

氮对直拉硅片中氧沉淀分布的影响*

崔 灿 杨德仁 马向阳 余学功 李立本 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 研究了氮在退火过程中对直拉硅片中的氧沉淀分布的影响。实验结果表明, 三步退火后在掺氮硅片截面形成特殊的 M 形的氧沉淀密度分布, 即表面形成没有氧沉淀的洁净区(DZ), 体内靠近 DZ 区域形成高密度、小尺寸的氧沉淀, 而在硅片的中心处形成低密度、大尺寸的氧沉淀。分析认为, 由于在第一步高温退火过程中氮在硅片表面外扩散, 同时在硅片体内促进氧沉淀, 改变了间隙氧的分布, 从而导致在随后的热处理过程中氧沉淀的特殊分布行为。

关键词: 掺氮; 直拉硅; 氧沉淀; 退火

PACC: 6280C; 6170Q; 6170T

中图分类号: TN 304. 1⁺ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)08-0951-05

1 引言

在直拉硅单晶(CZ-Si)的生长过程中, 由于坩埚的溶解, 导致在硅单晶中存在一定浓度的氧。氧不但能大大提高硅片的机械强度, 而且在退火过程中会在硅片体内生成大量的氧沉淀, 从而有效地吸除硅片表面的金属杂质, 大大提高了集成电路的成品率^[1]。通常的内吸杂工艺是通过高-低-高三步退火实现的。第一步高温退火是让硅片表面的氧外扩散, 使硅片近表面的间隙氧浓度成余误差函数分布, 随后的低-高两步退火使硅中的氧沉淀形核和长大^[2]。由于硅片表面的氧浓度低于氧沉淀的阈值, 因而无法沉淀下来, 从而形成表面洁净区。在热处理温度和时间相同的情况下, 氧沉淀的密度分布主要是由氧浓度的分布来决定的, 因而在通常的三步内吸杂退火后, 氧沉淀密度在硅片内部比较均匀, 在近表面逐渐降低。

掺氮直拉硅单晶(N CZ-Si)是目前硅材料界研究的一个热点。氮能够钉扎位错, 增加硅片的机械强度^[3, 4], 在大直径硅单晶中能够抑制空洞型(void)缺陷, 提高器件栅氧化层的完整性^[5, 6]。同时氮还能促

进氧沉淀^[7, 8]的生成, 有利于提高硅片的内吸杂能力, 因此掺氮直拉硅单晶在工业上得到了良好的应用。我们在以前的工作中发现, 在 NCZ 硅中通过一步高温退火处理能得到较好的洁净区^[9, 10]。这是由于氮在高温处理的时候也会外扩散, 而且扩散的速率比氧大得多^[11], 硅片表面氮浓度很低, 不会对氧沉淀行为有影响; 但是, 体内较高浓度的氮能够促进氧沉淀的形核, 降低了氧沉淀的浓度阈值, 促进体内氧沉淀的生成, 因此一步高温热处理后在硅片的表面形成洁净区, 而体内形成高密度的氧沉淀。

然而, 一步高温热处理后 NCZ 硅片中氮氧的浓度分布不均匀, 必然会对后续热处理中氧沉淀的形核密度分布产生影响。因此, 在本实验中我们对掺氮直拉硅单晶进行了三步退火处理, 实验结果发现, 在 NCZ-Si 硅片中存在不均匀分布的氧沉淀, 而且氧沉淀的尺寸也不一样, 并认为三步热处理过程中掺氮直拉硅中的氧沉淀不均匀分布与热处理过程中氧浓度分布及氮对氧沉淀的促进作用有关。

2 实验

实验采用在 N₂ 保护气氛下生长的 p 型(100)

* 国家自然科学基金(批准号: 50032010), 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: 2002AA3Z1111) 资助项目

崔 灿 男, 1979 年出生, 博士研究生, 现从事硅材料杂质及缺陷的研究。

2003-08-18 收到, 2003-11-27 定稿

© 2004 中国电子学会

NCZ 单晶硅片, 厚度为 $600\mu\text{m}$, 原生电阻率是 $8.5\Omega \cdot \text{cm}$ 。双面抛光后, 硅片中间隙氧的含量由室温傅里叶红外测试仪(FTIR)测得为 $9.8 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 其转换因子为 $3.14 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 。NCZ 硅中 N 的浓度在 FTIR 和二次离子质谱(SIMS)的检测极限之下, 所以我们根据 NCZ 硅晶体尾部样品中 N-O 复合体的量粗略地估计晶体尾部的 N 浓度在 $2 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 左右^[12,13]。为了对比实验结果, 我们在实验中还加入了具有与 NCZ 硅片几乎相同的晶体生长参数、电阻率以及间隙氧浓度的普通不掺氮 CZ 硅片。两种硅片在相同条件下退火, 经过 $1150^\circ\text{C}, 4\text{h}$ 的预处理后, 再经过 $650^\circ\text{C}, 128\text{h} + 1050^\circ\text{C}, 16\text{h}$ 处理, 所有的热处理都是在 Ar 保护气氛下进行的, 而且热处理过程中样品随炉升温降温。样品在三步处理后解理, 用 Sirtl 液腐蚀 4min, 在 OLYM-PUS-M X50 光学显微镜下观察氧沉淀的分布行为, 原生和退火后样品间隙氧的浓度均由 FTIR 测定。

3 结果和讨论

图 1 是 NCZ 硅片在 Ar 气氛下, 经过三步 ($1150^\circ\text{C}, 4\text{h} + 650^\circ\text{C}, 128\text{h} + 1050^\circ\text{C}, 16\text{h}$) 退火后腐蚀截面的光学显微照片。其中图 1(a) 是 NCZ 硅片在三步退火内吸杂处理后整个截面的显微照片, 从图中可以看出大量的体缺陷(BMDs)腐蚀坑, 而 BMDs 密度与氧沉淀密度成正比, 因此从截面 BMDs 腐蚀坑的密度差异可以表现出截面的氧沉淀密度的差异。从 NCZ 硅片的表面到中心, 氧沉淀的密度由高到低分布。根据氧沉淀密度, 我们把截面缺陷区域分为 A、B、C 三个区域; 图 1(b) 是对应于 A, B, C 三个区域放大的显微照片。从图 1 中可以看出, 在整个硅片的截面, 氧沉淀沿中心线两边对称分布, 而在任何一边氧沉淀从表面到中心基本上是连续分布; 在硅片的近表面, 有约 $20\mu\text{m}$ 宽的良好洁净区(DZ); 在硅片内部 A 区域氧沉淀的密度最高, B 区域次之, C 区域密度最小, 因此在整个硅片截面氧沉淀密度呈 M 形分布。

图 2 是作为对比的普通不掺氮 CZ 硅片在 Ar 气氛下, 经过三步退火后腐蚀截面的光学显微照片。在硅片的表面同样有 DZ 出现, 体内是大量 BMDs 腐蚀坑, 但与 NCZ 硅片不同的是腐蚀坑密度在硅片体内基本上分布均匀, 在近表面处开始变稀疏, 氧沉淀在截面没有呈现 M 形分布。

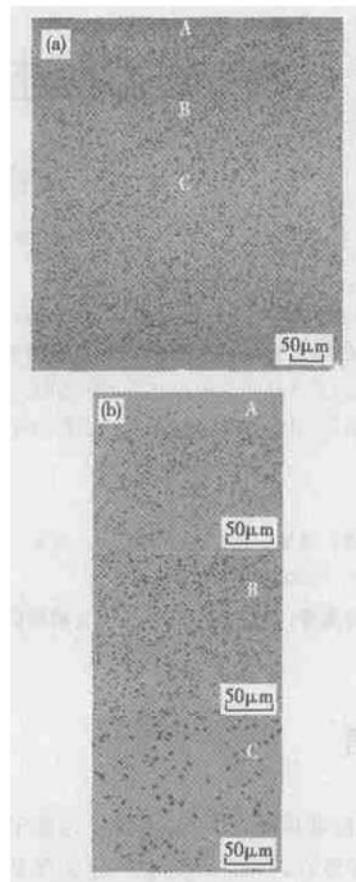


图 1 NCZ 硅片三步退火后, 体内氧沉淀的分布, A, B, C 表示 NCZ 硅片截面的不同位置

Fig. 1 Optical images of oxygen precipitates in the cross section of the NCZ-Si subjected to three-step annealing. A, B and C represent the different regions in the cross section of the wafer, respectively

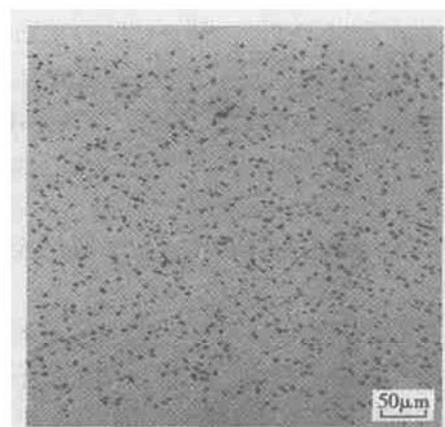


图 2 CZ 硅片三步退火后, 体内氧沉淀的分布

Fig. 2 Optical images of oxygen precipitates in the cross section of the CZ-Si subjected to three-step annealing

图3显示了NCZ硅在三步退火过程中间隙氧浓度的变化,可以看出在第一步高温退火的过程中,已经有部分的氧沉淀下来,通过腐蚀,也能观察到一定密度的氧沉淀,这与我们原先的报道是一致的^[9,10]。说明氮在高温下促进了氧沉淀。从图中还可以看出,硅中的氧主要是在随后的低高两步退火过程中沉淀下来的。

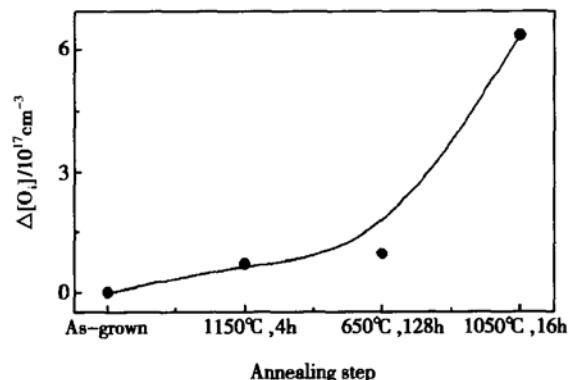


图3 三步退火过程中, NCZ 硅片中氧浓度的变化

Fig. 3 $\Delta[O_i]$ of the NCZ-Si wafer subjected to three-step annealing

NCZ 硅片经过三步退火, 在表面形成较好的DZ后, 体内氧沉淀密度从表面向体内由高到低的分布与高温一步退火后体内间隙氧浓度有密切的关系。在我们以前的实验中^[9,10]发现, 经过一步高温退火($1150^\circ\text{C}, 4\text{h}$)即可以在NCZ硅表面形成良好的DZ。这主要是因为氮在高温下能够极大地促进体内氧沉淀的生成, 而在近表面处氮随着氧同时向硅片表面扩散, 并且氮扩散速率远大于氧的扩散速率, 因此在硅片近表面氮浓度很低, 不足以促进氧沉淀的大量生成, 从而形成所谓的DZ。在本实验中, NCZ 硅在经过一步高温退火($1150^\circ\text{C}, 4\text{h}$)后, 体内的间隙氧浓度分布如图4(a)所示。在Region I, 间隙氧在第一步 $1150^\circ\text{C}, 4\text{h}$ 处理中由体内向表面扩散, 并且近表面的原生氧沉淀消融, 此时间隙氧浓度分布可以近似用误差方程表示^[2]:

$$C(x) = (C_0 - C_1) \operatorname{erf}(x/2\sqrt{D_1 t_1} + C_1) \quad (1)$$

其中 C_0 表示初始间隙氧浓度; C_1 表示硅片表面处间隙氧浓度; D_1 为间隙氧在硅中的扩散系数; t_1 为高温下热处理的时间。在Region II和III, 由于氮促进氧沉淀生成, 间隙氧浓度有所下降。关于氮在高温下促进氧沉淀的原因通常认为是N在高温下与氧空位结合形成 $\text{N}_2\text{-V}_2\text{-O}_x$ 复合体, 促进氧沉淀的形

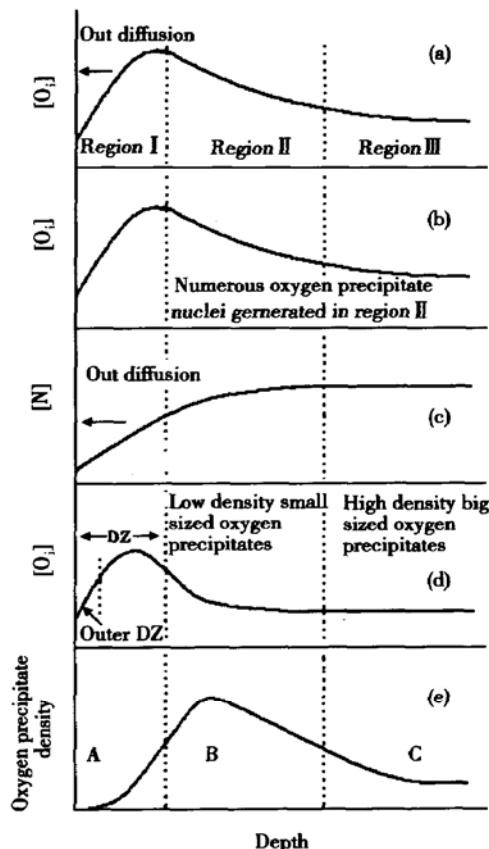


图4 NCZ 硅片在三步退火过程中氧浓度、氮浓度及氧沉淀密度从硅片表面到体内的分布 (a), (b) 和(d) 为 NCZ 硅片中氧浓度在第一步热处理($1150^\circ\text{C}, 4\text{h}$)、第二步热处理($650^\circ\text{C}, 128\text{h}$)和第三步热处理($1050^\circ\text{C}, 16\text{h}$)之后间隙氧浓度的分布; (c) 为第一步处理后氮浓度的分布; (e) 为在三步热处理后硅片中氧沉淀密度的分布。

Fig. 4 Depth profiles of the oxygen concentration and nitrogen concentration as well as the profile of oxygen precipitates density in the NCZ-Si wafer during the three-step annealing (a), (b) and (d) indicate oxygen concentration profiles after the first step annealing ($1150^\circ\text{C}, 4\text{h}$), the second step annealing ($650^\circ\text{C}, 128\text{h}$) and the third step annealing ($1050^\circ\text{C}, 16\text{h}$), respectively; (c) represents depth profile of nitrogen concentration after the first step annealing, (e) represents depth profile of oxygen precipitates density in the NCZ-Si wafer after the three-step annealing.

核^[10], 图1中C区域的氧沉淀大多数都是在这个阶段形成或者形核的。

随后, NCZ 硅片经过 $650^\circ\text{C}, 128\text{h}$ 的长时间低温热处理, 其间隙氧浓度的分布如图4(b)所示。由前面的讨论可知, 氮在硅片第一步退火中快速向外

扩散, 在表面较深的区域保持较低的浓度, 浓度分布如图 4(c) 所示。因此在 Region I 区域, 氮氧的浓度都很低, 即使氮对氧沉淀形核有很大的促进作用, 也不能在硅片近表面区生成氧沉淀; 而在 Region II 和 Region III 区域, 由于氧浓度的过饱和度和氮的促进作用, 有大量的氧沉淀核心生成(因为 650℃ 是氮氧复合体形成的最佳温度, 所以其中有相当部分的核心是在 650℃ 处理过程中氮和氧结合生成 N_xO_n 复合体引起的^[10])。此时虽然有大量的氧沉淀核心生成, 但消耗的氧原子和原始氧浓度相比很少, 所以整个硅片间隙氧浓度几乎没有变化(如图 3 所示)。进一步, 由于氧沉淀的形核速率与间隙氧的浓度成正比, 因此 Region II 氧沉淀核心密度相对 Region III 要大得多。在最后一步高温退火(1050℃, 16h)后, 体内氧浓度分布如图 4(d) 所示。Region II 和 Region III 的氧沉淀核心充分地长大, 消耗大量的间隙氧(图 3), 并且诱发了大量的二次缺陷, 如层错, 位错等(图 1)。

因此 NCZ 硅片经过三步退火后, 在图 1 中, 随着距离表面深度的增加, 氧沉淀密度逐渐增加, 而到一定的深度后氧沉淀密度又逐渐变小, 但是尺寸变大。最终 NCZ 硅片体内氧沉淀密度的分布, 从硅片表面到中心呈现一条有一个峰的曲线(图 4(e)), 但在整个硅片的截面, 氧沉淀密度分布是对称的, 呈现特殊的 M 形分布。

虽然氮的掺入对 NCZ 硅片三步退火后体内氧沉淀的分布有影响, 但是在硅片的近表面还是可以得到完整的较宽的 DZ (20μm)(图 1)。这是由于在氧外扩散的同时, 氮也随着一起外扩散, 并且扩散的速度比氧快, 因此在近表面氮的浓度低, 对氧沉淀的促进作用没有体内明显, 而且在我们后来的实验中也证实, 虽然氮能够促进氧沉淀, 但是对 DZ 热稳定性的影响并不明显, 在 NCZ 硅片的表面依然可以得到满足集成电路工艺需要的 DZ。

4 结论

本文主要研究了 NCZ-Si 中氮在退火过程中对氧沉淀的分布的影响。在三步退火(1150℃, 4h + 650℃, 128h + 1050℃, 16h)后, 体内的氧沉淀密度分布很不均匀, 呈现 M 形分布, 即在表面处形成良好的 DZ, 在靠近表面区域形成高密度、小尺寸的氧

沉淀, 而在体内中心处的氧沉淀密度相对稀疏、尺寸较大。通过分析, 认为三步热处理过程中 NCZ 硅片中氧沉淀的不均匀分布与氧浓度在硅片中深度分布、氮在高温下的外扩散以及氮对氧沉淀的促进作用有关。

致谢 本文的工作得到了浙大海纳半导体有限公司的大力支持。

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*, 1983, 55(4): 817
- [3] Sumino K, Yonenaga I, Imai M, et al. Effects of nitrogen on dislocation behavior and mechanical strength in silicon crystals. *J Appl Phys*, 1983, 54: 5016
- [4] Akatsuka M, Sueoka K. Pinning effect of punched-out dislocations in carbon-, nitrogen- or boron-doped silicon wafers. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40: 1240
- [5] Park B M, Seo G H, Kim G. Nitrogen-doping effect in a fast-pulled Cz-Si single crystal. *J Cryst Growth*, 2001, 222: 74
- [6] Ammon W, Hödl R, Virbulis J, et al. The impact of nitrogen on the defect aggregation in silicon. *J Cryst Growth*, 2001, 226: 19
- [7] Cui C, Yang D, Yu X, et al. Effect of nitrogen on denuded zone in Czochralski silicon wafer. *Semicond Sci Technol*, 2004, 19: 548
- [8] Nakai K, Inoue Y, Yokata H, et al. Oxygen precipitation in nitrogen-doped Czochralski-grown silicon crystals. *J Appl Phys*, 2001, 89: 4301
- [9] Ma X, Yu X, Fan R, et al. Formation of pnp bipolar structure by thermal donors in nitrogen-containing p-type Czochralski silicon wafers. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 496
- [10] Yu X, Yang D, Ma X, et al. Growth-in defects in nitrogen-doped Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 2002, 92: 188
- [11] Itoh T, Abe T. Diffusion coefficient of a pair of nitrogen atoms in float-zone silicon. *Appl Phys Lett*, 1988, 53: 523
- [12] Yang D, Fan R, Li L, et al. Effect on nitrogen-oxygen complex on electrical properties of Czochralski silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 487
- [13] 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: 3705

Effect of Nitrogen on Oxygen Precipitate Profile in Czochralski Silicon Wafer^{*}

Cui Can, Yang Deren, Ma Xiangyang, Yu Xuegong, Li Liben and Que Duanlin

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

Abstract: The effect of nitrogen on oxygen precipitate profile in Czochralski (CZ) silicon wafer is investigated. A M-like depth profile of oxygen precipitate density is observed in the nitrogen-doped Czochralski silicon (NCZ-Si) wafer subjected to three-step annealing (1150°C, 4h + 650°C, 128h + 1050°C, 16h). Perfect DZ forms in the near-surface region. Small oxygen precipitates with high-density appear in the adjacent region of the denuded zone (DZ) inside of the bulk. And large oxygen precipitates with low-density appear in the center bulk region. It is considered that the M-like depth profile of oxygen precipitate density in the NCZ-Si wafer is closely related to the depth profiles of interstitial oxygen concentration during the three-step annealing process and nitrogen out-diffusion at high temperature, as well as the effect of nitrogen enhancement on the oxygen precipitation.

Key words: nitrogen doping; Czochralski silicon; oxygen precipitates; annealing

PACC: 6280C; 6170Q; 6170T

Article ID: 0253-4177(2004)08-0951-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 50032010, 60225010) and National High Technology Research and Development Program of China (No. 2002AA3Z1111)

Cui Can male, was born 1979, PhD candidate. He is engaged in the research on impurity and defect in silicon materials.

Received 18 August 2003, revised manuscript received 27 November 2003

© 2004 The Chinese Institute of Electronics