分析点。

Fig. 4 Auger electron spectra of group C sample Choosing another two analytical spots at the same layer away from the spots sputtered for 30min

5 分析与讨论

FZ(悬浮区熔法)的 n 型硅单晶纯度高,其中所含的金属杂质(Cu、Fe、Ni、Mn 等)约为 $0.5 \sim 2 \times 10^{-9}$ 范围,含量极少,不会对器件产生影响.金属杂质的来源:扩散炉体、石英管、石英舟、气氛、净化系统、金属用具(指镊子操作划伤硅片)等,这些因素由于直接或间接的关系,不同程度地造成裸硅片的金属杂质污染.

5.1 裸 Si 系

(1) 硅片经一系列加工处理,往往在裸 Si 面造成比体内更多的损伤和晶格缺陷,这些区域存在应力场的作用,易构成杂质富集中心;

(2) 裸 Si 表面存在大量悬挂键,因受环境影响,易造成分子、原子和离子类型的杂质污染;

(3) 原子型杂质如 Au、Cu、Fe、Ni、Mn 等,在硅表面属于化学吸附,吸附力最强,难以去除;

(4) 在低浓度 Ga 和高浓度 Ga 掺杂过程中,扩散

系统中的 Ga 蒸汽压较高, 裸 Si 面直接接触强扩散流, 故 Ga 容易在上述区域富集, Ga 很可能与金属、Si 等杂质发生化学反应;

(5) 对硅而言, 重金属为间隙式扩散, 属于快扩散杂质, 如在 1200°C 时, 其扩散系数为 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. 硅表面或体内的微缺陷区域(或位错密度较高), 对重金属有较强的吸收作用, 且在 Si 中的溶解度随温度的变化很大, 如 Cu 在 1200°C 时其溶解度相当于室温下的一千万倍, 故极少量重金属沾污在降温过程中均会导致过饱和. 重金属极易沿位错线沉积, 并沿位错线发生增强扩散, 破坏了杂质扩散的均匀性及结深的一致性^[3].

鉴于上述情况, 重金属及其它杂质在高温扩 Ga 过程中, 易在裸 Si 面造成缺陷, 使扩散均匀性差, 并在硅表面及体内构成复合中心, 使漏电流增大. 因此, 严重影响器件性能及成品率.

5.2 SiO_2/Si 系

(1) SiO_2 膜的产生是 Si 与 O_2 的一种化学反应, 经过高温氧化后, 则原 Si 表面消失而产生新的 Si 表面. 不仅由于 Si 与 O_2 的结合, 基本消除了硅面的悬挂键, 而且也铲除了原 Si 面的部分微缺陷, 这样就减少或避免了杂质富集中心;

(2) 硅表面因有高质量的 SiO_2 层覆盖, 将高的 Ga 蒸汽压和扩散流与硅面隔离开, 这样就避免了 Ga 金属等杂质直接沉积在 Si 表面, 即在 SiO_2/Si 界面不会发生上述杂质堆积现象, 减少或防止了因扩散造成的缺陷^[2];

(3) 重金属杂质在 SiO_2 中表现为慢扩散特性, 如在 1200°C 时, 其扩散系数为 $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下, 与在 Si 中相比较, 扩散系数相差 5~9 个数量级, 表明重金属杂质在 SiO_2 中扩散系数很小. 例如, 先在硅面生长 1~1.2 μm 厚的高质量氧化膜, 通过计算, 在长时间高温扩 Ga 过程中, 重金属杂质不会穿过(扩散) SiO_2 层;

(4) SiO_2 对大多数电化学活泼物质不起反应, 是很好的电绝缘层, 它具有良好的杂质壁垒和机械屏蔽作用; SiO_2 层能使“洁净”硅面同外界隔离, 它对硅面有很好的钝化和保护作用, 这样就防止了金属等杂质的污染;

(5) 俄歇检测灵敏度有限, 深度剖析时还有择优

溅射对数据干扰等因素的影响, 可能有的杂质没有检测到信号, 出现“漏检”现象. 但根据 SiO_2 的物理性质和化学性质, 及其重金属在 SiO_2 中的慢扩散特性, 一定厚度的高质量热氧化层, 确保能将外来重金属杂质“捕获”于 SiO_2 层中, 不会到达 Si 面及体内. 若有“漏检”杂质, 可能是氧化前硅表面有金属的沾污, 或氧化初期来源于管道系统的金属污染.

由上述分析, 后者工艺(SiO_2/Si 系) 优于前者(裸 Si 系). SiO_2 层的钝化保护作用, 及其对重金属杂质的屏蔽效应, 是有效防止重金属沾污的重要因素. 因此, 先在硅片上热生长一定厚度的高质量氧化层, 然后进行 Ga 预淀积、长时间结深推移和高 Ga 掺杂, 利用 SiO_2 对重金属的屏蔽作用, 可明显的提高扩散质量, 消除裸 Si 系扩 Ga 的弊病, 有利于改善硅器件性能, 并能提高器件的稳定性和可靠性.

6 结语

通过实验和对扩 Ga 样品的俄歇分析及理论讨论, 充分说明, 采用 Ga 在 SiO_2/Si 系扩散工艺, 利用 SiO_2 对重金属有良好的屏蔽效应, 避免了 p 型扩散层重金属杂质的沾污, 明显改善和提高了硅器件的电参数性能、稳定性、可靠性及产品合格率.

参考文献

- [1] Liu Xiuxi, Zhao Fuxian, Xue Chengshan, et al. Study on quality improvement of gallium diffusion in SiO_2/Si system and improvement of electron device performance. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16(3): 235[刘秀喜, 赵富贤, 薛成山, 等. 采用 SiO_2/Si 系扩镓提高扩散质量和器件性能的研究. 半导体学报, 1995, 16(3): 235]
- [2] Liu Xiuxi, Xue Chengshan, Sun Ying, et al. Gallium doping effect in bare silicon system and SiO_2/Si system. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(2): 153[刘秀喜, 薛成山, 孙瑛, 等. 镓在裸 Si 系和 SiO_2/Si 系掺杂效应. 物理化学学报, 1997, 13(2): 153]
- [3] Xie Mengxian, Liu Guowei. Principle of semiconductor technics (I). Beijing: National Defense Industry Publishing House, 1980[谢孟贤, 刘国维. 半导体工艺原理(上册). 北京: 国防工业出版社, 1980]
- [4] Theory Analysis Center of Institute of Semiconductor Research, CAS. Inspection and Analysis of Semiconductor. Beijing: Science Press, 1984: 198[中国科学院半导体研究所理论分析中心研究室著. 半导体的检测与分析. 北京: 科学出版社, 1984: 198]

Auger Analysis on p-Type Diffusion Layer (Using Diffusion Galium in SiO₂ Series)

Sun Ying¹ and Wang Fengying²

(1 Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China)

(2 Ji'nan Semiconductor Research Institute, Ji'nan 250014, China)

Abstract: Using the diffusion of galium in SiO₂/Si series, Auger analysis of gallium-diffused silicon wafer is made. No heavy metal is found in SiO₂ p-type diffusion layer. This indicates that SiO₂ layer shields the heavy metal impurities effectively, and favors to improve the properties of electric parameter, the stability and reliability of silicon components.

Key words: SiO₂ layer; gallium diffusion; heavy metal impurities; Auger analysis

PACC: 6170T **EEACC:** 8140; 2830

Article ID: 0253-4177(2002)10-1088-05