

# 快速退火气氛对 300mm 硅片内洁净区和氧沉淀形成的影响\*

冯泉林<sup>1,2,†</sup> 史训达<sup>2</sup> 刘 斌<sup>2</sup> 刘佐星<sup>2</sup> 王 敬<sup>1</sup> 周旗钢<sup>1,2</sup>

(1 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(2 有研半导体材料股份有限公司, 北京 100088)

**摘要:** 300mm 硅片中厚度合适的洁净区和高密度氧沉淀, 有利于对器件有源区金属沾污的吸除, 改善栅氧化物的完整性. 文中使用 Ar, N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 混合气作为快速退火(RTA)气氛, 研究 RTA 气氛对洁净区、氧沉淀形成的影响. 研究发现 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 混合气氛处理的硅片表层洁净区明显薄于 Ar 气氛处理的硅片, 氧沉淀密度明显高于 Ar 气氛处理后的硅片. 同时发现在两种气氛下, 延长恒温时间都可以降低洁净区厚度, 增加氧沉淀密度. 基于空位增强氧沉淀成核和氮化空位注入的基本原理, 就 RTA 气氛和恒温时间对洁净区和氧沉淀分布的影响进行了讨论.

**关键词:** 洁净区; 氧沉淀; 单晶硅片; 内吸杂; RTA

**PACC:** 7280C; 8130M; 6780M

**中图分类号:** TN304. 1<sup>+</sup>2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)01-0068-05

## 1 前言

集成电路制造工艺中, 硅片表面的金属沾污将破坏栅氧化物完整性, 导致器件运行失效. 以 Fe 和 Cu 为例, 在器件制造热工艺中会在 SiO<sub>2</sub>/Si 界面处生成 -FeSi 和富 Cu 硅化物, 这将导致 SiO<sub>2</sub> 薄膜的击穿电压降低<sup>[1]</sup>. ITRS (international technology roadmap for semiconductor)<sup>[2]</sup> 中对硅片表面金属杂质的浓度限制在  $(0.5 \sim 1) \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ .

吸杂技术是一种降低表面金属沾污的重要手段, 根据吸杂中心引入的位置可以分为内吸杂和外吸杂. 外吸杂技术是利用背损伤、多晶硅沉积, 磷扩散等处理在硅片背面引入缺陷中心, 而内吸杂是通过热处理在硅片内引入氧沉淀及其周围形成的高应力区作为吸杂中心<sup>[3,4]</sup>. 300mm 硅片工艺中引入的双面抛光工艺, 造成外吸杂在 300mm 工艺中的实施面临困难, 因而内吸杂技术的应用将会更加广泛<sup>[1]</sup>. 以 300mm 硅片为衬底的器件工艺趋向于低温工艺, 且器件有源区的厚度会不断降低, 为了保障吸杂效率需要降低洁净区厚度 (5 ~ 20 $\mu\text{m}$ ), 提高吸杂区氧沉淀密度<sup>[1,6]</sup>.

传统内吸杂技术是高-低-高三步退火技术, 利用热处理在硅片内部形成氧沉淀及其衍生缺陷作为

吸杂中心, 同时在表层形成无缺陷的洁净区, 在洁净区上制造器件有源区. 该工艺的热预算较高, 工艺实施时受硅片内初始间隙氧浓度限制较大, 所以在应用中受到一定局限<sup>[3~5]</sup>. Falster 等人提出的 Magic Denuded Zone 技术是传统内吸杂技术的改进, 是利用 N<sub>2</sub> 气氛快速退火处理硅片形成特殊的空位分布, 在器件热处理工艺中这种分布将决定氧沉淀和洁净区的分布<sup>[6~8]</sup>. 该工艺有效地降低了热预算, 工艺稳定性好, 对间隙氧浓度的依赖性进一步降低. 但不足之处在于洁净区较厚 (>40 $\mu\text{m}$ ), RTA 恒温温度较高. 随后, Akatsuka 等人发现 Ar 气氛下也可以形成洁净区<sup>[9,10]</sup>. 国内刘斌<sup>[11]</sup>最早发表了关于 RTA 获得洁净区的文章, 可是 RTA 处理时间较长; 余学功<sup>[12]</sup>在 Ar 气氛下 RTA 处理硅片也获得洁净区, 同样不能解决 RTA 恒温时间过长、洁净区较厚的问题. 这些研究中, 人们已经发现 RTA 气氛在形成洁净区和氧沉淀过程中的重要作用, 但是气氛 (特别是 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 混合气氛) 的作用没有被报道.

本文着重研究 RTA 退火气氛 (特别是 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 混合气氛) 和 RTA 恒温时间对洁净区和氧沉淀的影响, 期望对该工艺进一步优化.

## 2 实验

本实验采用 p 型 (100) 取向的 300mm 硅抛光

\* 国家高技术研究发展计划资助项目 (批准号: 2002AA3Z1110)

† 通信作者. Email: fqlmail@126.com

2005-07-14 收到, 2005-09-07 定稿

片,间隙氧含量为 27ppma 左右 (ASTM-79 标准,检测设备为 Bio-rad 公司的 QS-312 型傅立叶红外光谱氧碳测量仪)。

RTA 处理分别采用 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 混合气和 Ar 气作为 RTA 保护气氛,处理过程中只改变 RTA 气氛和恒温时间,其他参数保持一致. 恒温温度为 1200 ,降温速率为 90 /s.

RTA 处理后的硅片需要作后序退火处理 (800 4h + 1000 16h) 才可能使得硅片内间隙氧聚集生成氧沉淀,后序热处理是对 CMOS 工艺中热历史的模拟. 后序的两步退火完成后,将硅片沿 110 面解理,在室温下用 Wright 腐蚀液腐蚀 5min 后在光学显微镜下测量氧沉淀的密度及分布. 后序退火完成后对硅片内间隙氧含量进行测量获得 C<sub>post</sub>,利用间隙氧含量变化的差值 [O<sub>i</sub>] ( [O<sub>i</sub>] = 27 - C<sub>post</sub> ),可以间接衡量生成的氧沉淀量.

### 3 结果与分析

图 1 为 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 气氛下 RTA 处理以及后序热处理 (800 4h + 1000 16h) 完成后,光学显微镜

下观察到硅片解理面上洁净区和氧沉淀分布图. 图中黑色的小点是氧沉淀被 Wright 腐蚀液腐蚀后的结果,表层颜色较亮无氧沉淀的区域称为洁净区. 实验中改变 RTA 恒温时间,其他 RTA 工艺参数保持不变,图 1 (a) ~ (c) 相应的恒温时间分别为 12, 22, 32s,获得洁净区的厚度依次为 40, 19, 10μm. 同时在图 1 (a) 中可以看到氧沉淀密度明显呈现“M”状分布 (如图中所示白色曲线),图 1 (b) 和 (c) 中也有类似的分布,但逐渐趋于平缓.

图 2 所示洁净区和氧沉淀分布为 Ar 气氛下 RTA 处理的结果. 实验中改变 RTA 恒温时间,其他工艺参数保持不变,图 2 (a) ~ (c) 相应的恒温时间分别为 25, 35, 45s,获得洁净区的厚度依次为 146, 115, 94μm,同时没有发现氧沉淀有“M”状分布. 对比 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 气氛下获得的结果,可以发现经过 Ar 气氛 RTA 处理获得的洁净区厚度明显变厚、氧沉淀密度降低. 通过在高倍显微镜下对 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>, Ar 气氛下处理获得的氧沉淀形貌的观测发现,在两种气氛中氧沉淀都呈现片状,且伴有氧化层错的出现.

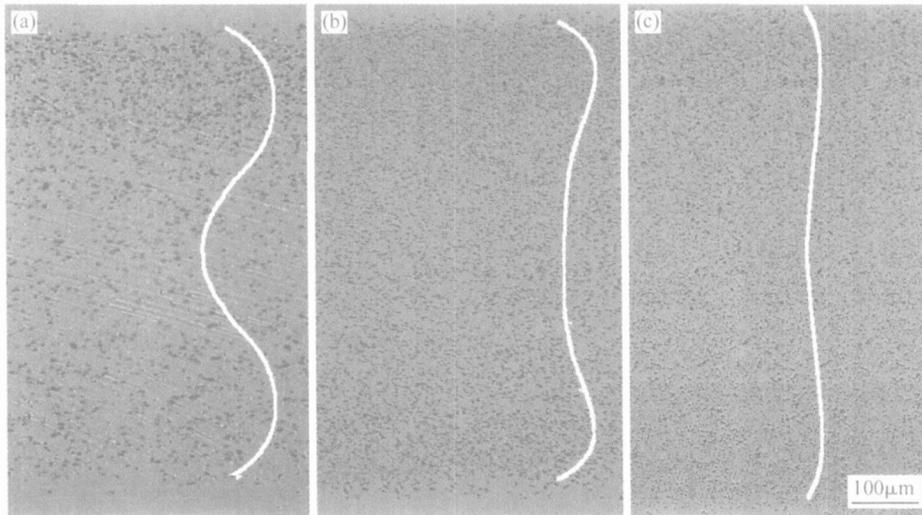


图 1 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 混合气氛下,不同 RTA 恒温时间处理获得的洁净区和氧沉淀分布图 (a) 恒温 12s; (b) 恒温 22s; (c) 恒温 32s,图中白色曲线显示氧沉淀密度的变化趋势

Fig. 1 Cross-sectional microscope images of oxygen precipitation depth distribution under N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> mixture gasses with different durations (a) 12s; (b) 22s; (c) 32s

图 3 所示 2 条曲线为不同气氛下 [O<sub>i</sub>] 和 RTA 恒温时间的关系. 在图中可以看到随着恒温时间的延长,两种 RTA 气氛处理的样品 [O<sub>i</sub>] 值都呈现增加的趋势:在 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 混合气氛下 RTA 处理时, [O<sub>i</sub>] 值由 11. 78ppma 逐渐增加到 21. 1ppma; 而 Ar 气氛处理时, [O<sub>i</sub>] 值由 5. 3ppma 逐渐增加到 8. 2ppma. 通过 [O<sub>i</sub>] 值和恒温时间的关系可以知道: (1) 在相同 RTA 恒温条件下, N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 气氛

RTA 处理获得的氧沉淀密度明显高于 Ar 气氛处理的硅片; (2) 延长 RTA 恒温时间可以增加 [O<sub>i</sub>], 即氧沉淀密度增加.

在现代集成电路制造工艺中,大部分器件只工作在硅片表层 5μm 以内,所以理想的洁净区的厚度应在 5 ~ 20μm 之内,以便表层金属能被迅速吸除. 经过快速退火处理后的硅片,洁净区的厚度主要受空位浓度分布的限制,这使得工艺的可控性进一步

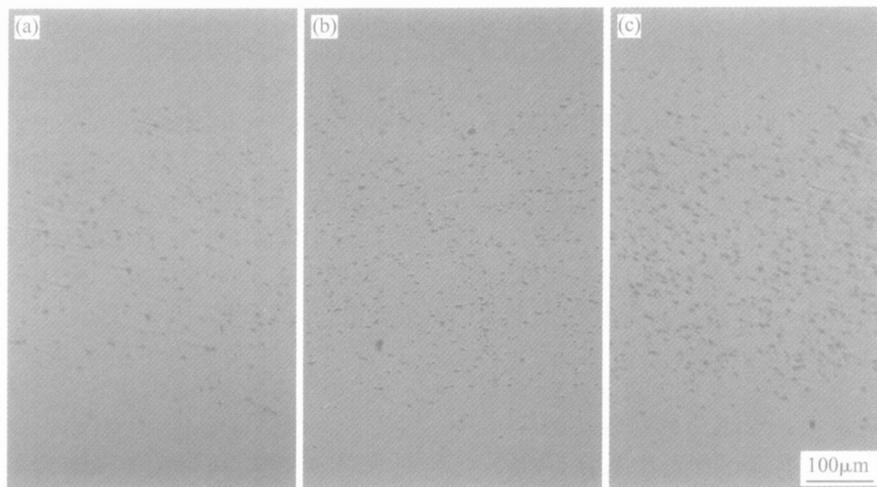


图 2 Ar 气氛下,不同 RTA 恒温时间处理获得的洁净区和氧沉淀分布图 (a) 恒温 25s;(b) 恒温 35s;(c) 恒温 45s

Fig. 2 Cross-sectional microscope images of oxygen precipitation depth distribution under Ar with different durations (a) 25s;(b) 35s;(c) 45s

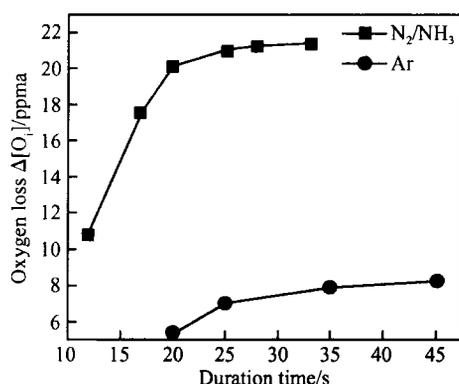


图 3 不同气氛下,RTA 恒温时间和  $[O_i]$  的关系:  $\blacksquare$ :N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 混合气氛;  $\bullet$ :Ar 气氛

Fig. 3 Interstitial oxygen concentration loss value as a function of the RTA high temperature duration

提高.在 N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> 混合气氛下 RTA 处理的硅片,可以获得较薄洁净区、高密度的氧沉淀,且氧沉淀区伴有层错的形成,这样的结构可以确保吸杂效果与质量.相对而言,Ar 气氛处理后的硅片,吸杂区氧沉淀密度较低、洁净区较厚,所以很难保证吸杂效率.

## 4 讨论

Falster<sup>[6~8]</sup>等人认为:RTA 处理后的硅片内可能形成一种特殊的空位分布(表层浓度低,中间浓度高),在器件热处理工艺中,硅片内间隙氧原子会非均匀成核、并长大形成氧沉淀.氧沉淀的形成会受到空位分布的影响,在空位浓度高的体内将有大量氧沉淀形成;在空位浓度较低的表层,氧沉淀核心形成受到抑制,即形成洁净区.空位在氧沉淀非均匀成

核、长大中的作用可以由公式(1)来表示,空位能够缓解氧沉淀形成时产生的应力应变,同时空位可以和氧原子组成复合体加速间隙氧原子扩散<sup>[13,14]</sup>.



RTA 气氛对洁净区和氧沉淀的影响可以通过对 RTA 处理恒温过程和降温过程中点缺陷的分布来讨论.在 Ar 气氛下 RTA 处理恒温时,硅片内空位(V)、自间隙原子(i)在 Frenkel 过程( $\text{Si}_{\text{替位}} = \text{V} + \text{i}$ )作用下逐渐达到各自的平衡浓度,Frenkel 过程的反应速率可以通过公式(2)来计算,其中  $K$  代表反应速率, $C_v^*$ , $G_i^*$  分别为点缺陷 1200 的平衡浓度.在 RTA 恒温阶段  $C_v$ , $G_i$  值会随着恒温时间增加而不断变化,经过足够长的恒温时间  $C_v$ , $G_i$  会达到各自的平衡浓度.在降温过程中,空位和自间隙原子会通过外扩散、Frenkel 逆向过程降低浓度.由于降温速率快、空位扩散速率相对较慢而且浓度较高(形成能低),只有表层的空位降低到平衡浓度,体内大量的空位将被保留且处于过饱和.这种空位分布将在后序器件工艺中决定洁净区和氧沉淀的分布.

$$\begin{cases} \frac{\partial C_v(x,t)}{\partial t} = -K(C_v(x,t)G_i(x,t) - G_i^*C_v^*) \\ \frac{\partial G_i(x,t)}{\partial t} = -K(C_v(x,t)G_i(x,t) - G_i^*C_v^*) \end{cases} \quad (2)$$

研究发现在 NH<sub>3</sub> 气氛下热处理硅片时,掺杂原子 P,B 的扩散速率降低,而 Sb 原子的扩散速率增加.这是因为表面氮化反应会导致空位生成,并向硅片内扩散,空位会促进 Sb 原子的扩散而抑制 P,B 原子的扩散<sup>[15,16]</sup>.普遍认为硅片表面的氮化层的生长是依靠 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si 界面处自间隙硅原子的外扩散

到达  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表层,然后和 N 原子结合生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . 在自间隙原子外扩散的过程中, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  界面处会有大量的空位生成并向硅片内注入<sup>[15~18]</sup>.

在  $\text{N}_2/\text{NH}_3$  气氛下 RTA 恒温处理时,硅片内空位、自间隙原子的生成是空位注入和 Frenkel 过程共同作用的结果,其分布随着恒温时间的变化可以通过公式(3)表示. 方程中等号右边的二阶偏微分式代表空位或者自间隙原子的扩散项,余下的项为 Frenkel 过程的反应速率, $D_v, D_i$  分别代表空位和自间隙原子的扩散系数, $C_v^*, G^*, K$  与公式(2)相同. 目前,文献中给出的  $D_v, D_i$  值各不相同,所以利用公式(3)来计算  $C_v(x, t)$  和  $C_i(x, t)$  面临一定的困难. 但是通过公式(3)可以知道,表层空位的注入和 Frenkel 过程是一种协同的作用,在两种过程同时作用下, $C_v, C_i$  迅速增加速率远超过单一的 Frenkel 过程. 所以相同恒温时间下, $\text{N}_2/\text{NH}_3$  气氛下恒温处理时,硅片内  $C_v, C_i$  值整体上高于 Ar 气氛处理的硅片. 当在相同的降温速率下降温时,经过  $\text{N}_2/\text{NH}_3$  气氛处理的硅片内,只有表层很薄的区域空位浓度降低到平衡浓度,而硅片体内大量空位处于过饱和;相比之下,经过 Ar 气氛处理的硅片内,只有表层较厚的区域空位浓度降低到平衡浓度,同时体内空位的过饱和度较低.

$$\begin{cases} \frac{\partial C_v(x, t)}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 C_v(x, t)}{\partial x^2} - K(C_v(x, t) C_i(x, t) - G^* C_v^*) \\ \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} - K(C_v(x, t) C_i(x, t) - G^* C_v^*) \end{cases} \quad (3)$$

图 4 是不同 RTA 处理阶段点缺陷分布的变化示意图,其中图 4(a)为 RTA 处理开始时点缺陷浓度分布示意图,这时点缺陷浓度低于 1200 时点缺陷的平衡浓度 ( $C_v < C_v^* (1200)$ ),  $C_i < C_i^* (1200)$ ). 图 4(b)和图 4(c)分别为  $\text{N}_2/\text{NH}_3, \text{Ar}$  气氛下 RTA 恒温阶段时点缺陷浓度分布示意图. 由于在  $\text{N}_2/\text{NH}_3$  气氛考虑了空位注入和 Frenkel 过程,Ar 气氛只考虑 Frenkel 过程,所以  $\text{N}_2/\text{NH}_3$  气氛处理空位浓度相对较高. 在图 4(b)中  $t_1, t_2$  分别代表不同的恒温时间,可以看到延长恒温时间( $t_1 > t_2$ )可以使得点缺陷分布变平缓,这与空位向硅片内注入需要一定时间有关. 图 4(d)为 RTA 结束后空位分布示意图,曲线 1,2 分别对应(b)图的  $t_2$  和  $t_1$  曲线,曲线 3 对应 Ar 气氛处理的结果. 可以看到空位浓度分布直接与恒温过程相关,在恒温时获得的空位浓度越高,降温结束时保留在硅片内的空位浓度越高. 结合图 4(b)和(d)可以解释  $\text{NH}_3$  气氛下获得的“M”状氧沉淀分布的原因:当恒温时间太短时,空位向硅片内部扩散不完全( $t_1$  变化为曲线 2),所以降温结束后呈现“M”状分布,进而在后序热处理

