

硅中氮离子注入所产生的 微孔结构的吸杂作用

闵靖¹ 朱剑豪² 吕翔³ S. Sundar Kumar Iyer³ Nathan W. Cheung³

(1 上海市计量测试技术研究院材料分析室 上海 200233)

(2 香港城市大学物理和材料科学系 香港九龙)

(3 美国加州大学伯克利分校电工和计算机科学系 美国伯克利 CA94720)

摘要 高剂量氮离子注入和退火在硅中形成了氮微气泡(bubble)和微孔(cavity)。我们用剖面透射电镜显示了微孔的形貌。二次离子质谱和卢瑟福背散射测试表明氮注入引起的微孔层对铜和金有明显的吸杂作用,且在1200℃高温下吸杂仍具有稳定性。我们还与带氧沉淀的样品作了吸杂效果的比较。

PACC: 6170A, 6170Y; **EEACC:** 2520M, 2520C, 2550B

1 引言

离子注入的氮在硅中会形成含氮的气泡,这种气泡的直径一般为几个纳米。在随后的退火过程中,气泡内的氮因扩散速率高,向外扩散逸出硅片从而形成微孔。刚形成的微孔的内表面非常洁净,所以成了研究表面现象的上佳对象。为此近年来硅中氮离子注入所产生的微孔引起了人们的广泛研究兴趣。微孔在热处理时会迁移,能相互结合或会消失在硅片表面。很多研究人员研究了微孔的微结构和它的热演变过程^[1~4]。Hakvoort等人^[5]报道了微孔至少在800℃下是稳定的,Bangert等人^[6]和Evans等人^[7]显示即使是极少量的氧也能极大地影响微孔的形成和它的热演变,会使微孔稳定化。

在微孔的内表面因硅的悬挂键的存在而具有高度的化学活性。所以微孔的内表面能吸附氢、氧和包括过渡金属在内的其他元素。能吸附金属杂质,这表明有吸杂作用。所谓吸杂就把金属杂质从器件的有源区吸附到人为引入的陷阱或沉淀区域。

本文中我们报道了用等离子体浸没离子注入(PIII: Plasma Immersion Ion Implantation)技术^[8]在硅片中注入氮离子。其特点是注入剂量高,注入时间极短(仅几分钟),且与硅片直径无关。然后用剖面透射电镜(XTEM)显示氮注入硅中产生的微孔的形貌。并介绍了用二次离子质谱(SIMS),和卢瑟福背散射(RBS)测试氮离子注入所产生的微孔对铜和金

闵靖 男,1941年出生,高级工程师,从事半导体材料和器件工艺研究
朱剑豪 男,1965年出生,教授,从事微分析和材料、工艺研究
1998-01-01收到,1998-04-12定稿

的吸杂作用。

2 实验

氮离子用 PIII 技术注入硅片^[9,10]。图 1 是 PIII 装置示意图。氮气在源室在微波和磁场的共同作用下,因电子回旋共振(ECR)而形成等离子体并扩散进入工艺室。硅片浸没在等离子体之中,在硅片上所加的负直流高压的作用下氮离子注入硅片。

实验用 P 型〈100〉晶向,5~12Ω·cm CZ 抛光硅片。吸杂样品分为两类:第一类仅注入氮,注入时的电压为 8kV 和 20kV,注氮的时间为 3min,剂量为 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 。第二类样品在注氮后再注入氧。氮在 8kV 下注入共 3min,接着在 65kV 下注入氧,此注入

条件下氧的投影射程与氮的基本相同。这样制成的带氧沉淀的样品有两种:其一是注氧 3min,剂量是 $1.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$,称为 HD 样品,其二是注氧 1min,剂量为 $4 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 的 LD 样品。

铜和金分别从样品的正、反两面扩入硅片,在氮气中,1200℃,扩散 2h,扩散后以 10℃/min 的速率降温至 900℃,在此温度下退火 1h。为检验吸杂的稳定性,扩铜后的 HD 样品再经一次 1200℃,2h 的氮气退火。

使用 XTEM、SIMS 和 RBS 对样品进行测试分析,在 SIMS 测试中,浓度坐标的定标是根据对离子注入标准样品测得的相对灵敏度因子把二次离子计数值转换成浓度。因制备富氧和有微孔的硅标准样品有一定困难,所以本实验所得浓度有一定偏差。同理深度横坐标也是根据对正常的晶体的硅片定标的,对含微孔的样品定标也有一定的偏差,但这些偏差较小,我们的实验表明这偏差是可以接受的。

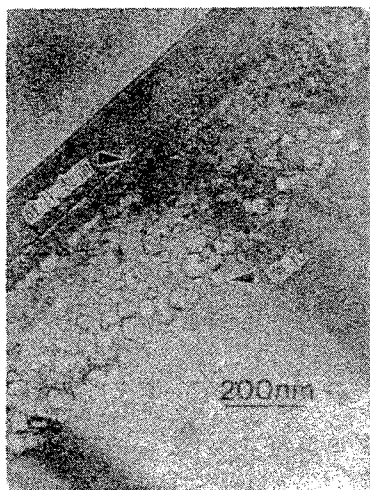


图 2 氮微孔的形貌和分布的 XTEM 照片

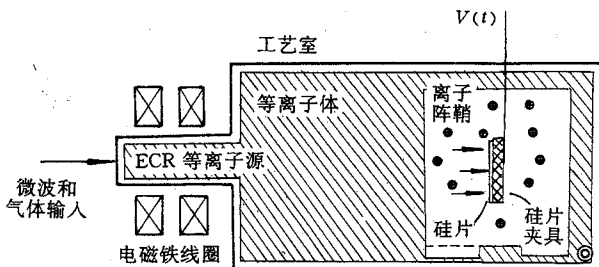


图 1 PIII 注入示意图

3 结果和讨论

图 2 是 XTEM 显示的注氮样品的微孔形貌和纵向分布。氮用 30kV 注入硅中,时间为 3min,剂量是 $2 \times 10^{17} / \text{cm}^{-2}$ 。样品经 1050℃氮气中退火 0.5h。由图可知硅片中有一个中心深度为 290nm,宽 250nm 的微孔带,微孔的直径为 5~50nm。这微孔带在此实验条件下与氮注入的注入带相对应:30kV 下氮的投影射程 R_p 为 292nm,纵向偏离 $\pm \Delta R_p$ 为 121nm。下面的实验表明铜和金就吸附在这微孔带上。

用 SIMS 测得的第一类样品中金和铜的深度分布示

于图 3. 吸除金的样品注入电压为 8kV, 因氮注入在该样品中形成一条中心深度位于 93nm (此注入电压下氮的投影射程), 宽 130nm 的微孔带. 由图 3 的金分布曲线可知, 金的吸附峰在 95nm, 宽度约 150nm, 这与氮注入形成的微孔带相对应的. 同样, 吸除铜的 20kV 注入样品, 在 200nm 附近有一宽度为 240nm 的铜吸附峰, 这与此注入条件下形成的微孔带的位置相对应的. 实验结果表明, 样品中的金和铜都富集到氮注入产生的微孔带中, 也就是说这些微孔是金和铜的吸除中心.

图 4 显示用 SIMS 测得的第二类 HD 和 LD 样品的金的深度分布. 结果表明金被吸附在包含氮微孔和氧沉淀的区域. HD 和 LD 样品分别吸附 $1.41 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 和 $1.05 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 的金, 即氧注入剂量高, 吸附大, 但并不正比于氧的剂量. 这类样品显示的是氮微孔和氧沉淀 (包括氧沉淀诱生的缺陷和氧注入引起的缺陷) 相结合的吸杂效果. 氧的参与会改变氮引入的微孔的结构和性质. 笔者的实验条件还不能深入分析两者的关系. 与图 3 所示的仅有氮微孔吸除的样品相比, 吸杂作用有所增强. 因此这两类样品金的扩散条件和扩入量是相同的, 但所测得的金的吸收峰, 第二类样品比第一类高.

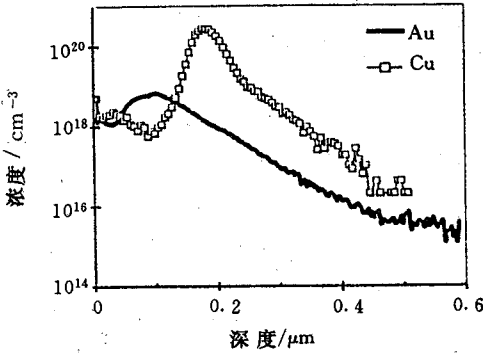


图 3 注氮样品中铜和金的 SIMS 深度分布

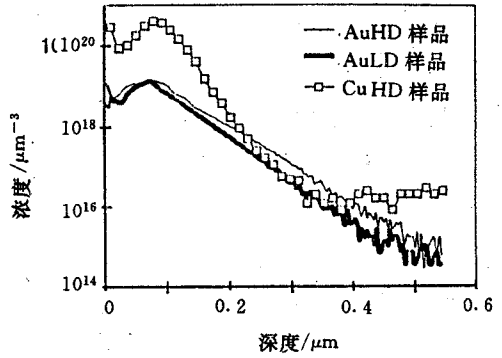


图 4 带有氧沉淀的注氮样品铜和金的分布

用 HD 吸除铜的样品做吸杂热稳定试验, 图 5 是此样品的 RBS 谱线. 在样品表面下 95nm 附近有由氮微孔和氧沉淀相结合而成的吸附带. 测试表明有 $1.9 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 的铜已陷落在表面下 95nm 附近的吸附带中. 再将此样品经历一次上述实验所述 1200°C 热退火. 用 SIMS 所测得的铜的分布示于图 4 标有“□”的曲线, 实验结果显示虽然经过 1200°C 高温退火, 铜仍然富集在 95nm 附近的吸附带中, 吸杂作用维持稳定.

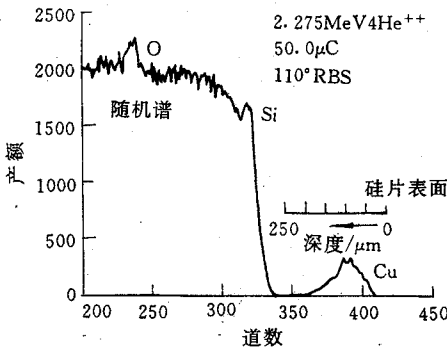


图 5 HD 样品 RBS 谱线

4 结论

硅中氮注入产生的微孔是铜、金等金属杂质的有效吸杂中心.

通过氮和氧共同注入, 虽然吸除机理尚未明晰, 但推断可形成氮微孔和氧沉淀相结合的吸杂

中心。氧注入剂量越高,吸杂作用越好。这种组合方式的吸杂效果比仅有氦微孔的好。实验表明即使经历 1200℃ 高温处理仍能保持吸杂的有效性。

此吸杂技术可以置于硅片的背面,也可以安置在接近器件有源区的下面的硅片中间。

用 PIH 进行氦离子注入,其注入时间短(仅几分钟)且与硅片直径无关,注入剂量高,成本低,因而具有进一步研究的可能性和兴趣。

参 考 文 献

- [1] C. C. Griffioen, J. H. Evans, P. C. De Jong *et al.*, Nucl. Instrum. Methods, 1987, **B27**: 417.
- [2] D. M. Follstaedt, D. M. Myers and H. J. Stein, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1994, **279**: 105.
- [3] C. H. Seager, S. M. Myers, R. A. Anderson *et al.*, Phys. Rev., 1994, **B50**: 2458.
- [4] R. Siegele, G. C. Weatherly, H. K. Haugen *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 1319.
- [5] R. A. Hakvoort, A. Van Veen, P. E. Mijnaerends *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1995, **85**: 271.
- [6] U. Bangert, P. J. Goodhew, C. Jeynes *et al.*, J. Phys., 1986, **D19**: 589.
- [7] J. H. Evans, A. Van Veen and C. C. Griffioen, Nucl. Instrum. Methods, 1987, **B28**: 360.
- [8] N. W. Cheung, Nucl. Instrum. Methods, 1991, **B55**: 811.
- [9] J. Min, P. K. Chu, Y. C. Cheng *et al.*, Mater. Chem. Phys., 1995, **40**: 219.
- [10] 闵靖, P. K. Chu, Y. C. Cheng *et al.*, 半导体学报, 1995, **16**(8): 636.

Impurity Gettering Effects of Helium Implantation-Induced Cavities in Silicon

Min Jing¹, Paul K. Chu², Lu Xiang³, S. Sundar Kumar Iyer³, Nathan W. Cheung³

(1 Material Analysis Laboratory, Shanghai Institute of Metrology and Test Technology, Shanghai 200233)

(2 Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Kowloon, Hong Kong)

(3 Department of Electrical Engineering and Computer Sciences, University of
California at Berkeley, Berkeley, CA94720, USA)

Received 1 January 1998, revised manuscript received 12 April 1998

Abstract Helium bubbles and cavities in silicon wafers were induced by high dose implantation and sequent annealing. A topography of cavities was observed by cross-sectional transmission electron microscopy. Secondary ion mass spectrometry and Rutherford backscattering spectrometry results demonstrate that the well-defined band of Helium-induced cavities can be as gettering layer for copper and gold and gettering sites remain stable up to 1200℃. The gettering effects of cavities compared with the combined cavities and oxygen precipitates.

PACC: 6170A, 6170Y; **EEACC:** 2520M, 2520C, 2550B