

直拉单晶硅中氧沉淀的高温消融和再生长^{*}

符黎明 杨德仁[†] 马向阳 郭 杨 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 重点研究了直拉(CZ)硅中氧沉淀在快速热处理(RTP)和常规炉退火过程中的高温消融以及再生长行为. 实验发现,RTP是一种快速消融氧沉淀的有效方式,比常规炉退火消融氧沉淀更加显著.硅片经RTP消融处理后,在氧沉淀再生长退火过程中,硅中体微缺陷(BMD)的密度显著增加,BMD的平均尺寸略有增加;而经过常规炉退火消融处理后,在后续退火过程中,BMD的密度变化不大,但BMD的尺寸明显增大.氧沉淀消融处理后,后续退火的温度越高,氧沉淀的再生长越快.

关键词: 直拉单晶硅; 氧沉淀; 消融; 再生长

PACC: 6170

中图分类号: TN304.1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)01-0052-04

1 引言

氧是大规模集成电路用的直拉(CZ)硅单晶中最主要的杂质,在器件制造过程中,过饱和的氧将聚集形成氧沉淀.氧沉淀及其诱生缺陷可以有效吸除金属杂质,从而有利于提高器件的成品率^[1];同时氧可以钉扎位错,提高硅片的机械强度^[2,3].近年来,国际上著名的硅片供应商美国的MEMC公司,提出了一种基于快速热处理(RTP)的“魔幻洁净区”(MDZ)工艺^[4].用RTP的方法形成MDZ,一方面是通过注入空位促进氧沉淀的合理分布^[5],另一方面是高温RTP消融硅片体内的原生氧沉淀,特别是近表面的氧沉淀^[5,6],以利于获得高质量的表面洁净区.RTP对氧沉淀的促进已经引起人们的热切关注,但关于RTP对氧沉淀的消融作用的研究还很少^[7~9].同时,在器件制作过程中,硅片将经历高温、低温多道工序,在高温下已形成的氧沉淀会发生消融,体内的氧沉淀密度将降低,这将影响硅片的内吸杂能力.但是被消融的氧沉淀在随后的热处理过程中是否会重新沉淀下来呢?关于这个问题的研究一直还没有报道.

针对以上问题,本实验先利用MDZ工艺在硅片体内形成大量的氧沉淀,然后将硅片经过高温RTP和常规炉退火,以观察氧沉淀的消融情况;经氧沉淀消融处理后的硅片,再在900~1100℃范围内退火1~4h,从而对氧沉淀的再生长行为进行研究.

2 实验

实验选取直径为200mm,电阻率为 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 左右,<100>晶向的p型单面抛光硅片作为样品.在同一硅片上取出若干 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 小片,抛光后,用Bruker IFS 66 V/S傅里叶红外光谱仪(FTIR)测出样片的初始氧浓度为 $1.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$,这里所用的转换因子为 $3.14 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$,碳浓度低于检测极限.所有样品先经过MDZ工艺(RTP:1250℃/50s + 800℃/4h + 1000℃/16h)处理,以生成大量的氧沉淀.随后将样品分为A,B两组,A组样品用不同温度的RTP进行氧沉淀的消融处理,处理温度为1150,1200和1250℃,时间为5~240s;B组样品用不同温度的常规炉退火进行氧沉淀的消融处理,处理温度为1150,1200和1250℃,处理时间为0.5~2h.在氧沉淀消融前后,分别测试硅片的间隙氧浓度变化.在氧沉淀消融的样品中选取部分样品,分别在900~1100℃下退火1~4h,使得氧沉淀再生长.最后,将经过氧沉淀消融处理的以及氧沉淀再生长的硅片进行解理,在Sirtl液中择优腐蚀3min,用Olympus MX50光学显微镜观察样品解理面的体微缺陷(BMD)情况,并拍照.

3 结果与讨论

3.1 硅中氧沉淀的消融研究

图1给出了硅中间隙氧浓度与RTP和常规炉

^{*} 国家自然科学基金(批准号:60225010)和教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目

[†] 通信作者,Email:mseyang@zju.edu.cn

2006-07-22收到,2006-08-23定稿

退火的消融温度和时间的关系. 由图 1 (a) 可以看出, 随着 RTP 时间的延长, 间隙氧浓度逐渐上升, 然后上升速率变缓, 最后保持一平衡值. 说明初期氧沉淀溶解速率很快, 180s 后基本到达平衡状态, 同时, 随着 RTP 温度的升高, 间隙氧浓度的上升速率逐渐增加, 氧浓度的平衡值也随之升高, 这表明温度越高, 氧沉淀消融现象越明显. 而经过常规炉退火消融处理的硅片, 其间隙氧浓度随时间的变化规律 (图 1 (b)) 与 RTP 消融的类似, 但是其间隙氧浓度的平衡值比相同温度下 RTP 处理的样品低. 我们认为, 在 RTP 消融处理中, 氧沉淀在快速升温过程中, 由于热膨胀引起的应力作用使得 Si—O 键瞬间打断, 间隙氧浓度迅速上升; 而在常规炉退火消融过程中, 氧沉淀的消融和长大同时发生, 小的氧沉淀逐渐消融, 而大的氧沉淀进一步长大. 因此, 相比于常规炉退火, RTP 具有更强的消融氧沉淀能力, 可以在很短的时间内使氧沉淀显著消融.

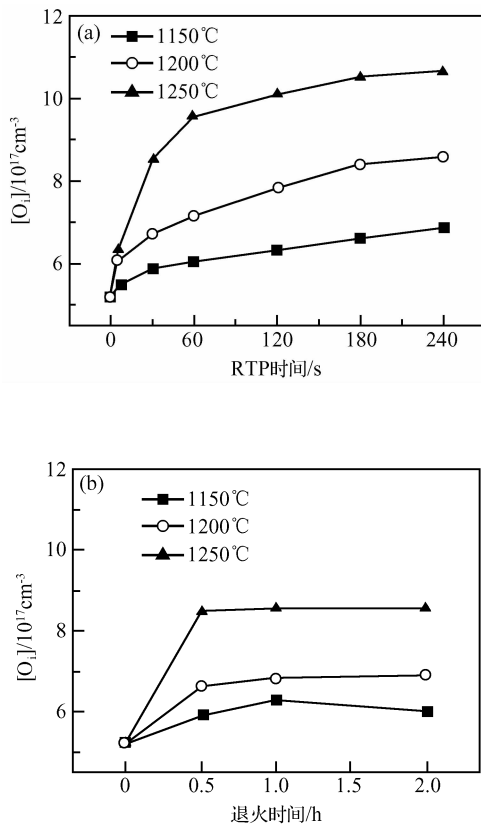


图 1 硅中间隙氧浓度与 RTP (a) 和常规炉退火 (b) 的消融温度和时间的关系

Fig.1 Dependence of $[O_i]$ in CZ silicon wafers on annealing temperature and time during the dissolution treatment by RTP (a) and by conventional furnace anneal (b)

3.2 氧沉淀在高温消融后的再生长

3.2.1 氧沉淀在 RTP 高温消融后的再生长

图 2 为硅片经 1250°C/120s 的 RTP 消融处理后, 其间隙氧浓度变化量与氧沉淀再生长退火温度和时间的关系. 从图上可以看出, 在氧沉淀的再生长退火初期, 氧沉淀迅速长大, 而随着时间的延长, 氧沉淀速率变缓, 同时, 氧沉淀量随着退火温度的升高而增大. 在 1100°C 下退火 4h 后, 氧沉淀基本恢复到消融前的水平. 在 RTP 消融过程中, 部分氧由沉淀状态变成间隙状态, 间隙氧浓度迅速升高, 但是由于处理时间只有几十秒, Si—O 键被打断后, 氧并没有扩散很大的距离, 仍然分布在原先的氧沉淀位置附近. 在后续退火过程中, 这些氧原子成为氧沉淀长大的来源, 使得氧沉淀迅速再生长. 退火温度越高, 氧的扩散越快, 因而氧沉淀的再生长速率越大.

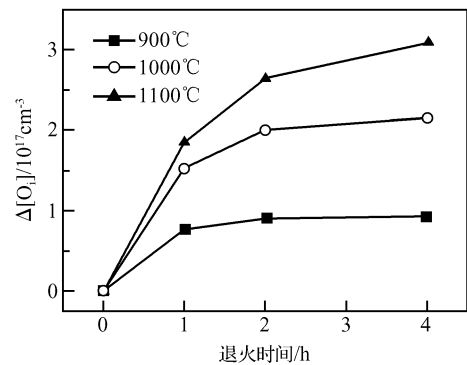


图 2 硅片经 1250°C/120s 的 RTP 消融处理后, 其间隙氧浓度变化量与氧沉淀再生长退火温度和时间的关系

Fig.2 Dependence of $\Delta[O_i]$ on annealing temperature and time during the subsequent anneal for re-growth of oxygen precipitation in CZ silicon wafers subjected to the dissolution treatment by RTP at 1250°C for 120s

图 3 为硅片经不同温度 120s 的 RTP 消融后, 以及在 1000°C/4h 的氧沉淀再生长退火后 BMD 的光学显微照片. 从图上可以看出, RTP 消融温度越高, 消融处理后硅片的 BMD 密度越低, 而氧沉淀再生长后 BMD 密度也越低, 同时, 经过氧沉淀再生长退火后, 硅片的 BMD 密度明显比消融处理后的高. 分析其原因, 是因为 RTP 消融处理过程中, 大小氧沉淀同时被消融, 但由于时间很短, 小的氧沉淀并没有被完全消融, 只是因为尺寸太小, 不能被择优腐蚀所观察到. 在再生长退火过程中, 氧倾向于在已有的氧沉淀核心和沉淀处聚集, 因此这些未完全消融的小的氧沉淀以及大的氧沉淀都能同时长大, 使得在氧沉淀再生长退火后, BMD 密度明显增加.

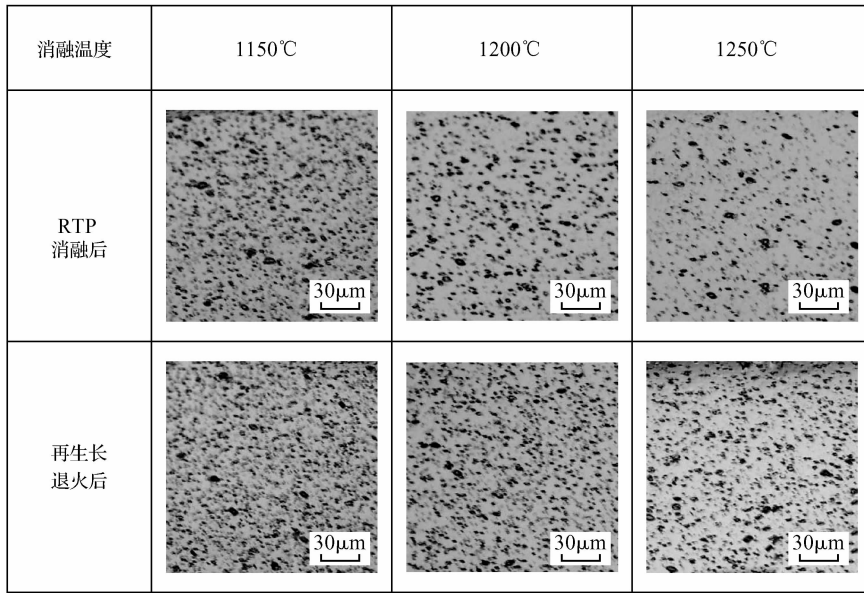


图 3 硅片经不同温度 120s RTP 消融后,以及又经过 1000℃/4h 的氧沉淀再生长退火后 BMD 的光学显微照片
Fig. 3 Representative cross-sectional optical photographs of BMD in CZ silicon wafers after the dissolution treatment by RTP at different temperature for 120s and after the subsequent anneal for re-growth of oxygen precipitation at 1000℃ for 4h

3.2.2 氧沉淀在常规炉退火高温消融后的再生长

图 4 为硅片经 1200℃/1h 的常规炉退火消融处理后,其间隙氧浓度变化量与氧沉淀再生长退火温度和时间关系.由图可知,在氧沉淀再生长退火过程中,间隙氧进一步形成沉淀,而且随着退火温度升高,氧沉淀的速率增大,氧沉淀量也增大.与 RTP 消融退火的样品相比,常规炉退火消融的样品,氧沉淀的再生长速率较为缓慢,相同时间的氧沉淀量更少.这是由于常规炉退火的硅片,氧沉淀的消融量较少,

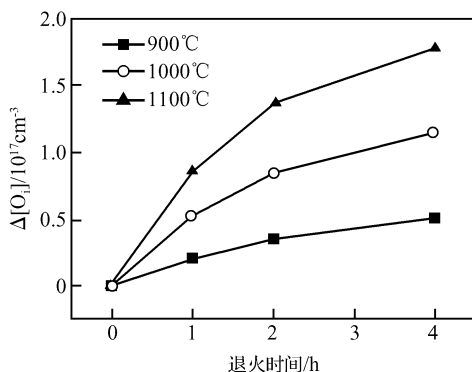


图 4 硅片经 1200℃/1h 的常规炉退火消融处理后,其间隙氧浓度变化量与氧沉淀再生长退火温度和时间关系

Fig. 4 Dependence of $\Delta[O_i]$ on annealing temperature and time during the subsequent anneal for re-growth of oxygen precipitation in CZ silicon wafers subjected to the dissolution treatment by conventional furnace anneal at 1200℃ for 1h

体内氧的过饱和度减小;并且因为常规炉退火消融的时间很长,未沉淀的间隙氧在硅中分布比较均匀,形成沉淀时氧需要扩散较大的距离,所以氧沉淀的长大比较缓慢.当退火温度升高时,氧的扩散能力增强,因此在再生长退火过程中氧沉淀的量更多.

图 5 为硅片经 1200℃/1h 的常规炉退火消融后,以及又经过不同温度的氧沉淀再生长退火后 BMD 的光学显微照片.从图中可以看出,在氧沉淀再生长退火前后,硅中的 BMD 密度基本不变,但是随着再生长温度的升高,BMD 逐渐变大,并且出现了大量的层错.在常规炉退火消融过程中,由于处理时间比较长,小的氧沉淀被完全消融,硅片体内只有较大的氧沉淀存在,并且密度相对较低.在氧沉淀再生长过程中,硅片体内较大的氧沉淀成为氧沉淀再生长的核心,能够进一步长大,所以在后续不同温度的氧沉淀再生长过程中,BMD 的密度变化不大,但尺寸随退火温度的升高而逐渐增大.

4 结论

本文主要研究了直拉硅中氧沉淀在 RTP 和常规炉退火过程中的高温消融以及再生长行为.实验发现,相比于常规炉退火,RTP 具有更强的消融氧沉淀能力,可以在很短的时间内使氧沉淀显著消融.硅片经 RTP 消融处理后,由于小的氧沉淀未被完全消融,在氧沉淀再生长退火过程中,未消融的小的氧沉淀和较大的氧沉淀能够同时长大,因而硅中 BMD

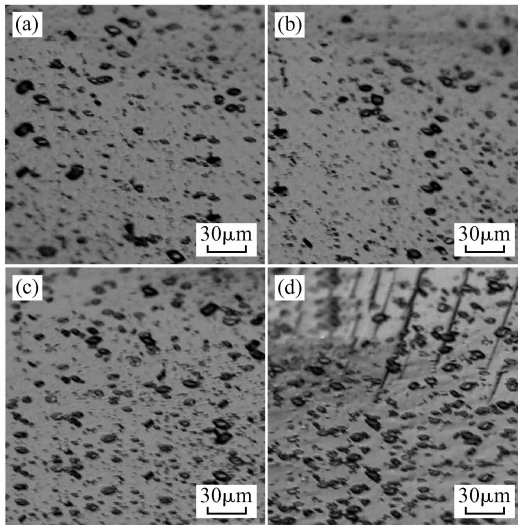


图 5 硅片经 1200°C/1h 的常规炉退火消融后,以及再经过不同温度的氧沉淀再生退火后 BMD 的光学显微照片 (a) 消融后;(b) 900°C/4h;(c) 1000°C/4h;(d) 1100°C/4h

Fig. 5 Representative cross-sectional optical photograph of BMD in CZ silicon wafers after the dissolution treatment by conventional furnace anneal at 1200°C for 1h and after the subsequent anneal for re-growth of oxygen precipitation at different temperature for 4h (a) After the dissolution treatment;(b) 900°C/4h;(c) 1000°C/4h;(d) 1100°C/4h

的密度显著增加;而经过常规炉退火消融处理后,小的氧沉淀被完全消融,体内只有较大的氧沉淀存在,作为氧沉淀进一步长大的核心,所以在后续退火过程中,BMD 密度变化不大,但尺寸显著增大.氧沉淀

消融处理后,后续退火的温度越高,氧沉淀的再生长越快.

致谢 本文的工作得到了宁波立立半导体有限公司的大力支持.

参考文献

- [1] Tan T Y, Gardner E E, Tice W K. Intrinsic gettering by oxide precipitate induced dislocations in Czochralski Si. *Appl Phys Lett*, 1977, 30(4):175
- [2] Hu S M, Patrick W J. Effect of oxygen on dislocation movement in silicon. *J Appl Phys*, 1975, 46(5):1869
- [3] Hu S M. Dislocation pinning effect of oxygen atoms in silicon. *Appl Phys Lett*, 1977, 31(2):53
- [4] <http://www.memc.com>
- [5] Falster R, Voronkov V V. The engineering of intrinsic point defects in silicon wafers and crystals. *Mater Sci Eng B*, 2000, 73:87
- [6] Hawkins G A, Lavine J P. The effect of rapid thermal annealing on the precipitation of oxygen in silicon. *J Appl Phys*, 1989, 65(9):3644
- [7] Ma Xiangyang, Lin Lei, Tian Daxi, et al. Effect of rapid thermal processing on high temperature oxygen precipitation behaviour in Czochralski silicon wafer. *J Phys:Condens Matter*, 2004, 16:3563
- [8] Wang Hongjie, Ma Xiangyang, Xu Jin, et al. Effects of nitrogen doping on the dissolution of oxygen precipitates in Czochralski silicon during rapid thermal annealing. *Semicond Sci Technol*, 2004, 19:715
- [9] Lin Lei, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Dissolution of oxygen precipitates in silicon treated by rapid thermal process. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(10):1273 (in Chinese)[林磊,杨德仁,马向阳,等.高温快速热处理对氧沉淀消融的作用. *半导体学报*, 2004, 25(10):1273]

Dissolution at High Temperature and Re-Growth of Oxygen Precipitation in Czochralski Silicon Wafer*

Fu Liming, Yang Deren[†], Ma Xiangyang, Guo Yang, and Que Duanlin

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

Abstract: The effects of high temperature treatment by conventional furnace annealing and rapid thermal processing (RTP) on the dissolution and the re-growth behavior of oxygen precipitation in Czochralski (CZ) silicon wafers are investigated. It is found that RTP is a rapid and effective way to dissolve oxygen precipitation in comparison with conventional furnace annealing. After dissolution treatment by RTP, the density of bulk micro-defects (BMDs) increases remarkably during the subsequent anneal for the re-growth of oxygen precipitation, while after dissolution treatment by conventional furnace annealing, the density of BMDs is nearly unchanged during the subsequent annealing for the re-growth of oxygen precipitation. The higher the subsequent annealing temperature, the faster the re-growth of oxygen precipitation in silicon wafers subjected to the dissolution treatment.

Key words: Czochralski silicon; oxygen precipitation; dissolution; re-growth

PACC: 6170

Article ID: 0253-4177(2007)01-0052-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60225010) and the Foundation for New-Century Outstanding Talents of the Ministry of Education

[†] Corresponding author. Email: mseyang@zju.edu.cn

Received 22 July 2006, revised manuscript received 23 August 2006