

空位对普通和掺氮直拉硅单晶中氧沉淀形核的作用*

姜翰钦 马向阳[†] 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: 研究了普通直拉(CZ)硅单晶和掺氮直拉(NCZ)硅单晶在氩气氛下进行 1250℃/50s 的快速热处理(RTP)后,再经 600~1000℃ 的不同温区内的缓慢升温处理和 1000℃ 保温处理后的氧沉淀行为. 研究表明,由 RTP 引入的空位在 700~800℃ 间缓慢升温退火时对 CZ 硅中氧沉淀形核的促进作用最显著,而在 800~900℃ 间缓慢升温退火时对 NCZ 硅中氧沉淀形核的促进作用最显著;在 800℃ 以上,氮促进氧沉淀形核的作用比空位更强. 此外,提出了适用于 CZ 和 NCZ 硅片的基于高温 RTP 和低温缓慢升温热处理的内吸杂工艺.

关键词: 直拉硅单晶; 氧沉淀; 形核; 空位

PACC: 6170

中图分类号: TN304.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)10-1984-04

1 引言

业已表明,空位在一定条件下对直拉硅(CZ)单晶中的氧沉淀有显著的促进作用. 利用空位的这一作用,国际著名硅片供应商——美国 MEMC 公司^[1]在数年前提出所谓的“magic denuded zone (MDZ)” (魔幻洁净区)工艺^[2,3],即利用快速热处理(RTP)^[4~6]在直拉硅片中注入空位(其浓度从硅片表面到体内逐渐升高)^[7],然后通过低温(800℃)和高温(1000℃)两步退火,在硅片近表面形成洁净区(DZ)而在体内形成高密度的氧沉淀及其诱生缺陷. 显然,在这一工艺中,空位在 800℃ 促进了氧沉淀形核. 众所周知,氧沉淀形核通常在低于 900℃ 的温度下进行. 当硅单晶中存在高浓度的过饱和空位时,在哪个温区内的氧沉淀形核被显著促进是值得研究的问题. 此外,在直拉硅中掺氮也被证明是增强氧沉淀的有效途径^[8~12]. 因此,若在掺氮直拉(NCZ)硅单晶中引入过饱和的空位时,则存在两种氧沉淀的“增强剂”. 在这种情况下,氧沉淀形核被显著促进的温区可能与普通直拉硅单晶的有所不同. 弄清楚这一问题,将有助于认识氮和空位在促进氧沉淀作用上的差异.

作者通过高温快速热处理在 CZ 和 NCZ 硅单晶中引入过饱和空位,然后在 600~1000℃ 范围内的不同温度区间缓慢升温后再在 1000℃ 下退火. 利用傅里叶红外光谱(FTIR)、择优腐蚀和扫描红外显微术(SIRM)研究 CZ 和 NCZ 硅单晶经过上述热处理后的氧沉淀,从而弄清空位显著促进 CZ 和 NCZ 硅单晶中氧沉淀形核的温度范围. 在此基础上,探讨适合于 CZ 和 NCZ 硅片的基于高温 RTP 和低温缓慢升温退火的内吸杂工艺^[13].

2 实验

采用 n 型、〈100〉晶向、直径为 150mm、电阻率均约为 10Ω·cm 的 CZ 和 NCZ 硅片为实验样品,由 Bruker IFS 66V/S 傅里叶红外光谱仪(FTIR)^[14]测得 CZ 和 NCZ 硅片的间隙氧浓度([O_i])均为 1.1×10¹⁸cm⁻³左右,采用的转换系数为 3.14×10¹⁷cm⁻²;样品中的碳浓度在红外光谱仪的检测极限以下. NCZ 硅片中的氮浓度根据氮氧复合体的浓度估算,约为 1.0×10¹⁴cm⁻³. CZ 和 NCZ 硅样品首先在 Ar 气氛下进行 1250℃/50s 的 RTP 预处理并以约 50℃/s 的速率冷却至室温,在此过程中硅片体内将保留较高浓度的空位;然后,分别在 600~700℃, 700~800℃, 800~900℃, 900~1000℃ 这 4 个温度区间内进行缓慢升温热处理(升温速率为 0.5℃/min),最后在 1000℃ 下保温 8h. 需要说明的是,以上所有热处理都在 Ar 气氛下进行. 上述热处理完成后,通过 FTIR 测量硅片中的 [O_i], 采用 Semilab SIRM-300 扫描红外显微镜测量样品中的氧沉淀密度,最后,将样品蜡封后经解理并在室温下经 Sirtl 液腐蚀 5min,利用 OLYMPUS MX50 光学显微镜(OM)观察样品截面体微缺陷(BMD)的分布情况.

3 结果与讨论

3.1 空位在不同 Ramping 温度区间段对氧沉淀形核的影响

图 1 给出了 CZ, NCZ 硅两组样品经 1250℃/50s 的 RTP 处理后,在不同温度区间缓慢升温(0.5℃/min),再经 1000℃ 保温 8h 后间隙氧浓度的变化

* 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:NCET04-0537)资助项目

[†] 通信作者. Email: mxyoung@zju.edu.cn

2008-04-27 收到, 2008-05-21 定稿

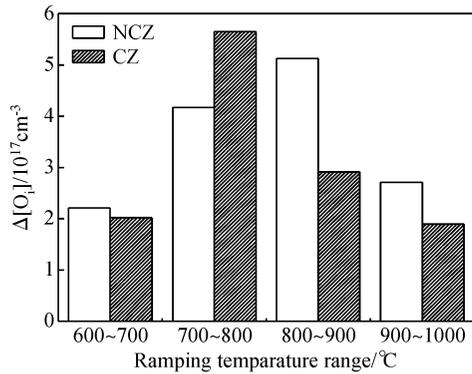


图1 CZ和NCZ硅单晶经1250°C/50s的RTP处理后,在不同温度区间缓慢升温(0.5°C/min),再经1000°C保温8h后间隙氧浓度的变化($\Delta[O_i]$)

Fig.1 Changes in interstitial oxygen concentration ($\Delta[O_i]$) for CZ and NCZ silicon subjected to RTP at 1250°C for 50s followed by ramping anneal in different temperature ranges and isothermal annealing at 1000°C for 8h

($\Delta[O_i]$).可以看出,CZ硅样品经700~800°C之间缓慢升温后对应的 $\Delta[O_i]$ 最大,而NCZ硅样品的最大 $\Delta[O_i]$ 却是对应于800~900°C之间的缓慢升温.这表明,由1250°C/50s的RTP引入的空位对氧沉淀形核的促进作用在CZ和NCZ硅中的表现有所不同,即空位分别在700~800°C和800~900°C之间最显著地促进CZ和NCZ硅中氧沉淀的形核.对于CZ硅来说,在有较高浓度的空位存在的情况下,空位-氧(V-O)复合体成为氧沉淀形核的中心,而V-O复合体的形成一方面与氧的过饱和度有关,另一方面与氧和空位的扩散速率有关.在700°C以下,虽然氧的过饱和度较大,但氧和空位的扩散速率较小;在800°C以上,虽然氧和空位的扩散速率增大了,但与此同时氧的过饱和度减小了.因此,在这两种情况下,作为氧沉淀形核中心的V-O复合体的形成都不是处在最有利的条件.在700~800°C之间缓慢升温时,氧的过饱和度、氧和空位的扩散速率都足够大,形成了V-O复合体形成的最有利条件,因而最显著地促进了氧沉淀的形核,从而在1000°C退火后导致最大的 $\Delta[O_i]$.对于NCZ硅来说,在600~900°C由于氮与氧的相互作用可以形成N-O复合体^[15],同时V-O复合体也可形成,但由于氮浓度(在 10^{14}cm^{-3} 数量级)比空位浓度(在 10^{12}cm^{-3} 数量级)高很多,因此N-O复合体要远多于V-O复合体,也就是说,在NCZ硅中N-O复合体是最主要的氧沉淀异质形核中心.需要指出的是,空位在氧沉淀形核中起着不可忽视的释放应力的作用^[16,17],我们认为空位对NCZ硅的氧沉淀形核的促进作用主要是通过这一点来实现的.在有N-O复合体作为异质形核中心的情况下,NCZ硅中氧沉淀形核速率在氧过饱和度足够大的前提下,很大程度上取决于氧的扩散速率.因此,可以理解经800~900°C之间的缓慢升温退火导致的氧沉淀形核比在更低的温度区间内缓慢升温的要更显著一些.而在900~1000°C之间缓慢升温时,尽管氧的扩散速率更大,但氧的过饱和度较小,因而氧沉淀形核不如在更低温度区间(如700~900°C)缓慢

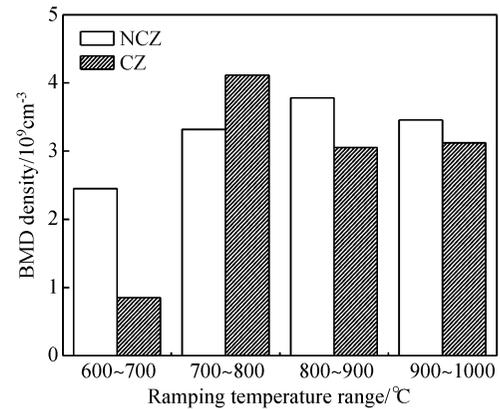


图2 CZ和NCZ硅单晶经1250°C/50s的RTP预处理,在不同温度区间缓慢升温,再经1000°C保温8h后形成的氧沉淀密度的对比情况

Fig.2 Comparison on oxygen precipitate densities in CZ and NCZ silicon subjected to RTP at 1250°C for 50s followed by ramping anneal in different temperature ranges and isothermal annealing at 1000°C for 8h

升温时显著.

从图1中还可以看到,经700~800°C之间的缓慢升温退火和1000°C退火后,CZ硅的 $\Delta[O_i]$ 比NCZ硅的要高一些,这可能是由于虽然NCZ硅在700~800°C之间的缓慢升温退火中可以形成更多的氧沉淀核心,但是核心的平均尺寸反而比CZ硅的小,因此,在1000°C退火时,NCZ硅中可以长大的氧沉淀核心比CZ硅中的少,由此导致更低的 $\Delta[O_i]$ 和氧沉淀密度(关于这一点将在图2中看到).另外,在800~900°C之间缓慢升温退火并经1000°C退火后,NCZ硅的 $\Delta[O_i]$ 明显比CZ硅的高,表明在800°C以上氮比空位有更强的促进氧沉淀形核的能力,这与我们以前的研究结果是一致的.

3.2 BMD密度与洁净区形成情况

图2给出了CZ和NCZ硅经1250°C/50s的RTP预处理后,在不同温度区间缓慢升温,再经1000°C保温8h后形成的氧沉淀密度(由SIRM测得)的对比情况.从图中可以看到,CZ硅和NCZ硅中最大的氧沉淀密度对应的缓慢升温区域分别是700~800°C和800~900°C;除700~800°C缓慢升温的情形,其他情形下NCZ硅的氧沉淀密度都比CZ硅的要高.这与图1所示的 $\Delta[O_i]$ 的对比情况是一致的.

图3给出了CZ和NCZ硅片经1250°C/50s RTP预处理,再分别经700~800°C(0.5°C/min)+1000°C/8h和800~900°C(0.5°C/min)+1000°C/8h的退火后BMD的截面分布情况.从图中可以看到,CZ和NCZ硅中都有明显的洁净区.我们知道,硅片经Ar气氛下高温RTP后,空位浓度的分布从表面到体内逐渐升高.此外,经过高温RTP后,硅片体内的原生氧沉淀已被消融.对于CZ硅来说,在700~800°C缓慢升温期间新生成的氧沉淀核心是在空位的促进下形成的;而对于NCZ硅而言,在800~900°C缓慢升温期间新生成的氧沉淀核心是在空位和氮的共同促进下形成的.需要指出

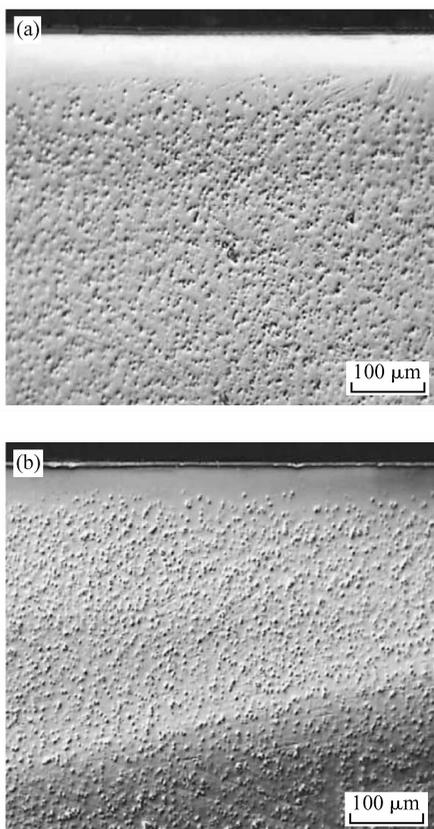


图3 CZ(a)和NCZ(b)硅经 $1250^{\circ}\text{C}/50\text{s}$ 的RTP预处理,再分别经 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) + $1000^{\circ}\text{C}/8\text{h}$ 和 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) + $1000^{\circ}\text{C}/8\text{h}$ 的退火后BMD的截面分布情况

Fig.3 Cross-sectional distributions of BMDs within CZ (a) and NCZ (b) silicon wafers subjected to RTP at 1250°C for 50s followed by different annealing conditions; ramping anneal in $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) + $1000^{\circ}\text{C}/8\text{h}$ for CZ silicon and ramping anneal in $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) + $1000^{\circ}\text{C}/8\text{h}$ for NCZ silicon

的是,我们以前的工作已经证实高温下氮在硅中的扩散很快.因此,高温RTP时,NCZ硅的近表面区中的氮发生了显著的外扩散.所以,无论是CZ硅还是NCZ硅,在硅片近表面区域由于空位浓度很低而不能形成氧沉淀,这就是形成洁净区的原因.另一方面,如上所述,CZ硅在 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$,而NCZ硅在 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 缓慢升温时氧沉淀的形核受到显著的促进,因而在后续高温退火中形成高密度的体微缺陷(BMD),它们包括氧沉淀及诱生缺陷.我们认为,基于 $1250^{\circ}\text{C}/50\text{s}$ 的RTP预处理以注入空位,通过后续某一低温区域间的缓慢升温退火以及高温退火,可以在硅片内形成一定宽度的洁净区和高密度的BMD区.也就是说上述热处理可以成为硅片的内吸杂工艺.需要指出的是,合适于CZ硅的缓慢升温区域为 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$,而适用于NCZ硅的缓慢升温区域则是 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$.

4 结论

通过研究RTP预处理过程引入的空位对CZ和

NCZ硅片在经历不同温度区间的缓慢升温退火和后续高温退火后的氧沉淀行为的影响,从而揭示了空位在那个温区对CZ和NCZ硅的氧沉淀形核起最显著的促进作用.研究表明,空位在 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 间缓慢升温退火时对CZ硅中氧沉淀形核的促进作用最显著;而在 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 间缓慢升温退火时对NCZ硅中氧沉淀形核的促进作用最显著.基于 $1250^{\circ}\text{C}/50\text{s}$ 的RTP预处理,通过后续某一低温区域间的缓慢升温退火以及高温退火,可以成为硅片的内吸杂工艺.这里,合适于CZ硅的缓慢升温区域为 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$,而适用于NCZ硅的缓慢升温区域则是 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$.

参考文献

- [1] Falster R, Voronkov V V. The engineering of intrinsic point defects in silicon wafers and crystals. *Mater Sci Eng B*, 2000, 73: 87
- [2] 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
- [3] Pagani M, Falster R J, Fisher G R, et al. Spatial variations in oxygen precipitation in silicon after high temperature rapid thermal annealing. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(12): 1572
- [4] Katz A, Dautremont-Smith W C. Stress measurements of Pt/Ti/InP and Pt/Ti/SiO₂/InP systems; in situ measurements through sintering and after rapid thermal processing. *J Appl Phys*, 1990, 67(10): 6237
- [5] Krooshof G J P, Habraken F H P M, Vander Weg W F, et al. Study of the rapid thermal nitridation and silicidation of Ti using elastic recoil detection. I. Ti on Si. *J Appl Phys*, 1988, 63(10): 5104
- [6] Siegal M P, Santiago J J. Effects of rapid thermal processing on the formation of uniform tetragonal tungsten disilicide films on Si(100) substrates. *J Appl Phys*, 1988, 63(2): 525
- [7] Jacob M, Pichler P, Ryssel H, et al. Determination of vacancy concentrations in the bulk of silicon wafers by platinum diffusion experiments. *J Appl Phys*, 1997, 82(1): 182
- [8] Yang D R, Chu J, Xu J, et al. Behavior of oxidation-induced stacking faults in annealed Czochralski silicon doped by nitrogen. *J Appl Phys*, 2003, 93(11): 8926
- [9] 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. 微氮直拉硅中的空位型缺陷. *半导体学报*, 2002, 23(12): 1286]
- [10] 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]
- [11] Aihara K, Takeno H, Hayamizu Y, et al. Enhanced nucleation of oxide precipitates during Czochralski silicon crystal growth with nitrogen doping. *J Appl Phys*, 2000, 88(6): 3705
- [12] Fujimori H, Fujisawa H, Hirano Y, et al. The morphology of grown-in defects in nitrogen-doped silicon crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237~239: 338
- [13] 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
- [14] Kaiser W, Keck P H, Lange C F. Infrared absorption and oxygen content in silicon and germanium. *Phys Rev*, 1956, 101: 1264
- [15] 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
- [16] Vorokov V V, Falster R. Intrinsic point defects and impurities in silicon crystal growth. *J Electrochem Soc*, 2002, 149:167
- [17] Obermeier G, Hage J, Huber D. Oxygen precipitation and denu- ded zone characterization with the electrolytical metal tracer technique. *J Appl Phys*, 1997, 82(2):595

Effect of Vacancy on Nucleation for Oxygen Precipitation in Conventional and Nitrogen-Doped Czochralski Silicon*

Jiang Hanqin, Ma Xiangyang[†], Yang Deren, and Que Duanlin

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

Abstract: The oxygen precipitation behaviors in conventional and nitrogen-doped Czochralski (NCZ) silicon subjected to the rapid thermal processing (RTP) at 1250°C for 50s followed by the ramping anneal in different temperature intervals in the range from 600 to 1000°C and isothermal annealing at 1000°C are investigated. The results show that the RTP-induced vacancies enhance the nucleation of oxygen precipitates most significantly during the ramping anneal from 700 to 800°C for conventional CZ silicon. Meanwhile, for NCZ silicon, the most significant vacancy-enhancement of nucleation of oxygen precipitates occurs during the ramping anneal from 800 to 900°C. Nitrogen is superior to vacancy for enhancement of oxygen precipitate nucleation at temperatures higher than 800°C. Furthermore, the internal gettering processes appropriate for CZ and NCZ silicon wafers based on the RTP and ramping anneal in the low temperature range are proposed.

Key words: Czochralski silicon; oxygen precipitation; nucleation; vacancy

PACC: 6170

Article ID: 0253-4177(2008)10-1984-04

* 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: mxyoung@zju.edu.cn

Received 27 April 2008, revised manuscript received 21 May 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics