

Ramping 热退火直拉重掺铽 硅衬底片的增强氧沉淀

王启元 王 俊 韩秀峰 邓惠芳 王建华
咎育德 蔡田海 郁元桓 林兰英

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文报道了一种改进本征吸杂技术——低温短时热退火工艺,以增强本征吸杂效果。在本征吸杂工艺的低温热退火中,用连续的线性缓慢升温(Ramping)退火替代常规的长时间低温恒温退火,应用于直拉(CZ)重掺N型硅衬底片,明显增加了氧沉淀等体微缺陷密度,这些高密度氧沉淀物在随后IC器件热工艺中继续长大,成为稳定的高效本征吸杂中心。从经典的成核沉淀理论,讨论了Ramping热退火重掺硅衬底片增强氧沉淀机理。

PACC: 6170A, 8130M

1 引言

本征吸杂(IG)技术已被广泛应用于提高LSI器件成品率^[1]。这是由于硅片热退火后,表面形成一层洁净的有源层,而远离有源区的基体内形成高密度的氧沉淀和堆垛层错等体缺陷。这些体缺陷可作为有效的杂质吸除中心,消除整个IC器件工艺中引入的有害杂质和表面缺陷。本征吸杂技术的优点在于它作用于整个IC工艺中,而通常的外吸杂技术仅限于某些特定工艺。

通常的本征吸杂工艺,一般要经历三个退火步骤^[2]: (1) 高温热退火,硅片表面洁净区形成; (2) 低温退火,基体氧沉淀胚芽孵化和晶核形成; (3) 高温进一步热退火,氧沉淀生长,形成尺寸较大而且稳定的氧沉淀和各种微缺陷。为了形成高密度氧沉淀等体缺陷,本征吸杂的低温退火通常需要很长退火时间(大于16h),这一缺点在一定程度上限制了该技术在IC器件工艺中的应用。

近年来,随着N/A⁺、P/P⁺ CMOS硅外延片广泛应用^[3],重掺硅衬底片研究正日益引起足够重视。在本征吸杂研究中,相对比较成熟的适用于轻掺硅的氧引入和氧沉淀行为需要重新审视。研究表明:重掺硅片氧沉淀行为明显不同于轻掺硅片,N型重掺铽抑制氧引入和氧沉淀生成,P⁺重掺硼增强氧沉淀形成^[4]。为了在重掺硅衬底片中实现有效本征吸杂,特别针

对N型重掺锑硅片,如何优化热退火工艺,增强基体内氧沉淀就很关键。材料器件工艺中, N^+ 重掺锑硅片氧沉淀和本征吸杂应用,目前仍没有得到很好解决。采用长时间低温退火(24~100h),可以改进氧沉淀^[4],获得足够的本征吸杂效果,但是退火时间很长也是该技术的最大缺点。

本文提出了一种短时低温连续慢升温(Ramping)改进的热退火工艺,升温速率小于 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,引入材料制备和器件制造工艺中。在低温段,温度以恒定速率连续缓慢升高,确保某一瞬间温度下,氧沉淀晶核临界尺寸扩张速率总是小于氧沉淀生长速率,基体内氧沉淀成核和生长同时进行,因而在随后的高温退火后,形成尺寸较大的高密度稳定氧沉淀等微缺陷,大大缩短了低温退火时间,同时明显增强了重掺硅氧沉淀,提高了本征吸杂效率。

2 实验

实验中采用样品为北京有色金属研究总院生产的 $\Phi 4\text{ }N^+$ 111重掺锑硅抛光片,硅片厚度为 $538\mu\text{m}$,电阻率为 $0.011\Omega\cdot\text{cm}$ 。由于通常标准厚度的室温红外测氧方法不适用于低阻重掺硅样品,我们采用了“硅片减薄低温(10K)红外测量方法^[5]”测量硅样品氧含量,间隙氧含量为 $7.8\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 。

重掺硅衬底片样品先后经历三步热退火,如图1所示(见图版D): (1) 1100 恒温退火2h,形成硅表面洁净区; (2) 低温段650~850,先在650 恒温1h后,以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 连续缓慢升温至850(如图1(b)示),以增加氧沉淀成核密度;另外同一硅样品经历通常650 等温恒温退火,典型退火时间16h(如图1(b)示),作为比较; (3) 1050 高温退火4h,使基体内氧沉淀生长,形成稳定的氧沉淀微缺陷。为了对比改进的连续慢升温热退火工艺和常规退火工艺对氧沉淀形成的影响,第三步高温退火时间相对减少为4h。所有硅片退火是在常压下由微机控制的扩散炉中进行的,升温速率可在 $0\sim 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 任意调节,退火气氛均为高纯氩气。

退火后硅片样品,进行自然解理,得到(111)自然解理断面。室温下,(111)自然解理面经Wright 腐蚀液腐蚀3分钟,在光学显微镜下进行显微观察,得到(111)自然解理断面腐蚀结果,从而可以计算退火硅片氧沉淀等微缺陷密度。

3 结果与讨论

3.1 N型重掺硅初始间隙氧含量测定^[5]

由于重掺硅衬底片(电阻率低于 $0.1\Omega\cdot\text{cm}$)高浓度自由载流子红外吸收影响,使得标准厚度室温红外测氧方法受到限制。经过研磨抛光机械减薄制备出厚度小于 $100\mu\text{m}$ 超薄硅片,并结合低温10K红外透射测量,明显降低并消除了自由载流子红外吸收严重干扰,提高了红外吸收信噪比,在 1136cm^{-1} 附近得到了明显Si-O键红外吸收峰。图2(见图版D)给出了不同厚度超薄重掺硅样品的低温10K红外吸收光谱,可以看出,在 1136.4cm^{-1} 得到了信噪比很高间隙氧吸收峰。为了标定低温10K红外吸收系数与氧含量转换因子,对于一系列不同氧含量中阻硅标样,进行室温和低温10K红外吸收对比实验,室温下红外吸收氧含量转换因子采用 $3.14\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ (中国国家标准),得到低温10K氧含量红外转换因子, $\chi_{10\text{K}}=$

$1.79 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

$[O_i] = X_{0K} \alpha_{136.4}$ $\alpha_{136.4}$: 低温 10K 间隙氧红外吸收系数

采用该方法测量了北京有色金属研究总院生产的重掺硅样品初始氧含量为 $7.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 该重掺硅样品氧含量基本与轻掺硅水平接近

3.2 退火硅样品氧沉淀

图 3(见图版 I)为重掺硅样品经历通常三步热退火后典型(111)解理断面显微腐蚀结果,氧沉淀成核的低温 650 恒温退火 16h. 显而易见,经过通常三步热退火工艺,重掺硅衬底片基体大部分并未形成明显氧沉淀,只是在局部形成极少量氧沉淀等微缺陷,平均氧沉淀密度很低. 由此证实,与轻掺杂硅片相比,重掺锑硅片氧沉淀受到明显抑制. 目前仍存在几种有争议的解释^[6-8]: 有些研究认为,拉晶过程中,氧化锑很容易挥发,使得重掺锑硅单晶中引入的氧含量明显降低,导致氧沉淀受到抑制. 但从实验中氧含量测量结果分析,我们使用的重掺硅片样品氧含量基本与轻掺硅片相当. 另一种解释为,硅中空位为氧沉淀成核中心,由于带负电空位(V^-)本征缺陷与带正电荷掺杂离子(Sb^+)相互作用,使得成核中心的空位浓度明显降低,因而阻碍氧沉淀成核和生长. 还有一种解释认为,掺杂离子锑共价半径比较大, $r_{Sb}(0.136\text{nm}) > r_{Si}(0.117\text{nm})$, 这样导致掺杂锑离子附近形成应力场,这种压缩应力抑制氧沉淀形成过程中晶格硅自间隙原子释放,同时使得氧沉淀临界成核半径增大,从而都不利于氧沉淀形成. 导致重掺硅氧沉淀抑制的上述三种机制可能同时起作用,但是目前研究尚未能清楚地区分每一种机制所起作用程度

图 4(见图版 I)为重掺硅样品经改进的低温段 650~ 850 ramping 退火工艺后典型(111)自然解理断面显微腐蚀结果. 显而易见,低温 650 恒温长时退火改进为 650~ 850 ramping 退火工艺(升温速率 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)后,最终硅片表面形成了明显洁净区(如图 4(a)示),洁净区宽度约为 $35\mu\text{m}$; 同时在硅片基体内形成了相对均匀分布的高密度氧沉淀,并伴有堆垛层错等微缺陷出现(如图 4(b)示). 体缺陷的平均密度为 $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. 从氧沉淀体缺陷密度和表面洁净区质量可见,低温 ramping 线性退火 IG 工艺明显优于常规长时低温恒温退火

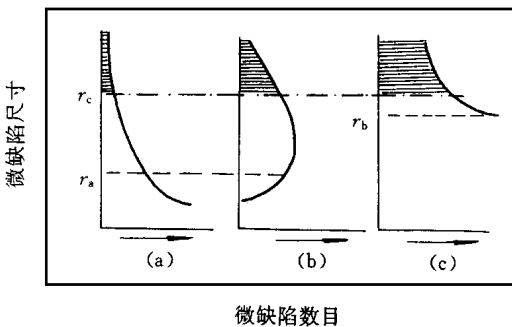


图 5 退火硅样品的微缺陷数目-尺寸分布

(a) 低温 650 短时退火; (b) 低温 650 长时恒温退火(16~ 100h); (c) 改进 650~ 850 ramping 退火;

- r_a : 低温 650 对应晶核临界尺寸;
- r_b : 650~ 850 ramping 升温至 850 对应晶核临界尺寸;
- r_c : 高温 1050 对应晶核临界尺寸.

IG 工艺 ramping 热退火工艺更有利于增强重掺硅衬底片氧沉淀,提高硅片本征吸杂能力.

按照经典氧沉淀成核沉淀理论,大于该温度下临界成核尺寸($r > r_c$)的氧沉淀晶核在退火中继续长大, $r < r_c$ 的氧沉淀晶核在退火中将溶解消失. 低温退火后,只有尺寸大于高温临界尺寸的氧沉淀物才能在随后高温退火热处理中继续长大,形成较稳定的氧沉淀物等微缺陷. 对于常规 IG 热退火工艺,低温退火时间较短,形成的大部分氧沉淀晶核小于高温下相应的临界尺寸,而在随后的 1050 高温退火中溶解,最终形成的氧沉淀等微缺陷密度很低(如图 5(a)阴影部分所示). 如果 650 低温退火时间加长 16~ 100h,低温氧沉淀成核尺寸

变大, 氧沉淀晶核尺寸与密度的分布发生变化, 导致高温退火后最终氧沉淀等微缺陷密度有一定程度的增加(如图 5(b) 阴影部分所示).

另一方面, 如果低温段不是保持低温恒温退火, 而是在 650~ 850 采用 ramping 退火工艺, 温度以升温速率 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 连续增加, 氧沉淀晶核的临界尺寸相应增大, 同时氧沉淀生长速率也增加. 但由于连续升温速率很慢, 可以实现氧沉淀成核生长同时进行, 保证氧沉淀生长速率大于或与氧沉淀临界尺寸增加速率相当. 和常规恒温退火工艺相比, 升温的每一时刻, 与氧沉淀溶解的竞争中, 氧沉淀生长占主导优势, 当退火温度上升至 850 时, 大于随后高温退火对应的临界尺寸的氧沉淀物的密度明显增加, 这样经过 1050 高温退火后, 形成高密度的稳定的氧沉淀等微缺陷(如图 5(c) 阴影部分所示), 成为有效的杂质吸除中心. 这正是短时低温 ramping 退火工艺增强重掺硅氧沉淀的机制.

4 结论

低温短时 ramping 退火工艺不同于常规的低温恒温长时退火的本征吸杂工艺. 改进的 ramping 退火工艺应用于材料与器件工艺中, 能够增强重掺硅衬底片氧沉淀.

低温下以恒定速率连续缓慢升温, 氧沉淀物生长速率始终大于该温度下氧沉淀临界尺寸扩张速率, 实现氧沉淀成核与生长始终同时进行, 提高了重掺硅衬底的氧沉淀密度, 并在随后高温退火工艺中进一步生长, 形成高密度稳定氧沉淀. 成为有效的杂质吸除中心.

参 考 文 献

- [1] J. O. Borland, *Semiconductor International*, April 1989, 144~ 147.
- [2] J. O. Borland and T. Deacon, *Solid State Technology*, 1984, 27(1): 123~ 131.
- [3] R. B. Swarrop, in "Emerging Semiconductor Technology", eds Dinesh C. Gupta and P. H. Langer, The American Society for Testing and Materials, 1986, 65~ 78.
- [4] H. Tsuya, T. Kondo and M. Kanmori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1983, 22(1), L16~ L18.
- [5] Qi-Yuan Wang, Tian-Hai Cai, Yuan-Huan Yu *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, 1997, 12(4): 464~ 466.
- [6] S. K. Bains, D. P. Griffiths, J. G. Wires *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137(2): 647~ 652.
- [7] S. Gupta, S. Messoloras, J. R. Schneider *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, 1992, 7: 443~ 451.
- [8] F. Shimura, W. Dyson, J. W. Moody *et al.*, in "VLSI Sci. Technol. /1985", eds W. M. Bullis and S. Brodyo, The Electrochem. Society, Pennington, N. J., 1985, 507~ 516.

Enhanced Oxygen Precipitation in CZ Heavily Sb-Doped Silicon During Ramping Thermal Annealing

Wang Qiyuan, Wang Jun, Han Xiufeng, Deng Huifang, Wang Jianhua
Zan Yude, Cai Tianhai, Yu Yuanhuan, Lin Lanying

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 16 February 1998, revised manuscript received 1 April 1998

Abstract An improved intrinsic gettering technique, short period low-temperature-annealing, is proposed to enhance effective intrinsic gettering in silicon material and device processing. A continuous linear raising of annealing temperature (ramping anneal) at a constant rate during the low temperature annealing step, instead of the conventional prolonged isothermal annealing increases the density of bulk microdefects in heavily Sb-doped silicon wafers which are able to grow further in the subsequent high temperature device steps. Those microdefects such as oxygen precipitates can become the effective intrinsic gettering centres. Based on the classic theory of oxygen precipitate nucleation and growth, the mechanism of enhanced oxygen precipitation in heavily Sb-doped silicon is discussed.

PACC: 6170A, 8130M

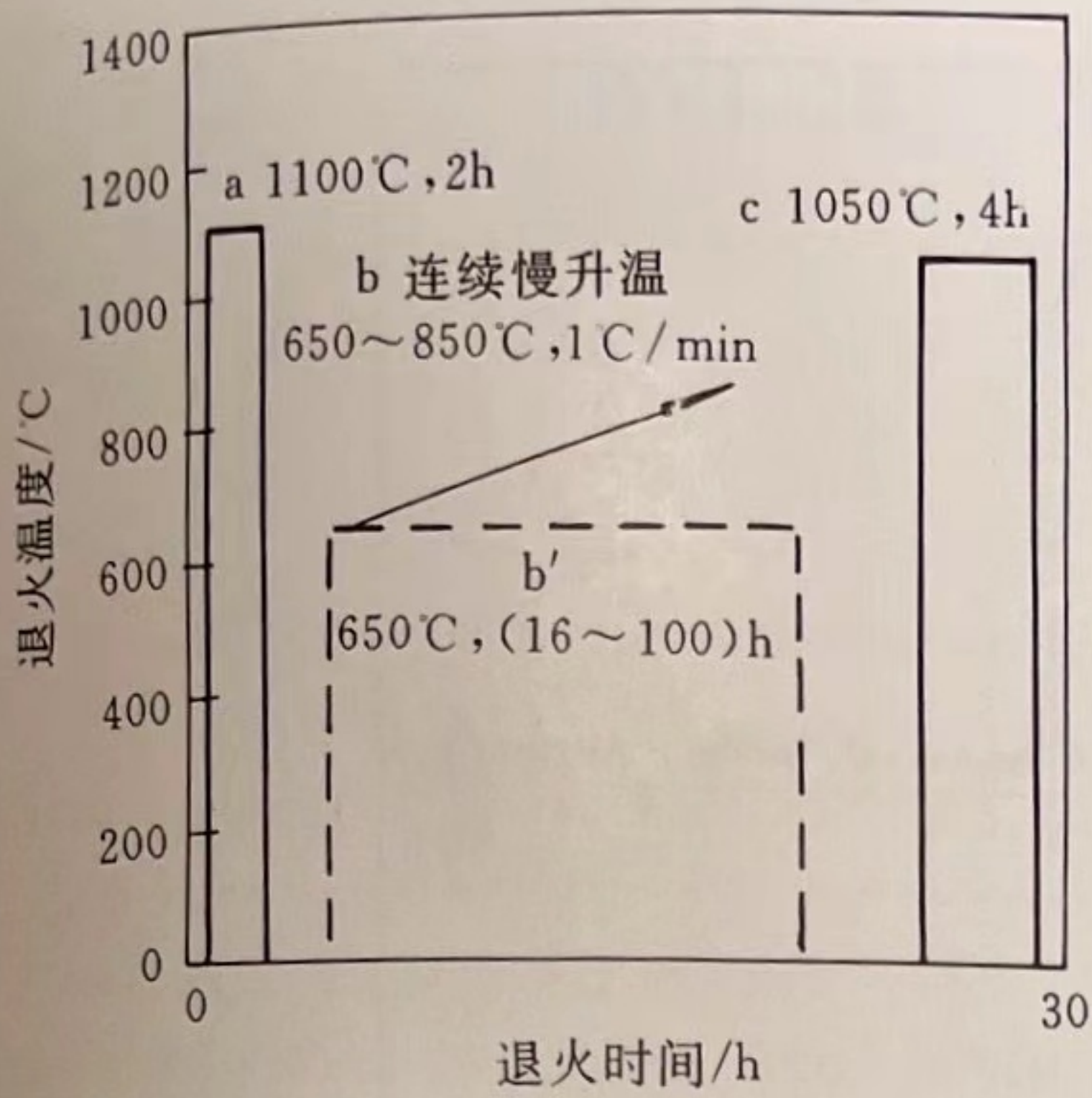


图 1 硅片经历整个退火工艺
 (a) 1100°C/Ar/2h; (b) 650°C/Ar/1h 后, 650~850°C 线性升温, 升温速率 1°C/min (改进 ramping 工艺);
 (b') 650°C 长时恒温退火 16h (常规工艺);
 (c) 1050°C/Ar/2h.

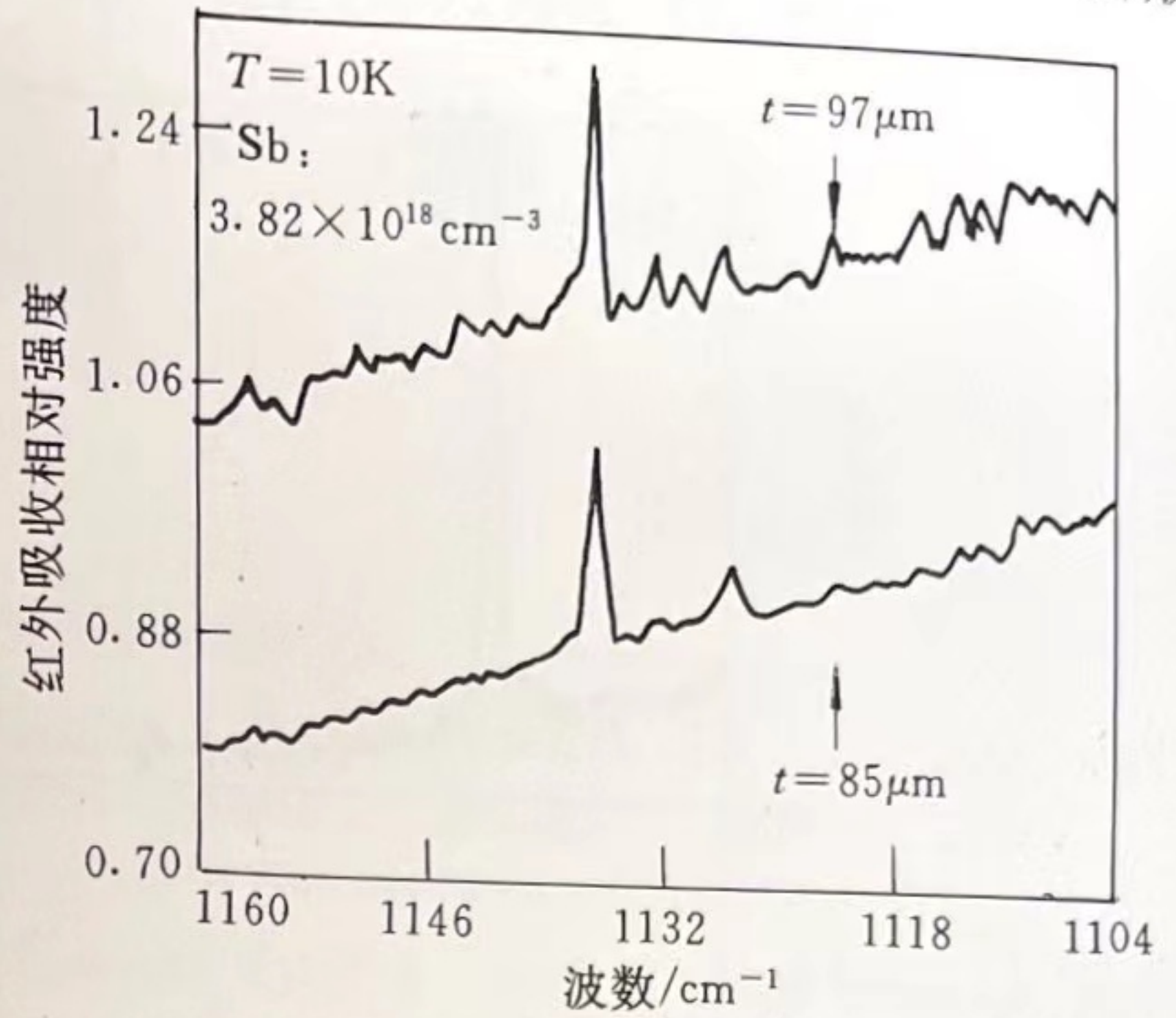


图 2 重掺硅片不同减薄样品
 低温 10K 红外吸收光谱



图 3 重掺硅片经历常规退火, 典型的(111)解理断面光学显微照片
 室温 Wright 腐蚀 3min.



图 4 重掺硅片经历改进 ramping 退火, 典型的(111)解理断面光学显微照片
 室温 Wright 腐蚀 3min; (a) 硅片表面洁净区(DZ)宽度约为 35μm, (b) 硅片体微缺陷密度为 $3 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$.