

双吸除技术在 CCD 制造中的应用 及其具有增强吸除功能的研究

周士仁 叶以正 叶水驰

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨)

麦振洪 戴道扬

(中国科学院 物理研究所, 北京)

杨家德 陈慕章

(电子工业部 重庆光电技术研究所, 重庆)

1986年12月23日收到

本文介绍了双吸除技术在 CCD 制造中的应用结果, 证明了双吸除技术的通用性; 通过对缺陷蚀象形貌的实验观察及电镜微观研究, 证明磷比缺陷的吸杂能力强; 利用离子对模型所做的估算也证明了这一点, 因此相对仅是缺陷吸杂而言, 双吸除技术是一种具有增强吸除功能的吸除技术。

主题词: 硅, 双吸除技术, CCD 的制造, 增强吸除效应, 吸除技术, 磷的吸除

一、引言

吸除技术种类很多^[1], 缺陷吸杂因其简便通常多用, 然而实践证明磷吸除能力更强些, 但封闭浓磷层较困难。为将缺陷吸杂与磷吸杂结合起来, 曾探索了利用高密度缺陷的单晶硅层封闭浓磷扩散层的《双吸除技术》^[2], 这是一种借助于 Cl-H-Si 系统外延时所伴随的歧化反应, 即 $\text{SiCl}_4 + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{SiCl}_2$, 将沉积在石墨基座上的硅迁移到被封闭晶片的扩浓磷面上去, 从而借以封闭浓磷层。实践证明迁移到表面上去的硅层, 在工艺条件适当的情况下, 其中的缺陷密度可超出 $10^6/\text{厘米}^2$ 以上。也可以利用常规 Cl-H-Si 系统正面外延的快速生长或 CVD 淀积硅层的方法, 对磷形成封闭层。这种技术的实施工艺比 POGO^[3] 技术简便。由于采用了高密度缺陷单晶硅做为封闭层^[4], 既保留了缺陷吸杂机能, 又因其致密性与化学稳定性都优于 Si_3N_4 和 SiO_2 等其它封闭层, 从而减少了磷的外逸而使晶片中的浓磷可稳定地发挥其吸杂作用。若干实验结果证明, 双吸除技术可减少缓饰到缺陷中的杂质和降低热处理过程中硅片体内 OSF 的形成几率, 从而提高硅 n/n^+ 外延片的质量^[2], 并且经双吸除处理后硅片中的少子寿命, 在经过器件制造的多次高温后, 可比未处理的高一至二个数量级^[5]。这些不仅说明有对双吸除技术做进一步推广应用的必要, 同时也应对其吸除机理做更深入的探讨。

本工作的目的有二：一是将以埋磷为条件的双吸除技术应用于 CCD 制作，以证明这种技术不仅适用于提高 n/n^+ 硅外延片和 n 型硅单晶片的质量，同时也适用于处理 P 型高阻硅晶片；二是证明双吸除技术的吸除能力高于单纯缺陷的吸除功能，它对位错和氧化层错等缺陷有“清洁”作用，因此可减少杂质与缺陷相结合的几率，从而可减少对器件产生致命影响的可能性，这是一种具有增强吸除功能的技术，并从理论上去探讨这种可能性的依据。

二、实验结果

1) 双吸除技术在 CCD 制造中的应用结果

将经双吸除技术^[2]处理的 [100] p 型，电阻率为 15~30 欧姆·厘米的硅单晶片，用于制造 1024 位、2048 位线阵和 580 × 392 位面阵 CCD 摄像器，所制得的器件质量普遍优于同类未吸除片。表 1 是两种晶片同批工艺下所得结果的比较。

表 1 测试频率为 500KC 时 1024-CCPD 器件参数对比

| 用双吸除片制造的器件 | | | | 用未吸除片制造的器件 | | | |
|------------|--------|---------|----------|------------|--------|---------|----------|
| 编 号 | 转移效率 % | 输出幅度 mV | 暗电流幅度 mV | 编 号 | 转移效率 % | 输出幅度 mV | 暗电流幅度 mV |
| P24-2 | 99.99 | 1100 | <5 | P24-23 | 99.95 | 800 | 20 |
| P24-5 | 99.99 | 800 | <5 | P24-39 | 99.99 | 500 | 50 |
| P24-35 | 99.96 | 600 | <5 | P24-48 | 99.98 | 800 | 50 |
| P24-37 | 99.95 | 670 | <5 | P24-58 | 99.96 | 500 | 50 |
| P24-36 | 99.97 | 800 | <5 | P24-57 | 99.96 | 500 | 60 |
| P24-38 | 99.95 | 600 | <1 | P24-59 | 99.97 | 400 | 30 |

图 1(见图版 I)是两种不同晶片制成之管芯面积为 $16 \times 2\text{mm}^2$ CCPD 的光注入信号输出波形，从(b)中可见，暗电流尖峰相当多，尤其值得说明的是用一般吸除技术制造 2048 线阵和 580×392 大面阵(管芯面积为 $16 \times 10\text{mm}^2$)器件时，难以得到满足要求的器件，而用经过双吸除处理的晶片制造的此类器件，除暗电流显著减少和消除了暗电流尖峰外，其动态范围从 300:1 提高到 2500:1，成品率从 2% 提高到 25%，而优品率可达 100%。

上述事实充分说明，以埋磷为技术条件的双吸除技术，在提高 P 型高阻硅单晶片的质量方面亦同样适用，同时也说明双吸除技术有较强的吸除功能。

2) 双吸除技术有增强吸除功能的实验观察

实验表明，双吸除技术相对于单纯缺陷吸杂而言，有更强的吸除能力，下列事实支持这种观点：

第一、双吸除片经 Sirtl 腐蚀剂腐蚀后，在封闭浓磷的硅单晶层中，出现大量衬度较轻的“白”层错(我们将其简记为 WSF)以及少量衬度较重的“黑”层错(简记为 BSF)，分别如图 2(见图版 I)中的箭头 W 和 B 所示。WSF 即使是经较长时间的腐蚀，其衬度也不见有明显增加；而同一样品中蚀象反差大的 BSF，其宽度与深度都比 WSF 增加的快。

这说明 BSF 区活性高，原子激活能低，易被腐蚀。这种 WSF 在邻接扩磷层的封闭层中的大量出现，表明缺陷中的杂质可能因扩磷被吸除了，这意味着扩磷后的吸除能力，比缺陷固定杂质的能力更强。

第二，用 Dx-3 扫描电镜对黑层错进行放大观察，结果发现其中有明显的沉淀物，而在白层错中沉淀物甚少。继而用电子探针，调制技术，检测了蚀斑凸凹情况，结果表明凡有黑层错处，蚀坑都明显的加深，图 3(a) 与 (b) (见图版 II) 便是这种结果对应关系的例证。这从另一侧面说明了 WSF 的出现，是晶体缺陷中杂质缓饰较少的缘故。

第三，透射电镜的观察发现，在磷扩层中有体密度高达 $10^{14} \sim 10^{15}/\text{厘米}^3$ 的位错环带，如图 4(a) (见图版 II) 所示；图 4(b) (见图版 II) 是其局部放大形貌。电镜分析表明，这是些柏氏矢量为 $\frac{1}{3}[111]$ 的非本征位错环。下列实验可证明这种位错环带是位于磷扩层中的：

通过 X 射线能量色散谱，分别用束斑直径为 400、1000、2000 和 4000 Å 的电子束，对位错环带内外，进行了磷含量的测定，结果在环带内有磷存在，其含量约为 0.5%；而在带外磷含量都在仪器检测灵敏度以下。而用 JSM-35CF 扫描电镜的电子探针对样品所做的电子扫描分析，以及用 AS2100C/2 型扩展电阻仪，对样品所做的测量表明，位错环带是位于高磷区的。但这些插入型的环内，是否是以磷原子为主，因电子束斑的微漂移，而未能测定。然而，位错环带是由扩磷形成是确凿的。既如此，这些缺陷环同磷一起都将起到吸杂的作用，从而使晶片中有更强的吸除能力的设想，就更应是合理的推断了。

三、理论估算与分析

综上所述可见，双吸除中的扩磷层，不仅可吸收晶片中的杂质，同时在降低杂质与缺陷结合方面，亦有良好作用。这意味着向硅片中扩浓磷所形成的吸杂能力，比单纯缺陷的吸杂能力强。

目前对磷的吸杂机理仍无统一认识，有的认为磷在硅片中与重金属 (Au、Cu 等) 形成 Au_2P_3 之类第二相^[6]，有的则认为形成复合物 Si-P-Au^[7]，也有的强调是扩磷形成的电子-空穴平衡效应，导致 Cu、Au 等杂质在 P-Si 中的溶解度的增加^[8]，但多数强调的是通过离子对作用^[9-12]而起到吸杂效果的。

我们的实验结果证明，在浓磷扩散区出现密度甚高的间隙型位错环，它们可能是扩磷时产生的大量空位与磷形成的复合物构成的。而将 P^+ -空位对处的空位，理解成是金属杂质的沉淀区，从系统能量的降低来看是合理的。一旦空位捕获了金属杂质，在可能与 P^+ 形成离子对的情况下，杂质便相当稳定地被束缚在磷的附近。如这种观点是合理的，我们就可通过计算位错与溶质原子的相互作用能与离子对之间的库仑作用能的比较，来判断缺陷吸杂与磷吸杂作用的强弱。

1) 位错与溶质原子的互作用

据柯垂尔^[13]所示，可将刃型位错与溶质原子的互作用能 ΔU 近似地表示为：

$$\Delta U = \frac{1 + \nu}{3\pi(1 - \nu)} \mu b \Delta V \frac{\sin \theta}{r}. \quad (1)$$

式中 ν 为泊松比, μ 是切变模量, b 是柏氏矢量, r 为距位错的距离, ΔV 为溶质原子进入晶体后造成的体积变化量。

我们试以硅中常见的柏氏矢量为 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ 的 60° 位错为例来估算硅中金在替位状态时同位错的远程作用能 ΔU (不包括位错中心区), 利用已知数据^[14], 对硅有:

$$\nu = 0.27, \quad \mu = 7.55 \times 10^11 \text{ 达因/厘米}, \quad b = 3.84 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{Au}} = 1.5 \text{ \AA}, \quad R_{\text{Si}} = 1.17 \text{ \AA}, \quad \text{由此得}$$

$$\Delta V_{\text{Au-Si}} = 7.43 \times 10^{-24} \text{ 厘米}^3.$$

将上述数值代入(1)式得

$$\Delta U = 2.48 \frac{\sin \theta}{r} \text{ eV}. \quad (2)$$

式(2)可视为是硅中 60° 位错对 Au 的远程作用能随位置 r 的变化, 利用派-纳模型可对此做近似计算。一般取 $r = b$ 且在 $\sin \theta = -1$ (或 1) 时有极大值存在:

$$\Delta U_{\max} = -\frac{2.84}{3.84} = -0.64 \text{ eV} \quad (3)$$

此即为刃型位错对距其 $r = b$ 处的杂质 Au 原子的最大束缚能。除弹性交互作用外, 位错同溶质原子间也存在电的交互作用, 但这一作用较弱故可忽略不计^[15]

2) 磷和金形成离子对后的库仑互作用能

已有实验证明^[9-12], Au 在 Si 的替位处时呈受主性, 它与 P^+ 之间的库仑作用能可表示为:

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{Si}}r}. \quad (4)$$

式中 e 是电子电量为 1.6×10^{-19} 库仑, ϵ_0 是真空介电常数为 8.854×10^{11} 法/厘米, ϵ_{Si} 是硅晶体的相对介电常数为 11.7, 而 r 是 P^+ 和被吸引的杂质离子间的距离, 一般取两个离子的半径和, 于是有 $r_{[P^+Au^-]} = 2.6 \text{ \AA}$ 。将上述数值代入(4)式得

$$\Delta E_{[P^+Au^-]} = -0.39 \text{ eV}. \quad (5)$$

但离子对的结合能 E_{pair} 除了库仑作用能外, 尚应加上施主和受主的电离能差^[16] $\Delta\xi$, Au 为受主时其电离能为 0.54 电子伏, 磷施主的电离能为 0.044 电子伏, 于是有: $\Delta\xi = 0.044 - 0.54 \approx 0.5$ 电子伏。所以在 $[P^+Au^-]$ 离子对形成后, 其总束缚能为:

$$E_{\text{pair}} = \Delta\xi + \Delta U = -0.89 \text{ eV} \quad (6)$$

取负号表示 P^+ 与 Au^- 之间相互吸引。(6)式中所得的值, 明显高于位错对 Au 的最大束缚能, 因此一旦 P^+ 与受主型杂质结合成离子对, 则其束缚状态便强于缺陷, 这可能就是磷比缺陷有更强的吸杂能力的原因。

四、结 论

从实验事实和初步理论分析中, 我们可得出下列三点意见:

第一, 以扩浓磷为重要工艺条件的双吸除技术, 亦可用于改善高阻 P 型硅单晶片的

性能方面。在对磷沾污要求极为苛刻的 CCD 制造中证明，双吸除技术有广泛的通用性；

第二，黑、白层错蚀象是杂质缀饰上有差异所致，前者缀饰较重，后者较清洁。白层错（WSF）在封闭层中的大量出现和在扩磷层中形成高密度的非本征型位错环等事实表明，扩磷起着增强吸杂作用；

第三，利用 P^+ -空位对模型吸附杂质后形成离子对的吸杂机理初步分析证明，磷的吸杂能力比缺陷的吸杂能力强。因此，双吸除技术是一种增强型吸除技术。

参 考 文 献

- [1] 张志刚等译, *Solid State Tech.*, 24, 7(1981), 译文 半导体杂志 5, 39(1982)。
- [2] 叶以正等, 哈尔滨工业大学学报, 2, 19(1982)。
- [3] G. A. Rozgonyi et al., *J. Electrochem. Soc.*, 122, 1725 (1975)。
- [4] 周士仁等, 半导体杂志, 2, 43(1981)。
- [5] 周士仁等, 半导体技术, 7, 5(1984)。
- [6] E. D. Wolley, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1287 (1967)。
- [7] W. R. Wilcox et al., *ibid.* 111, 1377 (1964)。
- [8] J. L. Lambert and M. Resse, *Solid State Electron.*, 11, 1055 (1968)。
- [9] R. L. Meek and T. E. Seidel, *J. Phys. Chem. Solids*, 36, 731 (1975)。
- [10] R. L. Meek et al., *J. Electrochem. Soc.*, 122, 786 (1975)。
- [11] 硅材料及其化学腐蚀, «晶体生长性能和应用»丛书第八卷, 西德, 斯普林格出版社, (1982); 徐昌型等译, 中译本1985年洛阳单晶硅厂技术情报档案科, p. 152。
- [12] D. Lecroisier et al., *J. Appl. Phys.*, 52, 5090 (1981)。
- [13] 柯垂尔, 晶体中的范性流变, 科学出版社, p. 63, (1960)。
- [14] J. 弗里埃德尔, 位错 科学出版社, p. 331 (1980)。
- [15] 冯端, 金属物理, 上册 科学出版社, p. 219 (1964)。
- [16] M. L. Joshi and S. Dash, *J. Appl. Phys.*, 37, 2453(1966)。

Research on Application of Double Gettering Technique on CCD and It's Increased Gettering Effect

Zhou Shiren, Ye Yizheng, Ye Shuichi

(*Harbin Institute of Technology, Harbin*)

Mai Zhenhong, Dai Daoyang

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing*)

Yang Jiade and Chen Muzhang

(*Chongqing Research Institute of Photoelectric Technology, Chongqing*)

Abstract

The application of double gettering technique in the fabrication of CCD is introduced and its general applicability has been proved. Based on the observation on the etched defect patterns and the study of the microimage by electron microscopy, it has been shown that the gettering effect of the phosphorus is greater than that of the defects. This result has also been proved by estimation using the ion pair model. Therefore, with the comparison to the defect gettering only, the double gettering process is a technique which can greatly increase the gettering effect.

KEY WORDS: Silicon, Double gettering technique, CCD production, Increased gettering effect, Gettering technique, Phosphorus gettering