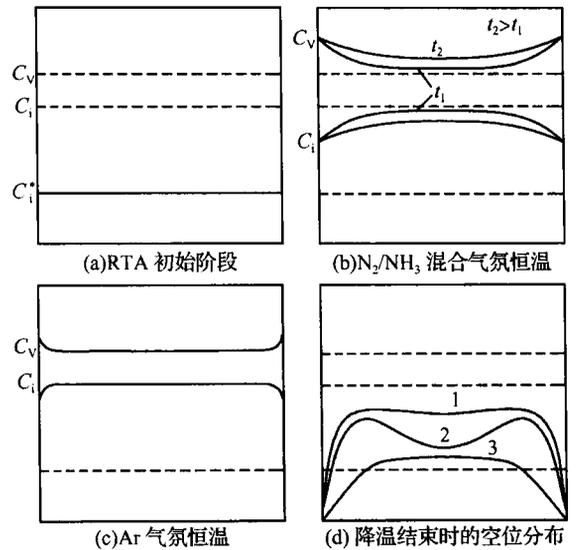


图 4 在  $\text{N}_2/\text{NH}_3$  和 Ar 气氛下,RTA 处理各阶段点缺陷分布的变化示意图

Fig. 4 Sketch maps for the concentration of point defects evolution during RTA process under  $\text{N}_2/\text{NH}_3$  and Ar

中氧沉淀分布呈现“M”状,但是延长恒温时间会导致这种分布消失. 这也说明空位向硅片内部注入、Frenkel 机制生成空位和自间隙原子都需要一定的时间,所以在其他工艺参数相同的条件下,延长恒温时间会导致洁净区变窄,氧沉淀密度增加.

### 5 结论

在相同的条件下, $\text{N}_2/\text{NH}_3$  混和气氛中 RTA 处理后的硅片,由于恒温过程中空位注入和 Frenkel 过程共同作用,使得 RTA 处理后获得的空位过饱和度高,可以形成较薄的洁净区和高密度的氧沉淀. 纯 Ar 气氛 RTA 处理的硅片,由于恒温过程中只有 Frenkel 过程起作用,所以获得的空位过饱和度低,形成的洁净区较厚、氧沉淀密度较低.

致谢 感谢意大利的 Robert Falster 博士在理论分析过程中给予的讨论和帮助.

### 参考文献

[ 1 ] Tsuya H. Present status and prospect of Si wafers for ultra large scale integration. Jpn J Appl Phys, 2004, 43(7A) :4055  
 [ 2 ] International Technology Roadmap for Semiconductors 2004 update :Front End Process, http : public.itrs.net  
 [ 3 ] Plummer J D. Silicon VLSI technology fundamentals, practice modeling. Beijing :Publishing House of Electronics Industry, 2003 :151

- [ 4 ] Jackson K A. Processing of Semiconductor. Translated by Tu Hailing, Wan Qun. Beijing: Science Press, 1999 [ 杰克逊 K A. 半导体工艺. 屠海令, 万群等校译. 北京: 科学出版社, 1999 ]
- [ 5 ] Istravtov A A, Hieslmair H, Weber E R. Advanced gettering techniques in ULSI technology. MRS Bulletin/JUNE 2000, http: www. mrs. org/ publications/ bulletin
- [ 6 ] Falster F, Voronkov V V. Intrinsic point defects and their control in silicon crystal growth and wafer processing. MRS Bulletin/JUNE 2000, http: www. mrs. org/ publications/ bulletin
- [ 7 ] Falster R, Gambaro D, Olmo M, et al. The engineering of silicon wafer material properties through vacancy concentration profile control and the achievement of ideal oxygen precipitation behavior. The Fifth International Symposium on High Purity Silicon V, Boston, Massachusetts, 1998: 135
- [ 8 ] Falster R, Voronkov V V. The engineering of intrinsic point defects in silicon wafer and crystals. Mater Sci Eng B, 2000, 73: 87
- [ 9 ] Akatsuka M, Okui M, Sueoka K, et al. Effect of rapid thermal annealing on oxide precipitation behavior in silicon crystal. Nucl Instrum Methods Phys Res B, 2002, 186: 46
- [ 10 ] Akatsuka M, Okui M, Sueoka K. Effect of rapid thermal annealing on oxide precipitation behavior in silicon wafer. Jpn J Appl Phys, 2001, 40(5A): 281
- [ 11 ] Liu Bin, Wang Jing, Qin Fu, et al. The influence of RTA on oxygen precipitation in silicon wafer. 6th Sino-Korea Co-Symposium on Advanced Materials, Urumchi, 2002: 8
- [ 12 ] Yu Xuegong, Ma Xiangyang, Yang Deren. The 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. 大直径直拉硅片的快速热处理. 半导体学报, 2003, 24(5): 490 ]
- [ 13 ] Borghesi A. Oxygen precipitation in silicon. J Appl Phys, 1995, 77(9): 4169
- [ 14 ] Falster R, Pagan M, Gambaro D, et al. Vacancy-assisted oxygen precipitation phenomena in Si. Proceedings of the 7th International Autumn Meeting Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology, 1997: 129
- [ 15 ] Mizuo S, Higuchi H. Anomalous diffusion of B and P in silicon directly masked with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Jpn J Appl Phys, 1982, 21(2): 281
- [ 16 ] Mizuo S, Kusaka T, Shintani A. Effect of Si and SiO<sub>2</sub> thermal nitridation on impurity diffusion and oxidation induced stacking fault size in Si. J Appl Phys, 1983, 54(7): 3860
- [ 17 ] Fahey P, Barbuscia G, Moslehi M. Kinetics of thermal processes in the study of dopant of dopant diffusion mechanisms in silicon. Appl Phys Lett, 1985, 46(8): 784
- [ 18 ] Hu S M. Vacancies and self-interstitials in silicon: generation and interaction in diffusion. J Electrochem Soc, 1992, 139(7): 2066

## Effect of Rapid Thermal Annealing Ambient on Denuded Zone and Oxygen Precipitates in a 300mm Silicon Wafer<sup>\*</sup>

Feng Quanlin<sup>1,2,†</sup>, Shi Xunda<sup>2</sup>, Liu Bin<sup>2</sup>, Liu Zuoxing<sup>2</sup>,  
Wang Jing<sup>1</sup>, and Zhou Qigang<sup>1,2</sup>

(1 General Research Institute for Non Ferrous Metals, Beijing 100088, China)

(2 GRINM Semiconductor Materials Co. Ltd, Beijing 100088, China)

**Abstract:** In a 300mm silicon wafer, a suitable denuded zone depth and a high oxygen precipitate density are necessary to get a high gettering efficiency and to improve the gate oxide integrity (GOI). In this work, Ar and an N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> mixture gas are applied as rapid thermal annealing (RTA) ambients. It is demonstrated that a high density of oxygen precipitate and a thin denuded zone are obtained in the N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> mixture ambient, while a low density of oxygen precipitate and a thick denuded zone are observed in the wafer annealed in the Ar ambient. The effect of the RTA ambient and annealing time on the denuded zone and oxygen precipitates is discussed.

**Key words:** denuded zone; oxygen precipitates; silicon wafer; intrinsic gettering; RTA

**PACC:** 7280C; 8130M; 6780M

**Article ID:** 0253-4177(2006)01-0068-05

<sup>\*</sup> Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2002AA3Z1110)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: fqlmail@126.com

Received 14 July 2005, revised manuscript received 7 September 2005

© 2006 Chinese Institute of Electronics