

原子氢钝化硅中与铜有关的缺陷

王忠安 陈开茅 秦国刚

(北京大学物理系)

1984年11月20日收到

研究结果表明在300℃时用原子氢钝化与铜有关的缺陷($E_{T_1} = E_V + 0.222\text{eV}$ 和 $E_{T_2} = E_V + 0.411\text{eV}$)效果明显,但在同样温度下用分子氢和真空热处理却无效。

一、引 言

铜在单晶硅中是快扩散杂质并且对硅器件性能有很坏的影响。这是因为铜能在硅中缺陷处,主要是在有位错线的地方沉淀,形成所谓的位错管道,有时这些管道能使 p-n 结短路,特别是双极型器件,这是个非常严重的问题^[1]。本实验中 n^+p 二极管经扩铜后击穿特性全部变差。因此设法把硅中的铜吸取出来或把它钝化在体内,就成为改善由铜所沾污的硅材料和硅器件性能的必要措施之一。

近几年来 Pearson 等人用等离子体氢钝化锗中的铜取得了明显效果^[2]。Pankove 等人利用等离子体氢钝化硅中的悬挂键^[3]和 Benton 等人利用等离子体氢钝化硅中因激光照射而产生的缺陷^[4]都取得了可喜的结果。但到目前为止,我们还没有看到等离子体氢对硅中铜的钝化作用的报道。

本文的目的是研究硅中铜与等离子体氢的相互作用。研究结果表明等离子体氢对硅中铜同样有很好的钝化效果。

二、实验与结果

我们使用 P 型区熔硅,电阻率为 $60-80\Omega \cdot \text{cm}$, 晶向 $\langle 111 \rangle$ 。按照平面管的常规工艺制成 n^+p 型二极管。利用 C-V 法测得 P 区的浅杂质浓度 ($N_A - N_D$) $\approx 2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 。

在 n^+p 结硅片的背面淀积铜。经 1050℃ 扩散 1 小时,然后正面淀积铝做电极,背面淀积铝做欧姆接触。在 460℃ 高纯氮气保护合金半小时。图 1 中标有 2 的曲线是它的 DLTS 谱(深能级瞬态谱),从中可见有三个峰,即 $E_{T_1} = E_V + 0.222\text{eV}$, $E_{T_2} = E_V + 0.411\text{eV}$ 和 $E_{T_3} = E_V + 0.361\text{eV}$ 三个能级,其中 E_{T_1} 和 E_{T_2} 是与铜有关的能级。由 DLTS 测量知道硅中激活铜的浓度约为 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 。 E_{T_3} 能级在未掺铜的硅片中(经 1050℃, 真空加热 1 小时)就存在,如图 1 中标有 1 的曲线就是它的 DLTS 谱。

把这些经扩铜,合金后的二极管分为三部分,分别做下面的实验。

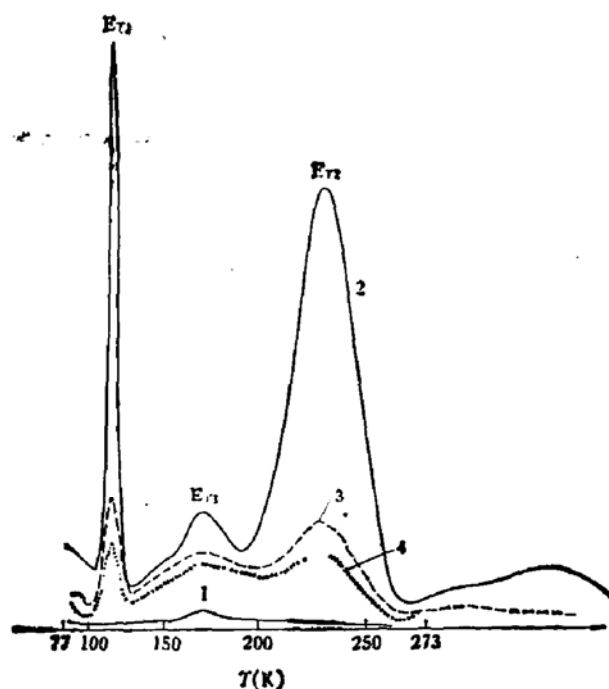


图1 等离子氢处理的 DLTS 谱, 样品 8#-①

谱线 1: 未掺铜的硅片(但经 1050℃ 加热处理 1 小时)

谱线 2: 掺铜后, 等离子体氢处理前

谱线 3: 掺铜后, 等离子体氢处理 1 小时后

谱线 4: 掺铜后, 等离子体氢处理 3 小时后

1. 等离子体氢处理

(1) 样品温度不变, 改变时间

把样品 8#-① 放在等离子体氢设备(最大输出功率 500W, 频率 10—11MHz) 的钟罩内, 当真空度达到 3×10^{-1} 托时, 加热样品至 300℃, 通入高纯氢气, 当真空度为 0.5 托时开始辉光放电, 1 小时后, 停止放电, 关断氢气, 当样品温度降到 80℃ 以下时, 取出样品进行 DLTS 测量, 谱线如图 1 中标有 3 的曲线, 由图可见大部分铜被钝化了。然后, 用与前同样的方法, 把样品 8#-① 再钝化两小时(总共钝化 3 小时)。DLTS 谱线如图 1 中标有 4 的曲线。由图明显可见, E_{T1} 峰的高度(DLTS 谱峰的高度与缺陷的浓度成正比)降低了 85%, E_{T2} 峰的高度降低了 84%。由此可见, 等离子体氢对硅中铜钝化的效果十分显著。

(2) 保持钝化的时间不变, 改变样品温度

分别把掺铜的样品 A、L 和 M 放入等离子体氢设备的钟罩内, 温度从 130℃ 改变到 280℃, 在这之间的五个温度下各处理 1 小时, DLTS 峰高随温度的变化如图 2 所示。结果表明钝化的效果与样品的温度有关, 约 200℃ 开始有钝化作用, 温度越高钝化效果越明显。

2. 分子氢处理

样品 13#-① 经 DLTS 测量后(谱线如图 3 标有 1 的曲线)放在等离子体氢处理设备

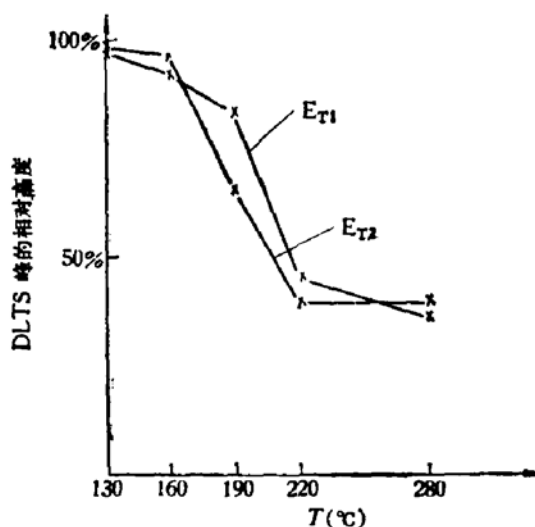


图2 与铜有关的缺陷的 DLTS 峰高随温度的变化, 样品 A, L 和 M

E_{T1} 峰用 $\times$ 表示

E_{T2} 峰用 $+$ 表示

(掺铜后, 钝化前的峰高为 100%)

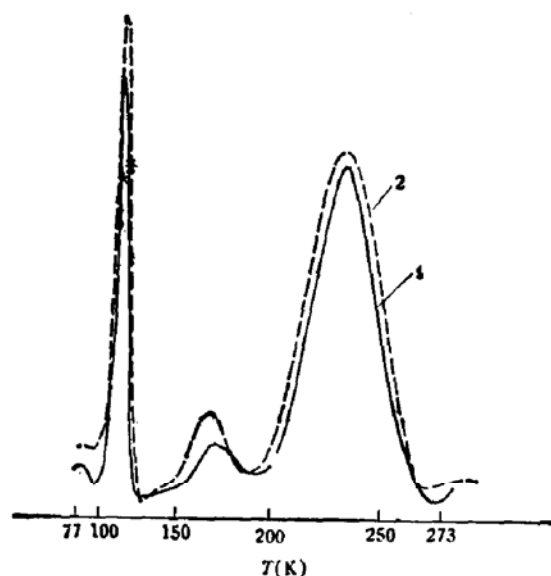


图3 分子氢处理的 DLTS 谱,

样品: 13[#]-①

谱线 1: 掺铜后, 分子氢处理前

谱线 2: 掺铜后, 分子氢处理 2 小时后

的钟罩内, 除了没有辉光放电外, 一切过程同 1-(1)。处理 2 小时后, DLTS 谱如图 3 中曲线 2。由图可见, 处理后峰的高度略有增加, 比如, E_{T1} 峰增高 7%, 这说明分子氢对硅

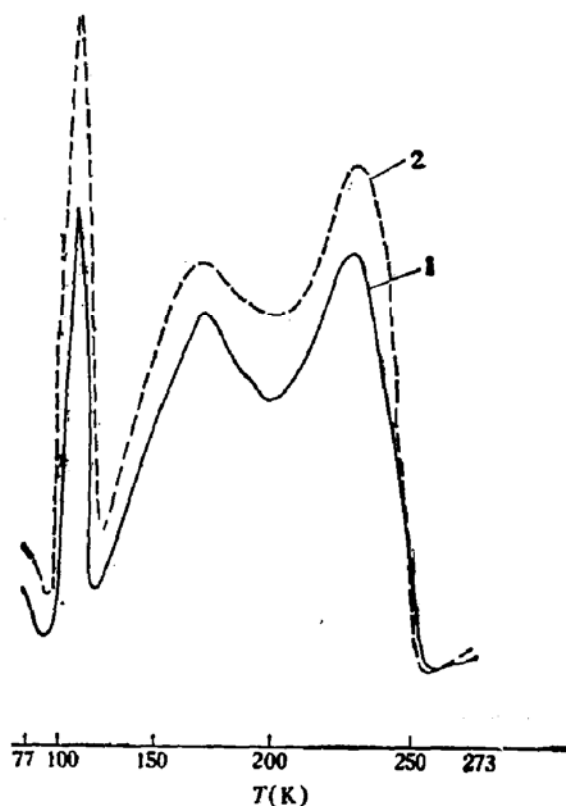


图4 后真空热处理的 DLTS 谱, 样品 8[#]-①

谱线 1: 掺铜后, 在 300°C 等离子体氢处理 3 小时后

谱线 2: 样品测完谱线 1 后, 再经真空热处理 2 小时
(300°C, 3×10^{-4} 托)

中激活的铜没有钝化作用。

3. 真空热处理

把样品 16[#] 经 DLTS 测量后放在等离子体氢处理设备的钟罩内,除了没有辉光放电和不通氢气外,其他过程同 1-(1)。真空处理 2 小时后,经 DLTS 测量后峰的高度略有增加,比如 E_{T_1} 峰增高 8%。这个结果说明真空热处理对硅中铜没有钝化作用。

4. 后真空热处理

把掺铜后经 3 小时等离子体氢处理的样品 8[#]-② 再进行真空热处理(条件同 3)两小时,进行 DLTS 测量,从放大 10 倍的 DLTS 谱(如图 4 中曲线 2)可见,峰的高度回升了,比如 E_{T_1} 峰回升了 40%。这说明激活铜的浓度又增加了。

三、讨 论

等离子体氢对硅中铜的钝化效果十分明显,而分子氢毫无效果,这个事实使我们想到,激活的铜在硅中可能以某种具有悬挂键的络合物的形式存在。它和极活泼的原子氢很容易键合,形成铜和氢的复合体,饱和了铜的悬挂键,使激活铜的浓度大大减少。与此相反,分子氢的分子结构比较稳定,在一般情况下很不活泼,不易和铜键合,因此分子氢对硅中铜没有钝化作用。

实验结果表明,等离子氢钝化除了和时间有关外,还和样品的温度及钝化的功率有关。等离子体氢钝化从 200℃ 开始有效,随温度的升高钝化的效果越加显著。这说明原子氢对铜的钝化有个温度的下限,这可能是因为原子氢进入硅中需要的能量是一定的。

经等离子体氢处理 3 小时后又在 300℃ 的真空中热处理两小时的样品 8[#]-②, DLTS 测量 E_{T_1} 的峰回升了 40%,这个事实说明了铜络合物中的 H 键在 300℃ 时可能部分断裂,使原子氢从硅中跑出,形成分子氢,使留在硅中铜的悬挂键增加了,即激活铜的浓度增加了。Pankove 等人在“多晶硅和单晶硅的氢化和去氢作用”^[1]一文中用质谱分析的方法证明了在经等离子体氢处理又经真空加热处理的样品中,在 250℃ 以上,析出的气体就是氢气。本文样品加热的温度是 300℃,当然氢原子能从断裂的铜络合物的 H 键的硅中跑出来。

总之,实验表明,等离子体氢(即原子氢)能够很有效的钝化硅中的铜,而分子氢与真空热处理在同样的温度下却不能起钝化作用。

本研究工作表明,在硅器件制作过程中如果无意引入有害的铜,可以用等离子体氢来钝化它。

参 考 文 献

- [1] R. D. Thompson and K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, 41, 440 (1982).
- [2] S. J. Pearton, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 253 (1982).

- [3] J. I. Pankove, M. A. Lampert and M. L. Tarrg, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 439 (1978).
[4] J. L. Benton, C. J. Doherty, S. D. Ferris, D. L. Flamm, L. C. Kimerling and H. J. Leamy, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 670 (1980).

Atomic Hydrogen Passivation of Copper-Related Defects in Silicon

Wang Zhongan, Chen Kaimao and Qin Guogang

(Department of Physics, Beijing University)

Abstract

The result of this study shows that hydrogen atoms passivate copper-related defects ($E_{\text{Ti}}=E_v+0.222$ eV and $E_{\text{Ta}}=E_v+0.411$ eV) effectively at 300°C, but the hydrogen molecules and vacuum thermal treatment at the same temperature do not have such an effect.