

# 热处理气氛对直拉硅单晶中体缺陷的影响<sup>\*</sup>

崔 灿<sup>1,2,†</sup> 杨德仁<sup>2</sup> 马向阳<sup>2</sup>

(1 浙江理工大学物理系, 杭州 310018)

(2 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 研究了五种不同的热处理气氛对直拉硅中氧沉淀及其诱生缺陷的影响. 实验结果表明, 经过低-高退火处理的硅片继续在五种不同的气氛中高温退火, 氧沉淀会部分溶解, 其溶解量与热处理气氛没有明显的关系, 但不同气氛中处理的硅片中体缺陷(BMDs)的分布不同. 并对此现象的机理进行了讨论, 认为热处理气氛影响了硅片中点缺陷的分布从而影响到 BMDs 的分布. 此研究对集成电路生产中内吸杂工艺的保护气氛的选择有指导意义.

**关键词:** 直拉硅; 氧沉淀; 内吸杂

**PACC:** 6280C; 6170Q; 6170T

**中图分类号:** TN304.1<sup>+</sup>2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)06-0865-04

## 1 引言

在直拉(CZ)硅单晶的生长过程中, 由于石英坩埚的溶解, 导致在硅单晶中存在一定浓度的氧. 氧杂质的存在不但能大大提高硅片的机械强度, 而且在退火过程中能在硅片体内生成大量的氧沉淀和诱生缺陷等体缺陷(BMDs), 从而有效地吸除硅片表面的金属杂质, 提高集成电路的成品率<sup>[1]</sup>. 硅片的内吸杂工艺可以是高-低-高(Hi-Lo-Hi)退火也可以是低-高(Lo-Hi)或者低-高-高(Lo-Hi-Hi)退火等<sup>[2~4]</sup>, 这主要取决于器件热处理的工艺, 即在器件制造的同时又能在硅片体内形成大量 BMDs 并且在硅片表面形成洁净区(DZ).

直拉硅片中最常用的内吸杂工艺是 Hi-Lo-Hi 三步退火<sup>[2]</sup>, 即首先通过高温处理使硅片近表面的氧原子外扩散, 形成 DZ, 然后通过 Lo-Hi 退火在硅片体内形成具有吸杂能力的氧沉淀及其诱生缺陷. 但是有些器件工艺要求高温处理在几步中低温热处理之后, 同时又要求形成 DZ. 我们知道, 硅片经过几步中低温热处理之后会在体内形成大量的氧沉淀和诱生缺陷, 这就要求高温热处理能充分地消除硅片近表面处的 BMDs, 形成 DZ. 以前的研究表明<sup>[5~7]</sup>, 在 Hi-Lo-Hi 内吸杂工艺中, 不同的热处理气氛会影响 DZ 的宽度和硅片中 BMDs 的分布, 如氮化气氛中处理的硅片的 DZ 较窄, BMDs 密度高, 而氧化气氛中处理的硅片的 DZ 较宽, BMDs 密度低. 然而热处理气氛对硅片中氧沉淀消除的影响, 以

及其对 Lo-Hi 或者 Lo-Hi-Hi 等多步退火中 DZ 形成的影响都没有报道.

本文对 CZ 硅片进行了 Lo-Hi-Hi 三步退火处理, 研究高温热处理气氛对氧沉淀消除和 DZ 形成的影响. 实验结果表明, 不同的热处理气氛对氧沉淀的溶解没有明显的影响, 但对硅片中 BMDs 沿截面的分布却有明显的影响. 本文在热处理气氛影响硅片中点缺陷的类型和分布的基础上对以上实验结果进行了详细的讨论, 并可以为结合器件工艺的 Lo-Hi-Hi 多步退火内吸杂工艺中热处理气氛的选择提供指导.

## 2 实验

本实验采用了 200mm 直径, <100>晶向的 p 型 CZ 硅片, 厚度为 600 $\mu\text{m}$ , 原生电阻率是 8.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ . 双面抛光后, 硅片中初始间隙氧浓度([O<sub>i</sub>])由 Bruker IFS 66 v/S 型傅里叶红外测试仪 (FTIR) 测得为 1.1  $\times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup>, 其转换因子为 3.14  $\times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>.

硅片热处理工艺如图 1 所示, 样品首先在 Ar 气氛下经过 750 $^{\circ}\text{C}$ , 8h + 1000 $^{\circ}\text{C}$ , 16h 热处理, 然后再分别在五种不同的气氛 (Ar, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> + steam, O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> + steam) 中经过 1150 $^{\circ}\text{C}$ , 4h 处理. 实验中水汽 (Steam) 气氛是将高纯的 N<sub>2</sub> 或者 O<sub>2</sub> 通过 85 $^{\circ}\text{C}$  的去离子水获得的. 所有经过上述退火处理的样品在解理后使用 Sirtl 液腐蚀 4min, 然后在 OLYMPUS-MX50 光学显微镜下观察硅片截面的 BMDs 分布.

<sup>\*</sup> 国家杰出青年基金 (批准号:60225010) 及国家高技术研究发展计划 (批准号:2004AA3Z1142) 资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: cancui@zstu.edu.cn

2006-12-16 收到, 2007-01-17 定稿

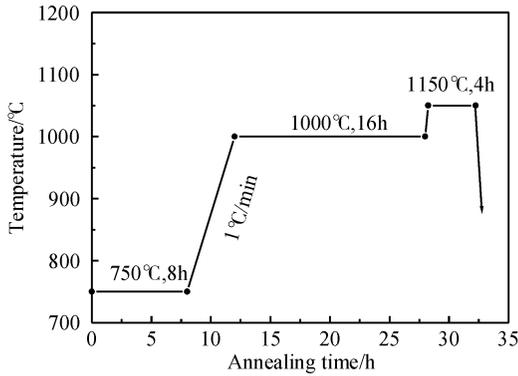


图 1 CZ 硅片经过低-高-高三步退火热处理步骤示意图  
Fig. 1 Schematic diagram for the procedure of Lo-Hi three-step thermal treatment

### 3 结果与讨论

图 2(a) 显示了在 750°C, 8h + 1000°C, 16h 退火过程中, CZ 硅样品中间隙氧浓度随着 1000°C 退火

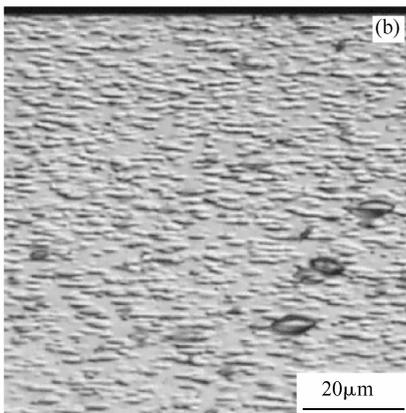
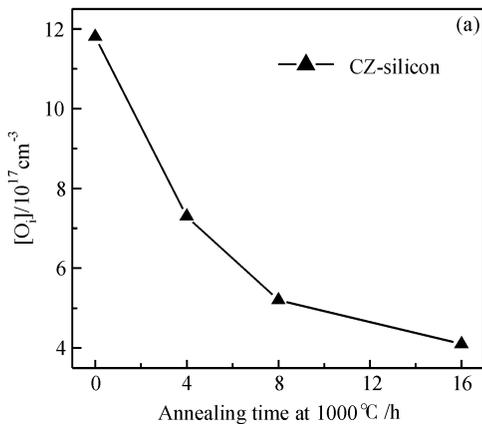


图 2 (a) 750°C, 8h + 1000°C, 16h 退火过程中, CZ 硅的间隙氧浓度随着 1000°C 退火时间的变化; (b) 退火后的硅片截面 BMDs 的光学显微镜照片

Fig. 2 (a) Variation of  $[O_i]$  during 16h anneal at 1000°C in CZ silicon subjected to 750°C, 8h + 1000°C, 16h anneal; (b) Optical micrograph of the cross-sectional BMDs in CZ silicon

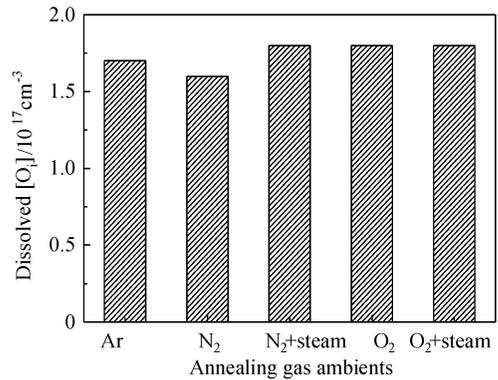


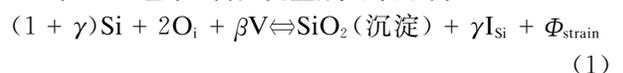
图 3 CZ 硅片在高温热处理中消融的氧沉淀量与高温热处理气氛的关系  
Fig. 3 Dissolved  $[O_i]$  in CZ silicon after the 1150°C, 4h annealing in various atmospheres

时间的变化. 可以看出, Lo-Hi 退火后, 硅片中间隙氧浓度从初始的  $1.1 \times 10^{18}$  atoms/cm<sup>3</sup> 下降到  $4.1 \times 10^{17}$  atoms/cm<sup>3</sup>, 表明在样品中生成了大量的氧沉淀. 图 2(b) 显示了经过 Lo-Hi 退火的硅片截面的光学显微镜照片, 可以看出, 在硅片截面从表面到体内都有大量的 BMDs, 其密度约为  $1.7 \times 10^7$  cm<sup>-3</sup>.

经过上述 Lo-Hi 处理的五个硅片样品分别在五种不同的保护气氛中经过 1150°C, 4h 高温退火, 氧沉淀部分消融, 间隙氧浓度上升. 图 3 显示了高温退火后 CZ 硅样品中消融的氧沉淀量, 在 N<sub>2</sub> + steam, O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> + steam 三种气氛中退火的样品中的间隙氧浓度的增加量相同, 而在 Ar 和 N<sub>2</sub> 气氛下退火的样品中的间隙氧浓度的增加量稍微小一些. 由于这些差别在测量误差范围之内, 因此可以认为在不同气氛下高温热处理的样品中间隙氧浓度的增加量是一致的, 表明高温热处理的气氛对氧沉淀的消融没有明显的影响.

图 4 显示了第三步 1150°C, 4h 高温处理后, CZ 硅片截面的 BMDs 分布. 可以看出, 所有硅片中 BMDs 密度较高温热处理前都明显降低, 表明在高温处理的过程中部分氧沉淀发生了消融, 且五个样品中保留的 BMDs 密度基本一致 (约  $1.1 \times 10^7$  cm<sup>-3</sup>), 这与图 3 的结果一致. 比较图 4(a)~(e) 五种不同气氛中处理的样品截面的光学显微镜照片, 发现其中 BMDs 的分布和 BMDs 的类型有明显的区别: 在 Ar 气氛中高温处理的硅片近表面有约 10 μm 宽的 DZ, 而在其他气氛中处理的硅片表面没有 DZ, 并且在 O<sub>2</sub> + steam 气氛中处理的样品中有较高密度的大尺寸层错. 下面我们基于热处理气氛对硅片中点缺陷的影响对实验结果进行分析.

在 CZ 硅中, 氧沉淀生成可表示为<sup>[8]</sup>:



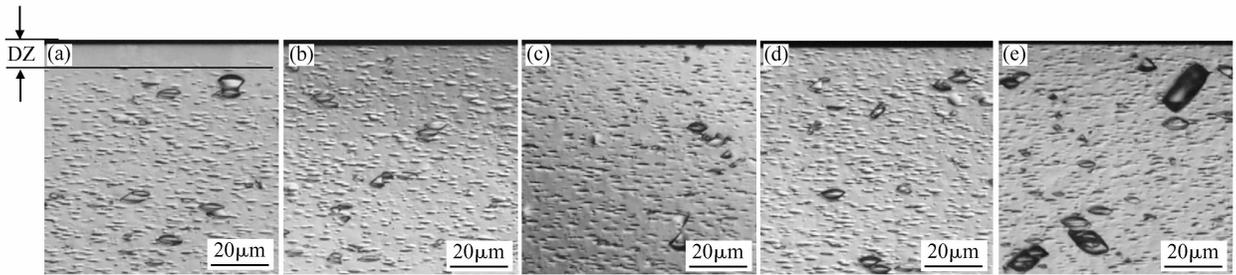


图 4 CZ 硅片在 1150℃, 4h 高温热处理后的截面光学显微镜照片 (a) Ar 气氛; (b) N<sub>2</sub> 气氛; (c) N<sub>2</sub> + steam 气氛; (d) O<sub>2</sub> 气氛; (e) O<sub>2</sub> + steam 气氛

Fig. 4 Cross-sectional optical micrographs of BMDs in CZ silicon subjected to 1150°C, 4h under various atmospheres (a) Ar; (b) N<sub>2</sub>; (c) N<sub>2</sub> + steam; (d) O<sub>2</sub>; (e) O<sub>2</sub> + steam

其中  $\gamma$  是生成 SiO<sub>2</sub> 释放的自间隙硅原子数;  $\beta$  是吸收的空位数;  $\Phi_{\text{strain}}$  是释放的应力. 由于 SiO<sub>2</sub> 的体积为硅原子的 2.25 倍, 因此氧沉淀的产生会对硅基体造成很大的应力, 这种应力可以通过吸收空位 (V) 和发射自间隙硅原子 (I<sub>Si</sub>) 得到释放. Vanhellemont 等人<sup>[9]</sup>通过均质形核的理论, 得到氧沉淀的临界形核半径  $r_c$ :

$$r_c = \frac{2\sigma}{\frac{xkT}{\Omega} \ln \frac{C_o}{C_o^*} \left( \frac{C_v}{C_v^*} \right)^\beta \left( \frac{C_i}{C_i^*} \right)^{-\gamma}} \quad (2)$$

其中  $\sigma$  表示氧沉淀和硅基体间的界面能;  $k$  是玻尔兹曼常数;  $T$  是绝对温度;  $\Omega$  是每个 SiO<sub>2</sub> 沉淀的体积;  $C_o$ 、 $C_v$  和  $C_i$  分别表示硅基体中间隙氧原子、空位和自间隙硅原子的浓度;  $C_o^*$ 、 $C_v^*$  和  $C_i^*$  分别表示间隙氧原子、空位和自间隙硅原子的热平衡浓度. 很明显, 降低  $C_i$  和增加  $C_v$  会减小氧沉淀的临界形核半径, 氧沉淀易于形成难于溶解, 而增加  $C_i$  和降低  $C_v$  则会导致相反的结果.

在 Ar 气氛下高温处理, 硅片近表面的氧沉淀溶解并且氧原子向硅片表面扩散, 形成了如图 3(a) 所示的 DZ. 而在 N<sub>2</sub> 气氛下高温处理, 硅片表面的氮化向硅片体内注入高浓度的空位<sup>[5]</sup>, 根据(2)式, 空位浓度增加, 氧沉淀的临界形核半径降低, 因此在硅片近表面区域较小的氧沉淀在高温下也能稳定的存在, 但硅片体内氧沉淀的溶解量主要受热处理的温度下氧原子固溶度的控制. 在氧化气氛, 如氧气气氛或者混合水汽气氛下, 硅片的表面分别发生以下的反应<sup>[10]</sup>:



因此在 N<sub>2</sub> + steam、O<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> + steam 这三种氧化气氛中, 硅片表面的氧化向硅片中注入了高浓度的自间隙硅原子. 根据(2)式, 自间隙硅原子浓度增加, 氧沉淀的临界形核半径增大, 硅片近表面区的氧沉淀本应该更容易被消融. 但是, 由于硅片体内已经有高

密度的 BMDs, 类似氧化诱生层错 (OSF) 的形成机制<sup>[11]</sup>, 这些注入的自间隙硅原子优先在氧沉淀或者位错等缺陷附近聚集形成层错或者更多的位错, 因此高温热处理后在硅片的近表面区域依然有高密度的 BMDs, 如图 3(c)~(e) 所示. 在图 3(e) 中, 还观察到较高密度的大尺寸的层错, 这是因为在湿氧氧化的条件下, 硅片表面的氧化速率比一般的干氧化要快得多<sup>[12]</sup>, 因此在单位时间内注入的自间隙硅原子要多, 这些自间隙硅原子优先在有缺陷的地方聚集形成了这些大尺寸的层错.

综上所述, 高温热处理中, 保护气氛会影响硅片中点缺陷的类型和分布, 从而影响了硅片体内的 BMDs 分布. 因此, 在 Lo-Hi-Hi 等多步退火的内吸杂工艺中, 为了在硅片表面形成 DZ, 最后一步高温处理需要在 Ar 气等惰性气氛下进行, 氧化和氮化气氛均不利于 DZ 的形成.

## 4 结论

本文研究了在高温热处理的过程中, 不同气氛对 CZ 硅片中 BMDs 的影响. 结果表明, CZ 硅中氧沉淀的消融量与热处理的气氛没有明显的关系, 但不同气氛下的高温热处理所引入的点缺陷会影响硅片中 BMDs 的分布. 在 Ar 气氛下, 硅片近表面的氧沉淀消融并且氧原子外扩散形成 DZ; 在氧气或者水汽气氛下, 硅片表面氧化注入的自间隙硅原子在氧沉淀或者位错处聚集, 硅片表面的 BMDs 不会完全消除; 在氮气气氛下, 硅片表面的氮化注入空位, 抑制了近表面氧沉淀的消融. 因此, 在 Lo-Hi-Hi 等多步退火的内吸杂工艺中, 为了在硅片表面形成 DZ, 最后一步高温处理需要在 Ar 惰性气氛下进行.

## 参考文献

- [1] Rozgonyi G A, Pearce C W. Gettering of surface and bulk

- impurities in Czochralski silicon wafers. *Appl Phys Lett*, 1978,32;747
- [ 2 ] Isomae S, Aoki S, Watanabe K. Depth profiles of interstitial oxygen concentrations in silicon subjected to three-step annealing. *J Appl Phys*, 1984,55(4);817
- [ 3 ] Nagasawa K, Matsushita Y, Kishino S. A new intrinsic gettering technique using microdefects in Czochralski silicon crystal; a new double preannealing technique. *Appl Phys Lett*, 1980,37(7);622
- [ 4 ] Kissinger G, Vanhellemont J, Obermeier G, et al. Denuded zone formation by conventional and rapid thermal anneals. *Mater Sci Eng B*, 2000,73;106
- [ 5 ] Kang J S, Schroder D K. The effects of gas ambients on the formation of surface and bulk defects in silicon. *J Appl Phys*, 1988,64;6673
- [ 6 ] Cui C, Yang D, Ma X, et al. Effect of annealing atmosphere on oxygen precipitation and formation of denuded zone in Czochralski silicon wafer. *Phys Status Solidi A*, 2006, 203; 2370
- [ 7 ] Murray E M. Denuded zone formation in P <100> silicon. *J Appl Lett*, 1984,55;536
- [ 8 ] Sueoka K, Ikeda N, Yamamoto T, et al. Growth process of polyhedral oxide precipitates in Czochralski silicon crystals annealed at 1100°C. *Jpn J Appl Phys*, 1994,33;L1507
- [ 9 ] Vanhellemont J, Claeys C. A theoretical study of the critical radius of precipitates and its application to silicon oxide in silicon. *J Appl Phys*, 1987,62;3960
- [10] Jeng N S, Dunham S T. Interstitial supersaturation during oxidation of silicon in steam ambients. *J Appl Phys*, 1992,72; 2049
- [11] Rozgonyi G A, Mahajan S, Read M H, et al. Sources of oxidation-induced stacking faults in Czochralski silicon wafers. *Appl Phys Lett*, 1976,29;531
- [12] Rogers W B, Massoud H Z, Fair R B, et al. The role of silicon self-interstitial supersaturation in the retardation of oxygen precipitation in Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 1989, 65;4215

## Effects of Annealing Atmosphere on Bulk Micro-Defects in Czochralski Silicon Wafer\*

Cui Can<sup>1,2,†</sup>, Yang Deren<sup>2</sup>, and Ma Xiangyang<sup>2</sup>

(1 *Department of Physics, Zhejiang Science and Technology University, Hangzhou 310018, China*)

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

**Abstracts:** The effect of annealing atmosphere on the behavior of oxygen precipitates and their induced defects in Czochralski silicon during high temperature annealing is investigated. The silicon wafers were subjected to a low-high two-step annealing followed by a high-temperature annealing in five different atmospheres. It was found that the amount of dissolved oxygen precipitates in the high temperature annealing is independent of the annealing atmospheres, whereas the annealing atmospheres influence the distribution of the bulk micro-defects (BMDs) in the cross section of the wafers. It was confirmed that the high-temperature annealing in various atmospheres induced different point defects in the wafer and thus affected the distribution of BMDs. This investigation could be beneficial for the selection of annealing atmosphere in the internal gettering process during the manufacture of the integrated circuits.

**Key words:** Czochralski silicon; oxygen precipitates; internal gettering

**PACC:** 6280C; 6170Q; 6170T

**Article ID:** 0253-4177(2007)06-0865-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60225010) and the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2004AA3Z1142)

† Corresponding author. Email: cancui@zstu.edu.cn

Received 16 December 2006, revised manuscript received 17 January 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics