

大直径直拉硅中氮对原生氧沉淀的影响^{*}

余学功 杨德仁 杨建松 马向阳 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: 研究了在大直径直拉硅单晶中掺氮(N)对原生氧沉淀的影响. 通过高温一步退火(1050℃)和低-高温两步退火(800℃+1050℃)发现在掺N直拉(NCZ)硅中氧沉淀的行为与一般直拉(CZ)硅是大不相同的, 经过高温一步退火后, 在氧化诱生层错环(OSF-ring)区氧沉淀的量要小于空洞型缺陷(voids)区, 而经过低-高温两步退火后, OSF-ring区的氧沉淀量要远远大于voids区. 由此可得, 在晶体生长过程中, N通过改变硅晶体中空位的浓度及其分布从而改变原生氧沉淀的尺寸和分布. 并在此基础上讨论了在大直径NCZ硅中掺N影响原生氧沉淀的机理.

关键词: 掺氮; 直拉硅; 原生氧沉淀

PACC: 6280C; 6170Q; 6170T

中图分类号: TN304.1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)01-0049-05

1 引言

随着超大规模集成电路的发展, 硅单晶的直径越来越大, 晶体内的原生缺陷与小直径晶体的有很大差异, 硅片进行热氧化后, 有时会在硅片表面出现氧化诱生层错环(OSF-ring), 它将硅片分为空洞型缺陷(voids)区(环内)和A-缺陷区(环外)^[1]. Voids已经被证实是在晶体生长过程中由空位聚集形成的八面体结构的空位团^[2], 而A-缺陷是由自间隙硅原子聚集而形成的自间隙型位错环. 这些原生缺陷都能够降低栅氧化层完整性(GOI), 使器件的成品率降低^[3, 4].

原生氧沉淀是直拉(CZ)硅单晶中的一种重要的缺陷, 它的行为主要由本征点缺陷和氧杂质决定. 原生氧沉淀的稳定性决定了它们在器件制造过程中能否长大, 以便形成体缺陷(BMD), 有效地吸除硅片有源区的金属杂质^[5]. 通常那些尺寸大于退火温度临界尺寸的原生氧沉淀才能在退火过程中长大, 反之, 那些尺寸小于临界尺寸的原生氧沉淀将溶解. 所以研究原生氧沉淀的稳定性及其在硅中的分布是目前国际研究硅材料的热点之一.

近年来, 微氮直拉(NCZ)硅单晶的性质引起了许多研究者的兴趣. 现有的实验已经证实: 在大直径CZ硅中掺氮(N)可以减小voids的尺寸, 使其在高温下退火容易被消除^[6]; N能钉杂位错, 提高硅片的机械强度^[7, 8]; 同时N在器件制造过程中能促进氧沉淀, 增加硅片的内吸杂能力^[9-11]. 然而还未见文献报道有关N在大直径CZ硅单晶生长过程中对原生氧沉淀的影响.

本文主要通过研究CZ和NCZ硅片在高温一步退火(1050℃)和低-高温两步退火(800℃+1050℃)后氧沉淀的行为, 研究在晶体生长过程中N对原生氧沉淀的影响, 并在此基础上讨论了NCZ硅中原生氧沉淀形成的机理.

2 实验

实验中用几乎相同的晶体生长参数生长了两根不同的硅单晶, 一根是在N₂保护气氛下生长的NCZ硅单晶, 另一根是在Ar保护气氛下生长的普通CZ硅单晶. 两根单晶都是p型(100), 直径150mm, 然后分别在两根单晶的头部和尾部取样, 样品厚度为700μm, 双面抛光后, 间隙氧的含量由

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50032010)

室温傅里叶红外测试仪 (FTIR) 测得, 分别为 28ppma 和 19ppma, 其转换因子为 $3.14 \times 10^{17}/\text{cm}^2$. 对于 NCZ 硅中 N 的浓度及其分布, 由于它在硅中的分凝系数很小 (0.0007), 所以 N 浓度沿着晶体的轴向是逐渐增大的; 同时由于 N 在硅中的溶解度很小, 其浓度通常是在 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 浓度大约在 $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 左右. 然后将 CZ 和 NCZ 硅样品在两种条件下退火: (1) 1050°C , 6~32h; (2) 800°C , 16~72h + 1050°C , 6~32h, 所有的退火都是在 N_2 保护下进行的. 退火后, 间隙氧 ($[\text{O}_i]$) 沿硅片径向的分布由 FTIR 测得.

3 实验结果和讨论

两根单晶中头部氧含量高的样品在 1150°C 湿氧化以后都能观察到 OSF 环的出现, 但 NCZ 硅的中环的宽度明显增宽, 环的内边界向 void 区扩展, 而外边界基本和 CZ 硅相同, 这说明在直拉硅中掺氮可以减小 void 区, 同时增大氧化粒子区. 当这两种样品在 1050°C 高温退火不同时间后, 其 $[\text{O}_i]$ 的变化如图 1 所示, 可以看出, 尽管两种原生硅片上的 $[\text{O}_i]$ 沿着径向的分布是均匀的, 但在一步高温退火以后, 其 $[\text{O}_i]$ 的分布是大不相同的. 对于 CZ 硅 (图 1 (a)), 在 1050°C 退火后, 整个硅片上的 $[\text{O}_i]$ 都有所下降, 随着时间的延长, $[\text{O}_i]$ 降低越多, 这表明 CZ 硅中存在部分尺寸大于 1050°C 临界尺寸的原生氧沉淀, 它们在退火过程中能够长大从而使 $[\text{O}_i]$ 降低. 对于退火 6h 的情况, 我们可以看到 $[\text{O}_i]$ 沿着硅片径向的分布是不均匀的, 与 OSF 环对应的区域氧沉淀要远远高于其他区域 (void 区和 A 缺陷区), 所以 $[\text{O}_i]$ 下降较多, 这与国外的研究结果是一致的^[12]. 对于 NCZ 硅的头部样品, 在 1050°C 退火不同时间后, 其 $[\text{O}_i]$ 的变化如图 1(b) 所示. 可以看出 NCZ 硅中氧沉淀量在退火 6h 后很少, 甚至比 CZ 硅中还要少, 这可能与氧沉淀的延迟现象有关; 而在退火 32h 后, 可以看到整个硅片氧沉淀量要远远大于 CZ 硅, 这充分说明 N 在高温下促进了氧沉淀. 在图 1(b) 中, 我们还可以看到在退火 32h 后, 其氧沉淀量沿着硅片的径向是不均匀的. 在 voids 区的氧沉淀的量要比 OSF-ring 区多得多, 而且从氧的 M 型分布可以看出, N 能增大 OSF-ring 区, 减小 voids 区. 这充

分说明在 NCZ 硅中 N 改变了原生氧沉淀的尺寸和分布, 这一点我们将在后面详细说明.

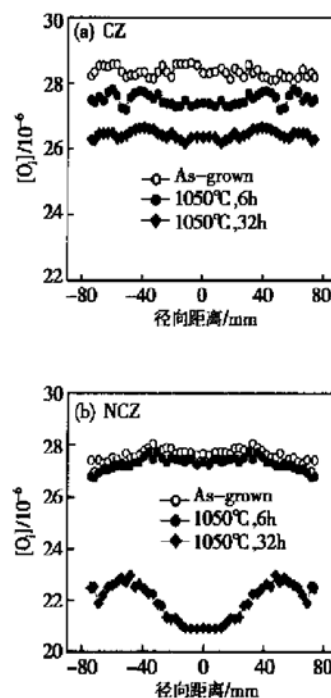


图 1 CZ 和 NCZ 硅晶体头部样品在 1050°C 退火不同时间后, $[\text{O}_i]$ 沿着硅片径向的分布

Fig. 1 Distribution of $[\text{O}_i]$ along radius direction in the wafers sampled from the head portion of CZ and NCZ silicon after annealing at 1050°C for different time

当两种单晶头部的样品经过低-高温 (800°C + 1050°C) 两步退火以后, 其 $[\text{O}_i]$ 的变化如图 2 所示. 由图可以看出两种硅片中氧沉淀的变化规律几乎是一致的, voids 区氧沉淀的量要远远大于 OSF-ring 和 A-缺陷区. 这充分说明当 N 浓度不是很高, 而氧浓度较高时 (如 NCZ 硅晶体的头部样品), 在低-高温两步退火的过程中, 氧的过饱和度决定了氧沉淀的量.

当在两种晶体尾部的相同部位取样, 在 1150°C 湿氧化以后, OSF 环仅仅出现在 NCZ 硅中, 这进一步证实了 N 能促使 OSF-ring 向晶体内部收缩. 当在高温 (1050°C) 一步退火不同时间后, 两种硅片 $[\text{O}_i]$ 的变化如图 3 所示. 对于 CZ 硅 (图 3(a)), 其体内 $[\text{O}_i]$ 随着时间的增加延着硅片径向的分布是均匀地降低, 这主要是由于在高温退火过程中氧的过饱和度和扩散在整个空位型缺陷为主的硅片中是均匀的. 而对于 NCZ 硅, 从图 3(b) 可以看出, 其 $[\text{O}_i]$ 的变化规律与其头部样品基本一致, 但由于尾部样品

具有较高的 N 浓度, 促进氧沉淀的能力更强. 在高温下退火 32h 后, 可看到在 OSF 环区氧沉淀的量相

对于 void 区要小很多.

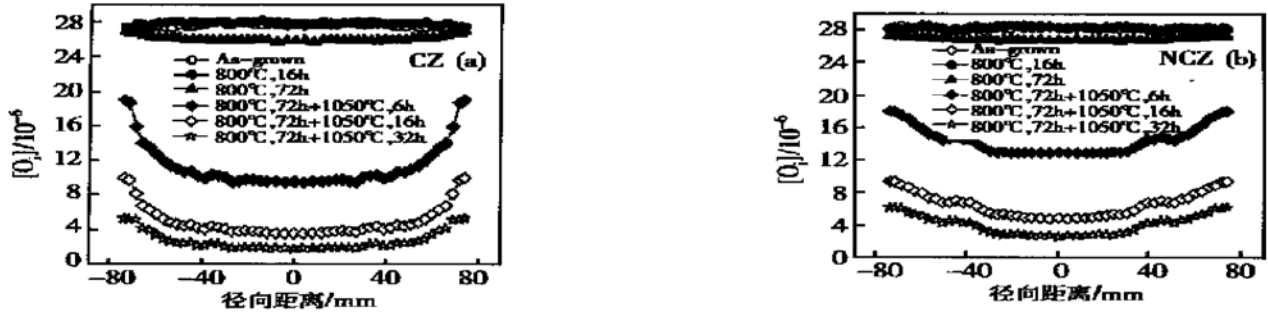


图2 CZ 和 NCZ 硅晶体头部样品在两步退火(800°C, + 1050°C)后 $[O_i]$ 沿着硅片径向的分布

Fig. 2 Distribution of $[O_i]$ along radius direction in the wafers sampled from the head portion of CZ and NCZ silicon after two-step annealing (800°C + 1050°C)

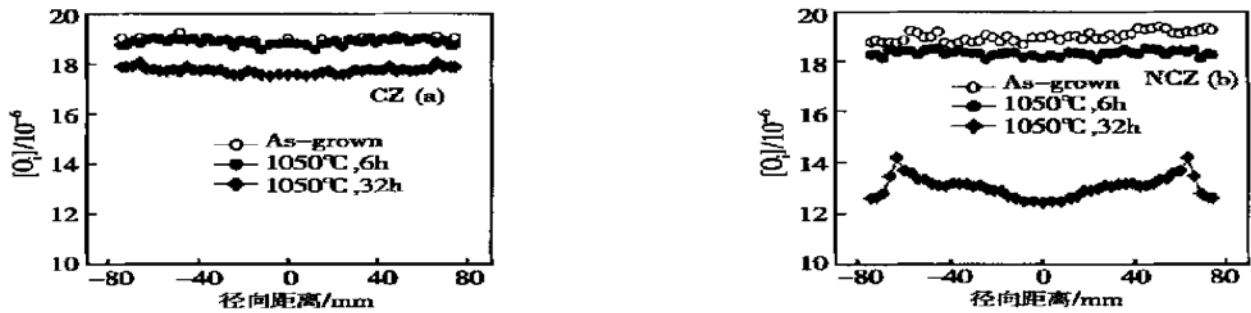


图3 CZ 和 NCZ 硅晶体尾部样品在 1050°C 退火不同时间后 $[O_i]$ 沿着硅片径向的分布

Fig. 3 Distribution of $[O_i]$ along radius direction in the wafers sampled from the tail portion of CZ and NCZ silicon after annealing at 1050°C for different time

当两种单晶尾部氧浓度较低的样品经过低-高 (800°C + 1050°C) 两步退火以后, $[O_i]$ 的变化如图 4 所示. 可以看出, 退火以后 $[O_i]$ 的分布行为完全不同. 对于 CZ 硅, 由于晶体尾部的整个硅片都是空位型缺陷的, 通常在大直径直拉硅单晶中空位被认为是促使氧沉淀的主要因素, 当空位浓度高时, 氧沉淀量就大, 反之, 则小. 对于大直径 CZ 硅, 沿着晶体的径向方向空位的浓度是越来越低的, 所以在图 4(a) 中, 氧沉淀在晶体中心的量要远远大于边缘的氧沉淀. 而对于 NCZ 硅的尾部样品(图 4(b)), 由于 N 含量较高, 它一方面促进了氧沉淀, 使 $[O_i]$ 大量降低, 另一方面改变了硅中空位的分布, 因而改变了原生氧沉淀沿硅片的径向分布, 最终导致了在两步退火过程中在 OSF-ring 区的氧沉淀量要远远大于 voids 区. 关于 N 影响原生氧沉淀的机制在后面将详细阐述.

从上述的实验结果可以得出, 在大直径直拉硅

中掺 N 改变了原生氧沉淀的尺寸和分布. 对于大直径一般 CZ 硅, Voronkov^[13] 认为在晶体生长过程中的空位决定了原生氧沉淀的形成, 随着硅单晶直径的增大, OSF 环的出现是不可避免的, 沿着晶体的径向 V/G 的值不断增大, 从而导致了点缺陷从空位向自间隙转变. 在晶体的中心, 空位浓度比较高, 大于形成 voids 所需要的过饱和度, 当晶体冷却到 1100°C, 这个区域的空位将聚集形成 voids, 而在 OSF 环区空位的浓度比较小, 虽然无法聚集形成 voids, 但它们可以在 1020°C 左右促进较大尺寸的氧化粒子(氧和空位的聚集体)的生成, 因而在高温退火时这些氧化粒子能长大, 促进氧沉淀(图 1(a)). 值得一提的是这种氧化粒子的形成所消耗空位的能力比 voids 要强, 所以在氧化粒子形成以后, 残余的空位浓度很小. 而在 voids 区, 大部分空位被 voids 消耗了, 还有一小部分空位残留下来, 这些空位虽然不能形成氧化粒子, 但可以与 O 结合形成 O_2-V 复

合体, 这些 O_2-V 复合体将在晶体冷却过程中的 900°C 以下促使小尺寸的原生氧沉淀的生成, 但这些小的原生氧沉淀一般很难在高温 (1050°C) 下长大. 这种 O_2-V 复合体的密度主要由 voids 形成以后由空位的浓度决定, 在 voids 形成之后, 剩余空位的浓度沿着径向从中心到边缘的分布应该是越来越低的. 所以在图 4(a) 中氧沉淀的量沿中心向边缘是越来越小的.

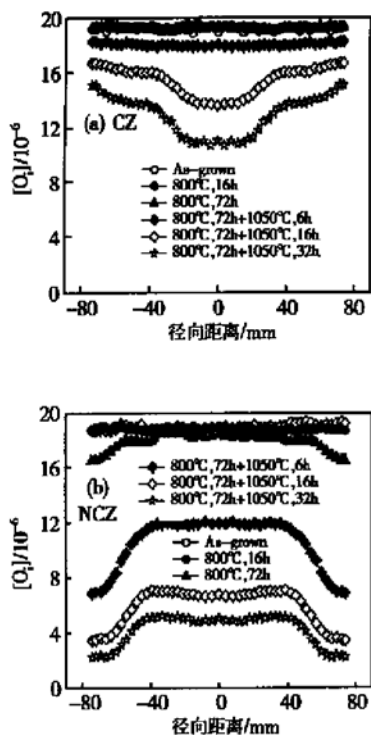
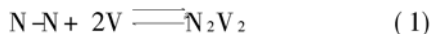


图 4 CZ 和 NCZ 硅晶体尾部样品在两步退火 ($800^\circ\text{C} + 1050^\circ\text{C}$) 后 $[O_i]$ 沿着硅片径向的分布

Fig. 4 Distribution of $[O_i]$ along radius direction in the wafers sampled from the tail portion of CZ and NCZ silicon after two-step annealing ($800^\circ\text{C} + 1050^\circ\text{C}$)

N 掺到 CZ 硅中能促进氧沉淀, 而且已经证实 NCZ 硅中原生氧沉淀的密度要比 CZ 硅高一个数量级. 所以我们认为 NCZ 硅中原生氧沉淀主要由 N 的浓度决定的, 不象 CZ 硅中是由空位决定的. 我们的实验已经证实 N 在高温下能促进原生氧沉淀的生成, 而在晶体生长时 N 首先以 $N-N$ 形式存在硅中, 在晶体冷却到 1150°C 左右, N_2 将与空位反应生成 N_2V_2 复合体, 这个反应方程如下:



其反应常数小于 1. N_2V_2 能与氧结合形成 $N_2-O_2-V_n$

复合体, 这种复合体能促进大尺寸原生氧沉淀的生成, 这样消耗了大量的空位, 空位浓度大大降低. 由于氧化粒子的生成需要一定浓度的空位, 所以必然使得 OSF 环区将向内部移动, 同时其环区将扩张. 但这种氧化粒子的浓度比高温下由于 N 促进氧沉淀的核心要小的多 (低一个数量级). 所以在 NCZ 硅中, 较大原生沉淀核心主要是由 N_2 和空位的浓度决定的. 我们认为 N_2 在晶体中沿径向的分布是均匀的. 所以沉淀核心的密度分布主要由空位浓度决定, 由此可知, voids 区的 $N_2-O_2-V_n$ 要比 OSF 环区多, 也就是较大尺寸的原生氧沉淀密度较大, 所以在高温一步退火后, voids 区的氧下降要比 OSF 环区多 (如图 3(b)).

在随后的晶体冷却过程中, 部分 N_2 被保存下来. 由于在高温 1150°C , voids 区的大量空位消耗较多的 N_2 , 所以当晶体冷却到 750°C 以下, 在 OSF 环区剩余的 N_2 浓度要高于 voids 区, 由于 N_2 在 $700 \sim 450^\circ\text{C}$ 能与氧反应生成 N_mO_n 复合体, 成为高密度的小的氧沉淀核心, 这个反应方程如下:



所以 OSF 环区小的氧沉淀核心密度要远远大于 voids 区. 因而在低-高温两步退火的过程中 voids 区的氧下降要比 OSF 环区少 (图 4(b)). 应该指出的是 N_mO_n 在低温促进氧沉淀核心的密度要比 CZ 硅中 O_2-V 大很多, 所以在讨论中忽略了 O_2-V 的影响.

4 结论

本文主要研究了在大直径 NCZ 硅单晶中氮对原生氧沉淀的影响. 通过高温一步退火 (1050°C) 和低-高温两步退火 ($800^\circ\text{C} + 1050^\circ\text{C}$), 发现在晶体生长过程中氮不但促进氧沉淀, 而且严重影响了氧沉淀沿晶体径向的分布. 由此我们认为在大直径 NCZ 硅中, N 通过在晶体生长过程的不同阶段中形成不同的复合体, 从而最终促进不同尺寸的原生氧沉淀. 在此基础上, 讨论了大直径直拉硅单晶中 N 掺入影响原生氧沉淀的机理.

致谢 作者非常感谢浙江大学海纳半导体公司田大晰、沈益军高工为实验生长单晶.

参考文献

- [1] Wijiaranakula W. J Electrochem Soc, 1992, 139: 6049
- [2] Itsumi M, Akiya H, Ueki T, et al. J Appl Phys, 1995, 78: 10
- [3] Ryuta J, Morita E, Tanaka T, et al. Jpn J Appl Phys, 1990, 29: L1947
- [4] Huth S, Breitenstein O, Huber A, et al. J Appl Phys, 2000, 88: 4000
- [5] Rozgonyi G A, Doysher R P, Pearce C W. J Electrochem Soc, 1976, 123: 1910
- [6] Ammon W, Holz R, Virbulis J, et al. J Cryst Growth, 2001, 226: 19
- [7] Sumino K, Yonenaga I, Imai M, et al. J Appl Phys, 1983, 54: 5016
- [8] Li D, Yang D, Que D. Physica B, 1999, 273~ 274: 553
- [9] Yang D, Ma X, Fan R, et al. Physica B, 1999, 273~ 274: 308
- [10] Sun Q, Yao K H, Gatos H C. J Appl Phys, 1992, 71: 3760
- [11] Aihara K, Takeno H, Hayamizu Y, et al. J Appl Phys, 2000, 88: 3705
- [12] Shimizu H, Munacata C, Honma N, et al. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: 1817
- [13] Voronkov V V, Falster R. J Cryst Growth, 1999, 204: 462

Effects of Nitrogen on Grown-in Oxygen Precipitates in Large Diameter Czochralski Silicon^{*}

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

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

Abstracts: The effect of nitrogen on grown-in oxygen precipitates in large diameter Czochralski (CZ) silicon is investigated. After one-step high temperature annealing and low-high temperature two-step annealing, it is found the behavior of oxygen precipitation in nitrogen-doped CZ (NCZ) silicon is significantly different from that in the conventional CZ silicon. The oxygen precipitation in voids zone is much heavier than that in OSF-ring zone in NCZ silicon after one-step high temperature annealing, while less than that in OSF-ring zone after low-high temperature two-step annealing. It is believed that the size and distribution of grown-in oxygen precipitates are changed by nitrogen doping by the means of vacancies. Based on these facts, the effect mechanism of nitrogen doping on grown-in oxygen precipitates is discussed.

Key words: nitrogen doping; Czochralski silicon; grown-in oxygen precipitates

PACC: 6280C; 6170Q; 6170T

Article ID: 0253-4177(2003)01-0049-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 50032010)

Received 30 March 2002, revised manuscript received 18 July 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics