

# 快速预热处理对大直径 CZ-Si 中 FPDs 及清洁区的影响\*

张建强<sup>1</sup> 刘彩池<sup>1,†</sup> 周旗钢<sup>2</sup> 王 敬<sup>2</sup> 郝秋艳<sup>1</sup> 孙世龙<sup>1</sup>  
赵丽伟<sup>1</sup> 滕晓云<sup>1</sup>

(1 河北工业大学信息功能材料研究所, 天津 300130)

(2 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

**摘要:** 研究了不同气氛下快速预热处理(RTA)后,硅片中的流动图形缺陷(FPDs)密度和随后两步热处理形成的魔幻清洁区(MDZ)之间的关系.硅片经过高温快速预热处理后,再经过 800 (4h) + 1000 (16h) 常规退火,以形成 MDZ. 研究发现,当硅片在 Ar 气氛或 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (9%) 混合气氛下 RTA 预处理后,FPDs 密度较低,随后热处理出现的氧沉淀诱生缺陷密度较高、清洁区较宽.对于 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混和气氛,随着 O<sub>2</sub> 含量的增加,FPDs 和氧沉淀诱生缺陷密度变小,纯 O<sub>2</sub> 气氛下预处理后硅片中 FPDs 和氧沉淀诱生缺陷密度最低.因此,可以通过调节 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合气氛中两种气氛的比例来控制空洞型微缺陷和硅片体内氧沉淀诱生缺陷的密度.

**关键词:** CZSi; 空洞型微缺陷; 流动图形缺陷; 快速热处理; MDZ

**PACC:** 7280C; 6170Q; 8130M

**中图分类号:** TN304.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)01-0073-05

## 1 引言

直拉硅(CZSi)单晶中空洞型微缺陷(void defect)和金属杂质对硅材料的性能和器件的成品率都有重要的影响,是现代大规模集成电路工艺中需要着重控制的两个关键因素.空洞型微缺陷是栅氧化层中最主要的缺陷,成为大规模集成电路成品率和稳定性的制约因素;金属杂质则会影响集成电路的电学性能,导致电路失效.空洞型微缺陷依其检测手段的不同可以分为三类:COPs, FPDs 和 LSTDs. COPs 是在硅片经 SC1 液清洗后由激光颗粒计数仪观察到的<sup>[1]</sup>; FPDs 是硅片在 Secco 腐蚀液中择优腐蚀后由光学显微镜观察到的<sup>[2]</sup>; LSTDs 是由激光散射层析分析法观察到的<sup>[3]</sup>. 它们的密度很低,体密度一般在  $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$ <sup>[4]</sup>.

在现代集成电路工艺中,大都应用吸杂技术来吸除器件工作区中在工艺过程中引入的金属杂质,即将金属杂质从器件的有源区吸引到预先设计的其他地方沉淀,使之不影响器件的性能.内吸杂技术是一种常用的吸杂技术,而空洞型微缺陷主要通过热

处理来消除.

快速热处理(rapid thermal annealing, RTA)已经开始应用于内吸杂和消除硅片中的空洞型微缺陷. RTA 具有快速升温降温的特点,可以显著减少杂质扩散和金属沾污,同时 RTA 的热电偶直接测量硅片的温度,控制比较精确,因此 RTA 在当今的集成电路制造中得到了广泛的应用<sup>[5]</sup>. 这种工艺应用于内吸杂可以在硅片表面的器件有源区形成无缺陷的清洁区(DZ),称作“魔幻清洁区”(MDZ),而在硅片体内形成合理的缺陷密集区.传统内吸除工艺中清洁区的形成依赖于间隙氧的浓度和热历史,而且工艺复杂.而 MDZ 的形成与硅片中的原始氧浓度、热历史及集成电路制造的具体细节等几乎无关,它是利用 RTA 在硅片体内通过空位的分布而不是氧浓度的分布来控制氧沉淀行为的<sup>[6]</sup>. 目前已有采用 RTA 来消除大直径硅片中空洞型缺陷的报道<sup>[7-9]</sup>. 这种方法工序时间短,较普通退火工艺相比简单而有效,且没有什么明显的缺点,生产率更高.而且,它还可能同时达到内吸杂效果,简化器件生产工艺.

本文通过不同气氛下 RTA 高温预处理来降低

\* 国家自然科学基金(批准号:60076001,50032010),天津市自然科学基金和河北省自然科学基金资助项目

† 通信作者. Email: liucaichi@eyou.com

2005-03-29 收到,2005-09-14 定稿

大直径直拉硅中的 FPDs 密度,同时在随后的两步热处理过程中生成 MDZ. 首次研究不同气氛下 RTA 预处理后硅片中 FPDs 密度和随后热处理生成的氧沉淀及清洁区的关系. 寻求能够同时降低大直径硅片中空洞型微缺陷和产生清洁区的热处理工艺.

## 2 实验

实验所用硅片为超大规模集成电路级 150mm,轻掺 B 无位错 CZ 硅单晶抛光片. 参数为:晶向 100,样品厚度 650~680 $\mu\text{m}$ ,间隙氧浓度 ( $[O_i]$ ) 为 21~30ppma,电阻率为 2.6~3.0  $\Omega\cdot\text{cm}$ ,单晶拉速为 0.8~1.1mm/min.

原生硅片首先经过清洗,然后在 Secco 腐蚀液中进行腐蚀,时间为 15min,FPDs 的密度用 Olympus STM6 型光学显微镜进行观察,并用九点法计算 FPDs 的密度. 取相同的硅片进行 1195 高温快速热处理,分别用 Ar,  $N_2$ ,  $N_2/O_2$  (9%),  $N_2/O_2$  (14%) 和  $O_2$  作为 RTA 气氛,退火时间分别为 60, 180, 300 和 500s,降温速率为 40  $^\circ\text{C}/\text{s}$ . 处理后的硅片分为两组,其中一组进行快速热处理后,用 HF 漂洗,化学抛光 0~50 $\mu\text{m}$  不同厚度,在 Secco 腐蚀液中进行腐蚀,显示 FPDs,以观察 FPDs 在退火后硅片中的深度分布;另一组继续进行 800  $^\circ\text{C}$  (4h) + 1000  $^\circ\text{C}$  (16h) 常规退火,以用来形成氧沉淀和清洁区,解理后在 wright 腐蚀液中腐蚀 15min,然后用金相显微镜观察解理面上氧沉淀及清洁区的情况.

## 3 结果与讨论

### 3.1 高温快速退火对硅片中 FPDs 密度的影响

轻掺 B 硅片在不同气氛下高温快速退火后 FPDs 的密度与原生硅片中 FPDs 密度的相对减少量如表 1 所示. 可以看出,硅片在不同气氛下高温快速退火,不同程度地降低了硅片中 FPDs 的密度. 例如:经 1195 快速热处理 180s 后,在 Ar 气氛下退火,硅片中的 FPDs 密度相对减少量为 62.1%;在  $N_2$  气氛中退火,FPDs 密度相对减少量为 44.5%;  $N_2/O_2$  (9%) 气氛下为 45.4%,当  $N_2$  和  $O_2$  混合气体中  $O_2$  的百分率从 9% 升为 14% 时,退火后 FPDs 的密度相对减少量为 65.0%,此时低于 Ar 气氛中退火后的密度;当在纯氧气中进行快速热处理后,FPDs 密度减少最多,相对减少量为 93.7%. 由此可见,快速热处理是消除硅片中 FPDs 的一种有效工艺,退火气氛对 FPDs 密度有影响. 比较几种退火气氛,当硅片在 Ar 气氛中 RTA 后,FPDs 密度较低,

对于  $N_2/O_2$  混和气氛,随着  $O_2$  含量的增加,FPDs 密度变小,纯  $O_2$  气氛下退火硅片中的 FPDs 密度最低. 因此,可以通过调节  $N_2/O_2$  混合气氛中两种气氛的比例来控制空洞型微缺陷的密度.

表 1 轻掺 B 硅片经不同气氛快速热处理后 FPDs 密度变化  
Table 1 FPDs density after RTA in different atmospheres

气氛	快速热处理时间/s	FPDs 相对减少量/%	
Ar	52	18.9	
	180	62.1	
	300	65.0	
$N_2$	52	19.9	
	180	44.5	
	300	38.2	
$N_2/O_2$	9%	52	38.8
		180	45.4
		300	38.2
	14%	52	44.8
		180	65.0
		300	92.4
$O_2$	52	91.5	
	180	93.7	
	300	95.0	

研究了快速退火对硅片表面和体内 FPDs 密度的影响,图 1 给出了各种气氛退火后硅片中 FPDs 密度从表面到体内的变化趋势. 从图中可以看出,经过高温快速热处理,硅片表面的 FPDs 密度减少最多,从硅片表面到硅片体内,FPDs 的密度逐渐升高,直至 20 $\mu\text{m}$  后才逐渐接近退火前 FPDs 的密度. 这表明不同气氛下快速热处理对硅片表面的 FPDs 影响较大,对体内的 FPDs 影响小. 不同气氛下热处理对 FPDs 在硅片中深度分布的影响不同.

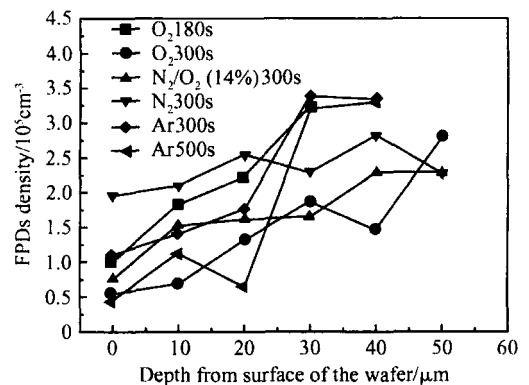


图 1 各种气氛中高温快速热处理后 FPDs 密度的深度分布  
Fig. 1 Distribution of FPDs in wafers after RTA in different atmospheres

### 3.2 高温快速预处理对 MDZ 的影响

图 2~5 为硅片经过不同气氛高温快速热退火

预处理后,再进行 800 (4h) + 1000 (16h) 常规退火,获得的氧沉淀诱生缺陷在硅片解理面上的分布照片.

在 Ar 气氛下高温快速热处理 300s 后整个硅片解理面上都出现了氧沉淀诱生缺陷,但是没有出现清洁区,当退火时间增加到 500s 后,硅片近表面区域有清洁区出现,清洁区宽度约为 50μm,氧沉淀诱生缺陷的密度变大,体积变小,如图 2 所示.

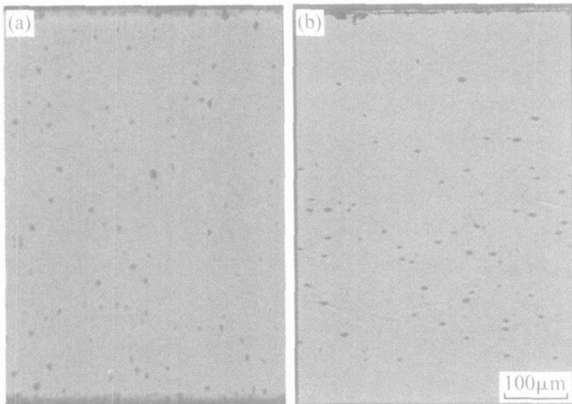


图 2 Ar 气氛中退火后硅片中的 MDZ (a) 300s; (b) 500s  
Fig.2 MDZ in wafers after annealing in Ar atmosphere for different times

当硅片在 N<sub>2</sub> 气氛中退火 300s 后,硅片中出现大量氧沉淀诱生缺陷,硅片近表面区出现清洁区,当退火时间增长到 500s 后,氧沉淀诱生缺陷密度增大,体积没有明显变化,清洁区的宽度也没有明显变化,如图 3 所示.

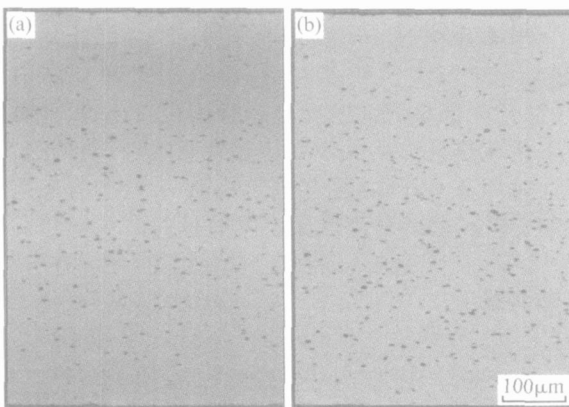


图 3 N<sub>2</sub> 气氛中退火后硅片中的 MDZ (a) 300s; (b) 500s  
Fig.3 MDZ in wafers after annealing in N<sub>2</sub> atmosphere for different times

当硅片在 O<sub>2</sub> 气氛中进行高温快速预处理,再进行两步热处理后,整个硅片解理面上几乎没有什么氧沉淀诱生缺陷,并且不随退火时间的延长而改变,如图 4 所示.

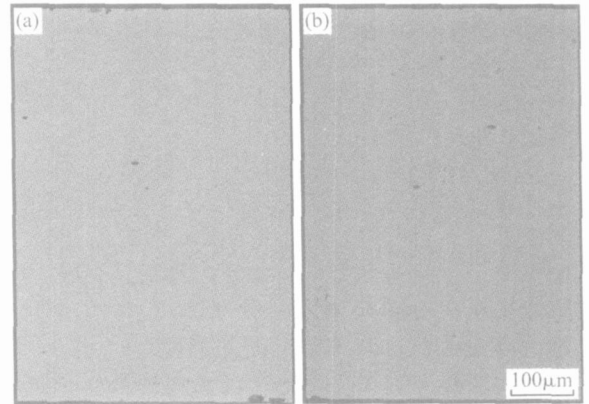


图 4 O<sub>2</sub> 气氛中退火后硅片中的 MDZ (a) 300s; (b) 500s  
Fig.4 MDZ in wafers after annealing in O<sub>2</sub> atmosphere for different times

当硅片在 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (9%) 气氛下高温快速热处理 300s 后,硅片中出现少量氧沉淀诱生缺陷,并且出现很宽的清洁区,随着退火时间增加到 500s,氧沉淀诱生缺陷密度升高,高于相同时间 Ar 气氛下退火后的结果,但是体积有所减小,而其清洁区也比相同时间 Ar 气氛下退火后的清洁区宽,如图 5 所示.

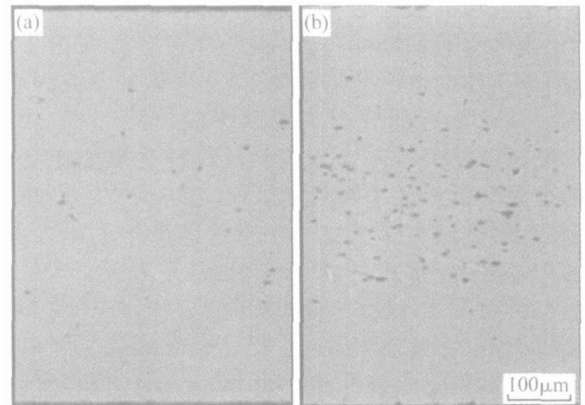


图 5 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (9%) 气氛退火后硅片中的 MDZ (a) 300s; (b) 500s  
Fig.5 MDZ in wafers after annealing in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (9%) atmosphere for different times

对比各种气氛中高温快速热处理后硅片中的 FPDs 密度和随后热处理形成的氧沉淀诱生缺陷密度及清洁区宽度发现,对于各种气氛而言,氧沉淀诱生缺陷的密度均随着第一步快速退火时间的延长而增大,而氧沉淀诱生缺陷的体积却有所减少,清洁区也随着第一步快速高温退火时间的增长而出现且逐渐变宽.可以看到,经过 Ar 气氛退火后可以获得较低的 FPDs 密度和比较好的清洁区;O<sub>2</sub> 气氛下退火后,硅片中的 FPDs 密度降低最多,但是硅片中的氧沉淀密度很低;N<sub>2</sub> 气氛下退火后硅片中的 FPDs 密度下降最少,虽然出现大密度的氧沉淀诱生缺陷,且

缺陷的体积很小,但硅片中形成的清洁区宽度很窄;当硅片在  $N_2/O_2$  混合气氛中退火后,硅片中的 FPDs 密度下降比较多,硅片中出现了较宽的清洁区,硅片内部的氧沉淀密度高而且体积较小。

与其他研究者得出的结论所不同的是,我们认为快速退火对随后氧沉淀的形成不仅取决于剩余空位的浓度分布,同时也受到氧浓度的影响,氧浓度太低也不利于形成氧沉淀,故氧沉淀及清洁区的形成同时取决于空位和氧浓度的分布,空位浓度太低或者氧浓度太低都不利于氧沉淀的形成。

由实验结果可知,退火气氛影响硅片体内氧沉淀和表面清洁区的形成。Ar 气氛下高温快速退火时,硅片近表面间隙氧外扩散导致空洞型微缺陷内壁氧化膜的分解,而此区域低的空位浓度则导致失去内壁氧化膜的空洞因释放空位或吸收自间隙原子而消除。同时随着退火时间的延长,硅片近表面区域低的空位浓度和间隙氧浓度也导致了清洁区的出现。当硅片在  $N_2$  气氛下退火时,由于硅片表面在  $N_2$  气氛中受到氮化,大量的空位从 Si/ $N_2$  界面处注入硅片,这些空位的注入极大地改变了硅片中空位的分布状态<sup>[5,10]</sup>,使得硅片近表面区域空位浓度较 Ar 气氛下退火后的浓度有很大升高,故不利于失去内壁氧化膜的空洞释放空位,从而硅片中会存在很多无内壁氧化膜的空洞缺陷,这有待于以后的研究证明。但是,空位浓度的升高却有利于氧沉淀形核,故经  $N_2$  气氛下退火后的硅片内氧沉淀诱生缺陷密度很高,但是氧沉淀诱生缺陷的体积却变小。由于距离表面很近的区域在降温过程中空位部分扩散出去,从而形成了宽度很窄的清洁区。当硅片在  $O_2$  气氛下退火时,首先由于近表面区域间隙氧的外扩散和高温下间隙氧溶解度升高,导致近表面区域间隙氧处于欠饱和状态,促使了这一区域空洞型微缺陷内壁氧化膜的分解及氧的外扩散。而由于硅片表面氧化产生的自间隙原子注入,使得硅片中空位浓度降低,改变了空位和自间隙原子的平衡状态,导致空位欠饱和,促使了失去内壁氧化膜的空洞释放出空位或者吸收自间隙原子变小或消失。由于空位的平衡浓度降低,在随后的冷却过程中剩余下来的空位浓度很低,达不到促进氧沉淀所需要的临界值,所以氧沉淀很少。当硅片在  $N_2/O_2$  混合气氛下退火时,由于硅片同时受到氧化和氮化的作用,氧化使得硅片表面产生自间隙原子注入硅片,而氮化则产生空位注入硅片。一般来说,氧化反应比氮化反应易于发生,但是也受混合气氛中两种气氛所占比例的影响,当  $O_2$  所占比例很小时,氮化反应会占优势,这时注入硅片中以空位为主。而当  $O_2$  所占比例升高时,则注入的自间隙原子增多,空位减少。当硅片在  $N_2/O_2$  (9%) 气氛下退火时,和纯  $O_2$  气氛相比,一方面由

于硅片近表面间隙氧的外扩散使得此区域间隙氧浓度减小,另一方面则由于硅片表面受到氮化,又有很多空位注入硅片,使得硅片内空位密度升高,但是硅片近表面区域由于退火过程中点缺陷的外扩散使得空位浓度又降下来。硅片近表面区域间隙氧浓度的降低导致此区域空洞型微缺陷内壁氧化膜分解及氧的扩散,而空位浓度的降低则使得失去内壁氧化膜的空洞释放空位而变小消除。与纯  $O_2$  气氛相比,由于空位的浓度相对较高,而自间隙原子浓度则相对较低,所以有一部分失去内壁氧化膜的空洞没能释放空位或者吸收自间隙原子而消除,故硅片中的 FPDs 密度要比纯  $O_2$  气氛退火后的硅片高。由于硅片内空位的密度较纯  $O_2$  气氛退火后的硅片高,所以在随后的热处理过程中生成的氧沉淀比较多,但是硅片近表面区域由于在降温过程中空位的外扩散,使得此区域空位浓度很低,低于形成氧沉淀的临界浓度,故此区域在随后的退火过程中没有氧沉淀形成,因而成为清洁区。

## 4 结 论

快速预处理气氛对硅片中 FPDs 的密度、氧沉淀体积和洁净区宽度都有很大的影响。经过 Ar 气氛退火后可以获得较低的 FPDs 密度和比较好的清洁区;通过  $O_2$  气氛下退火后,硅片中的 FPDs 密度降低最多,但是硅片中的氧沉淀密度很低; $N_2$  气氛下退火后硅片中的 FPDs 密度下降最少,虽然出现大密度的氧沉淀诱生缺陷,且缺陷的体积很小,但硅片中形成的清洁区宽度很窄。

当硅片在  $N_2/O_2$  混合气氛中退火后,硅片中的 FPDs 密度下降比较多,硅片中出现了较宽的清洁区,硅片内部氧沉淀密度高而且体积较小,故此种气氛下快速热处理后的效果比较理想,最重要的是,可以通过调节  $N_2/O_2$  混合气氛中两者的比例来达到控制 FPDs 密度和氧沉淀密度的目的。

## 参 考 文 献

- [1] Lambert U, Huber A, Grabmeier J, et al. Dependence of gate oxide integrity on grown-in defect density in Czochralski grown silicon. *Microelectronic Engineering*, 1999, 48:127
- [2] Ryuta J, Morita E, Tanaka T, et al. Effect of crystal-originated "particles" on Si wafers. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31:L293
- [3] Yamagishi H, Fusegawa I, Fujimaki N, et al. Recognition of D defects in silicon single crystal by preferential etching and effect on gate oxide integrity. *Semicond Sci Technol*, 1992, 7: A135
- [4] Yu Xuegong, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Void-type defects in large diameter czochralski silicon crystals. *Semiconductor Information*, 2001, 38(3):33 (in Chinese) [余学功, 杨

- 德仁,马向阳,等.大直径直拉硅单晶中的空洞型原生缺陷.半导体情报,2001,38(3):33]
- [ 5 ] Yu Xuegong, Ma Xiangyang, Yang Denren. Rapid thermal process of large diameter Czochralski silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24: 490 (in Chinese) [ 余学功, 马向阳, 杨德仁. 大直径直拉硅片的快速热处理. 半导体学报, 2003, 24: 490 ]
- [ 6 ] Voronkov V V, Falster R. Effect of vacancies on nucleation of oxide precipitates in silicon. Materials Science in Semiconductor Processing, 2003, 5: 387
- [ 7 ] Falster R, Voronkov V V. The engineering of intrinsic point defects in silicon wafers and crystals. Mater Sci Eng, 2000, B73: 87
- [ 8 ] Zhang Jianfeng, Liu Caichi, Zhou Qigang, et al. Investigation of flow pattern defects in as-grown and rapid thermal annealed CZSi wafers. J Cryst Growth, 2004, 262: 1
- [ 9 ] Yu Xuegong, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Effect of hydrogen annealing on voids in large-diameter Czochralski silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24: 153 (in Chinese) [ 余学功, 杨德仁, 马向阳, 等. 氢气退火对大直径直拉硅中空洞型微缺陷的影响. 半导体学报, 2003, 24: 153 ]
- [ 10 ] Akatsuka M, Okui M, Morimoto N, et al. Effect of rapid thermal annealing on oxygen precipitation behavior in silicon wafers. Jpn J Appl Phys, 2001, 40: 3055

## Effect of Pre-Rapid Thermal Annealing on FPDs and Denuded Zones in Large-Diameter CZ-Si \*

Zhang Jianqiang<sup>1</sup>, Liu Caichi<sup>1,†</sup>, Zhou Qigang<sup>2</sup>, Wang Jing<sup>2</sup>, Hao Qiuyan<sup>1</sup>,  
Sun Shilong<sup>1</sup>, Zhao Liwei<sup>1</sup>, and Teng Xiaoyun<sup>1</sup>

(1 Institute of Information and Function Materials, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(2 General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** The relationship between flow pattern defects (FPDs) and the magic denuded zone (MDZ) in CZ silicon wafers is investigated after pre-RTA in different atmospheres. After pre-RTA at high temperature, the wafers are annealed at 800 °C (4h) + 1000 °C (16h) to form an MDZ. After annealing in an Ar or N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (9%) mixed atmosphere, the wafers exhibit low FPD density, high oxygen precipitation density, and a wide denuded zone. In the case of an N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixed atmosphere, the FPD density and the oxygen precipitation density decrease with the increase of O<sub>2</sub> content. Therefore the FPD density and oxygen precipitation density can be controlled by adjusting the N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> ratio in the atmosphere.

**Key words:** CZSi; void defects; flow pattern defects (FPDs); RTA; MDZ

**PACC:** 7280C; 6170Q; 8130M

**Article ID:** 0253-4177(2006)01-0073-05

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60076001, 50032010), the Natural Science Foundation of Tianjin, and the Natural Science Foundation of Hebei Province

† Corresponding author. Email: liucaichi@eyou.com

Received 29 March 2005, revised manuscript received 14 September 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics