

硅片制备中的损伤问题

陈志恭

(中国科学院半导体研究所)

单晶硅是目前制造半导体器件、集成电路的最重要的基本材料。但是，利用硅单晶来制造器件，必须经过切片、磨片、抛光等多道工序，把它加工成符合要求的单晶硅片。这些要求包括：表面高度平整光洁，几何尺寸均匀，有精确的晶向，表面无任何的微小损伤。

七十年代，硅材料方面的大量工作在于从科学上弄清材料的性能。对于材料缺陷的研究，也主要在于研究晶体生长时存在于晶体内的缺陷，即原生缺陷。随着对材料性能和器件工艺问题的深入研究，人们发现，在器件工艺过程中还会诱生大量的缺陷，即所谓二次缺陷如氧化层错、外延层错、位错等。这些缺陷的出现，一方面和单晶中存在的原生缺陷有关，但是更重要的是由于晶片制备过程中留下的机械损伤和沾污所造成。

实践证明，这些缺陷将使器件的漏电流增大，p-n 结性能变坏，表面态密度增加，图形的完整性受到破坏。此外，缺陷对器件的电学性能、成品率和可靠性的影响也极大。

在超大规模集成电路高速发展的今天，电路规模愈来愈大，器件密度愈来愈高，器件在硅片表面占据了 90% 以上的面积(甚至整个表面)。这样，努力研究和提高硅片的表面加工工艺和获得无损伤、无沾污的硅片表面，愈加显得重要了，它已经成为大规模集成电路向更高级发展的关键问题之一。

本文将简单介绍硅片表面损伤的性质与模型，硅片加工中引起损伤的因素，以及几种常用的检测方法。

一、损伤层的模型与性质

众所周知，原子有序排列的单晶，其晶格常数为一定值 a 。由于加工损伤，有序排列受到破坏，晶格常数变为 $a \pm \Delta a$ 。损伤的程度从表面向体内逐渐减轻， Δa 越来越小。当离表面一定距离 d 时， $\Delta a = 0$ ，损伤为零，我们称 d 为损伤层厚度。损伤层的大小随加工方法的不同而不同，同时也与单晶本身质量有关。

关于硅片加工中损伤层的结构与性质，近期的文献报告很少，早期的报道也说法不一，所提模型也各不相同。一般说来，经过加工后的硅片表面为多晶层，下面是镶嵌结构、裂纹层和晶格畸变层(有弹性和范性之说)。这些结构的命名，是根据这些层的电子衍射性质与多晶、镶嵌结构及单晶等的电子衍射结果很相似而得的。1964年，Faust^[1]提出了如图1所示的损伤层模型：损伤层由A区和B区组成。A区包括细微裂纹层和网状位错；B区为弹性畸变层，层内位错密度随深度而变化。A/B面的位错密度最高，B/C面的位错密度为零，根据粗略估

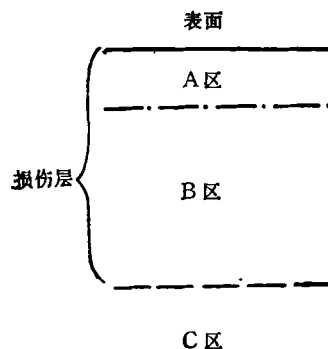


图1 损伤层模型

表 1

加工条件	单个位错	表面碎屑	成带的位错网络	表面开裂	成带的开裂材料
0.25 μm 钻石粉 [1 $\bar{1}$ 0]	有	无	无	无	无
0.25 μm 钻石粉 [11 $\bar{2}$]	有	较少	无	较少	无
6 μm 钻石粉	有	有	无	有	无
15 μm 钻石粉	较少	较少	有	较少	较少
600# \rightarrow 400# \rightarrow 200# SiC 砂纸	无	有	有	有	有

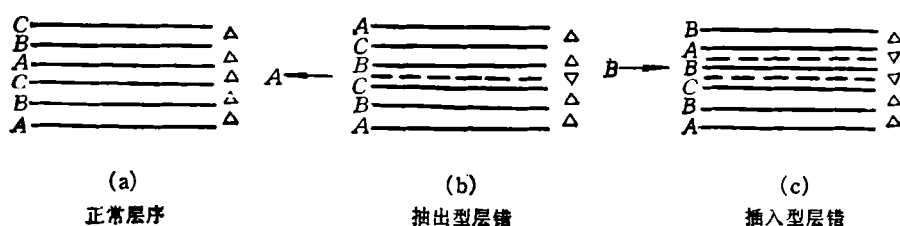


图 2 硅的堆垛次序的差异

计, A 区大约是总损伤层的十分之一. 1970 年, Joshi 和 Howard^[2] 也提出了类似的模型. 后来, Sticker 和 Booker 的研究证实: (1) B/C 面实际上是不平坦的. (2) 加工用的粒子大于 $1\mu\text{m}$ 时, 其损伤层由 A 区和 B 区组成; 而加工用的粒子小于 $1\mu\text{m}$ 时, 损伤层只有 B 区, 此时只有单个位错产生. 表 1 就是他们用不同的粒子对硅片进行研磨、抛光后, 在光学显微镜和透射电子显微镜下的观察结果^[3].

佐藤升^[4] 等人认为, 切割、研磨所引起的损伤层由多晶层、裂纹层和弹性畸变层组成, 裂纹数目自表面向内层逐层减少, 而抛光引起的损伤主要是弹性畸变层. 从研究的结果来看, 各层之间没有明确的界限.

对于硅片的抛光表面, 因其加工粒子非常微小 (如小至 200Å 的 SiO_2 粉), 所以它的损伤层极其微小, 因此上述损伤层模型对它是适合的. 1970 年, Mayer^[5] 提出采用氧化导生堆垛层错来表征硅片表面抛光的损伤情况的建议.

硅的原子排列是金刚石结构类型, 属面心立方点阵. 正常情况下, 它的堆垛次序为 AaBbCcAaBbCc... . 堆积中正常层序发生破坏的区域称为堆垛层错, 简称层错. Frank 采用一

种符号来表示堆垛的次序, 用 Δ 表示顺 ABC (为简化, 以 ABC 代 AaBbCc) 次序的堆垛, 用 ∇ 表示逆 ABC 顺序的堆垛. 图 2 表示了硅的堆垛次序的差异, 其中 (a) 为正常的次序; (b) 和 (c) 为层错的基本类型, (b) 为抽出型层错, 或称本征的或内禀的, 它是从正常层序中抽走二层原子而形成的; (c) 为插入型层错, 或称非本征的或外禀的, 它是向正常层序中插入二层原子而形成的.

氧化导生堆垛层错为插入型层错, 它处在和表面倾斜的 $\{111\}$ 面上, 被 Frank 偏(不全)位错包围, 此位错环的柏氏向量是 $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$. 对于不同晶向的硅片, 它与 $\{111\}$ 面有不同的交截情况, 所以构成了不同分布的氧化层错图形. 在腐蚀开始阶段, 层错由一些细线组成, 延长腐蚀时间, 在线的两头开始出现蚀坑, 如图 3 所示, 常称为杆状层错. 随着腐蚀时间的增长, 它变宽而不太变长. 氧化时产生的层错有两个来源: (1) 硅片表面的机械损伤或杂质沾污; (2) 晶体生长时的生长缺陷. 前者常称为表面型氧化层错, 如图 4 所示. 后者则称为体内型. 在腐蚀的开始阶段, 这两者不易分清, 但是随着腐蚀时间和深度的增加, 两者的形状就各

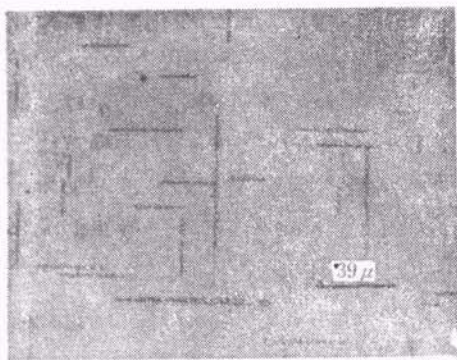


图3 SiO₂ 因抛光不好而产生的杆状层错
n(100) 片; Wright 腐蚀 2'

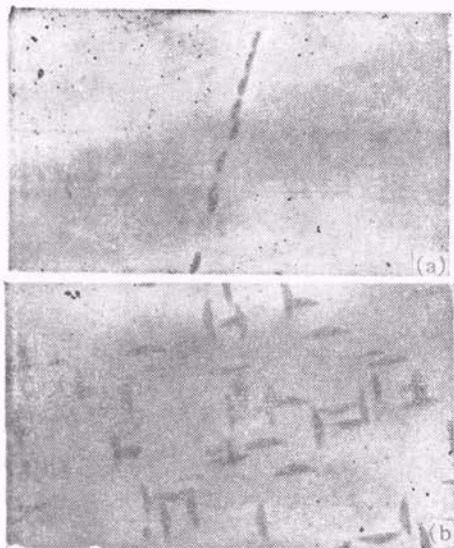


图4 (a) 划伤处的表面层错; (b) 因抛光不好
而出现的表面型层错
p(100 硅); Wright 腐蚀 15'; 300×

不相同了。对于<100>晶向的硅片,由机械损伤产生的表面型层错一般都呈月牙形(如图4),而此时的体内型层错形状则是多种多样的。这就是我们后面要叙述的检测硅片本身质量和硅片表面抛光质量好坏的基础。

氧化导生的堆垛层错,它的大小、形状、密度与晶体取向、晶体生长的质量、切磨抛加工的损伤以及氧化时的温度、时间、气氛等因素有关。

二、硅片表面损伤的检测

对硅片表面质量的检测分宏观检测和微观

检测两种。宏观检测包括:对几何尺寸(厚度、总厚度变化、弯曲度及平整度等)进行检查;用日光灯对大面积的缺陷、畸变或边缘破裂进行检查;用高强度的斜入射光检查硅片上的微小划痕、坑及雾状缺陷等。微观检测主要是对加工表面的损伤层的检测,这是更重要的检测。

由于硅片损伤的存在,腐蚀速率、电导率、表面复合速率、场效应迁移率及X射线衍射等性能会发生变化,这些就是检测损伤层的依据。

损伤层的检测有直接法和间接法两种。直接法有恒定腐蚀法^[1]、X射线双晶衍射法^[6]、斜截金相法^[7]和透射电子显微镜法^[8]。间接法有光电效应法和光电导衰减法等。这些方法只能检测出切割和研磨中的较大损伤,对于经过精细抛光的硅片表面的微小损伤,上述方法则是无能为力的。所以,1970年, Mayer^[3]等人提出了氧化层错法(常称OS法),1979年日本的 Ohira^[9]提出了椭圆对称法。下面就分别介绍几种实用的方法。

1. 恒定腐蚀法^[1]

带有一定损伤层深度的硅片,它的腐蚀速率自表面向里逐渐减小,当腐蚀到无损伤的晶体时,腐蚀速率不再变化。根据这一点,采用逐层腐蚀的方法可以测定损伤层的深度。损伤层的计算公式为

$$\Delta h = \frac{W_1 - W_2}{D \cdot \frac{d^2}{4\pi}}$$

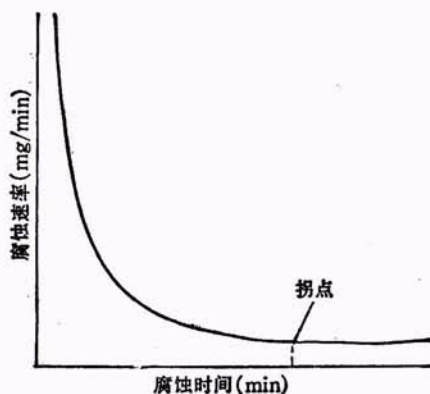


图5 腐蚀速率与腐蚀时间的关系

其中 W_1 为腐蚀前硅片重量, W_2 为腐蚀速率刚刚不变时硅片的重量, D 为硅的密度 ($2.33\text{g}/\text{cm}^3$), d 为硅片直径。其腐蚀速率和腐蚀时间的关系如图 5 所示。

为使测量结果精确, 必须注意: (1) 必须用 0.1mg 以上感量精度的天平; (2) 腐蚀前对硅片进行超声清洗, 以避免镶嵌的磨料和杂质的影响; (3) 必须区别单晶晶向, 适当选用溶液。因为在同样条件下, (100) 单晶比 (111) 单晶的腐蚀速率要快, (4) 溶液必须恒温; (5) 每次腐蚀的时间, 开始时取短些, 然后逐渐加长。

利用腐蚀法所测得的值, 实际上小于真正的损伤深度。Faust 认为这是应力释放的结果, 最下面的 $10\sim 20\%$ 的损伤深度没有测出来。

2. X 射线双晶衍射法^[6]

双晶衍射方法的主要点就是实验中使用两块晶片, 如图 6 所示。参考晶体 A 起着入射 X 射线单色化的作用。经单色化的 X 射线束入射到实验晶体 B 上, 产生无色散衍射束。如果将实验晶体在衍射位置上作微小角度的摆动, 而接收衍射线的计数管不动, 这时记录下来

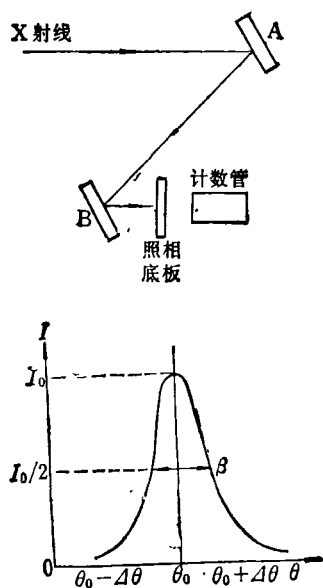


图 6 双晶衍射实验图及其摆动曲线

的衍射强度随摆动角度的变化曲线称为摆动曲线。它随各种样品的损伤程度的不同而不同, 通常用它的半峰宽 β 来相对地表示样品的损伤程度。实际晶体的摆动曲线的半峰宽比理想晶体的要宽, 这也是由于应力释放的结果。图 7 表示经逐层腐蚀后的硅片的半峰宽的变化。

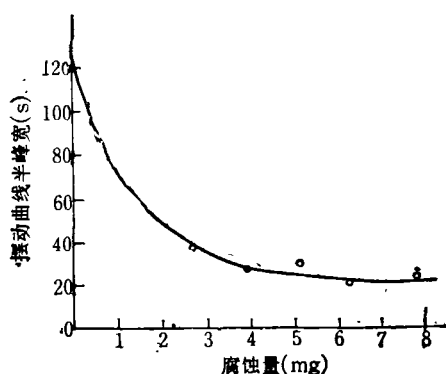


图 7 半峰宽与逐层腐蚀的关系

损伤深度相同而晶向不同的硅片的半峰宽不同, (111) 晶向的半峰宽比 (100) 的大得多。

3. 氧化层错 (OS) 法^[5]

前面已经提过, 氧化导生的堆垛层错对于硅片表面的极其微小损伤相当敏感, 因此可用氧化导生堆垛层错密度来表征 SiO_2 抛光后的硅片表面质量, 这种方法简称 OS 法。方法是: 将待测的硅片清洗干净后, 在 1100°C 下氧化, 使生成 $6000\sim 8000\text{Å}$ 的氧化层, 然后用氢氟酸腐蚀掉氧化层, 再用择优腐蚀液 (如 Sirtl, Secco, Wright 等) 腐蚀。这样, 堆垛层错就显示出来了。表面氧化层错通常在硅片表面的机械损伤处成核 (如图 4 所示)。通过测量单位面积上的表面型层错密度 ρ_{SP} 就可以间接地测定硅片表面机械损伤的程度。体内型氧化层错并不成核在表面机械损伤处, 而通常成核在漩涡缺陷和氧沉淀处^[10], 这是二者的区别之一。

在本方法中, 除机械损伤外, 还应该注意, 其它的缺陷和沾污 (钠或其它类似物), 氢氟酸的表面反应、漩涡缺陷的露出, 氧化前的热处理 (如退火) 以及点缺陷的聚积等, 它们也会造成

表面型的氧化层错^[11]，所以必须把它们与表面损伤造成的表面型层错加以区别。由于漩涡缺陷在表面的露出所造成的层错也是成漩涡分布的^[10,12]，所以可根据表面型层错是否呈漩涡分布将它们区别开，此外也可根据腐蚀图形上的差异加以区分^[11,13]。其它的缺陷和沾污在硅片表面的分布是不均的，所以由它们引起的表面层错的分布也是不均的。而 SiO₂ 抛光产生的极微小的机械损伤分布是均匀的，所以由此造成的面层错的分布也是均匀的。

此法的优点是简单易行，所以被广泛应用，但是它是一种破坏性的方法，这是它的缺点。对于重掺杂材料，因难于腐蚀出氧化层错而难于应用此法。

4. 椭圆对称法^[9]

1979年，Ohira 等人利用通常测定薄膜特性(折射率和厚度)的椭圆度法来研究机械化学抛光的硅片表面质量，硅片表面模型如图 8 所

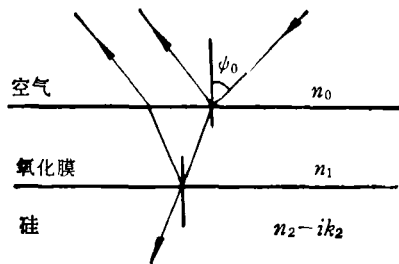


图 8 硅片表面模型

示。在复数折射率为 $\tilde{n} = n_2 - ik_2$ 的硅衬底上，有一厚度为 d 、折射率为 n_1 的非吸收自然氧化膜。当波长为 λ 的单色光从 ψ_0 方向入射到硅表面时，椭圆参数 Δ 、 ψ 及折射率 n_1 、 n_2 和 k_2 等有如下的关系：

$$\tan \psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{(r_{1p} + r_{2p}e^{-2i\delta})(1 + r_{1s}r_{2s}e^{-2i\delta})}{(1 + r_{1p}r_{2p}e^{-2i\delta})(r_{1s} + r_{2s}e^{-2i\delta})}, \quad (1)$$

其中

$$\delta = 2\pi n_1 \cos \psi_1 d / \lambda,$$

为光反射时相位的变化； r_{1p} 、 r_{2p} 、 r_{1s} 和 r_{2s} 为 Fresnel 反射系数。其它都是用于椭圆法的标准符号。

物理

Δ 和 ψ 参数可用椭圆法直接测量。若已知 Δ 、 ψ 、 ψ_0 、 n_1 和 d ，那么就可以由假设的边界面向各向同性均匀的方程(1)来决定 n_2 和 k_2 。

他们研究了 k_2 值和 OS 法中 ρ_{SF} 之间的关系， k_2 称为消光系数(见图 9)。他们发现：硅抛光表面损伤愈严重， k_2 就愈大；损伤愈小， k_2 也愈小。他们还发现有一个数值为 0.2 的阈值，当样品的 k_2 小于 0.2 时，其 ρ_{SF} 一般都低于 50 个/cm²；当 k_2 大于 0.2 时，其 ρ_{SF} 随 k_2 的增大而

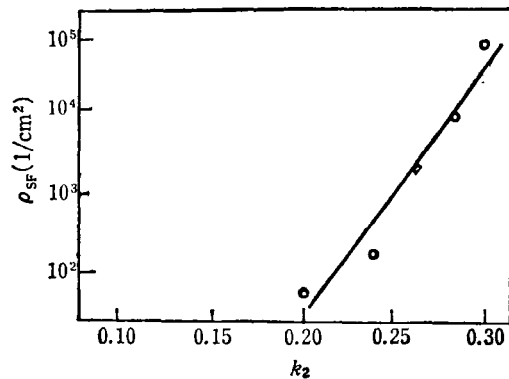


图 9 ρ_{SF} 与 k_2 的关系

线性增大。因此，只要用椭圆对称法测出硅表面的复数折射率，确定出 k_2 值，便能定量地了解抛光表面质量，而表面并不被破坏。至于 k_2 随表面损伤的加重而增大，原因尚不清楚。

此法是一种简单、快速而非破坏性的方法，很有应用前途。

三、硅片加工中引进损伤的因素

标准的硅片加工工序包括滚磨、切割、研磨、倒角(弧形边缘)、化学腐蚀和抛光等工艺，下面简单介绍引入损伤的工艺因素。

1. 单晶棒的滚磨

这是随着圆片标准化的需要而形成的工艺。主要就是在切片前将单晶棒研磨成所需要的精确直径的单晶棒，再沿轴向方向磨出主、次参考面。通常采用硅棒圆柱形滚磨机进行磨削。滚磨之后，进行化学腐蚀，以去除磨削损

伤,获得光亮的表面。

影响滚磨质量的因素是:(1)机器运转的平稳性;(2)两个旋转轴的垂直精度;(3)杯状砂轮的金刚砂颗粒状况。(4)进刀速度。

2. 硅片的切割

现在普遍使用内圆切割机,利用高速旋转的内圆刀片与单晶进行磨擦而进行加工。切片的厚度要求均匀、偏差小、弯曲度小及晶向偏离小,更重要的是要求表面无缺损、裂缝及划痕,损伤层应尽量小。

为了提高切割质量,要求:(1)机器运转平稳,冲击应力应小;(2)刀片安装的张力要均匀,偏心量要小;(3)刀口砂粒要细,刀口圆度要好;(4)进刀速度要均匀,冷却要充分。

3. 硅片的研磨

通常采用行星式研磨机,分单面研磨和双面研磨。双面研磨精度较高,可以获得小于 $1\mu\text{m}$ 的平行度和 $\pm 1\mu\text{m}$ 的厚度差,但是缺点是容易造成边缘损伤和碎裂。研磨时,要求表面无划伤,损伤层及沾污小。

影响研磨质量的因素有:(1)机器的调速、调压情况及运转时的平稳情况;(2)磨料的类型、颗粒大小、均匀性和分散度;(3)研磨速度、时间及研磨量;(4)行星片的质量;(5)环境的净化及磨料的纯度。

4. 倒角(边缘弧形)工艺

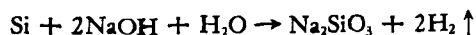
它是为解决硅片边缘破碎、缺裂所造成的滑移,光刻中的掩膜损伤及涂胶和边缘凸起等问题而增加的一道工艺。通常采用机械磨削方法,用成型金刚砂轮磨削硅片边缘,直到硅片边缘形状与轮的形状一致为止。

为保证倒角质量,要求:(1)金刚砂轮与承片台两个平面的平行度要好;(2)磨削时,砂轮无冲击、无跳动;(3)金刚砂轮砂粒细而均匀。

5. 抛光工艺

为获得无损伤、无沾污且平整光洁的镜面硅片,通常应该在抛光之前进行一次化学腐蚀。目前广泛采用 SiO_2 胶体(溶胶或凝胶)抛光。粒度为 $100\text{--}500\text{\AA}$ 的 SiO_2 粉末,分散在pH值为9—11的含水碱性媒质(氢氧化钠或有机

胺)中作为抛光液。抛光机理比较复杂,在碱性溶液中,分子反应方程式为



在硅片表面上硅被氧化为 SiO_3^{2-} 离子进入溶液,同时有氢气析出。 SiO_2 胶粒起机械研磨作用。硅片表面的损伤层因连续地经过化学溶解和机械研磨而被除去。

影响 SiO_2 抛光质量的因素有:(1)硅材料的质量;(2)切割、研磨的损伤程度;(3)机器运转的平稳性;(4)抛光条件(压力、转速、pH值及温度等)的选择;(5) SiO_2 颗粒的均匀性和纯度;(6)抛光布的质量;(7)硅片的粘结技术;(8)环境、水及试剂的净化程度。

为了制备无损伤和无沾污的镜面硅片,国外做了大量的工作,成绩很大,但估计在下列几方面仍将会继续有所改进和提高。

1. 在今后相当长的时间内,切割仍以内圆切割为主,着重改进刀片制作、机械结构和切割工艺,目标是实现薄切口和高进给(降低损耗、提高速度)以及非线性厚度变化小的切割,努力朝着直接获得平行度、平整度好及损伤小的硅片方向发展,以便省去磨片工序。

2. SiO_2 胶体抛光工艺将不断改进和提高,着重改进抛光布、抛光液及粘结技术。目前,无蜡粘片和无磨料抛光液的研制都有较好的进展。提高抛光速度,减少划痕和白雾,获得无损伤无沾污高度平整的镜面硅片是抛光的努力方向。

3. 将继续探索新的检测硅片表面质量的方法和手段。对于硅片抛光表面损伤层的检测,椭圆对称法将很快得到广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] J. W. Faust, *Electrochemical Tech*, 2 (1964), 339.
- [2] M. L. Joshi, J. K. Howard, *Silicon Device Processing*, NBS Spec. Publ., (1970), 313.
- [3] R. Sticker, G. R. Booker, *Phil. Mag.*, 8 (1963), 859.
- [4] 佐藤升, *電気化学および工業物理化学*, 41(1973), 503.
- [5] A. Mayer, *RCA Review*, 31 (1970), 414.
- [6] U. Bonse, E. Kappler, *Z. Naturforsch.*, 13a (下转第304页)