

快速热处理对重掺 As 硅单晶中氧沉淀的影响*

孙世龙 刘彩池[†] 郝秋艳 滕晓云 赵丽伟 赵彦桥 王立建 石义情

(河北工业大学信息功能材料研究所, 天津 300130)

摘要: 对重掺 As 硅片进行快速热处理, 发现重掺 As 硅片中氧沉淀行为与快速热处理温度、保温时间和降温速度有很大的关系. 随着快速热处理温度的升高、降温速度的增大和保温时间的延长, 氧沉淀的密度增大. 最后对影响的机理进行了讨论.

关键词: 重掺 As 硅片; 快速热处理; 氧沉淀; 清洁区

PACC: 6170J; 6170B; 6170

中图分类号: TN304.1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0165-04

1 引言

随着集成电路设计线宽的不断减小, 硅单晶中原生缺陷以及器件工艺中引入的重金属杂质对器件的性能有着致命的影响. 很多研究者对硅片中的原生缺陷进行了广泛的研究^[1~3], 认为 COPs 和 FPDs 是空洞型缺陷, 可以利用不同条件下的热处理消除它们. 器件工艺中引入的金属杂质一般利用高-低-高三步退火吸除, 但是由于这种退火的时间长, 容易引起杂质的重新分布, 使结变浅等不能完全满足大直径硅片的器件工艺. 随着大规模、超大规模集成电路及新型场控高频电力电子器件的发展, 对重掺硅片的研究逐渐深入, 特别是重掺 As 硅片. 在重掺 As 硅片中, 随着掺杂浓度的升高, 生成一个间隙原子和空位所需的能量降低^[4], 自间隙原子远离 As 原子, 而空位和 As 原子却紧紧束缚在一起^[5], 因此重掺 As 硅片中的氧沉淀的形成受到抑制.

快速热处理是一项可靠性、重复性高的内吸杂技术, 能够对温度进行精确控制, 并且时间短, 成功地应用到轻掺杂硅片中, 得到了理想的、可控的氧沉淀密度和清洁区. 余学功等人^[6]研究了不同气氛下的快速热处理的温度对轻掺硅片中氧沉淀的影响, 发现快速热处理有效地增强了硅片中氧沉淀的形成. 快速热处理的基本原理^[7,8]是利用高温激发的点缺陷间相互作用, 使空位在硅片体内由表面到体内按一定浓度分布. 在随后的热处理中, 空位和间隙氧结合, 形成 VO₂ 复合体^[9], 这种复合体热稳定性好, 降低了氧沉淀形成时需要克服的晶格应力^[10], 可以充当氧沉淀的异质成核核心, 促进氧沉淀的形成.

本文利用快速热处理代替传统的三步退火的第一步高温退火, 从快速热处理的时间、快速热处理的温度和降温速度三个方面研究了快速热处理对重掺 As 硅片中氧沉淀的影响, 并对其影响的机理进行了讨论.

2 实验

实验中使用的重掺 As 硅片初始氧含量为 24~38ppm, 晶向为〈100〉, 电阻率为 0.001~0.005Ω·cm, 厚度为 675μm. 样品经过 I 号液 (30% H₂O₂ : 27% NH₄OH : H₂O = 1 : 1 : 5, v/v) 和 II 号液 (30% H₂O₂ : 37% HCl : H₂O = 1 : 1 : 7, v/v) 清洗. 快速热处理是在 Ar 气氛中进行. 快速热处理的温度为 1200, 1240 和 1260℃, 处理的时间为 60, 120 和 240s, 升温速度为 40℃/s, 降温速度分别为 70, 40 和 10℃/s. 经过快速热处理后的硅片在 700℃ 恒温 6h, 然后在 1000℃ 恒温 16h. 另外还比较了快速热处理和未经过快速热处理硅片中氧沉淀的差异, 对相同参数的硅片进行了常规的三步退火, 热处理条件是 1100℃, 8h + 700℃, 6h + 1000℃, 16h. 经过热处理的硅片解理后在 Wright 腐蚀液中腐蚀 10min, 使用 OlympusSTM6 型金相显微镜观察氧沉淀密度和清洁区宽度.

3 结果与讨论

3.1 快速热处理温度对氧沉淀的影响

图 1 是不同温度下快速热处理 60s 后样品解理

* 国家自然科学基金(批准号:60076001), 河北省自然科学基金(批准号:E2005000057)和河北省教育厅(批准号:2004311)资助项目

[†] 通信作者. Email: liucaichi@eyou.com

2005-10-11 收到, 2006-01-09 定稿

面的显微图片. 可以清楚地看出在 1200°C, 快速热处理后硅片解理面未出现氧沉淀. 但随着快速热处理温度的升高, 氧沉淀逐渐出现, 氧沉淀的密度随着温度的升高缓慢增加. 这可以从氧沉淀形成过程解释: 对硅片进行快速热处理, 点缺陷(空位和自间隙原子)以 Frank 原子对的形式产生, 高温下空位和自间隙原子同时向硅片表面扩散. 由于空位的扩散系数低于自间隙原子的扩散系数, 并且一定温度下空位的平衡浓度高于自间隙原子的平衡浓度^[11], 因此在随后的冷却过程中剩余的空位被“冻结”在硅片中. 随着 RTP 温度升高, 空位的平衡浓度增大^[11],

快速降温过程中, 更多的空位被“冻结”在硅片中, 因此随着快速热处理温度的升高, 空位浓度增加, 而氧沉淀形成是以空位为成核核心的, 所以氧沉淀的密度也就随着空位浓度增大而缓慢地增加. 但是总体上氧沉淀的密度很低, 这是因为 As 原子和空位 V 结合形成复合体, 空位的数量因为 As 的结合而减少^[7]. 在 1200°C 由于 As 原子的作用使空位对氧沉淀的促进作用不是很明显, 随着温度的升高, 更多的空位产生, 空位对氧沉淀的促进作用逐渐表现出来. 这就是图 1 中看到的在 1240 和 1260°C, 氧沉淀出现, 并且随着温度的升高, 氧沉淀逐渐增多的原因.

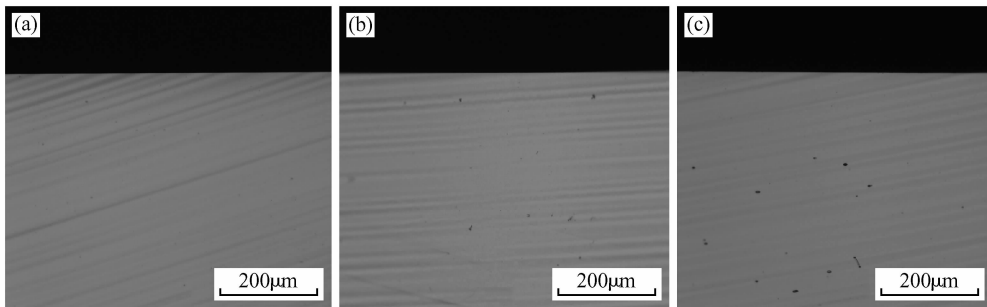


图 1 不同温度下快速热处理 60s 后样品解理面的显微图片 (a)1200°C;(b)1240°C;(c)1260°C

Fig.1 Cross-sectional optical micrographs of the heavily As-doped wafer subjected to RTP at different temperatures followed by low-high annealing in Ar ambient (a) 1200°C;(b) 1240°C;(c) 1260°C

3.2 快速热处理的降温速度对氧沉淀行为的影响

图 2 是 1260°C, 保温 60s, 不同降温速度快速热处理后得到的样品解理面图片, 可以清楚看出氧沉淀的密度随着 RTP 降温速度的增大而缓慢增大. 氧沉淀的密度和硅中空位的浓度相关. 硅中的空位和自间隙原子在高温下保持很短的时间就可以达到各自的平衡浓度, 降温开始时, 空位和自间隙原子

一边向硅片的表面扩散, 一边强烈复合. 降温的速度越快, 被冻结在硅片中的空位越多, 这样为氧沉淀的形成提供了更多成核核心, 因此氧沉淀的密度随着快速热处理降温速度的升高而增大, 但是由于硅片中 As 原子和空位的相互作用, 空位对氧沉淀的促进作用被 As 原子和空位的结合部分掩盖了, 因此氧沉淀密度的增加不十分明显.

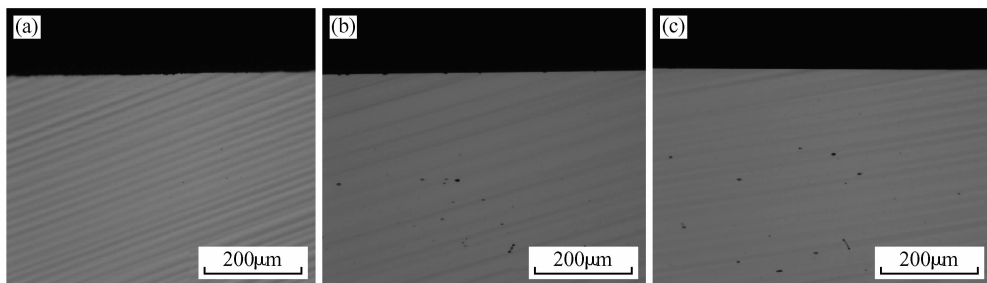


图 2 不同降温速度的重掺 As 硅片解理面的显微图片 (a) 10°C/s;(b) 40°C/s;(c) 70°C/s

Fig.2 Cross-sectional optical micrographs of the heavily As-doped wafer subjected to RTP with different cooling rates followed by low-high annealing in Ar ambient (a) 10°C/s;(b) 40°C/s;(c) 70°C/s

3.3 快速热处理保温时间对重掺 As 硅片中氧沉淀的影响

图 3 是 1200°C 不同保温时间下快速热处理重

掺 As 硅片解理面的显微图片, 降温速率为 70°C/s. 从图 3 可以看出, 随着保温时间的延长, 氧沉淀逐渐出现. 在图 3(a), (b) 中样品的解理面没有发现氧沉淀及其诱生缺陷, 说明空位对氧沉淀的作用被 As

原子和空位的结合掩盖了. 由于降温速度不变, 得到氧沉淀的浓度和清洁区的宽度应该是同一量级上, 但热处理时间为 240s 时, 硅片中出现了一定密度的氧沉淀和 $40\mu\text{m}$ 的清洁区. 随着快速热处理时间的延长, 硅片表面的间隙氧外扩散, 形成一个低氧区, 这个区域在随后的热处理过程中, 由于氧浓度低不能形成氧沉淀, 而由于内部间隙氧的扩散系数低, 受

快速热处理的影响小, 在随后低-高退火中氧沉淀逐渐长大. 图 4 是未经快速热处理的重掺 As 硅片解理面的显微图片. 可以看出硅片体内氧沉淀和清洁区的情况和图 3 中的 (c) 相似. 说明当保温时间为 240s 时, 快速热处理对氧沉淀的影响和常规退火相似.

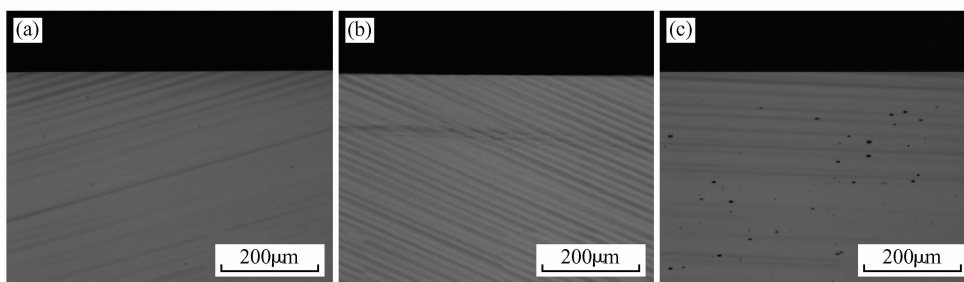


图 3 1200°C 不同保温时间快速热处理重掺 As 硅片解理面的显微图片 (a) 60s; (b) 120s; (c) 240s

Fig. 3 Cross-sectional optical micrographs of the heavily As-doped wafer subjected to RTP with different times followed by low-high annealing in Ar ambient (a) 60s; (b) 120s; (c) 240s

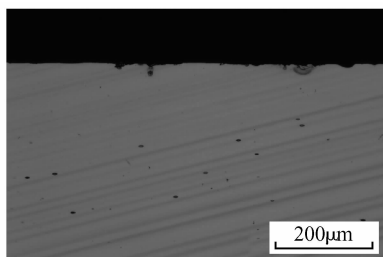


图 4 传统三步退火后重掺 As 硅片解理面的显微图片

Fig. 4 Cross-sectional optical micrograph of the heavily As-doped wafer subjected to conventional annealing

4 结论

本文对重掺 As 硅片进行不同温度、不同降温速度和不同保温时间的快速热处理, 发现快速热处理对重掺 As 硅片中氧沉淀形成有很大的影响. 但是由于 As 原子和空位相互作用, 减弱了空位对氧沉淀的促进作用. 经过快速热处理后的硅片中形成的氧沉淀的密度较小. 随着快速热处理温度的升高, 降温速率的增大和保温时间的延长, 氧沉淀的密度缓慢地增加.

参考文献

[1] Liu Caichi, Qiao Zhi, Zhou Qigang, et al. Flow pattern defects in Czochralski silicon crystals. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25(1): 60 (in Chinese) [刘彩池, 乔治, 周旗钢, 等. 直拉硅单晶中的流动图形缺陷. 半导体学报, 2004, 25(1): 60]

[2] Yu Xuegong, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Vacancy-type defects in nitrogen-doped silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23: 1286 (in Chinese) [余学功, 杨德仁, 马向阳, 等. 微氮硅单晶中的空洞型原生缺陷. 半导体学报, 2002, 23: 1286]

[3] 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单晶中空洞型微缺陷的影响. 半导体学报, 2003, 24: 153]

[4] Rousseau P M, Griffin P B, Fang W T, et al. Arsenic deactivation enhanced diffusion; a time, temperature, and concentration study. J Appl Phys, 1998, 84: 3593

[5] Xie J J, Chen S P. Generation of Frenkel defects in heavily arsenic doped silicon; a first-principles study. J Appl Phys, 2000, 87: 4160

[6] Yu Xuegong, Ma Xiangyang, Yang Deren. Rapid thermal process of large diameter Czochralski silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(5): 490 (in Chinese) [余学功, 马向阳, 杨德仁. 大直径硅片的快速热处理. 半导体学报, 2003, 24(5): 490]

[7] Falster R. Defect control in silicon crystal growth and wafer processing. International Symposium on Processing Technology and Market Development of 300mm Si Materials, Beijing, 2003

[8] Falster R. Orthogonal defect solutions for silicon wafers: MDZ and micro-defect free crystal growth. Future Fab International Issue, 2002, 12: 240

[9] Voronkov V V, Falster R. Effect of vacancies on nucleation of oxide precipitates in silicon. Materials Science in Semiconductor Processing, 2003, 5: 387

[10] Akatsuka M, Okui M, Sueoka K. Effect of rapid thermal annealing on oxide precipitation behavior in silicon crystal. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 186: 46

[11] Voronkov V V, Falster R. Nucleation of oxide precipitates in vacancy-containing silicon. *J Appl Phys*, 2002, 91:5802

Effect of Rapid Thermal Process on Oxygen Precipitates in Heavily As-Doped Wafer*

Sun Shilong, Liu Caichi[†], Hao Qiuyan, Teng Xiaoyun, Zhao Liwei, Zhao Yanqiao,
Wang Lijian, and Shi Yiqing

(*Institute of Information and Function Material, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

Abstract: Rapid thermal process (RTP) is performed to heavily-As doped silicon wafer. It is found that the density of oxygen precipitates increases slowly with the increase of the RTP temperature, the cooling rate, and the RTP time.

Key words: heavily-As doped silicon wafer; RTP; oxygen precipitates; denuded zone

PACC: 6170J; 6170B; 6170

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0165-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(No.60076001), the Natural Science Foundation of Hebei Province (No.E2005000057), and the Hebei Education Department Project(No.2004311)

[†] Corresponding author. Email:liucaichi@eyou.com

Received 11 October 2005, revised manuscript received 9 January 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics