

硅单晶漩涡缺陷的铜镀饰腐蚀显示

宗祥福 陈一 曹厚钧 顾孝义 郑家芝

(复旦大学物理系)

81年8月19日收到

提 要

通过对铜在硅中行为的研究,我们提出了漩涡缺陷的铜镀饰腐蚀显示工艺。本工艺适用于各类无位错硅单晶的漩涡缺陷显示,不但操作方便,而且显示灵敏,结果的重复性好。

一、前言

漩涡缺陷使 p-n 结及 Si-SiO₂ 界面性能劣化^[1,2],从而严重影响了器件的制造,所以近年来对它的形成机理的研究、消除及减少漩涡缺陷工艺的探索已成为提高无位错硅单晶质量的重要方面^[2-5],而漩涡缺陷的显示方法又是这些研究中的首要问题。为此曾发展了“OS”检测^[2,6]及各种腐蚀显示工艺^[2,6-8],但前者很难用于 CZ 单晶,后者由于灵敏度限制很难用于<100>的无位错单晶。我们在研究 Si 中 Cu 行为的基础上拟定了合理的镀饰工艺,再采用择优腐蚀来显示铜镀饰增强后的漩涡缺陷,把铜镀饰和择优腐蚀相结合的无位错硅单晶漩涡缺陷显示技术,既克服了常规腐蚀显示中对某些单晶特别是<100>单晶不够灵敏的缺点,又克服了“OS”法检验中因高温而引起的原生缺陷的变化,还避免了常用铜镀饰 x 貌相及铜镀饰红外显微显示方法遇到的设备不足的问题。我们通过实验确定了具体操作工艺,经试用按此工艺检测,不仅操作方便而且检测灵敏、重复性好。

二、铜镀饰腐蚀工艺

1. 切片、研磨和化抛

检测样品的厚度与铜扩散时间及扩铜后冷封时散热速率密切相关,同时考虑到样品过薄引起腐蚀上的困难,经过实验,我们选定样品厚度为 2—3mm,切好的样品用洗涤剂溶液或用 H₂SO₄:H₂O₂ = 1:4 煮沸,以去除火漆及沾污物。先用粗砂(> M28) 磨去刀痕,细砂(< M14) 磨去粗磨留下的损伤层,再用水冲洗干净。研磨后样品表面的机械损伤使镀饰时引起铜的富集,此外表面损伤区域也会释放位错而影响观察结果,为此研磨后的样品必须再经化抛,以便去除硅表面的损伤。为了确保化抛质量,化抛前样品用 H₂SO₄:H₂O₂ = 1:4 煮沸,去油污,化抛溶液可用 HNO₃:HF = 4:1。化抛一直进行到样品表面平整光亮为止。

2. 镀铜和铜镀饰

镀铜前样品的表面必须清洁,否则会影响镀铜效果而使铜镀饰失败,经化抛后良好的

表面在未受沾污时应是疏水的。把清洁的样品浸入重量比为 1% 的 CuSO_4 水溶液和 HF 组成的体积比为 1:1 的溶液中镀铜(约 10 秒), 镀毕后取出样品在热去离子水中洗净, 这时肉眼就能见到样品表面的铜层, 待样品干燥后装入石英舟。

铜镀饰条件恰当与否是整个工艺的关键。

铜在硅中的扩散、沉积行为比较复杂。样品种内外各种理化条件如杂质、缺陷、应力分布、温度分布、保护气氛等对铜在硅中的行为都有很大的影响。Tweet^[9] 和 Zener^[10] 曾给出杂质在晶体中沉积的数学表示式为

$$\varphi = \exp [- (\tau / \tau_p)^\alpha]$$

式中 φ 是杂质的未沉积部分, τ_p 是弛豫时间, α 是取决于沉积物几何形状的修正值, 对于球形沉积 $\alpha = 3/2$, 而对于柱形沉积 $\alpha = 1$ 。铜以填隙方式在硅中扩散, 而晶格缺陷可以作为空格点的源头, 从而使 τ_p 大大减少, 也即与点阵完整处相比晶格缺陷处铜沉积速率大大增加。但在一定沉积温度下, 完整晶格处存在有空格点与填隙原子的产生与复合的动态平衡过程, 这也给铜的沉积创造了条件, 因而高温扩铜固然能减少铜镀饰时间, 但由于空格点及填隙原子浓度增加会使晶格完整处也出现铜沉积, 而且高温时铜的平衡浓度很高, 结果导致铜的析出而影响镀饰效果。此外, 考虑到漩涡缺陷的温度稳定性, 过高的扩铜温度 ($\geq 900^\circ\text{C}$) 会使缺陷发生变化, 而使检测不能真实反映原始单晶的质量情况, 所以选择合适的扩散温度及冷却时间, 使无缺陷处铜不沉积(使 $\tau \ll \tau_p$) 而仅在需要检测的缺陷处沉积(使 $\tau \gg \tau_p$), 以及不使被检测的缺陷发生消失及增殖是很重要的。

我们曾在 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 、 1000°C 、 1100°C 等温度下作铜镀饰腐蚀显示, 结果发现 600°C 铜镀饰很难达到增强择优腐蚀显示的效果, 700°C 铜镀饰大蚀坑(丘)显示较充分, 而小蚀坑不能充分显示, 800°C 铜镀饰大小蚀坑都能充分显示, 且对一些常规腐蚀能显示漩涡缺陷的硅单晶作铜镀饰腐蚀显示, 其分布图形及密度均能较好地对应。 900°C 铜镀饰尽管也能显示大小蚀坑, 但分布图形却会发生不同程度的变化, 这很可能与缺陷的热稳定性有关。而在 1100°C 铜镀饰后漩涡缺陷的密度分布不仅有明显的变化, 有时大小蚀坑分布甚至互换位置。由此可知, 尽管许多资料报道铜镀饰温度都高于 900°C ^[2,11], 而我们认为这对热稳定温度较高的缺陷如位错等可能较合适, 对于 CZ 单晶中热稳定温度较低的漩涡缺陷, 采用 900°C 以上的高温铜镀饰则会带来偏差, 采用 800°C 扩铜效果较为理想。

具体操作方法为: 把样品推入 800°C 扩散炉内(N_2 气氛)恒温 1 小时后拉出, 将样品放在铝板上自然冷却至室温。在上述条件下, 最初一段时间样品的平均冷却速率为 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 左右。还须指出, 不同的冷却速率直接影响铜在硅中的分布, 从而影响镀饰效果。原则上讲, 高速冷却有利于镀饰, 但过大的冷却速率会使硅片碎裂或引入滑移位错。采用 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 左右的冷却速率其镀饰效果较为理想。

3. 研磨化抛、择优腐蚀和金相观察计数

经铜镀饰后的硅片表面存在合金层, 它不能反映体内缺陷的真实情况, 必须磨去。研磨后的样品表面必须再次严格化学抛光(条件同前)使缺陷显示有一个干净的背景。经研磨化抛后, 通过红外显微镜可观察到沉积物的形貌花纹。

择优腐蚀工艺步骤同通常择优腐蚀步骤相同。具体方法是: 把清洁的无损伤样品放

入由重量比为 33% 的 CrO_3 水溶液和 HF 组成的体积比为 5:1 的溶液中腐蚀 1 至 1.5 小时，腐蚀后的样品取出在水中洗净。这时肉眼就能看到漩涡缺陷的蚀坑图形。最后进行金相观察、计数。

三、结 果

图 1—4* 为采用铜镀饰腐蚀工艺对 FZ<100>、FZ<111>、CZ<100> 及 CZ<111> 几种硅单晶进行漩涡缺陷显示所得的漩涡分布图形照片；由这些照片可知铜镀饰腐蚀显示工艺可适用于各类无位错单晶。铜镀饰红外透射显微镜观察和铜镀饰 X 射线貌相技术已被广泛地用于漩涡缺陷的研究，我们曾将铜镀饰腐蚀显示工艺与它们作了比较，硅片铜镀饰后红外显微镜成象如图 5 所示，而它的腐蚀显示结果如图 6 所示，硅片铜镀饰后透射 X 射线貌相照片如图 7 所示，而它的腐蚀显示结果如图 8 所示。红外显微镜是观察成象平面上的缺陷，腐蚀显示反映了被腐蚀区域中缺陷的情况。而透射 X 射线貌相给出了整个硅片中的缺陷。考虑到所有这些差别，比较上述二组照片就能看出它们之间存在很好的对应关系。

所以，将铜镀饰与择优腐蚀相结合亦能得到上述两种技术所对应的结果，而且工艺操作简便，检测灵敏，还避免了设备方面的困难。

我们多次将同一样品分为几块，由不同操作者在不同时间采用铜镀饰腐蚀显示工艺显示漩涡缺陷，结果都能很好的重复。图 9 为一块样品分为两半后铜镀饰腐蚀显示的漩涡分布照片，图形能很好地相互对应，证明本工艺有很好的重复性。

上海第二冶炼厂杨灏同志协助样品加工，我校詹永森同志和上海电子材料一厂孙旋同志协助整理资料，特此感谢。

参 考 文 献

- [1] G. H. Schwuttke, *Micro. Reliab.*, **9**, 397 (1970).
- [2] A. J. R. de Kock, *Phil. Res. Rept. Suppl.*, No. 1, 1 (1973).
- [3] H. Föll, U. Gösele and B. O. Kolbesen, *J. Cryst. Growth*, **40**, 90 (1977).
- [4] A. J. R. de Kock and W. M. Van de Wijgert, *J. Cryst. Growth*, **49**, 718 (1980).
- [5] A. Murgai, H. C. Gatos and W. A. Westdorp, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2240 (1979).
- [6] ASTM, F416-77 (1980).
- [7] F. Secco d'Aragona, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 948 (1972).
- [8] H. R. Huff and E. Sirtl, Proc. 3rd Inter. Sym. Silicon Mat. Sci. and Tech., "Semiconductor Silicon" H. Seiter, 187 (1977).
- [9] A. G. Tweet, *Phys. Rev.*, **106**, 221 (1957).
- [10] C. Zener, *J. Appl. Phys.*, **20**, 950 (1949).
- [11] W. C. Dash, *J. Appl. Phys.*, **27**, 1193 (1956).

* 图 1—6 见图版 I, 图 7—9 见图版 II.

Revealing of Swirl Defects in Silicon Crystal through Copper Decoration Etching

Zong Xiangfu, Chen Yi, Cao Houjun,
Gu Xiaoyi and Zheng Jiazhi

(*Department of Physics, Fudan University*)

Abstract

A technique of copper decoration etching to reveal swirl defects has been developed based on the studies of copper behaviors in silicon, the technique can be used to reveal swirl defects in various dislocation-free single crystals of silicon. It is convenient, sensitive and repeatable.