

应用 ICP-AES 表征高剂量氧注入过程中的金属污染*

马芙蓉^{1,2} 李雪春³ 梁 宏^{1,2} 吴虎才^{1,2} 李晓民^{1,2} 陈如意^{1,2} 罗 娑^{1,2} 卢志恒^{1,3}

(1 北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875)

(2 北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875)

(3 北京师范大学物理系, 北京 100875)

摘要: 研究了采用感应耦合等离子体-原子发射光谱技术表征高剂量氧注入单晶硅制备 SIMOX-SOI 材料过程中金属杂质污染的有效性。同时研究了采用强酸清洗、加 SiO₂ 膜覆盖等方法对降低污染程度的效果。利用 ICP 技术可以对大面积或整个硅片进行采样, 检测结果是一种整体的平均效果。采用强流氧注入机进行高剂量氧注入, 发现金属杂质污染元素主要是 Al、Ar、Fe、Ni; 注入后强酸清洗样品可有效降低 Al 污染; 60nm 厚的二氧化硅注入保护膜可阻挡一半的上述金属污染。

关键词: SOI 材料; 金属污染; 感应耦合等离子体技术

EEACC: 2520C

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)08-0813-04

1 引言

在常规半导体掺杂剂量下, 注入过程中注入机管道和靶壁溅射对半导体材料性能的影响, 一般并不引起人们的关注。但是当注入剂量超过 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, 溅射所引起的对半导体材料性能的影响是不容忽视的。应用 SIMOX 技术制备 SOI 材料时, 氧的注入剂量一般要高于 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。为实现此目的设计的强流氧注入机必须采用特殊的屏蔽措施使这种溅射引起的金属杂质污染降低到最低限度。本文是讨论注入过程中硅片遭受污染的检测方法。由于采用了感应耦合等离子体技术 (ICP), 原子光谱分析方法在灵敏度和稳定性上都有很大提高, 成为微量元素分析的重要工具之一。

可以用来检测半导体中杂质含量的方法有多种, 例如全反射 X 射线荧光分析 (TRXF)、质子激发 X 射线荧光分析 (PIXE) 和二次离子质谱 (SIMS) 等。其中 PIXE 由于其对重元素的检出灵敏度明显

下降, 对轻于衬底材料 (硅) 的元素又不能检出, 因此, 它的应用存在很大的局限性。TRXF 是一种无损测量, 已被硅片生产线采用为在线污染检测设备。SIMS 则由于其极高的检测灵敏度, 并且可以用来测量杂质的剖面分布, 常常用来进行精细分析。然而, 上述三种方法都是应用射线束进行测量, 每次测量的范围受束斑大小的限制, 是局域性测量。采用 ICP 技术可以对大面积或整个硅片进行采样, 检测结果是一种整体的平均效果。对污染检测来说, 结果更加精确^[1~5]。

本文研究了采用原子发射光谱 (ICP-AES) 作为测量设备对各种金属元素的污染进行表征, 同时还研究了采用常规半导体工艺降低金属杂质污染的有关方法。

2 实验

用含硝酸、氢氟酸的溶解液将一定大小的 SOI 硅片表层硅及二氧化硅层完全溶解下来, 将这样的

* 国家自然科学基金(批准号: 69976005) 和北京市科委(合同号: 9550312000) 资助项目

马芙蓉 女, 1974 年出生, 讲师, 主要从事离子束材料表面改性研究。

2002-09-30 收到, 2003-01-07 定稿

©2003 中国电子学会

溶解液蒸干后用硝酸定容,作为ICP样品试剂。为排除溶剂、容器以及溶解过程可能带来的干扰,将原始溶解液在同样条件下蒸干并定容作为空白试剂。

根据溶解池的大小,确定取整个硅片的四分之一做ICP测试,并且以顶部硅层和注氧层作为取样厚度。溶解液用去离子水配置,所用硝酸、氢氟酸均为电子纯的。样品表层溶解的过程通过观察样品表面颜色的变化来确定,样品刚放入溶解液时表面无色,数十秒后出现紫色,再过数十秒整个表面呈现紫色,之后又经过数十秒,紫色逐渐褪去,直至表面全部恢复成无色时取出样品。为防止硝酸或氢氟酸的腐蚀,溶解过程中所用的溶解池及镊子均用聚四氟乙烯制成。

用上述方法制取的溶液的溶质中除Si、 SiO_2 以外还包括注入过程中污染的各种金属。根据靶室和注入机内部相关部件的组成成分,以及之前用PIXE和RBS的有关测量结果,这些金属可能包括Al、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn、Sb、W,我们就将这些金属杂质作为检测对象。

经过检测样品试剂及空白试剂,得到每种元素对应的样品试剂浓度及空白试剂浓度,对于第*i*种元素分别记为 C_i 和 C_{i0} ,单位为 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。通过以下公式可以计算出对应于该金属元素的污染面密度:

$$\sigma_i = \frac{N_A V (C_i - C_{i0})}{M_i S} \times 10^{-6}$$

其中 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$,是阿佛加德罗常数; V 为定容体积,取作5mL; M 为待测元素原子量; S 表示样品面积,取值为 20cm^2 。

3 结果与讨论

3.1 实验 1

所用样品A,是100mm(100)硅片,氧注入能量为175keV,注入剂量为 $1.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$,靶温为500℃。其ICP测量结果见表1。

从表中第2~3列的对比可以看出,Al、Cr、Fe、Ni四种元素,样品试剂浓度明显高于空白试剂浓度,可以确定它们存在于被测样品中。其他元素的 C_i 仅比 C_{i0} 高出几个百分点,检测结果的可信度稍低一些。

表1 样品A的ICP-AES测量数据及金属污染面密度计算结果

Table 1 Results of ICP-AES measurement on sample A

元素	C_{i0}/ppm	C_{iA}/ppm	$\sigma_{iA}/10^{15}\text{cm}^{-2}$
Al	0.306	1.041	4.100
Cr	0.012	0.066	0.156
Fe	0.938	3.106	5.842
Ni	0.004	0.021	0.044
Cu	0.093	0.127	0.081
Zn	1.908	2.389	1.107
Sn	0.031	0.041	0.013
Sb	0.019	0.024	0.006
W	0.112	0.167	0.045

3.2 实验 2

在SIMOX-SOI工艺中,氧注入的样品须经过强酸清洗后方可进入退火炉中进行退火,表面的金属污染有可能在清洗过程中被清洗掉,实验2的目的就是通过清洗前后金属污染情况的对比,来了解清洗对减少金属污染的作用。

所用样品B、C,均是100mm(100)硅片,同一靶进行氧注入,注入能量为175keV,注入剂量为 $1.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ 。其中样品C经过强酸清洗。同时我们在制取B号样品试剂时,将溶解后的样品B取出再在组分相同的硝酸、氢氟酸水溶液中浸泡3min,得到硅片衬底的衬底试剂,其目的是检测硅片衬底的杂质成分,第*i*种金属元素对应的衬底试剂浓度记为 $C_{i\text{SUB}}$ 。ICP测量结果见表2。

表2 样品B、C的ICP-AES测量数据及金属污染面密度计算结果(单位: 10^{15}cm^{-2})

Table 2 Results of ICP-AES measurement on sample B and C (Unit: 10^{15}cm^{-2})

元素	$C_{i\text{SUB}}/\text{ppm}$	C_{i0}/ppm	C_{iB}/ppm	C_{iC}/ppm	σ_{iB}	σ_{iC}
Al	0.309	0.351	0.958	0.393	3.386	0.234
Cr	0.021	0.025	0.035	0.036	0.029	0.032
Fe	0.284	0.337	0.322	0.321	—	—
Ni	0.057	0.069	0.663	0.256	1.523	0.480

表中的第2~3列列出了样品B的衬底试剂浓度与空白试剂浓度,可以看出几乎所有元素的这两个检出值都非常接近,这说明我们所检测的这些金属污染主要存在于表面硅层及二氧化硅埋层,衬底的影响可以忽略不计。比较样品B与样品C的金属污染面密度检测结果,可以看出,由于强酸清洗,Al的面密度降低了一个数量级,Ni降低为1/3,清洗效果明显。

3.3 实验 3

在SIMOX工艺中,往往采用注入前在硅片表

面用 LPCVD 沉积数十纳米厚的 SiO_2 保护膜的方法降低注入过程中的金属污染。实验所用的样品 D 表面氧化层厚度为 60nm, 氧注入能量为 175keV, 剂量为 $0.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 。

SiO_2 易溶于氢氟酸, 氢氟酸是弱酸, Si 在其中的溶解度极小, 所以表面 SiO_2 保护膜可用氢氟酸浸泡至完全溶解, 得到的溶液蒸干定容, 作为表面 SiO_2 保护膜 ICP 测量试剂(样品 D₁)。将去掉氧化层的硅片按与实验 1 相同的步骤制取去保护膜样品 ICP 测量试剂(样品 D₂)。

测量结果见表 3。对比可以看出, 对于 SiO_2 保护膜和被保护硅片, Al、Cr、Fe、Ni 四种元素的污染程度相当, 所以可以说 60nm 厚的 SiO_2 薄膜阻挡了几乎一半的金属污染。在降低金属污染上, 保护膜的作用是非常明显的。

表 3 样品 D 的 ICP-AES 测量数据及金属污染面密度计算结果(单位: 10^{14} cm^{-2})

Table 3 Results of ICP-AES measurement on sample D (Unit: 10^{14} cm^{-2})

元素	C_{i0D1}/ppm	C_{iD1}/ppm	C_{i0D2}/ppm	C_{iD2}/ppm	σ_{iD1}	σ_{iD2}
Al	0.204	0.227	0.141	0.268	1.28	7.08
Cr	0.008	0.017	0.009	0.015	0.26	0.17
Fe	0.158	0.242	0.148	0.255	2.26	2.88
Ni	0.003	0.015	0.004	0.013	0.31	0.23

3.4 实验 4

前面几组实验空白试剂浓度都相当高, 其来源可能有三个:(1)器皿中可能含有这些元素被硝酸腐蚀下来;(2)试剂中存在这些元素;(3)空气中存在含有这些元素的尘埃。因此, 我们针对第一个因素设计了实验 4, 目的是检验器皿被硝酸腐蚀对 ICP 测量的影响。样品 E 是在氧注入之前在硅片上采用 LPCVD 的方法沉积 300nm 的 SiO_2 膜, 然后注入氧, 能量为 175keV, 剂量为 $0.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 。用与实验 3 相同的方法得到 300nm SiO_2 膜 ICP 测量试剂。测量结果见表 4。

由表 4 可知, Al、Cr、Fe、Ni 四种元素检出浓度均高于空白试剂浓度, Sn、Sb 未检出, W 检出值很低。Al、Fe、Ni 三种元素检出值与实验 3 中 SiO_2 保护膜金属污染面密度和被保护硅片金属污染面密度之和相当。

表 4 样品 E 的 ICP-AES 测量数据及金属污染面密度计算结果

Table 4 Results of ICP-AES measurement on sample E

元素	C_{i0}/ppm	C_{iE}/ppm	$\sigma_{iE}/10^{14} \text{ cm}^{-2}$
Al	0.204	0.381	9.87
Cr	0.008	0.155	4.25
Fe	0.158	0.437	7.52
Ni	0.003	0.013	0.26
Cu	0.027	0.031	0.09
Zn	0.079	0.096	0.39
Sn	0.004	0	—
Sb	0.002	0	—
W	0	0.001	0.01

4 结论

(1) 氧注入过程中金属污染的元素主要有 Al、Cr、Fe、Ni。

(2) 氧注入的硅片在注入完成后用强酸进行清洗可有效降低污染程度, 使得 Al 污染面密度降低一个数量级。

(3) 采用数十纳米厚的 SiO_2 膜, 可有效阻挡金属污染。60nm 厚的保护膜可阻挡近一半的 Al、Cr、Fe、Ni 等金属污染。

(4) 用数百纳米的 SiO_2 膜可以取代同样条件下进行氧离子直接注入硅片作为 ICP 测量中金属污染的检测样品, 因为溶液配置简单, 溶解过程易于控制使制样过程得到简化, 并减少了检测过程的污染源, 有利于提高 ICP 检测的精确性。

致谢 北京师范大学分析测试中心赵承易老师协助完成测试实验, 谨致衷心感谢。

参考文献

- [1] Izumi K, Doken M, Ariyoshi H. CMOS devices fabricated on buried SiO_2 layers formed by oxygen implantation into silicon. Electron Lett, 1978, 14: 593
- [2] Colinge J P. Silicon-on-insulator technology. Kluwer Academic Pub, Boston, 1991
- [3] SIMOX-SOI Manufacturing, August 1, 2001, www.ibs.com
- [4] Moriceau H, Aspar B, Bruel M, et al. A new characterization process used to qualify SOI films. Electrochemical Society Proceeding99, 1999: 173
- [5] Li Yingxue, Zhang Xing, Huang Ru, et al. Behavior of residual oxygen in top Si layer of SIMOX studied by PL and SIMS. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(8): 1007(in Chinese)
[李映雪, 张兴, 黄如, 等. SIMOX 材料顶层硅膜中残余氧的行为. 半导体学报, 2001, 22(8): 1007]

Characterization of Metallic Impurity Contamination During High Dose Implantation of Oxygen into Silicon Using ICP-AES^{*}

Ma Furong^{1,2}, Li Xuechun³, Liang Hong^{1,2}, Wu Hucai^{1,2}, Li Xiaomin^{1,2},
Chen Ruyi^{1,2}, Luo Yan^{1,2} and Lu Zhiheng^{1,3}

(1 Key Laboratory of Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education,
Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(2 Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(3 Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The characterization by means of inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) for metal impurity contamination produced during the high dose oxygen ion implantation for fabricating SIMOX-SOI materials is investigated. The effect for the reduction of the contamination is studied by the methods of strong acid cleaning and SiO₂ film covering. It is found that high dose O⁺ implantation brings metal contaminations mainly including Al, Ar, Fe, Ni. But strong acid cleaning after implantation effectively reduces these metal impurity of the surface silicon layer, especially Al, and 60 nm SiO₂ protecting film on silicon for implantation can cut down half of the metal contamination.

Key words: SOI material; metal contamination; inductively coupled plasma technology

EEACC: 2520C

Article ID: 0253-4177(2003)08-0813-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 69976005), and Beijing Municipal Science and Technology Commission (No. 9550312000)

Ma Furong female, was born in 1974, lecturer. Her current interests are in surface modification of materials by ion beams.

Received 30 September 2002, revised manuscript received 7 January 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics