

重掺砷硅单晶中痕量硼二次离子质谱定量分析的异常现象

方培源

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要:在用二次离子质谱(SIMS)进行重掺砷硅单晶中痕量硼的定量分析时,有时会出现硅片表面局部区域硼浓度非常高,接近 10^{16} atom/cm³ 的现象。但是只要把分析区域横向移动几百微米的距离,硼浓度就降到正常范围 $<1 \times 10^{14}$ atom/cm³。按重掺砷硅单晶制备工艺过程,硼在硅单晶中的分布应该是非常均匀的,而且存在这种硼浓度分布的异常硅单晶加工生产的 n/n^+ 外延片并没有出现质量问题。这说明硼浓度分布异常的情况也许是一个假像。本文将探索这一异常情况与硅中所存在的氧的相互关系。

关键词:痕量硼; 重掺砷单晶硅; SIMS 定量分析; 硅中氧

中图分类号: O657.63; O613.8⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2006)01-26-04

Abnormal Phenomena of Trace Boron in Heavily As Doped Silicon Crystal Using Second Ion Mass Spectrometry Analysis

FANG Pei-yuan

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: In the quantities analysis of trace impurity boron in heavily As doped silicon crystal using second ion mass spectrometry (SIMS), it is occasionally observed that the boron concentration level in some local regions at the surface is tremendous higher (as high as 10^{16} atom/cm³) than the normal level. If the analysis region is shifted few hundred microns, however, the boron concentration level reduces to normal level ($<1 \times 10^{14}$ atom/cm³) at once. Based on heavily As doped silicon crystal manufacturing process, boron distribution in the silicon crystal should be uniform. Furthermore, n/n^+ epitaxy silicon wafers manufactured by such kind of silicon crystal exhibits good quality with the specifications. It was estimated that the abnormal distribution phenomena of boron concentration in the heavily As doped silicon during the SIMS analysis should be induced possibly by the oxygen existing in the silicon crystal.

Key words: trace impurity boron; heavily As doped silicon crystal; SIMS; oxygen existing in the silicon crystal

硼的熔点和沸点都比硅高,在硅熔体中难以蒸发。硼在硅中的分凝系数接近 1,固熔度较

大,因此是最理想的 P 型硅的掺杂元素。但在 n 型硅单晶拉制工艺流程中可能引入的硼污染将会影响硅单晶的质量。现在 CMOS 工艺已成为 IC 的主流,所使用的 n/n⁺ 外延片衬底一般取自直拉单晶硅。在重掺 As 单晶硅的拉制过程中,多晶硅原料、石英坩埚和掺杂源等都有可能成为硅单晶的硼污染源。用沾污了硼的(n⁺)硅单晶制备 n/n⁺ 外延片时,制备及随后的热处理过程中,将发生衬底硅所沾污的硼外扩进入 n 型外延层的自掺杂现象,补偿了外延层中一部分 n 型杂质,在外延层与衬底之间形成高阻层。这种高阻层的存在,相当于在很小的衬底电阻上串联了一个大电阻,甚至类似于夹断层。器件的高温热处理过程不同,上述这种硼的自掺杂程度也不同。一般要求硅片衬底中的硼含量在 10¹⁴ atom/cm³ 以下。因此,及时检测硅片中的痕量硼是对单晶硅拉制工艺实行监控和提高单晶硅片产量与质量的必要手段。

在重掺砷硅单晶中,由于高浓度载流子的屏蔽作用,很难使用红外吸收光谱法测定硅中的各种杂质。直拉单晶硅的硼污染浓度一般在 10⁻⁹ 量级,一般分析仪器的检测限达不到这一范围。二次离子质谱 (SIMS) 是一种具有很高检测灵敏度的测试分析技术,硅中硼检测限达约 10¹² atom/cm³。通常采用标样法,利用相对灵敏度

因子 RSF,与其基体情况相同的参考物质作为标准样品进行比对测试,实现硅中杂质浓度的 SIMS 定量分析。本文对在重掺砷硅单晶中痕量硼 SIMS 定量分析过程中有时会出现的硼浓度异常现象进行探讨。

1 实验部分

1.1 实验条件

IMS-6F 型 SIMS: 法国 CAMECA 公司产品,结构示于图 1。

轰击溅射、剥蚀样品的一次离子束采用由双等离子体离子源产生的氧离子 O₂⁺,加速电压 +15 kV。一次离子束束流尽可能大,以提高仪器的检测灵敏度。大束流的情况下,一次离子束斑比较大,扫描范围 250 μm × 250 μm。

样品表面的电位 +4.5 kV,二次离子萃取电极接地。因此二次离子的加速电压是 +4.5 kV,一次离子轰击样品的能量 10.5 keV。限制光栏(CA)和场光栏(FA)分别为 400 μm, 1 800 μm。能量狭缝全开,质量分辨率 m/Δm = 500,二次离子成像范围直径 150 μm。

分别用法拉第杯(FC)和电子倍增器(EM)测量较强(³⁰Si⁺)和较弱(¹¹B⁺)的二次离子信号。一般³⁰Si⁺的信号强度要比¹¹B⁺高 7~8 个量级。

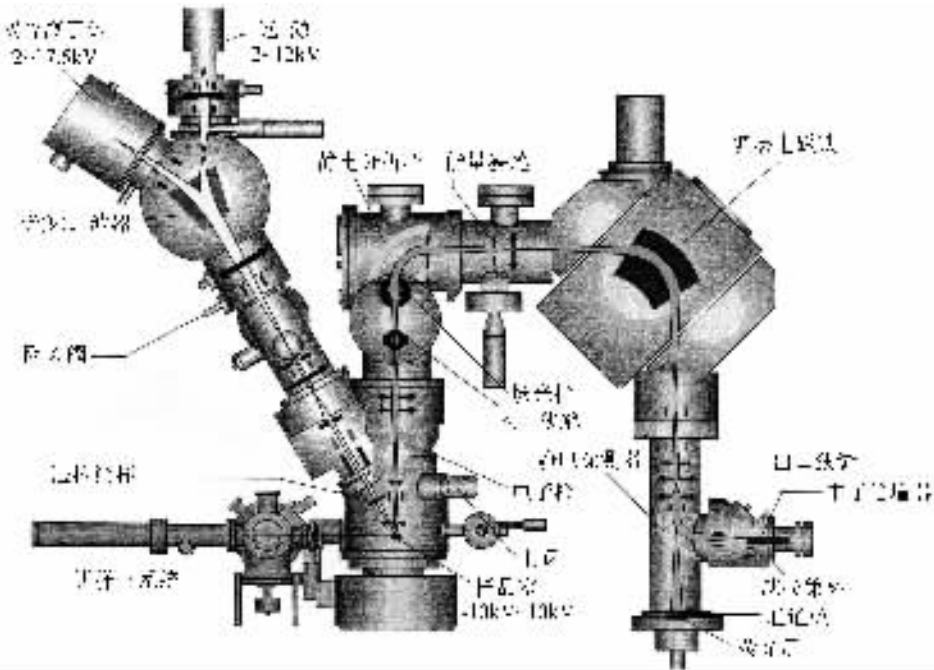


图 1 IMS-6F 型 SIMS 的结构示意图
Fig. 1 Structural diagram of IMS-6F SIMS

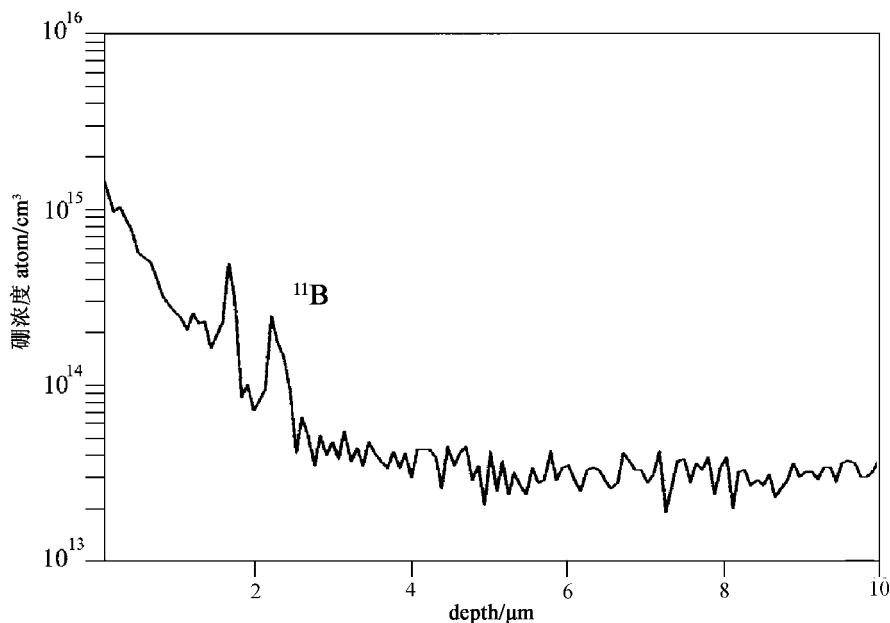


图 2 硼浓度的深度分布曲线

Fig. 2 Distribution curve of depth for B concentration

标准样品是硼浓度体分布均匀的硅片,硼浓度为 3.6×10^{14} atom/cm³。表面平整的待测样品经过清洁处理后与标准样品安置在同一个样品架上,使每个样品与标准样品的检测条件几乎相同。

1.2 实验现象

样品架的结构使每个样品的可分析区域大约为 5 mm²。在这个区域内,两个相距几百微米的检测点有时会出现硼浓度差异很大的现象。一个测试点的硼浓度正常,为 $<1 \times 10^{14}$ atom/cm³。另一个检测点所检测到的硼浓度可以有 2 个量级的差别。尤其是硼浓度的深度分布曲线在硅体内深处出现浓度反常的现象(图 2)。

如果对该样品在这区域范围内进行线扫描(line scan)分析。扫描距离 300 nm,步距 10 nm。可以观察到一系列硼浓度异常分布的峰值(示于图 3)。沿着这条途径反复扫描,有些峰消失了,有些峰仍然存在,只不过峰高有所下降。这时这条扫描路径的深度已大于几个微米。(³⁰Si 的信号较大,达 10⁹ 左右,这里对数据作了技术性处理,使 ³⁰Si 分布曲线的纵坐标下降了 4 个量级左右。)

1.3 分析与讨论

这种硼浓度分布异常现象的出现不可能是由样品表面外来尘埃的沾污所引起。由图 2 可以看到硼的浓度除了表面有峰外,在样品体内的

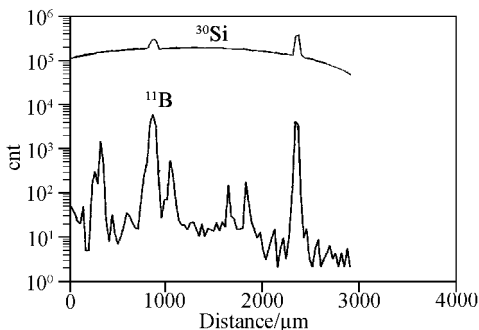


图 3 线扫描分析

Fig. 3 Analysis of line scan

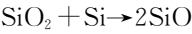
一定深度也存在硼峰。如果是样品表面外来尘埃的沾污,应该只存在表面的一个峰。

待测样品一般都是直拉硅单晶的切片。直拉硅单晶制造的工艺包括多晶硅的熔化、引晶与缩颈和放肩与等径生长^[1]。整个拉制过程始终处在高温的作用下,熔体进行复杂而充分的流动。因此硅单晶体内痕量硼的分布不可能具有量级差别的不均匀性。

即使发现某个硅单晶柱的切片存在有“硼分布异常”的现象,但是用这一硅单晶柱进行深加工所生产的 n/n⁺ 外延片并没有出现在外延层与衬底之间形成一高阻层甚至类似于夹断层的质量问题。

因此,可以认为上述“硼分布异常”的现象是存在于硅中的氧所起的作用。直拉硅单晶制造

的工艺中在高温场的作用下,石英坩埚与硅熔体发生如下反应而逐渐溶解。



这种溶解是硅中氧的主要来源,也提高了硅中氧的浓度。直拉硅单晶中的氧处于过饱和状态^[1]。过饱和的氧在适当温度下热处理时,会因为脱溶而形成氧沉淀(有时称氧沉积),整个过程可分为四步:氧原子沉淀聚集成团、氧原子沉淀团的大小逐渐长至稳定的生长临界尺寸、成核并继续长大。高温氧沉淀团的直径一般为 15~20 nm。硅单晶柱中氧沉淀现象的存在与硼浓度分布异常现象的出现存在着相互对应的关系。图 2 中硼浓度异常分布峰的宽度相当于氧原子沉淀团的大小。

A. Benninghoven^[2] 和 R. G. Wilson^[3] 等的理论分析和实验结果认为氧的存在可以提高该区域二次正离子的产额。A. Benninghoven 综合实验结果指出二次正离子的产额随着样品表面周围的氧浓度(分压)提高而明显提高,示于图 4。图中横坐标表示的是样品表面周围的氧浓度(分压),纵坐标为二次离子信号的强度。 M^+ 、 MO_n^+ 、 M_m^+ 、 $M_m\text{O}_n^+$ ($m \geq 2, n \neq 0$) 和 M^{n+} 分别表示单原子一价正离子、单原子氧化物的一价正离子、多原子一价正离子和多原子氧化物的一价正离子, M^{n+} ($n \geq 2$) 是单原子多价正离子。随着氧浓度的提高,单原子一价正离子的强度迅速增加,最后达到一个平衡值。增加幅度接近三个量级。

Anderesen^[5] 提出的模型(图 5)认为一次离子束轰击溅射样品表面生成的二次正离子在脱离样品表面时,会捕获电子而变成电中性。二次离子捕获电子变成电中性粒子的概率是 $P \sim \exp(-E_b/KT)$, 其中 E_b 、 K 和 T 分别为从母材的费密能级到样品表面的势垒高度、波尔兹曼常数和绝对温度。势垒 E_b 越高,电子越过势垒使二次正离子发生电中性的概率越小。因此,二次正离子的离子化率与样品表面的电子状态密切相关。当样品表面存在有氧时,表面势垒会发生变

化。伴随着功函数的变化,二次离子的产额也会大幅度变化。

综上所述,直拉重掺砷硅单晶切片痕量硼检测过程中所发现的硼浓度分布异常现象是由存在于硅单晶中的氧沉淀团所引起。

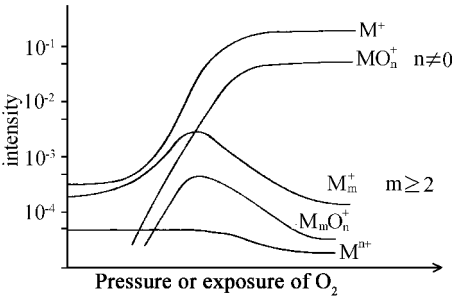


图 4 二次正离子信号强度随氧浓度的变化

Fig. 4 General trends in the intensities of different types of positivity secondary ions as a function of the reactive gas O₂ pressure

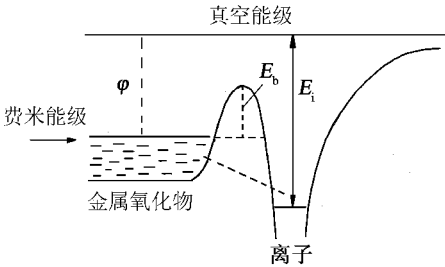


图 5 金属氧化物表面氧的效应

Fig. 5 Effects of oxygen on metel-oxide

参考文献:

[1] 余思明. 半导体硅材料科学[M]. 中南工业大学出版社, 1992: 129, 398.

[2] Benninghoven A, Ruchernauer F G and Werner H-W. Secondary Ion Mass Spectrometry. New York: John Wiley & Sons, 1987: 245.

[3] Wilson R G, Stevie F A and Magee C W. Secondary Ion Mass Spectrometry (A practical handbook). New York: John Wiley & Sons, 1989: 2-5.

[4] 西泽润一. 集成电路技术工艺评价[M]. 科学出版社, 1986: 141.