

硅中吸除技术的物理机制

陈 畅 生

(武汉大学物理系, 武汉, 430072)

1990年11月5日收到, 1991年8月28日修改定稿

本文探讨了吸除过程中, 各种不同的吸除技术在硅片的底面或内部产生的吸除源凝聚金属杂质的阱作用和发射自隙原子的源作用, 以及代位金属原子在含有吸除源的硅中的扩散行为。导出了表征硅中吸除源吸除金属杂质机制的吸除方程组, 并用之具体计算了不同的底面吸除源对金杂质的吸除作用。理论结果较好地解释了各种吸除技术的吸除性质, 为实际硅器件工艺选择最佳吸除条件提供了理论依据。

PACC: 6630J, 8140, 6170R

一、导 言

自 Higuchi 等人第一次报道硅底面的掺高浓 P 层具有吸除硅片内部金属杂质的性质^[1]以来, 人们发展了各种不同的吸除技术并在器件工艺中广泛地应用。

人们提出过各种不同的吸除模型来解释吸除技术的物理机制, 如 Meek 等人提出的吸除源金属溶解度增加模型^[2]、Bronner 和 Plummer 的无限深阱模型^[3]和 Kang 及

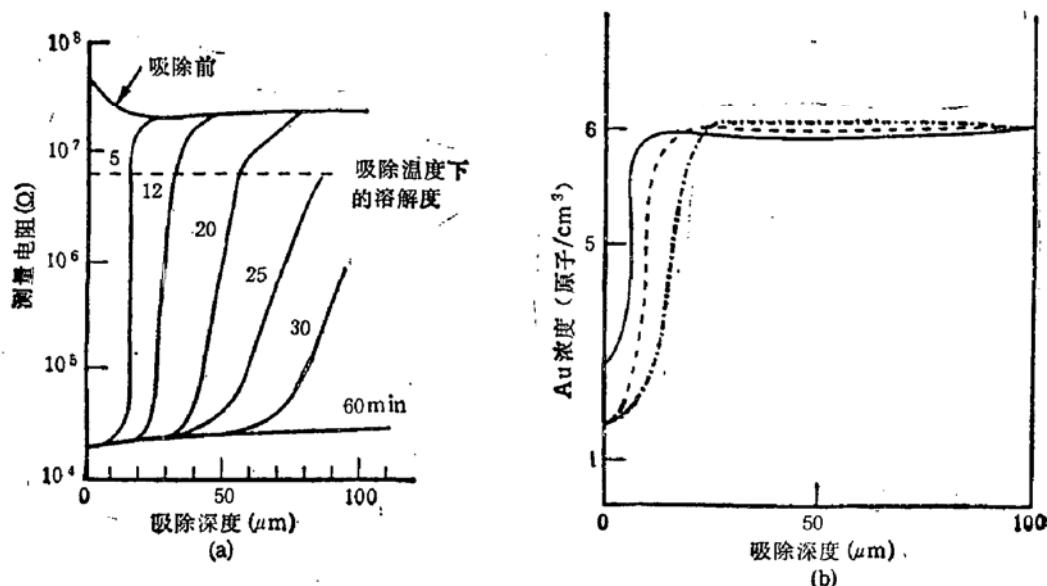


图 1 硅中金杂质的吸除

(a) 吸除源为底面掺 P 层^[1] ($T = 1000^\circ\text{C}$) (b) 吸除源为底面机械损伤层^[1] ($T = 900^\circ\text{C}$)
— 10min --- 20min - - - 30min

Schroder 提出的分凝加扩散模型^[4]。这些模型都只能定性地反映各种吸除技术的部份性质。

仔细地分析各种吸除技术的吸除过程，可以发现，它们都存在一个共同特点：在硅片的底面或体内产生一个或多个具有一定大小的缺陷。这种缺陷具有吸除硅片内部金属杂质的能力^[5]，称为吸除源（G）。不同吸除技术产生的吸除源各不相同，其吸除效果也各不相同。对于同一种吸除技术，吸除效果还与吸除处理的温度和时间、吸除源与待吸除金属杂质的距离有关。图 1 给出了吸除源为底面掺高 P 层和机械损伤层时对硅中金（Au）杂质的吸除作用。

在这篇文章，作者详细地分析了吸除源的二个基本作用：凝聚金属杂质的阱作用和发射自隙原子的源作用。讨论了代位金属杂质在含吸除源硅中的扩散机制，导出了反映金属杂质在硅中被吸除的动力学过程的吸除方程组。并用之具体计算了不同的底面吸除源对硅中 Au 杂质的吸除，给出了硅中 Au 杂质浓度分布与吸除因素（Au 在 G 及 Si 中的扩散系数、分凝系数、吸除热处理温度和时间等）之间的定量关系。理论结果较好地解释了各种吸除技术的吸除性质。为实际器件工艺中选择最佳吸除条件和技术提供了理论依据。

二、吸除源的作用

吸除源（G）在吸除过程中具有发射自隙原子的源作用和凝聚金属杂质原子的阱作用。

1. 发射自隙原子的源作用

高分辨电镜观测表明^[6]：在硅底面掺 P 层的生成过程中，其与硅区交接的界面附近区域会出现具有单斜结构的 SiP 沉淀，并使其体积膨胀了~100%，但并没有晶格畸变的现象出现。这表明，掺 P 层的体积膨胀容纳了大量的自隙原子^[7]。其他许多实验也证实了吸除源含有大量自隙原子的事实^[7]。

吸除过程中，处于吸除源内的大量自隙原子会越过与硅区交接的界面，在硅区内部扩散，并参与 Kick-Out 机制，帮助代位金属原子脱离格点位置，成为具有较大扩散系数的间隙原子。

设吸除源内的自隙原子浓度为 N_{Ie}^0 。 t 时刻，它们越过界面，在 Si 区内部形成具有 Gauss 分布形式的自隙原子浓度 N_I ：

$$N_I = N_{Ie}^0 e^{-\frac{x^2}{4D_I t}} \quad (1)$$

这里， x 为自隙原子扩散到硅区内部的距离； D_I 为自隙原子的扩散系数，它的值由下式决定^[3]：

$$D_I = 168 e^{-2.328 \text{eV}} / K_B T (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (2)$$

K_B 为 Boltzmann 常数， T 为温度（K）。

2. 凝聚金属杂质的阱作用

由于吸除源的结构组态、能带状态等与硅单晶都不相同，金属杂质在 G 区及 Si 区具

有不同的溶解度，在G区及Si区交接的界面附近区域会出现分凝现象：金属原子（m）会从溶解度小的区域向溶解度大的区域凝聚。Baldi 等人用分凝系数S来描述这种现象^[8]，它定义为m原子在G区及Si区的溶解度之比：

$$S = C_{m,G} / C_{m,Si} \quad (3)$$

这里， $C_{m,G}$ 、 $C_{m,Si}$ 分别为m原子在G区及Si区的溶解度。

$$C_{m,Si} = N_{Si} e^{-E_{m,Si}/K_B T} \quad (4)$$

$$C_{m,G} = N_G e^{-E_{m,G}/K_B T} + N_{Si} e^{-E_{m,Si}/K_B T} \quad (5)$$

这里， N_{Si} 、 N_G 分别为单位体积中硅原子及G原子的数目； $E_{m,Si}$ 、 $E_{m,G}$ 分别为m原子在Si中及G中的激活能。

假设在吸除处理前，m原子以浓度 C_0 均匀地分布在Si区内，即：

$$C_{m,Si}(x, t)|_{t=0} = C_{m,Si}(x, 0) = C_0 \quad (6)$$

吸除过程是一个准静态过程。吸除开始后的t时刻，m原子在Si区边界上的浓度可以表示为：

$$C_{m,Si}(0, t) = \frac{C_0}{1 + g_{m,G}} \quad (7)$$

这里， $g_{m,G}$ 为表征吸除源G吸除m原子特性的参数，称为吸除参数。

$$g_{m,G} = \frac{D_{m,G} \cdot \Delta d}{D_{m,Si} \cdot \Delta l} S \quad (8)$$

可以看出，它与m原子在G区及Si区的扩散系数 $D_{m,G}$ 、 $D_{m,Si}$ ，m原子在G区及Si区的凝聚距离 Δd 、 Δl 及分凝系数S有关。

三、代位金属原子在含吸除源的硅中的扩散

硅中大多数的代位金属原子（ m_s ）通常先转换成间隙原子然后以间隙迁移的方式扩散^[9]。代位原子转换成间隙原子的机制有二种，即分解机制（Frank-Turnbull 机制）： $M_s \rightleftharpoons M_i + V$ ；和踢出机制（Kick-Out 机制）： $M_s + Si_i \rightleftharpoons M_s$ 。这里，V和 Si_i 分别为硅空位和自隙原子。

对于含有吸除源的硅单晶来说，由于大量自隙原子的存在并参与踢出代位原子的作用，硅中 m_s 原子通过 Kick-Out 机制扩散。这种扩散需要满足一组含有 m_s 原子、间隙金属原子 m_i 和自隙原子间相互耦合的微分方程组，即：

1. 表征间隙金属浓度 C_{mi} 及自隙原子浓度 C_i 的变化引起代位金属浓度 C_{ms} 变化的反应方程：

$$\tau \frac{\partial C_{ms}}{\partial t} = -(K_i^{eq} C_{mi} C_i - C_{ms}) \quad (9)$$

这里， τ 是描述自隙原子踢出 m_s 原子所需的时间常数； K_i^{eq} 是反应平衡常数，它由热平衡时 m_s 原子、 m_i 原子和自隙原子的平衡浓度 C_{ms}^{eq} 、 C_{mi}^{eq} 及 C_i^{eq} 决定：

$$K_i^{eq} = \frac{C_{mi}^{eq}}{C_{ms}^{eq} C_i^{eq}} \quad (10)$$

2. 描述扩散过程中金属原子数守恒的微分方程：

$$\frac{\partial C_{m_i}}{\partial t} = D_{m_i} \frac{\partial^2 C_{m_i}}{\partial x^2} - \frac{\partial C_{m_i}}{\partial t}. \quad (11)$$

D_{m_i} 为 m_i 原子在硅中的扩散系数。

3. 描述扩散过程中自隙原子数守恒的微分方程：

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} + K_I (C_I^{eq} - C_I) + \frac{\partial C_{m_i}}{\partial t} + \frac{\partial N_I}{\partial t}. \quad (12)$$

这里, C_I^{eq} 为自隙原子的平衡浓度, 它由:

$$C_I^{eq} = 1.97 \times 10^{23} e^{-2.48eV/K_B T} \quad (13)$$

决定; D_I 为自隙原子的扩散系数; K_I 是自隙原子在硅中寿命的倒数。

假设: 1. 自隙原子踢出 m_i 原子的时间很短, $\tau \approx 0$; 2. 在吸除过程中, 硅中自隙原予除了参与踢出机制外, 本身并不产生或复合, 其寿命近似可以看作无限长, 从而 $K_I \approx 0$; 3. 过程为准静态过程, 很短时间内 m_i 原子即达到其平衡浓度分布, 从而有 $C_{m_i} \approx C_{m_i}^{eq}$. 由方程式(9)、(10)、(12) 可以得到用自隙原子的扩散系数 D_I 表示硅中 m_i 原子的扩散方程:

$$\left(1 + \frac{C_{m_i}^{eq} C_I^{eq}}{C_{m_i}^2}\right) \frac{\partial C_{m_i}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C_{m_i}^{eq} C_I^{eq}}{C_{m_i}^2} \frac{\partial C_{m_i}}{\partial x} \right) - \frac{N_I^0 x^2}{4 D_I t^2} e^{-\frac{x^2}{4 D_I t}}. \quad (14)$$

当吸除源只具有凝聚金属原子的阱作用时 ($N_I^0 = 0$), 由于 Si 区本身存在的自隙原予含量 C_I^{eq} 很小, 自隙原予和代位金属原予间由于踢出作用在平衡时产生的 $C_{m_i}^{eq}$ 也很小, 数学上有 $(C_{m_i})^2 \gg C_I^{eq} C_{m_i}^{eq}$ ^[3]. 从而方程(14)左边和右边的第二项可以略去, 得到:

$$\frac{\partial C_{m_i}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C_{m_i}^{eq} C_I^{eq}}{C_{m_i}^2} \frac{\partial C_{m_i}}{\partial x} \right). \quad (15)$$

扩散方程(14)或(15)、边界条件(7)和初始条件(6)组成了吸除方程组, 它描述了硅中存在吸除源时 m_i 原子被吸除的动力学过程。

四、外部吸除源对 Au 杂质的吸除

金杂质是硅器件生产中常见的污染杂质。通常 Au 原子在硅中占据格点位置而通过转变成间隙原子的形式扩散^[9]。因而适于作为吸除方程组具体应用的例子。

1. 底面吸除源的阱作用对 Au 杂质的吸除

在这种情形下, 吸除方程组分别由扩散方程(15)、边界条件(7)和初始条件(6)组成, 并可以通过变量变换法解析地求解^[10], 得到吸除过程中 Au 浓度 $C_{Au}(x, t)$ 与吸除因素(吸除参数 $g_{Au,G}$ 、吸除热处理温度 T 、自隙原予扩散系数 D_I 等)间的定量关系:

$$C_{Au}(a) = \frac{C_0}{1 + \frac{1 - \operatorname{erf}(a)}{1 - \operatorname{erf}(a_0)}}, \quad (16)$$

这里, $\operatorname{erf}(a)$ 为误差函数:

$$\operatorname{erf}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^a e^{-v^2} dv. \quad (17)$$

a 为一个参变量, 它的值由下式决定:

$$a \left(1 + \frac{\sqrt{\pi} (1 - \operatorname{erf}(a)) - e^{-a^2}}{\sqrt{\pi} (1 - \operatorname{erf}(a_0))} g_{Au,G} \right) = \frac{C_0 x}{2\sqrt{C_{Au}^{eq} C_i^{eq} D_{it}}} \quad (18)$$

a_0 为 $x = 0$ 时的值. C_{Au}^{eq} 值由:

$$C_{Au}^{eq} = 3.28 \times 10^{23} e^{-1.86 \text{eV}/K_B T} \quad (19)$$

给出^[3].

图 2 给出 $g_{Au,m} = 100$, $T = 800^\circ\text{C}$ 时金杂质在硅中的浓度分布, 它的结果与吸除源为机械损伤层的情况 (图 1(b)^[1]) 几乎完全一致. 这意味着对机械损伤层这种吸除源, 它产生很少的自隙原子, 在 900°C 时其吸除金杂质的特性可以用 $g_{Au,m} = 100$ 表示.

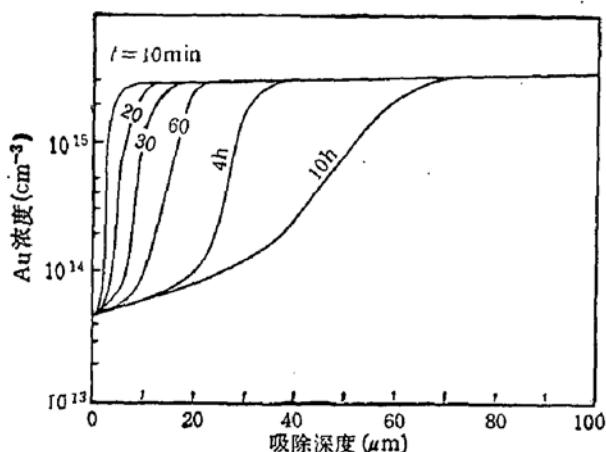


图 2 吸除参数 $g_{Au,m} = 100$ 的底面吸除源吸除 Au 杂质的理论计算曲线 ($T = 900^\circ\text{C}$, $N_i^0 = 0$)

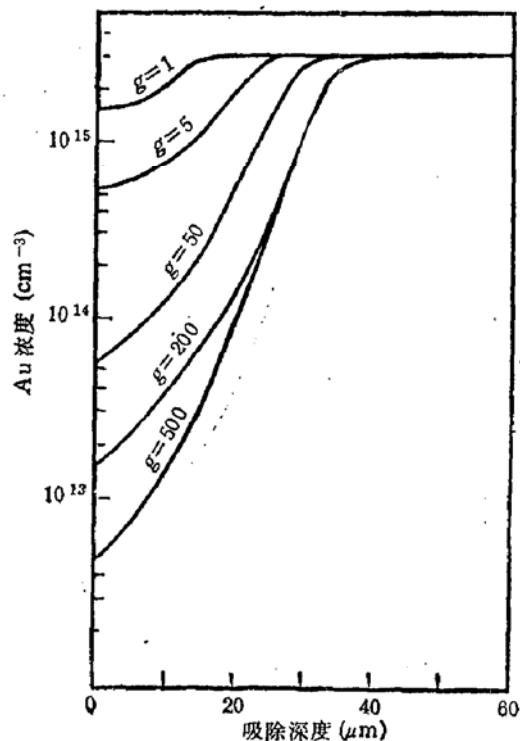


图 3 不同吸除参数的底面吸除源吸除 Au 杂质的理论曲线 ($T = 900^\circ\text{C}$, $N_i^0 = 0$)

图 3 给出了吸除时间 $t = 1$ 小时, 不同的吸除参数 $g_{Au,G}$ 代表的吸除源吸除金杂质的作用. 可以看出, $g_{Au,G} < 5$ 时, 吸除源几乎不呈现吸除的作用; 当 $g_{Au,G} > 50$ 时, 随着 $g_{Au,G}$ 值的增大, 界面附近金杂质浓度急剧减少, 吸除作用比较明显, 但是吸除深度则几乎都一样, 并不随 $g_{Au,G}$ 值的增大而增加, 这表明吸除源凝聚金杂质的阱作用只在边界附近起着决定性的作用, 而对吸除深度没有很大的贡献.

2. 底面掺高 P 层对 Au 杂质的吸除

底面掺高 P 层既具有凝聚 Au 杂质的阱作用, 又具有发射自隙原子的源作用. 其吸除方程组应由扩散方程(14)、边界条件(7)和初始条件(6)组成. 利用差分法进行数值计算, 可以从理论上得到掺 P 层吸除 Au 的性质.

图 4 给出了吸除参数 $g_{Au,P} = 200$, 自隙原子浓度 $N_i^0 = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的吸除源在 $T = 1000^\circ\text{C}$ 时吸除 Au 杂质的数值计算曲线. 理论模拟的曲线与实验中底面掺高 P 层对 Au 杂质的吸除曲线 (图 1(a)) 吻合得很好. 这说明底面掺 P 吸除源在 1000°C 时对

Au 杂质的吸除特性可以用 $g_{\text{Au},p} = 200$, $N_i^0 = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 这两个参数来描述。

P 层内含有浓度高达 $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 的自隙原子，在吸除过程中，它们扩散到 Si 区内部参与踢出 Au 杂质原子，使得吸除深度明显地增加（从 $\sim 30 \mu\text{m}$ 增加到 $160 \mu\text{m}$ ）。

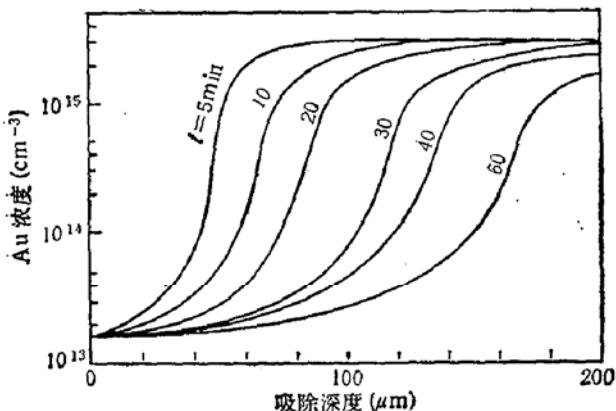


图 4 吸除参数 $g_{\text{Au},p} = 200$, $N_i^0 = 6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
($T = 1000^\circ\text{C}$)

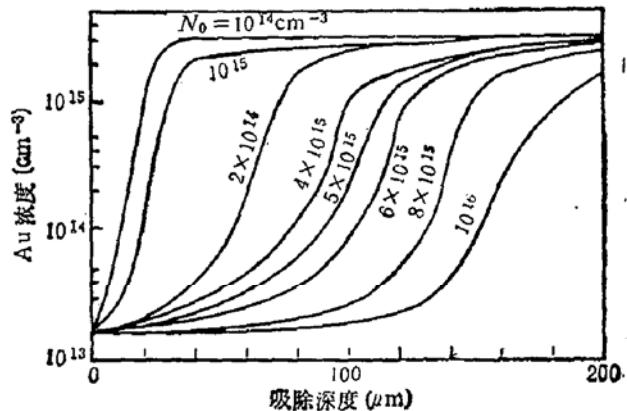


图 5 不同的自隙原子浓度 N_i^0 的底面吸除源对
吸除 Au 杂质的贡献
($g_{\text{Au},G} = 200$, $T = 900^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$)

图 5 给出了 $g_{\text{Au},p} = 200$, $T = 1000^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$ 时，不同的自隙原子浓度 N_i^0 对 Au 杂质吸除深度的影响。可以看出，当 $N_i^0 < 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 时，自隙原子对吸除的贡献几乎可以忽略；当 $N_i^0 > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 时，随着 N_i^0 的增加，有效吸除深度明显地增加，这说明吸除源中自隙原子浓度 N_i^0 是影响吸除深度的主要因素。

由(18)式可以看出，为了得到较大的吸除深度，要求 $g_{\text{Au},G}$ 、 D_t 、 C_{Au}^q 和 C_t^q 有较大的值。由于 D_t 、 C_{Au}^q 和 C_t^q 的值随着温度的升高而增大，吸除参数 $g_{\text{Au},G}$ ：

$$g_{\text{Au},G} = \left(1 + \frac{N_G}{N_{\text{Si}}} e^{(E_{\text{Au},G} - E_{\text{Au},G})/K_B T} \right) \frac{D_{\text{Au},G}^0 \Delta d}{D_{\text{Au},G}^0 \Delta t} e^{(E_{\text{Au},G} - E_{\text{Au},G})/K_B T} \quad (24)$$

随着温度的升高而减小，因此存在着一个最佳的吸除热处理温度 T_0 ，使吸除过程能有最大的吸除深度。

五、结 论

由扩散方程(14)或(15)、边界条件(7)和初始条件(6)组成的吸除方程组较好地描述了硅中吸除源吸除金属杂质的动力学过程。

理论计算的结果与已有的实验结果很好地吻合表明：

- 在含吸除源的硅单晶中，代位金属原子通过踢出机制转换成间隙原子并以间隙迁移的方式扩散。
- 吸除源凝聚金属原子的阱作用是吸除源具有吸除特性的决定因素。吸除参数 $g_{\text{m},G}$ 描述了吸除源的阱作用。它的数值与杂质在 G 及 Si 区的扩散系数、分凝系数以及激活能等有关。
- 吸除源发射自隙原子的源作用是决定吸除深度的主要因素。当吸除源含有的自隙

原子浓度 $N_i^0 < 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 时, 对吸除深度影响很小。

4. 不同吸除源具有不同的最佳吸除温度。

5. 吸除效果与吸除源和杂质间的距离有关, 距离越近, 吸除效果越佳。

对于外部吸除技术来说, 在硅片底面产生一个具有较大的杂质溶解度又含有较多自隙原子的吸除源是提高吸除效果的有效途径, 选择合适的吸除温度也是一个重要措施。对于内部吸除技术来说, 在直拉硅单晶中, 通过三步退火法生成的氧沉淀吸除源, 由于它们与待吸除杂质间距离较近, 因而是一个有效的吸除技术。

本项研究得到美国亚利桑那州大学 CSER 的 Schroder 教授和 Intel 公司的 Kang 博士的大力支持和帮助。梁家宝、龚茂枝和龙理同志提出许多宝贵建议。甘军、杨柳同志帮助完成了大量的数值计算工作。武汉大学计算中心给予计算上的许多方便和资助。作者谨向他们表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] H. Higuchi and S. Nakamura, Extended Abstracts of the Electrochemical Soc., 75-1, 412 (1975).
- [2] R. L. Meek and T. E. Seidel, *J. Phys. Chem. Solids.*, 36, 731(1975).
- [3] G. B. Bronner and J. D. Plummer, *J. Appl. Phys.*, 61, 5286 (1987).
- [4] J. S. Kang and D. K. Schroder, *J. Appl. Phys.*, 65, 2974 (1989).
- [5] A. Ourmazd, in "Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in crystalline Silicon", P. 331 (Material Research Soc. Pittsburgh, PA 1986).
- [6] A. Bourret and W. Schroter, *Ultramicroscopy* 14, 97 (1984).
- [7] S. M. Hu, *J. appl. Phys.* 45, 1567, (1974); R. M. Harris and D. A. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.*, 43, 937 (1983); P. Fahey, R. W. Dutton and S. M. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, 44, 777(1984).
- [8] L. Baldi, G. F. Cerofolini and G. Frigirio, *Phys. Stat. Solidi*, A48, 523(1978).
- [9] U. Gusole, W. Frank and A. Seeger, *Appl. Phys.*, 23, 361(1980).
- [10] 陈畅生, 武汉大学学报(自然科学版) No.1, 29(1991).
- [11] Y. Takano, H. Kozuka, M. Ogurima and M. Maki, in "Semiconductor Silicon 1981" p. 743 (Electrochemical Soc. Pennington 1981).

Physical Mechanism of Gettering in Silicon

Chen Changsheng

(Department of Physics, Wuhan University, Wuhan, 430072)

Abstract

Two basic functions of getters in silicon during gettering process are investigated in detail. Based on the interactions of Si₃ with impurity and the influence of the sink in absorbing impurities, a set of gettering equations is derived and is used to calculate the gettering of gold in silicon with back surface getters. The theoretical results are in good agreement with the experimental data and five conclusions are provided to determine the optimal gettering conditions for a given gettering.

PACC: 6630J, 8140, 6170R