

高温快速热处理对硅中热施主的影响^{*}

裴艳丽 杨德仁 马向阳 樊瑞新 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 研究了不同气氛(N_2 、 O_2 、Ar)下高温快速热处理(RTP)对热施主形成和消除特性的影响. 研究发现无论在何种气氛下进行高温 RTP, 对热施主的形成均无影响. 扩展电阻的分析结果表明, 热施主在硅片纵向的分布是均匀的. 根据高温 RTP 后硅片的空位特征, 认为点缺陷对热施主的形成特性无影响. 同时研究了高温 RTP 预处理对热施主消除特性的影响, 发现氧气和氩气高温 RTP 的样品其生成的热施主经过 650℃退火即可消除, 和普通的热施主消除特性相同. 而 N_2 气氛下高温 RTP 的样品, 650℃退火后仍有部分施主存在, 经 950℃退火才能彻底消除, 这可能是由于 RTP 处理中发生氮的内扩散, 在后续热处理中形成氮氧复合体浅施主中心所致.

关键词: 热施主; 快速热处理; 硅

PACC: 6170R; 6280C; 7280C

中图分类号: O474

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)10-1035-05

1 引言

氧是超大规模集成电路用硅材料中的主要杂质. 一般来说, 直拉硅中的氧在 300~500℃的热处理中会形成热施主(TDs), 它引起硅材料电学性能的改变, 从而引起器件失效. 普通直拉硅单晶(CZ)一般在氩气下 650℃退火 0.5h 以上就可将热施主绝大部分去除, 使硅片的电阻率达到真实值^[1,2].

早在二十世纪五十年代末, Fuller 等人就发现了硅中的热施主效应, 经过四十多年的研究人们发现了许多和热施主相关的实验事实, 并提出了众多的热施主模型, 主要有以下四种: (1) 自间隙硅原子模型^[3], 认为热施主是由早期氧沉淀产生的自间隙硅原子聚集而成的. (2) 氧空位模型^[4,5], 认为与空位相关缺陷是热施主的形成核心, 空位可以促进热施主的形成. (3) 类分子氧模型^[6~8], 认为热施主是由快速扩散的氧分子聚集形成的, 这种类分子氧的形成通常会发射自间隙硅原子. (4) 硅氧链模型^[9], 认为热施主是无点缺陷参与的硅氧链状结构. 因此关于热施主的模型一直存在很大的争议, 至今尚未达

成共识. 特别是热施主和点缺陷之间的关系一直是争论的焦点, 吸引着研究者的注意.

目前, 快速热处理(RTP)工艺被广泛地研究和利用. 根据 MEMC 的报道^[10~12], 高温 RTP, 能够在硅片中引入大量的空位, 并且空位的浓度和分布与 RTP 的处理气氛有很大关系, 所以研究高温 RTP 后, 热施主的形成和消除特性是了解热施主和点缺陷之间关系的一种很好的方法. Maddator-Vinante 等人^[13]报道氮气下高温 RTP(1200℃)可以延迟 450℃时热施主的生成, 但高温 RTP 究竟对热施主的形成和消除特性有何影响, 和 RTP 气氛有什么关系, 热施主和点缺陷之间的关系如何, 还需进一步探讨.

本文研究了不同气氛(N_2 、 O_2 、Ar)下 1250℃ RTP 对 450℃热施主形成和消除特性的影响和前人的报道不同, 我们并未发现高温 RTP 对热施主形成和消除特性的影响.

2 实验

实验选用 n 型〈111〉直拉硅片, 厚度为 450μm, 电阻率为 50~52Ω·cm, 利用 Nicolet410 型傅里叶变

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50032010, 90207024)

裴艳丽 1977 年出生, 硕士研究生, 从事硅中杂质与缺陷的研究.

2002-11-16 收到, 2003-01-13 定稿

换红外吸收光谱仪来测量硅片中氧的浓度, 测量采用 1107cm^{-1} 吸收峰, 校正因子为 $3.14 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$, 测得原始样品中间隙氧浓度为 $9.3 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$.

硅片切片后进行化学抛光, 将切片分成两组作对比实验. 其中一组做 1250°C 30s 的高温 RTP, 保护气氛分别为 N_2 , O_2 , Ar 等; 另一组是未经 RTP 的硅片. 然后将两组样品在氩气下 450°C 退火生成热施主, 时间分别为 2.4, 8, 16 和 32h, 用四探针测量硅片的电阻率, 并转化为载流子浓度. 将 32h 退火的样品做扩展电阻的测试, 确定热施主沿硅片厚度方向的分布. 最后将生成热施主的样品在氩气下 650°C 1h + 950°C 1h 退火, 用四探针分别测量硅片的电阻率, 研究 RTP 对热施主消除特性的影响.

3 结果与讨论

在三种不同保护气氛下高温 RTP 后, 样品生成热施主的情况如图 1 所示. RTP 温度为 1250°C , 时间为 30s. 从图 1 可以看出无论经过何种气氛 RTP, 其样品在热施主的形成特性上和未处理的样品都无明显区别, 并且热施主的生成特性和 RTP 气氛无关. 热施主均随退火时间的增长而增加, 32h 达到 10^{15}cm^{-3} 数量级, 两者热施主的形成速率几乎相同.

在三种气氛下 RTP 后, 再在 450°C 退火 32h, 用扩展电阻方法测量其样品热施主在硅片厚度方向上的分布, 如图 2 所示, 图的纵坐标是由扩展电阻转化而来的载流子浓度. 可以看出在厚度方向上, 载流子浓度的分布是均匀的, 即热施主的分布是均匀的, 无论样品 RTP 是在何种气氛下进行. 在不同气氛下进行高温 RTP 将得到不同的空位浓度和分布, 如图 3 所示.

可见, 在硅片内部, 对于在三种不同气氛下的高温 RTP, 空位浓度是相同的, 等于高温时空位和自间隙平衡浓度的差值. 在近表面区, 则依处理气氛不同而不同. 氩气保护时, 近表面区空位快速扩散到表面而使空位浓度降低; 对于氧气, 则由于表面被氧化成 SiO_2 而在表面区注入了大量的自间隙硅原子, 空位浓度进一步降低; 对于氮气, 由于硅片表面的氮化, 往表面区注入了大量的空位, 表面区的空位浓度反而增加.

由于空位和自间隙硅原子存在如下的反应关系

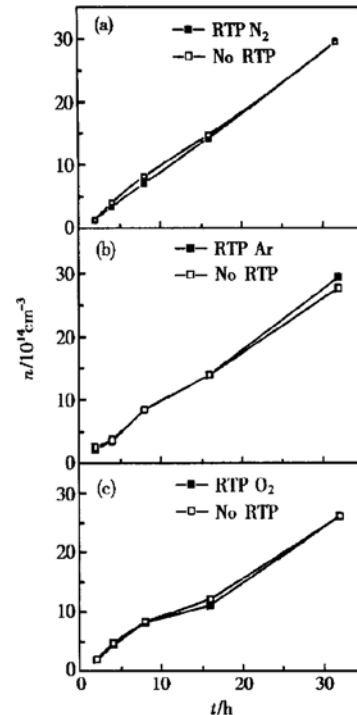


图 1 不同气氛 RTP 时载流子浓度随 450°C 退火时间的变化
(a) N_2 ; (b) Ar ; (c) O_2

Fig. 1 Carrier concentration as a function of time at 450°C annealing subjected to RTP in different atmosphere (a) N_2 ; (b) Ar ; (c) O_2 .

式:

$$I + V = 0 \quad (1)$$

按照自间隙热施主模型的表达式:

$$\text{O}_3 + I \rightleftharpoons \text{O}_3I = \text{TD}_1 \quad (2)$$

$$\text{O}_3I + I \rightleftharpoons \text{O}_3I_2 = \text{TD}_2 \quad (3)$$

$$\text{O}_3 + I_{p-1} + I \rightleftharpoons \text{O}_3I_p = \text{TD}_p \quad (4)$$

可以看出自间隙硅原子的存在可以促进热施主的生成, 并且热施主的浓度将随自间隙浓度的增加而增加. 所以当硅中存在过饱和的空位时, 自间隙和空位相互淹没而消失, 热施主将随空位浓度的增加而减小, 所以氮气下高温 RTP 的样品, 热施主将被大大抑制, 其次是氩气和氧气. 并且热施主在硅片纵向的分布将随空位分布曲线的变化而变化, 氮气下高温 RTP 的硅片, 近表面区热施主浓度低于硅片中部, 而氩气下预处理的样品近表面区浓度则升高, 氧气下更高. 在我们的实验中并未观察到上述现象, 热施主的生成速率与普通处理的样品相同, 扩展电阻测得的热施主的分布也是均匀的, 和自间隙模型相矛盾.

和上面的讨论相似, 经过 RTP 后, 按照空位氧

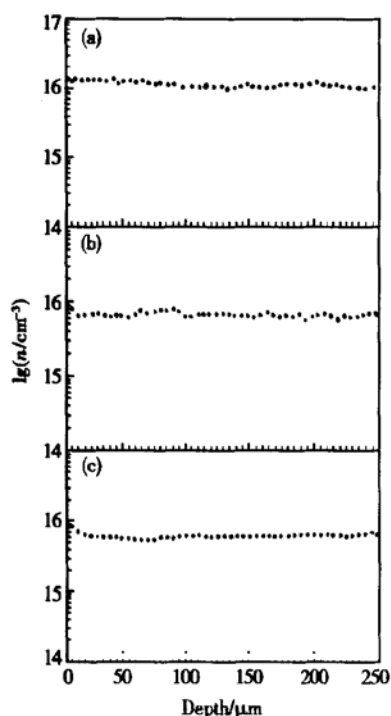


图2 不同气氛 RTP 后, 450 °C 32h 处理样品的扩展电阻图

(a) N₂; (b) Ar; (c) O₂

Fig. 2 Distribution of carrier concentration at 450 °C, 32h annealing subjected to RTP preannealing under different atmosphere (a) N₂; (b) Ar; (c) O₂

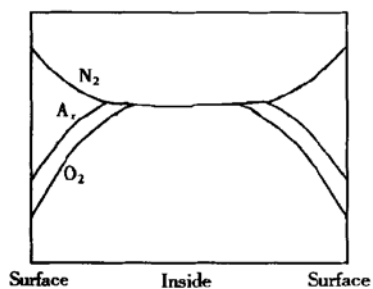


图3 不同气氛下 RTP 后空位浓度在硅片厚度方向上的分布示意图

Fig. 3 Distribution of vacancies in wafer subjected to RTP in different atmosphere

模型, 过饱和的空位将促进热施主的生成, 且氮气下 RTP 对热施主的促进作用更明显, 其次是氩气, 最后是氧气下预处理的样品. 同时出现热施主的纵向分布曲线. 但在我们的实验中并未出现上述实验现象, 可见热施主的形成和空位无关.

对于类分子氧模型, 类分子形成时会发射自间隙硅原子, 所以当空位的浓度很高时, 淹没了部分发射的自间隙硅原子, 从而促进热施主的形成, 这和本

实验的结果相矛盾.

可见热施主的形成是和点缺陷无关的, 该实验结果与硅氧链的热施主模型相吻合^[9]. 在这个模型中, 热施主是氧原子和邻近的硅原子形成的链状结构, 这种链状结构具有快的扩散速度, 在扩散过程中不断吸收自间隙氧原子. 最稳定的链是以氧和邻近的两个硅原子相连作为单位形成的链, 尽管它没有氧沉淀稳定, 但是却具有很快的形成动力学. 450 °C 退火形成这种硅氧链时, 还不具备自间隙硅原子踢出机制所需的激活能, 所以该模型中并无点缺陷参与.

将上述生成热施主的样品在氩气下 650 °C 1h + 950 °C 1h 退火, 实验结果如图 4 所示, 其中纵坐标表示退火后样品的载流子浓度和样品原始载流子浓度的比值, 横轴则分别表示原始样品 (Initial) 和高温 RTP 气氛. 结果发现经氩气和氧气 RTP 的样品其生成的热施主在 650 °C 1h 退火后即被完全消除, 载流子浓度回复到硅片的原始值. 而氮气下 RTP 的样品还残留了一部分电活性的施主中心, 经 950 °C 1h 退火才能彻底消除. 这种施主中心预处理的浓度大约为 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

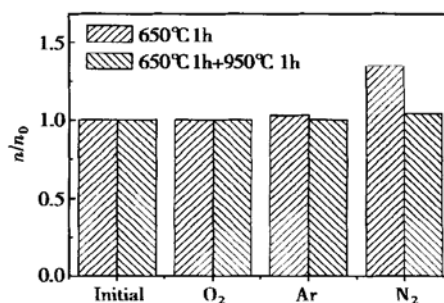


图4 650 °C 1h 和再加 950 °C 1h 退火载流子浓度与原始浓度的比值

Fig. 4 Change in carrier concentration subjected to 650 °C and plus 950 °C annealing for 1h respectively

The carrier concentration is normalized to the initial wafer.

新施主需要经过 650 °C 长时间退火才能生成, 因此这种浅施主中心并不是新施主. 只有氮气下高温 RTP 的样品才出现这种施主中心, 而氩气和氧气 RTP 则没有出现, 所以我们认为这是一种和氮相关的施主中心. 根据文献报道, 硅中的氮氧复合体浓度在 650 °C 左右退火时出现最大值, 具有比热施主更强的稳定性, 900 °C 或者更高温度的退火才能将其消除^[14~18], 和本实验中出现的这种浅施主中心的热

处理特性相同,因此我们推断这种浅施主中心可能是氮氧复合体.可能是在高温 RTP 过程中氮的内扩散作用被增强,仅仅几十秒钟就使大量的氮扩散到硅片中,进而在随后的热处理中形成具有更高热稳定性的浅施主中心——氮氧复合体.

4 结论

本实验研究了不同气氛下 RTP 对热施主形成和消除特性的影响,得到以下结论:

(1) N_2 、 O_2 、Ar 三种不同气氛的高温 RTP 对热施主的形成均无影响.

(2) 热施主的生成和点缺陷无关,由此推断热施主的模型可能是无点缺陷参与的硅氧链热施主模型.

(3) 氧气和氩气高温 RTP 对热施主的消除特性没有影响,氩气下 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1h 退火即可完全消除.而氮气下高温 RTP 的样品 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后仍有部分施主存在,经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火才能彻底消除,可能是由于 RTP 处理中发生氮的内扩散,在后续热处理中形成氮氧复合体浅施主中心所致.

致谢 本文的工作得到了浙江大学海纳半导体有限公司的大力支持,在此表示感谢.

参考文献

- [1] Gregorkiewicz T, Bekman H H P Th. Mater Sci Eng B, 1989, 4: 291
- [2] Capper P, Jones A W, Wallhouse E J, et al. J Appl Phys, 1977, 48: 1646
- [3] Mathiot D. Appl Phys Lett, 1987, 51: 904
- [4] Neustroev E P, Antonova I V, Popov V P. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 171: 443
- [5] Neustroev E P, Antonova I V, Popov V P, et al. Physica B, 2000, 293: 44
- [6] Gösele U. Appl Phys A, 1982, 28: 79
- [7] Gösele U, Ahn K Y, Marioton B P R. Appl Phys A, 1989, 48: 219
- [8] McQuaid S A, Binns M J, Londres C A. J Appl Phys, 1995, 77: 1427
- [9] Jones R, Coutinho J. Physic B, 2001, 308~ 310: 8
- [10] Akatsuka M, Okui M, Sueoka K. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 186: 46
- [11] Falster R, Voronkov V V. Mater Sci Eng B, 2000, 73: 87
- [12] Pagani M, Falster R J, Fisher G R. Appl Phys Lett, 1997, 70: 1572
- [13] Maddalon V C, Vallard J P, Barbier D. J Electrochem Soc, 1995, 142: 560
- [14] Yang Deren, Fan Ruixin. Appl Phys Lett, 1996, 68: 487
- [15] Shi X H, Liu P L, Shen G C. Solid State Commun, 1998, 106: 669
- [16] Yang Deren, Que Duanlin, Koji Sumino. The behaviour of nitrogen in silicon during heat treatment at high temperature. Chinese Journal of Semiconductors, 1996, 17(1): 71(in Chinese) [杨德仁, 阙端麟, Koji Sumino. 高温退火硅单晶氧和氮杂质性质. 半导体学报, 1996, 17(1): 71]
- [17] Yu Xuegong, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Electrical characteristic of oxygen-related donor in p-type Czochralski silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(4): 377(in Chinese) [余学功, 杨德仁, 马向阳, 等. p 型微氮直拉硅中氧施主的电学性能. 半导体学报, 2002, 23(4): 377]
- [18] Liu Peidong, Zhang Jinxin, Li Liben, et al. Nitrogen-oxygen complexes in silicon and their donor action. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(12): 1064(in Chinese) [刘培东, 张锦心, 李立本, 等. 硅中的氮氧复合物及其施主行为. 半导体学报, 1999, 20(12): 1064]

Effect of Rapid Thermal Processing at High Temperature on Generation and Annihilation of Thermal Donors^{*}

Pei Yanli, Yang Deren, Ma Xiangyang, Fan Ruixin and Que Duanlin

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

Abstract: The work is intended to examine the effect of rapid thermal processing (RTP) in different atmospheres (N_2 , O_2 , Ar) on the generation and annihilation of thermal donors (TDs) in silicon. After RTP preannealing at 1250 °C in different atmospheres (N_2 , O_2 , Ar), the difference in generation of TDs in silicon subsequently annealed at 450 °C is not found. The distribution of TDs measured by spreading resistivity (SR) is even. The experimental results indicate that the formation of TDs is not related with the point defects but has an excellent agreement with chain-model of TDs. The TDs with RTP preannealing in O_2 or Ar are annihilated by annealing at 650 °C for 1h, but partial donors are remained for RTP preannealing in N_2 , which should be annihilated subjected to 950 °C annealing for 1h. It may be due to the formation of nitrogen-oxygen complexes.

Key words: TDs; RTP; Silicon

PACC: 6170R; 6280C; 7280C

Article ID: 0253-4177(2003)10-1035-05

^{*} Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 50032010, 90207024)

Pei Yanli was born in 1977, graduate student. She is engaged in the research on impurity and defect in Si.

Received 16 November 2002, revised manuscript received 13 January 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics