

直拉硅单晶中热施主的快速热退除

栾洪发¹ 张果虎² 李 兵¹
陈学清² 秦 福² 钱佩信¹

(¹清华大学微电子学研究所 北京 100084)

(²北京有色金属研究总院 北京 100088)

摘要 本文研究了快速热处理退除热施主态的工艺,及 450℃、1 小时热处理施主的再生问题. 结果表明快速热处理是一种有效的退除热施主的方法,其效果与常规 650℃、2 小时处理相同. 450℃、1 小时处理没有热施主再生现象发生.

PACC: 6170

1 引言

众所周知,直拉硅单晶中存在热施主态,对材料电阻率干扰较大,必须予以消除. 工业上采用 650℃、2 小时热处理工艺消除热施主,这种工艺对热施主的消除是有效的,但它存在两个弊端,一是这种处理会促进新施主的生成;二是对大直径硅单晶材料,样品内外的受热和冷却过程不均匀,易引入较大的热应力,因此只能进行片状样品处理,效率较低. 由于快速热处理工艺具有高效、节能、成本低等特点,随着这项工艺的发展,人们对利用快速热处理退除热施主发生了兴趣. 有关工作文献已有报道^[1-5],结果表明原生晶体中的热施主态经 650--700℃快速处理 1 秒钟即可完全失去施主性,其热施主退除速度大于 $10^{14}\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$,同时快速热处理对氧化物沉淀和新施主的形成有抑制作用. 但 1000℃,10 秒和 450℃,64 小时热处理交替进行的结果表明,热施主的生成和退除是可逆的. 本文对热施主的快速热处理工艺进行了研究,研究了不同温度和时间快速热处理退除热施主的情况及 450℃下热施主的再生问题.

2 实验

实验所用样品为 3in , n 型直拉硅单晶,晶向为 $\langle 100 \rangle$,间隙氧杂质浓度为 $(4-6)\times 10^{17}$

栾洪发 男,1960 年生,博士,副研究员,主要从事 SOI 材料与器件,GeSi 材料与器件和快速热处理技术研究
张果虎 男,1968 年生,工程师,主要从事各类直拉硅单晶的生长技术和材料特性研究
1994 年 3 月 29 日收到初稿,1994 年 6 月 28 日收到修改稿

cm^{-3} , 实验所用快速热处理设备为清华大学微电子学研究所研制的 RHT-6000 型红外快速热处理设备, 快速热处理采用氮气做保护气氛, 利用四探针测量法测量热处理前后样品电阻率, 进而由电阻率与载流子浓度的关系得到载流子浓度, 由热处理前后样品载流子浓度的变化得到快速热处理退除的载流子浓度. 实验所用样品分别由北京有色金属研究总院和北京 605 厂提供.

3 实验结果与讨论

3.1 快速热处理退除热施主

实验选择多种热处理条件退除热施主, 所得结果分别列于表 1, 表 2 和表 3. 表 1 和表 2 分别为固定处理时间 30 秒和 10 秒的结果, 表 3 固定处理温度为 750℃ 的结果.

表 1 30 秒处理的实验结果

样 品	A1	A2	A3	A4	A5
$\rho_0(\Omega \cdot \text{cm})$	23	23	23	5.7	5.7
$n_0(\times 10^{14}\text{cm}^{-3})$	2.1	2.1	2.1	8.5	8.5
$T(\text{C})$	1050	1000	950	900	850
$\rho_1(\Omega \cdot \text{cm})$	34	37	35	74	78
$n_1(\times 10^{14}\text{cm}^{-3})$	1.4	1.3	1.4	0.7	0.6
$\Delta n(\times 10^{14}\text{cm}^{-3})$	0.7	0.8	0.7	7.8	7.9

表 2 10 秒处理的实验结果

样 品	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
$\rho_0(\Omega \cdot \text{cm})$	23	23	23	6.7	5.7	5.7	6.9	6.9	7.9	7.9
$n_0(\times 10^{14}\text{cm}^{-3})$	2.1	2.1	2.1	7.2	8.5	8.5	7.0	7.0	6.2	6.2
$T(\text{C})$	1050	1000	950	950	900	850	850	750	700	650
$\rho_1(\Omega \cdot \text{cm})$	36	37	36	10	75	78	9.8	9.7	11	11
$n_1(\times 10^{14}\text{cm}^{-3})$	1.4	1.3	1.4	4.8	0.7	0.6	4.9	5.0	4.5	4.5
$\Delta n(\times 10^{14}\text{cm}^{-3})$	0.7	0.8	0.7	1.9	7.8	7.9	2.1	2.0	1.7	1.7

表 3 750℃ 处理的实验结果

样 品	C1	C2	C3	C4	C5
$\rho_0(\Omega \cdot \text{cm})$	7.8	7.8	6.9	7.8	7.8
$n_0(\times 10^{14}\text{cm}^{-3})$	6.2	6.2	7.0	6.2	6.2
$t(\text{s})$	4	5	10	13	28
$\rho_1(\Omega \cdot \text{cm})$	13	13	9.7	12	12
$n_1(\times 10^{14}\text{cm}^{-3})$	3.9	3.9	5.0	4.0	4.0
$\Delta n(\times 10^{14}\text{cm}^{-3})$	2.3	2.3	1.9	2.2	2.2

其中 T 与 t 分别为热处理温度和时间; ρ_0 与 n_0 为原始样品电阻率和载流子浓度; ρ_1 与 n_1 为快速热处理后样品电阻率和载流子浓度; $\Delta n = n_0 - n_1$ 为快速热处理退除的原始样品中的热施主浓度. 由表中数据可见, 快速热处理可显著退除原始单晶中的热施主, 所退除的热施主浓度与样品热历史关系密切, 在实验范围内, 即温度在 650—1050 °C 之间, 时间在 4—30 秒内, 热施主的退除与快速热处理条件关系不大, 热施主的退除最高可达 $8 \times 10^{13} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$. 如 A1、A2、A3、B1、B2 和 B3 样品热历史相同, 其退出的热施主浓度 Δn 相同. 同样, 从来源相同的 B9、B10、C1、C2、C4、C5 样品也可得出相同结论.

3.2 650 °C 常规热处理

为验证快速热处理是否可完全通除样品中的热施主态, 我们进行了两组实验: 一是经快速热处理的样品再经 650 °C、2 小时处理, 测量样品电阻率的变化, 二是取热历史相同的样品分别进行快速热处理和 650 °C、2 小时常规热处理, 比较处理后样品的热施主退除情况.

表 4 为快速热处理的样品再经 650 °C、2 小时热处理的实验结果. 表中 ρ_2 为 650 °C 2 小时处理后的电阻率.

表 4 快速热处理再经 650 °C、2 小时热处理的实验结果

样 品	D1	D2	D3	D4
$\rho_0 (\Omega \cdot \text{cm})$	6.9	7.9	8.0	8.0
RTA 条件	850 °C 10s	750 °C 4s	650 °C 9s	650 °C 10s
$\rho_1 (\Omega \cdot \text{cm})$	9.8	12.6	12.3	13.1
$\rho_2 (\Omega \cdot \text{cm})$	10.9	13.2	12.6	14.0

由表 4 中数据可见, 原始样品在快速热处理后, 电阻率增加较多, 表明热施主态被大量退除. 而快速热处理后的样品在经 650 °C、2 小时热处理, 其电阻率变化较小, 可以认为快速热处理可基本退除原生样品中的热施主态.

表 5 为热历史相同的样品分别进行快速热处理和 650 °C、2 小时常规热处理后样品电阻率数据.

表 5 快速热处理或 650 °C、2 小时热处理的实验结果

样 品	E1	E2	E3
$\rho_0 (\Omega \cdot \text{cm})$	8.0	8.0	8.0
RTA 条件	650 °C 2h	650 °C 13s	650 °C 28s
ρ_1 或 $\rho_2 (\Omega \cdot \text{cm})$	12.5	12.3	12.3

由表 5 可以看出, 原生样品分别经过 650 °C、2 小时和 650 °C、13 秒、650 °C、28 秒热处理后, 其电阻率基本相同.

结合表 4, 可以得出结论, 快速热处理可以完全退除硅单晶中的热施主态, 其效果与 650 °C、2 小时的常规处理相同, 但其所用时间则大为缩短, 效率有较大提高.

3.3 450 °C 热处理研究热施主再生

关于快速热处理退除热施主的样品再经 450 °C 热处理, 热施主再生的问题, 文献已有肯定的报道. 但所需处理时间为数十小时. 考虑到在集成电路工艺中, 样品在 450 °C 附近处理的时间一般仅为 20—30 分钟. 本文选择 450 °C、1 小时热处理工艺研究热施主再生问题, 具有重要的现实意义.

表 6 为快速热处理退除热施主的样品再经 450 °C、1 小时热处理. 样品热施主再生实验的数据. 其中 ρ_3 为 450 °C、1 小时处理后样品的电阻率.

表 6 快速热处理后样品再经 450℃、1 小时热处理后实验结果

样 品	F1	F2	F3	F4
$\rho_0(\Omega \cdot \text{cm})$	6.7	6.9	6.9	7.9
RTA 条件	950℃ 10s	850℃ 10s	750℃ 10s	700℃ 10s
$\rho_1(\Omega \cdot \text{cm})$	10.1	9.6	9.7	10.9
$\rho_3(\Omega \cdot \text{cm})$	10.8	10.5	10.6	11.7

由表 6 可以看出,经快速热处理完全退除热施主的样品,在 450℃下处理 1 小时,其电阻率基本没有变化.由此可以断定,经 450℃下处理 1 小时没有明显的热施主再生.表明快速热处理后退除热施主是一种有效的,非常实用的技术,其效果完全与常规的 650℃、2 小时处理相同.

3.4 快速热处理退除热施主机理的探讨

通常认为热施主态对应于间隙氧杂质聚合形成的硅-氧原子团的初始阶段,常规热施主的退除是由于硅-氧原子团长大后失去了施主性.快速热处理退除热施主的机理,我们认为这是由于硅-氧原子团与体硅热膨胀系数的差异导致在快速升温过程中产生较大的热应力使得硅-氧原子团不稳定进而溶解.为此我们测量了快速热处理退除热施主前后样品间隙氧杂质浓度,结果如表 7 所示.由表中数据可见,处理后样品中间隙氧杂质浓度无明显增加,这是由于热施主溶解后增加的间隙氧杂质浓度相对较少,效果不明显.但我们在研究快速热处理退除微缺陷时测到了快速热处理后间隙氧杂质浓度明显增加的结果(另文发表),从而间接证实了上述分析.

表 7 快速热处理前后样品中间隙氧杂质浓度[Oi]

样 品	处理前	B9	B10	C5
[Oi]($\times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)	5.6	4.9	5.1	5.9

4 结 论

综上所述,快速热处理是一种有效的退除热施主的方法,在 650℃—1050℃范围内处理 4—30s 均可完全退除原始硅单晶中的热施主态,其效果与常规的 650℃、2 小时处理完全相同.经快速热处理退除热施主的样品在 450℃下处理 1 小时,未发生热施主的再生,表明快速热处理退除热施主是一种具有实用价值的技术.由此,快速热处理是一种完全可替代 650℃、2 小时热处理的实用的消除热施主的方法.而且快速热处理具有时间短,成本低,效率高等特点,可以克服常规工艺的两个弊端,是一种具有广泛应用前景的工艺技术.

致谢 北京 605 厂为本文提供了部分样品,中国科学院半导体研究所在样品分析方面给以大力协助,作者在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] W. C. O'Mara and J. E. Parker, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**:299.
- [2] H. J. Stein, S. K. Hahn and S. C. Shatas, *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**:3495.
- [3] Y. Tokuda, T. Shimokata, Y. Inace *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.*, 1991, **6**:66.
- [4] G. A. Hawkins and J. P. Lavine, *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**:3644.
- [5] S. K. Hahn *et al.*, *VLSI Science and Technology*, 1984, p85.

Annealing Thermal Donors in CZ Si Crystal by Rapid Thermal Annealing

Luan Hongfa¹, Zhang Guohu², Li Bing¹
Chen Xueqing², Qin Fu² and Qian Peixin¹

(¹*Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084*)

(²*General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088*)

Received 29 March 1994, revised manuscript received 28 June 1994

Abstract The technology of annealing the thermal donors by rapid thermal annealing and the regrowth of the thermal donors by the heat treatment at 450°C for 1 hour are studied. The results show that the rapid thermal annealing is an efficient technology to anneal out the thermal donors. Its efficiency is the same as the common heat treatment at 650°C for 2 hour. The regrowth of thermal donors by heat treatment at 450°C for 1 hour is not happened.

PACC: 6170