

重掺直拉硅对重金属 Cr 的内吸杂能力*

余学功 杨德仁 马向阳 杨建松 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 研究了重掺硼(HB)、重掺砷(HAs)以及重掺锑(HSb)直拉(CZ)硅片对重金属 Cr 的内吸杂能力. 将不同程度($\sim 10^{12}\text{cm}^{-2}$, $\sim 10^{14}\text{cm}^{-2}$)沾污 Cr 的硅片在 N_2 下进行常规的高-低-高三步退火, 并由全反射 X 射线荧光光谱(TRXF)测量退火前后样品表面 Cr 的含量. 结果表明在三种重掺硅中, HB 硅片的内吸杂能力最强, HAs 硅片次之, HSb 硅片最低.

关键词: 重掺直拉硅; 氧沉淀; 内吸杂

PACC: 6280C; 6170Q; 6170T

中图分类号: TN304.1*2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)06-0598-04

1 引言

吸杂在集成电路制造工艺过程中已得到广泛应用,其主要作用是吸除集成电路制造工艺中引入的存在于硅片表面的重金属污染.这些重金属在集成电路的高温退火过程中极易和硅有时还包括氧反应而形成金属硅化物,存在于硅片的表面(器件有源区),这样会大大降低器件的成品率,所以通常采用一些吸杂工艺来吸除硅片表面的这些重金属.按吸杂方法的不同,吸杂工艺可以分为外吸杂和内吸杂两种.外吸杂是在硅片的背面引入机械损伤或沉积薄膜材料,利用损伤层缺陷或界面缺陷吸引硅片表面的器件有源区的金属杂质.随着硅片直径的增大,硅片的厚度也增大,背面损伤作为吸杂点离表面的距离也在增大,外吸杂的能力和作用在降低,特别在硅片直径增加到 300mm 以后,为了增加硅片的机械强度,通常要求对硅片进行双面抛光,这样外吸杂工艺的应用将受到挑战.因此,内吸杂将受到越来越多的关注.众所周知,在集成电路的退火工艺过程中,直拉硅中过饱和的氧将会沉淀下来形成氧沉淀,氧沉淀的形成会诱生出一些二次缺陷.很早以前,

Tan 等人就提出了利用氧沉淀来吸除硅片表面重金属的内吸杂工艺^[1].它是利用高-低-高三步退火工艺,在硅片的内部产生大量的氧沉淀及其二次诱发缺陷,来吸除硅片表面的金属杂质^[2-6].相对于外吸杂工艺,内吸杂工艺利用了硅中氧的特性,避免了应力的引入,而且适量的间隙氧能够增加硅片的机械强度.同时由于内吸杂的吸杂点在硅片的体内,相对缩短了金属扩散的距离.此外,内吸杂主要是通过热处理实现,可以结合在集成电路生产工艺中,降低成本.因此,硅片的内吸杂被广泛研究.

重掺直拉硅做为集成电路的基体材料,其对重金属内吸杂能力的研究是非常重要的.本文主要是在重掺硼(HB)、重掺砷(HAs)、重掺锑(HSb)硅片有意沾污重金属 Cr 的情况下,在常规的高-低-高三步退火以后,观察不同样品的体内氧沉淀和表面清洁区(DZ)的情况,同时用 TRXF 测量退火前后硅片表面 Cr 的含量.结果表明,HB 硅片对 Cr 的内吸杂能力最强, HAs 硅片次之, HSb 硅片最低.

2 实验

在相同条件下分别拉制三根直径为 125mm,

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50032010)

余学功 男, 1978 年出生, 博士研究生, 现从事硅材料杂质及缺陷的研究.

杨德仁 男, 1964 年出生, 教授, 长江学者, 现从事硅材料、太阳能电池和纳米材料的研究.

2002-07-25 收到, 2002-10-30 定稿

100) 的 HB、HAs、HSb 硅单晶, 然后分别在这三根单晶上取样, 样品厚度为 $600\mu\text{m}$. 化学机械抛光后, 将三种硅片浸在含不同浓度的 Cr 溶液中, 再将不同程度污染的样品在 N_2 下进行高-低-高 (1150°C , 4h + 800°C , 6h + 1050°C , 16h) 三步退火. 退火前后样品表面 Cr 的含量由 TRXF 测得. 然后将退火后的样品解理, 在 sirtl 液中腐蚀 4min, 在 Olympus MX50 光学显微镜下观察样品的截面. 原生样品的间隙氧含量由气熔法 (GAS) 测得^[7], 样品的原始参数如表 1 所示.

表 1 不同样品的氧浓度和 Cr 的沾污程度

Table 1 Concentrations of O and Cr of different samples

	HB-Si	HAs-Si	HSb-Si
电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$	0.018	0.022	0.02
氧浓度/ cm^3	8×10^{17}	7.6×10^{17}	7.2×10^{17}
轻度沾污 Cr 的含量/ cm^2	$\sim 10^{12}$	$\sim 10^{12}$	$\sim 10^{12}$
重度沾污 Cr 的含量/ cm^2	$\sim 10^{14}$	$\sim 10^{14}$	$\sim 10^{14}$

3 结果和分析

图 1 显示在经过三步退火以后, HB、HAs、HSb 硅片的截面光学显微镜照片. 可以看出, 尽管三种硅片的氧含量差别不大, 但 DZ 和体内氧沉淀的形成是大不相同的. 在 HB 硅中, 氧沉淀的密度最高, 表

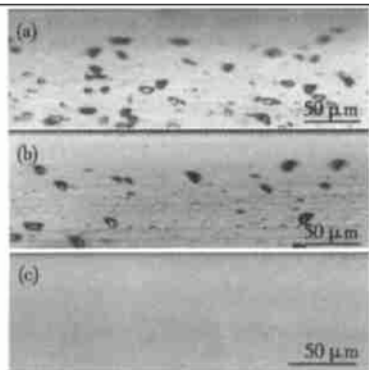


图 1 经过三步退火后硅片的截面光学显微镜照片
(a) HB; (b) HAs; (c) HSb

Fig. 1 Photographs of cross-section of wafers after three-step annealing (a) HB; (b) HAs; (c) HSb

面形成了质量较好的 DZ; 在 HAs 硅中, 氧沉淀的密度比 HB 的低一些, 但也有相当大的密度, 表面形成了无缺陷的 DZ; 在 HSb 硅中, 硅片体内几乎不能观察到氧沉淀的存在. 这充分说明三种硅片在高-低

-高三步退火过程中表面能形成较好的 DZ, 但其体内氧沉淀的密度是大不相同的, 可以得出重掺 B 促进氧沉淀的能力最强; 重掺 As 次之; 而重掺 Sb 最差.

将表面轻度沾污 Cr ($4.6 \times 10^{12}/\text{cm}^2$) 的 HB、HAs、HSb 三种硅片进行高-低-高三步 (1150°C , 4h + 800°C , 6h + 1050°C , 16h) 退火, 由 TRXF 测量退火前后不同样品上 Cr 的含量, 如图 2 所示. 可以看出, 三种硅片中, 经过三步退火后, 由于硅片表面的重金属 Cr 被体内氧沉淀及其诱生的二次缺陷所吸杂, 其浓度有不同程度的降低. 对于 HSb 硅片, 表面大约一半的 Cr 被吸除; HAs 硅片对 Cr 的吸杂能力比 HSb 的强, 硅片表面绝大部分 Cr 被吸除; 而对于 HB 硅片, 在三步吸杂退火以后, 表面的 Cr 含量降为 0. 这充分说明了在三种重掺直拉硅中, HB 硅的内吸杂能力最强, HAs 硅次之, 而 HSb 硅最差. 图 3 显示了在三步内吸杂退火以后 HSb 和 HB 硅片表面的 TRXF 谱. 可以明显地看到在 HSb 硅片表面 Cr 的吸收峰仍然存在, 而在 HB 硅片表面 Cr 的吸收峰消失.

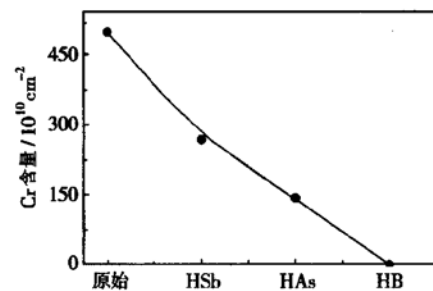


图 2 表面轻度沾污 Cr 的 HSb、HAs、HB 三种硅片在三步退火后表面 Cr 的含量

Fig. 2 Concentrations of Cr at the surfaces of HSb, HAs, HB wafers lightly contaminated by Cr after three-step annealing

当硅片表面的重金属 Cr 的沾污在 $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ 的情况下, 经过三步内吸杂退火以后, 三种硅片表面 Cr 的含量如图 4 所示. 可以看出, 其变化规律与前面相同, HB 硅的内吸杂能力最强, HAs 硅次之, 而 HSb 硅最差.

我们已经知道通过三步内吸杂退火在硅片体内生成氧沉淀及其诱生的二次缺陷可以有效地吸除硅片表面的重金属, 这是因为重金属在硅中的固溶解一般很低, 但扩散速率很快, 极易在硅片能量较低的地方 (如硅片表面, 体内氧沉淀等) 沉积. 当硅片的表

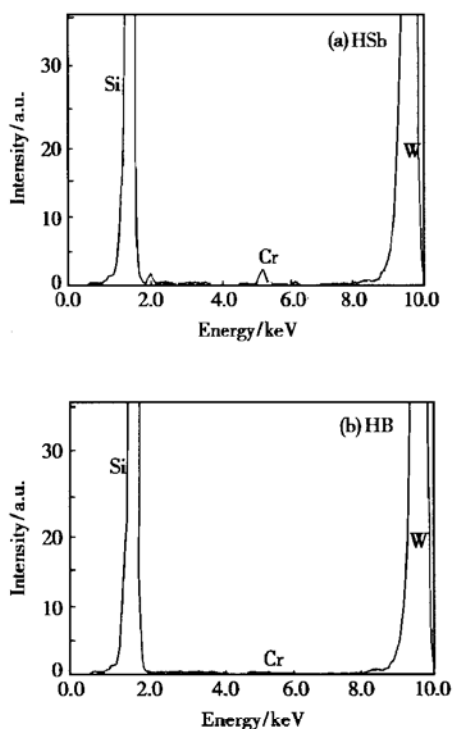


图 3 三步内吸杂退火后 HSB 和 HB 硅片表面的 TRXF 谱
Fig. 3 TRXF spectra of HSB and HB wafers after three-step inner gettering annealing

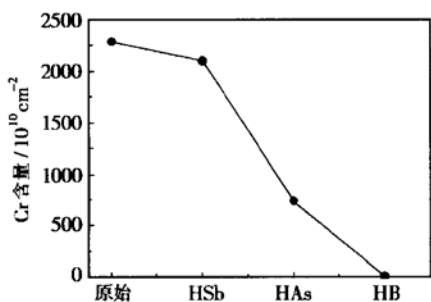


图 4 表面重度沾污 Cr 的 HSB、HAs、HB 三种硅片在三步退火后表面 Cr 的含量
Fig. 4 Concentrations of Cr of HSB, HAs, and HB wafers heavily contaminated by Cr after three-step annealing

面沾污金属以后, 在高温退火的过程中会扩散到体内, 但是如果硅片体内没有氧沉淀及相关缺陷, 重金属就会在硅片冷却过程中析出到表面, 从而影响大规模集成电路的成品率; 如果硅片体内存在大量的氧沉淀, 这些扩散到硅片体内的金属就会在氧沉淀及相关缺陷处聚集, 从而达到内吸杂的目的. 通常的内吸杂工艺是通过高-低-高三步退火来完成的, 第一步高温退火是使硅片表面的氧外扩散, 一般温度

在 1050℃ 以上; 随后的低温退火是使硅片体内的氧沉淀大量形核, 以便在第三步高温退火过程氧沉淀长大. 而对于硅片表面, 由于在第一步高温外扩散后氧浓度较低, 难以在随后两步退火过程中形成氧沉淀. 这样就在硅片表面的器件有源区形成无缺陷的 DZ, 而在体内形成合理的缺陷密集区, 从而达到内吸杂的效果. 已经有大量的文献报道, 重掺 B 促进氧沉淀的生成; 重掺 As 对氧沉淀的生成不产生影响; 而重掺 Sb 抑制氧沉淀的生成^[8,9]. 所以在我们的实验中观察到了 HB 对金属 Cr 的很强的内吸杂能力.

4 结论

研究了三种直拉硅片 HB、HAs、HSb 对重金属 Cr 的内吸杂能力. 将不同程度 ($\sim 10^{12}/\text{cm}^2$, $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$) Cr 沾污的硅片进行常规的高-低-高三步内吸杂退火后, 观察体内氧沉淀及测量退火后样品上的 Cr 的含量. 结果表明在三种重掺硅中, HB 硅片对 Cr 的内吸杂能力最强, HAs 硅片次之, HSB 硅片最低, 这是由于在直拉硅中, 重掺 B 促进氧沉淀, 而重掺 Sb 抑制氧沉淀的生成.

致谢 本工作得到浙江大学海纳半导体公司的大力协助, 在此深表谢意.

参考文献

- [1] Tan T Y, Gardner E E, Tice W K. Appl Phys Lett, 1977, 30: 175
- [2] Rozgonyi G A, Doysher R P, Pearce C W. J Electrochem Soc, 1976, 123: 1910
- [3] Richter H. Proc GADEST '85, Oct 8-18, Garzau, Germany, 1985: 1
- [4] Sinha P K, Glaunsinger W S. J Mater Res, 1990, 5: 1013
- [5] Gilles D, Weber E R. Phys Rev Lett, 1990, 64: 196
- [6] Gilles D, Weber E R, Hahn S, et al. In: Huff H R, Barraclough K G, Chikawa J J. Eds, Semiconducteur Silicon. Electro Chem Soc, 1990: 697
- [7] Liu Peidong, Huang Xiaorong, Shen Yijun, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(10): 1284[刘培东, 黄芙蓉, 沈益军, 等. 半导体学报, 2001, 22(10): 1284]
- [8] Choe K S. J Cryst Growth, 1995, 147: 55
- [9] Kim J M, Choi J Y, Cho H J, et al. Jpn J Appl Phys, 2001, 40: 1370

Inner Gettering of Heavily-Doping Silicon for Cr^{*}

Yu Xuegong, Yang Deren, Ma Xiangyang, Yang Jiansong and Que Duanlin

(State Key Laboratory of Silicon Material Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstracts: The inner gettering (IG) ability of heavily-doping silicon for Cr is investigated. After contaminating different concentration of Cr, the samples are three-step high-low-high IG annealing; the concentrations of Cr are measured by TRXF. It is concluded that the IG ability of boron heavily-doped wafer for Cr is the strongest.

Key words: heavily-doped Czochralski silicon; oxygen precipitation; inner gettering

PACC: 6280C; 6170Q; 6170T

Article ID: 0253-4177(2003)06-0598-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 50032010)

Yu Xuegong male, was born in 1978, PhD candidate. He is engaged in research on impurity and defect of silicon material.

Yang Deren male, was born in 1964, professor. He is engaged in researches on silicon materials, solar cells, and nanometer materials.

Received 25 July 2002, revised manuscript received 30 October 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics