

300mm 掺氮直拉硅片的原生氧沉淀径向分布*

田达晰 马向阳 曾俞衡 杨德仁[†] 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 采取从某一温度(600~1000℃)开始缓慢升温至高温(1150℃)并保温若干时间的方法,使得直拉 Si 片中大于起始温度对应的氧沉淀临界尺寸的那一部分原生氧沉淀得以长大,然后通过傅里叶红外光谱测量氧浓度变化以及利用扫描红外显微术测量氧沉淀密度.通过这样的方法,定性地研究了 300mm 掺 N 直拉 Si 片的原生氧沉淀的径向分布.研究表明:氧沉淀异常区域(称为 P 区)的原生氧沉淀密度显著高于空位型缺陷区域(称为 V 区);此外,V 区中的原生氧沉淀的尺寸分布是不连续的,表现为高温下形成的大尺寸原生氧沉淀和低温下形成的小尺寸氧沉淀,而 P 区中的原生氧沉淀的尺寸分布则是连续的.我们从直拉 Si 晶体生长过程中原生氧沉淀的形成机制出发,对上述结果做了定性的解释.

关键词: 300mm 掺 N 直拉 Si 片; 原生氧沉淀; 径向分布

PACC: 6170

中图分类号: TN304.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)01-0123-05

1 引言

目前,特征线宽为 90nm 的集成电路已经进入量产阶段,300mm 直拉 Si 片已经成为高端集成电路使用的必需材料.掺 N 直拉 Si 片由于具有高吸杂能力、高机械强度以及空洞型(Void)缺陷易消除等优点,近年来受到了很大的关注^[1~5],已经成为 300mm Si 片家族中重要的成员.国际上最大的 Si 片供应商日本信越公司宣称,掺 N 直拉 Si 片是综合性能最好的 Si 片,已经推出了商品化的 300mm 掺 N 直拉 Si 片^[6].以往关于掺 N 直拉 Si 片的氧沉淀研究大都针对 200mm 及更小直径的 Si 片^[7~9],而关于 300mm 掺 N 直拉 Si 片的氧沉淀的研究报道很少.需要指出的是小直径 Si 片的氧沉淀行为与大直径 Si 片的行为有所不同,这是由于它们所经历的热历史及有关的晶体生长过程存在显著的差异. Akhmetov 等人^[10]用红外光散射断层扫描术(IR-LST)和扫描红外显微术(SIRM)研究了 300mm 掺 N 直拉 Si 片经过一步高温退火后的氧沉淀分布情况,指出在掺 N 氧浓度合适的 Si 片体内,可以形成高密度的氧沉淀,而在 Si 片近表面形成一定宽度的洁净区;此外,随着氧浓度的增加, Si 片中的氧沉淀径向分布更为均匀.

众所周知,在直拉 Si 单晶的生长过程中会形成原生氧沉淀.原生氧沉淀的形成受诸多因素的影响,包括:氧浓度、晶体冷却速度、点缺陷氧浓度和其他杂质(如: N, C)等.其中点缺陷氧浓度由晶体生长的特征参数 V/G (V 表示晶体生长速度; G 表示固/液界面附近的温度梯度)决定^[10].在 Si 单晶径向上,晶体的冷却速度从中心到边缘逐渐升高,而特征参数 V/G 值从中心到边缘逐渐减小.因此,在晶体生长过程中,引入晶体中的空

位氧浓度从中心到边缘逐渐降低.当 V/G 值大于某一临界值($1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{min} \cdot \text{K}$, K 为玻耳兹曼常数)时^[11],引入晶体中的点缺陷为空位,在这种条件下生长的 Si 单晶称为空位型 Si 单晶;反之,当 V/G 小于该临界值时,引入晶体中的点缺陷为自间隙 Si 原子,在这种条件下生长的 Si 单晶为自间隙型 Si 单晶.在一定的晶体生长热场下,当晶体生长速度较低时,在晶体的径向上将有可能从空位型缺陷区过渡到间隙型缺陷区,其中过渡区对应于氧沉淀异常区域,该区域通常成为 P 区^[10].在这种情况下,生长的 Si 单晶成为混合型 Si 单晶.显然,由于点缺陷分布情况的不同,混合型 Si 晶体中,原生氧沉淀在径向上不同缺陷区域的形成情况是不同的.在 Si 单晶中引入 N 杂质后,原生氧沉淀的形成情况将变得更加复杂.据我们所知,到目前为止关于 300mm 掺 N 直拉 Si 片的原生氧沉淀径向分布的研究还未有报道.由于原生氧沉淀尺寸很小,无法采取简便的手段将它们显示出来.本文将采取从某一温度开始缓慢升温至高温并保温若干时间的方法,使得大于起始温度对应的氧沉淀临界尺寸的那一部分原生氧沉淀得以长大,然后通过傅里叶红外光谱(FTIR)测量氧浓度变化以及利用 SIRM 测量氧沉淀密度.利用这样的研究方法和手段,本文对 300mm 掺 N 直拉 Si 片中的原生氧沉淀的径向分布情况做出了定性描述,并给出了相关的物理机制.

2 实验

利用 KX-150MCZ 单晶炉生长直径为 300mm、晶向为〈100〉、目标电阻率为 $8 \sim 12 \Omega \cdot \text{cm}$ 、目标等径长度为 25cm 的硅单晶.为了生长该晶体,采取 550mm 的热

* 教育部长江学者和创新团队发展计划(批准号:IRT0651),新世纪优秀人才支持计划(批准号:NCET040537)资助项目

[†] 通信作者. Email: mseyang@zju.edu.cn

2007-06-25 收到, 2007-07-13 定稿

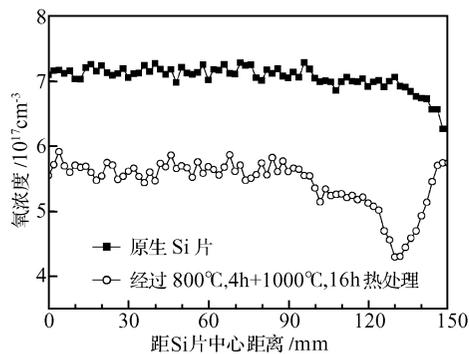


图 1 300mm 掺 N 直拉 Si 片初始氧浓度和经过两步退火 (800°C, 4h + 1000°C, 16h) 后的氧浓度的径向分布

Fig.1 Radial distribution of oxygen concentration in 300mm nitrogen-doped CZ silicon wafer before and after two-step annealing (800°C, 4h + 1000°C, 16h)

场, 投料量为 90 kg. 晶体的生长工艺参数如下: 晶转为 6 ~ 11r/min, 塌转为 8 ~ 14r/min, 保护气流量为 100slpm, 炉压为 2.7kPa, 磁场为 0.08T, 拉速随着晶体长度的变化而变化. 为了在 Si 单晶中掺 N, 我们采用了高纯 Ar 气和 N 气混合的保护气氛, 两种气体的体积流量比为 10 : 1. 生长好的单晶经切断和滚圆后, 在单晶的不同部位取片, 经过数道加工工艺, 获得厚度为 725 μm 的双面抛光片. Si 片中的 N 氧浓度用二次离子质谱 (SIMS) 测量, N 氧浓度在 $(2 \sim 4) \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 范围. 在实验中, 取若干在硅晶棒上位置相邻的 Si 片, 将每一 Si 片切成 4 个等份, 作为实验的样品. 根据不同的实验目的, 样品分别经过如下热处理: (1) 低-高两步处理: 800°C, 4h + 1000°C, 16h. (2) 从不同的温度 (600 ~ 1000°C) 以 1°C/min 的速率缓慢升温至 1150°C 并保温 16h, 在这一组实验中, 样品取自同一硅片, 因此可以认为样品的初始状态 (如初始氧浓度和热历史) 几乎完全相同. 样品在热处理前后的间隙氧浓度的径向分布采用具有线扫描功能的 Bruker IFS 66V/S 傅里叶红外光谱仪测量, 步进距离为 2mm. 计算间隙氧浓度所用的转换系数为 $3.14 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$. 此外, 经缓慢升温热处理的样品中的氧沉淀密度的径向分布情况用扫描红外显微镜 (SEMILAB SIRM300) 表征, 沿 Si 片径向选取 3 个代表性的区域 (中心附近、R/2 附近和边缘附近) 进行测量, 步进距离为 1mm.

3 结果与讨论

图 1 给出的是取自掺 N 直拉 Si 晶体中部附近的 Si 片的初始氧浓度和经过低-高两步 (800°C, 4h + 1000°C, 16h) 退火后的氧浓度径向分布情况. 值得注意的是, Si 片边缘附近 (约 5mm 宽度) 的初始氧浓度相对较低, 这是由于晶体生长过程中的 O 外扩散导致的. 从图中可以看出: 经过热处理后, 在 Si 片边缘 20mm (亦即: 距离中心 130mm) 附近的氧浓度更低一些, 意味着在该区域的氧沉淀更显著. 事实上, 这个氧沉淀异常区域对应着所谓的“氧化物粒子 (oxide particle) 区域” (P 区) 或者说是“氧化诱生层错环 (OSF-ring)”. 众所周知,

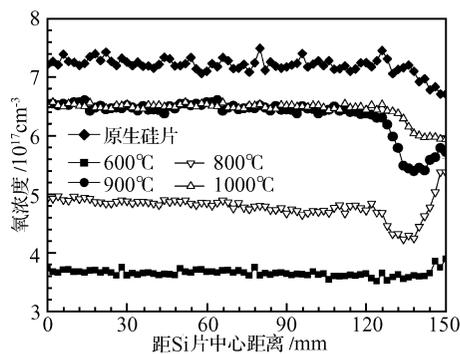


图 2 300mm 掺 N 直拉 Si 片初始氧浓度和经过缓慢升温退火 (从初始温度为 600~1000°C 以 1°C/min 的速度升温至 1150°C 并保温 16h) 处理后的氧浓度的径向分布

Fig.2 Radial distribution of oxygen concentration in 300mm nitrogen-doped CZ silicon wafer before and after the ramping annealing (ramping from the starting temperatures 600~1000°C to 1150°C with a rate of 1°C/min and then with a isothermal annealing for 16h)

P 区以内的区域为空位型 (vacancy-type) 缺陷区域, 简称 V 区; 而 P 区以外为自间隙型 (interstitial-type) 缺陷区域, 简称 I 区. 从图 1 中可以看出, 我们所选的 Si 片中 I 区几乎不存在, 这是由晶体生长的特征参数 V/G 决定的. 需要指出的是, 对于不掺 N 的混合型直拉 Si 片而言, 通过 800°C, 4h + 1000°C, 16h 两步退火后, P 区的氧沉淀要弱于 V 区. 研究表明这是由于在 P 区中小尺寸的原生氧沉淀比 V 区少^[10]. 而根据如前所述的结果, 对于 300mm 掺 N 的混合型 Si 片而言, P 区中小尺寸的原生氧沉淀要多于 V 区. 事实上, 以前我们已发现 150mm 掺 N 的混合型 Si 片经过 800°C, 4h + 1000°C, 16h 两步退火后, P 区的氧沉淀比 V 区显著^[11]. 总之, N 的引入对混合型 Si 片的原生氧沉淀产生了显著的影响, 其原因后文将做解释.

图 2 给出的是样品经过从 600~1000°C 以 1°C/min 的速率缓慢升温到 1150°C 并保温 16h 后的氧浓度径向分布情况, 图中也给出了样品的初始氧浓度. 从图中可以看到:

(1) 当初始温度为 600°C 时, P 区和 V 区的氧沉淀量几乎没有区别. 显然, 从 600°C 开始缓慢升温时, 尺寸较小的原生氧沉淀可以长大, 而尺寸较小的那部分原生氧沉淀在径向分布上的差别是比较小的, 因为它们通常是在较低温度下由于 O 过饱和的驱动而形成的. 此外在缓慢升温的过程中, 在一定温度 (一般认为在 800°C 左右) 下, 由于 O 过饱和度的驱动, 还将形成新的氧沉淀核心, 这些核心在随后的升温过程中逐渐长大. 由于新氧沉淀核心的形成在径向分布上几乎没有差别, 这在很大程度上掩盖了原生氧沉淀在径向分布上的差别. 原生氧沉淀和新形成的氧沉淀核心都在 1150°C 保温 16h 的过程中得到了充分的长大. 根据以上的分析, 可以理解从 600°C 缓慢升温时, 氧沉淀在径向上的分布几乎没有差别.

(2) 当初始温度在 800°C 及以上时, P 区的氧沉淀

比 V 区的显著. 值得注意的是, 在初始温度分别为 900°C 和 1000°C 的两种情形下, 在 P 区中前一种情形下的氧沉淀更为显著, 而 V 区中的氧沉淀几乎没有差别. 这表明: 在 V 区中两种情形下能够长大的原生氧的数目几乎相同, 而在 P 区中能长大的原生氧沉淀的数目随初始温度的升高而降低. 对于不掺 N 的直拉 Si 单晶而言, 原生氧沉淀的尺寸分布(指的是原生氧沉淀的数目随尺寸的变化)被认为是遵循 Boltzmann 分布规律^[7], 因此, 尺寸越大的原生氧沉淀的数目越少. 当 Si 片经历缓慢升温热处理时, 若初始温度越高, 其对应的氧沉淀长大所需的临界尺寸越大, 因而能够长大的原生氧沉淀的数目就越少. 根据以上实验结果, 我们可以推断: 在 V 区中的原生氧沉淀的尺寸分布不遵循 Boltzmann 分布规律, 而在 P 区中可以认为是遵循 Boltzmann 分布规律. 从图 2 中还可以看到, 无论是对于 P 区还是 V 区, 初始温度为 800°C 时的氧沉淀量明显高于初始温度为 900°C 时的. 结合上述实验现象, 我们还可以进一步地推断, V 区中的原生氧沉淀的尺寸分布呈现两端化, 即: 尺寸小的原生氧沉淀小于 900°C 对应的临界尺寸 r_c , 而尺寸大的原生氧沉淀则应该大于 1000~1150°C 之间某一温度对应的临界尺寸 r_c , 而这一温度与 N 氧浓度和晶体生长特征参数 V/G 有关.

从图 2 中我们已经看到当初始温度为 800°C 及以上时, P 区中的氧沉淀比 V 区显著, 由此推断 P 区中的原生氧沉淀密度应该高于 V 区中的. 为了更有力地证明这一点, 我们采用 SIRM 研究氧沉淀密度的径向分布情况. 图 3 给出了样品分别从 800, 900 和 1000°C 开始以 1°C/min 缓慢升温至 1150°C 且保温 16h 后, 由 SIRM 得到的在 V 区和 P 区中氧沉淀密度的分布情况. 当初始温度在 800°C 及以上时, 由于 O 的过饱和度较小, 可以认为在升温过程中新的氧沉淀核心的形成比较微弱, 可以忽略不计. 而 1°C/min 的升温速率可以保证尺寸大于初始温度对应的临界尺寸 r_c 的那一部分原生氧沉淀, 可以在随后的升温过程及 1150°C 的保温过程中得以长大, 因此可以说, 最终形成的氧沉淀密度与原生氧沉淀密度相当^[12]. 由于 V 区范围较大, 我们在实验中仅测量了中心区域附近和 $R/2$ 附近区域的氧沉淀密度. 从图中可以看到, V 区中的氧沉淀密度分布比较均匀, 而 P 区中的氧沉淀密度显著高于 V 区. 根据前面的分析, 可以认为 P 区中有更高密度的原生氧沉淀. 此外, 我们还可以看到, 随着初始温度的升高, 无论是 P 区还是 V 区, 氧沉淀密度急剧下降, 但 P 区中氧沉淀密度的降低相对要少一些.

我们以前的工作^[1]已经证实: 在掺 N 直拉 Si 晶体生长的冷却过程中, V 区域中的原生氧沉淀形分为两个阶段: 第一个阶段是高温阶段, 即: 在空洞型缺陷形成之前(注: 空洞型缺陷大约在 1100~1070°C 温区内形成), N 与空位和 O 发生作用形成复合体, 在此基础上形成原生氧沉淀. 第二个阶段是低温阶段: 即在大约为 750°C 以下的温度, N 和 O 形成复合体, 以它们为核心形成原生氧沉淀. 在高温阶段形成的原生氧沉淀尺寸较

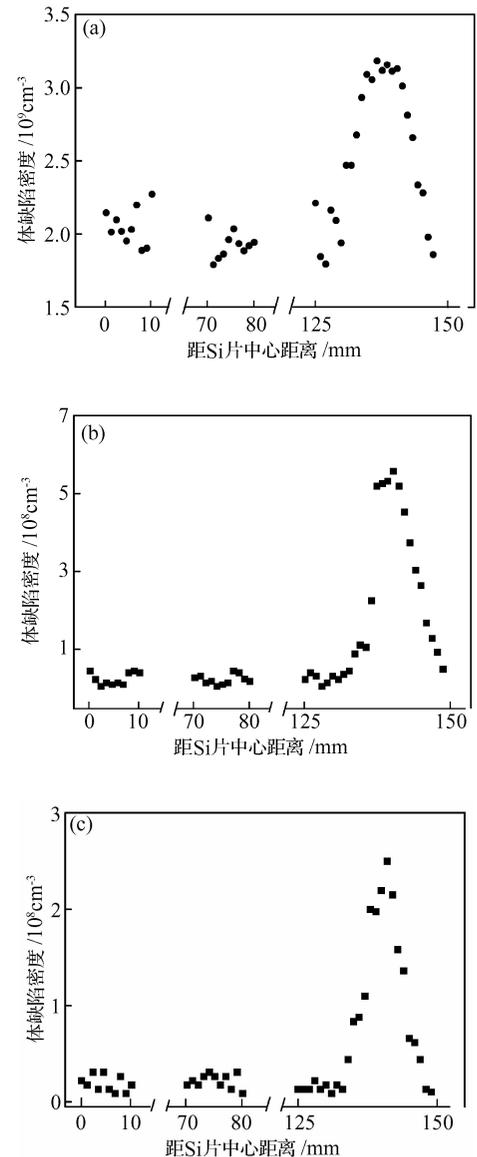


图 3 300mm 掺 N 直拉 Si 片经过从不同初始温度以 1°C/min 的速率升温至 1150°C 并保温 16h 处理后, 由 SIRM 测量得到的氧沉淀密度的径向分布 (a) 初始温度为 800°C; (b) 初始温度为 900°C; (c) 初始温度为 1000°C

Fig. 3 Radial distribution of oxygen precipitate density measured by SIRM in 300mm nitrogen-doped CZ silicon wafers subjected to the ramping annealing from different starting temperatures to 1150°C with a rate of 1°C/min and then with an isothermal annealing for 16h (a) Starting temperature is 800°C; (b) Starting temperature is 900°C; (c) Starting temperature is 1000°C

大, 而在低温阶段形成的原生氧沉淀尺寸较小. 需要指出的是, 在高温阶段形成原生氧沉淀后, 进入空洞型缺陷形成阶段, 在该阶段空位被大量消耗, 剩余的空位氧浓度很低. 因此在低温阶段原生氧沉淀形成过程中, 空位所起的作用几乎可以忽略. 根据以上的研究结果, 我们就可以理解如图 2 所示的在 V 区域中起始温度为 900 和 1000°C 两种情形下氧沉淀几乎没有差别, 这是由于这两种情形下能长大的原生氧沉淀都是在高温阶段形成的.

P 区中的原生氧沉淀的形成情况则与 V 区域中的

有些不同.众所周知,在晶体生长过程中, V/G 值从晶体中心到边缘逐渐下降,因此在P区中的空位氧浓度比V区中的低.在晶体生长冷却过程中的高温阶段(约 1100°C 以前),P区与V区中的情形相似,即N与空位共同作用,促进了较大尺寸原生氧沉淀的形成.在此之后,由于空位氧浓度较低而不能形成空洞型缺陷.因此,在空洞型缺陷形成的温度范围(约 $1100\sim 1020^{\circ}\text{C}$)内,剩余的空位仍然可以与N相互作用共同促进原生氧沉淀.当温度进一步降低,O的过饱和度随之增加,空位和O,N结合可以促进高密度氧沉淀核心的形成,这是氧沉淀异常区域形成的重要原因.需要指出的是,这个阶段对于V区来说是不存在的,因为V区中经历了空洞型缺陷形成阶段,空位几乎被消耗完了.与V区中的情形一样,在P区中即使空位被消耗完后,N仍能与O作用形成N-O复合体,从而促进在更低温度下的原生氧沉淀.也就是说,在P区域中原生氧沉淀的形成过程是连续的,而不象V区域中的那样分为典型的两个阶段,因而在P区中的原生氧沉淀的密度更高而尺寸分布也是连续的.因此,当经历低-高两步退火(800°C ,4h + 1000°C ,16h)后或者缓慢升温退火(起始温度在 800°C 及以上)后,P区氧沉淀比V区显著.此外,对于P区来说,当起始温度从 800°C 上升到 1000°C ,在随后的缓慢升温过程中能长大的原生氧沉淀的数目是逐渐减少的.这就不难理解如图2所示的那样当起始温度从 800°C 上升到 1000°C 时,氧沉淀量依次减小.

4 结论

研究了300mm掺N直拉Si片原生氧沉淀的径向分布情况.研究表明Si片中P区域的原生氧沉淀密度显著高于V区域.此外,V区域中原生氧沉淀的尺寸分布呈现两端化,即:尺寸小的原生氧沉淀小于 900°C 对应的氧沉淀临界尺寸 r_c ,而尺寸大的原生氧沉淀则大于 $1000\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 之间某一温度对应的氧沉淀临界尺寸 r_c ;而P区中原生氧沉淀尺寸分布则是连续的.我们认为在Si晶体生长的冷却过程中V区中原生氧沉淀的形成可以分为两个阶段,即:在空洞型缺陷形成之前,N与空位共同作用促进大尺寸原生氧沉淀的形成,此后经历了空洞型缺陷的形成而消耗了大量的空位,在此期间几乎不形成原生氧沉淀,当晶体冷却到足够低的温度后,N和O相互作用形成复合体促进小尺寸原生氧沉淀的

形成.而对于P区来说,原生氧沉淀的形成过程则是连续的,由于在晶体生长过程中引入的空位氧浓度比V区低,因而与V区显著不同的是,该区不会经历空洞型缺陷的形成,取而代之的是空位与O,N共同作用,促进高密度原生氧沉淀的形成.

致谢 感谢宁波立立电子股份有限公司,在晶体生长和Si片加工方面提供的有利条件.

参考文献

- [1] Yu X G, Yang D R, Ma X Y, et al. Grown-in defects in nitrogen-doped Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 2002, 92(1): 188
- [2] Orlov V, Richter H, Fischer A, et al. Mechanical properties of nitrogen-doped CZ silicon crystals. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2003, 5: 403
- [3] Ma Xiangyang, Yu Xuegong, Fan Ruixin, et al. Formation of pnp bipolar structure by thermal donors in nitrogen-containing p-type Czochralski silicon wafers. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(3): 496
- [4] Goto H, Pan L S, Tanaka M, et al. Intrinsic gettering in nitrogen-doped and hydrogen annealed Czochralski-grown silicon wafers. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40(6A): 3944
- [5] Yu Xuegong, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Vacancy-type defects in nitrogen-doped Czochralski silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(12): 1286 (in Chinese) [余学功, 杨德仁, 马向阳, 等. 微氮直拉硅中的空洞型缺陷. *半导体学报*, 2002, 23(12): 1286]
- [6] <http://www.shinetsu.co.jp/e/product/semicon.shtml>
- [7] Nakai K, Inoue Y, Yokota H, et al. Oxygen precipitation in nitrogen-doped Czochralski-grown silicon crystals. *J Appl Phys*, 2001, 89(8): 4301
- [8] Fujimori H, Fujisawa H, Hirano Y, et al. The morphology of grown-in defects in nitrogen-doped silicon crystals. *J Cryst Growth*, 2002, 237~239: 338
- [9] Yu Xuegong, Yang Deren, Yang Jiansong, et al. Effect of nitrogen on grown-in oxygen precipitates in large diameter Czochralski silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(1): 49 (in Chinese) [余学功, 杨德仁, 杨建松, 等. 大直径硅单晶中氮对原生氧沉淀的影响. *半导体学报*, 2003, 24(1): 49]
- [10] Akhmetov V D, Richter H, Lysytskiy O, et al. Oxide precipitates in annealed nitrogen-doped 300mm CZ-Si. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2003, 5: 391
- [11] Falster R, Voronkov V V, Quast F. On the properties of the intrinsic point defects in silicon: A perspective from crystal growth and wafer processing. *Phys Status Solidi B*, 2000, 222: 219
- [12] Kissinger G, Grabolla T, Morgenstern G, et al. Grown-in oxide precipitate nuclei in Czochralski silicon substrates and their role in device processing. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(5): 1971

Radial Distribution of Grown-In Oxygen Precipitates in a 300mm Nitrogen-Doped Czochralski Silicon Wafer*

Tian Daxi, Ma Xiangyang, Zeng Yuheng, Yang Deren[†], and Que Duanlin

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

Abstract: A ramping anneal, i. e. , the isothermal anneal at an elevated temperature of 1150°C ramped up from a starting temperature (600~1000°C) was employed to enable the growth of the grown-in oxygen precipitates that are larger than the critical size at the starting temperature. Fourier transformation infrared spectroscopy and scanning infrared microscopy are used to measure the amount of precipitated oxygen and the oxygen precipitate density in a 300mm nitrogen-doped Czochralski silicon wafer, respectively. The grown-in oxygen precipitate density in the abnormal oxygen precipitation region (generally referred to as the P-region) is much higher than that in the vacancy-type defect region (generally referred to as the V-region). Moreover, the size distribution of grown-in oxygen precipitates in the V-region is not continuous, exhibiting large precipitates formed at high temperatures and small ones formed at low temperatures; while the grown-in oxygen precipitates in the P-region are continuously formed from high to low temperatures, thus leading to a continuous size distribution. Such results are tentatively explained in terms of the formation mechanisms for grown-in oxygen precipitates generated in the V- and P-regions.

Key words: 300mm nitrogen-doped Czochralski silicon wafer; grown-in oxygen precipitates; radial distribution

PACC: 6170

Article ID: 0253-4177(2008)01-0123-05

* Project supported by the Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (No. IRT0651) and the Program for New-Century Excellent Talents in University (No. NCET040537)

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

Received 25 June 2007, revised manuscript received 13 July 2007

©2008 Chinese Institute of Electronics