

高温快速热处理对氧沉淀消融的作用*

林 磊 杨德仁 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: 通过对已经过两步(低-高)退火的大直径直拉硅单晶片进行高温快速热处理, 研究硅中氧沉淀被高温快速热处理消融的情况. 研究证实: 高温快速热处理可以显著地消融氧沉淀, 氧沉淀消融的决定性因素是热处理温度. 另外, 讨论了快速热处理消融氧沉淀的物理机制.

关键词: 快速热处理; 氧沉淀; 直拉硅单晶

PACC: 7280C; 8130M; 6170P

中图分类号: TN304.1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)10-1273-04

1 引言

氧是大规模集成电路制造使用直拉(CZ)硅单晶中的最主要杂质. 热处理过程中, 过饱和的氧杂质将聚集形成氧沉淀, 氧沉淀在器件制作工艺过程中的作用至关重要. 如氧沉淀能够有效吸除缺陷和杂质而获得高质量的表面洁净区(DZ)^[1,2], 并制止位错滑移, 同时过多过大的氧沉淀会形成氧施主, 产生缺陷, 导致硅片翘曲^[3]. 近年来, 国际上著名的硅片供应商, 美国的 MEMC 公司, 提出了利用高温快速热处理(RTP)在硅片中形成从表面到体内逐渐上升的空位浓度分布, 从而在后续两步热处理后形成表面洁净区和体内高密度体微缺陷区, 这就是所谓的“魔幻洁净区”(MDZ)工艺^[4-6]. 显然快速热处理对氧沉淀的影响是 MDZ 概念的基本问题, 因而得到了较多的研究. 研究表明, 快速热处理对氧沉淀具有重要的影响, 它会显著促进两步(低-高)热处理后的氧沉淀^[7,8]. 然而对于上述问题的逆命题, 即“快速热处理对氧沉淀消融的作用如何”的研究还很少报道, 本文针对这个问题, 对硅片先进行不同的两步(低-高)热处理以形成不同的氧沉淀量, 然后再对硅片进行高温快速热处理, 以观察高温快速热处理对氧沉淀消融的作用.

2 实验

实验选取了直径 200mm, (100)晶向, 电阻率为 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 左右, 厚度为 $600\mu\text{m}$ 左右的 CZ 硅片. 在同一径向上取出若干 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 小片, 化学抛光后用室温傅里叶红外光谱仪(FTIR)测出样片的初始氧浓度为 $11.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 这里所用的转换因子为 $3.14 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$. 分别在 Ar 气氛下进行两种不同的低-高两步退火: $650^\circ\text{C}/8\text{h} + 1050^\circ\text{C}/16\text{h}$; $6500^\circ\text{C}/16\text{h} + 1050^\circ\text{C}/16\text{h}$. 随后将各样品一分为二, 分别标为 A1, B1 和 A2, B2. 对 A2, B2 样品做进一步的 RTP(1250°C , 50s)热处理. 在实验过程中, 用室温 FTIR 测量不同热处理阶段后硅片中的氧浓度, 以研究氧沉淀量. 最后, 选取 B1 和 B2 样品进行蜡封、解理、择优腐蚀, 然后在光学显微镜下观察并拍下解理面的典型形貌, 以研究高温快速热处理前后硅片中体微缺陷(BMD)数量的变化.

3 结果与讨论

图 1 和 2 分别给出了 CZ 硅片经过 $650^\circ\text{C}/8\text{h} + 1050^\circ\text{C}/16\text{h}$ 和 $650^\circ\text{C}/16\text{h} + 1050^\circ\text{C}/16\text{h}$ 两步热处理后及经过 1250°C 快速热处理后氧沉淀量(即间隙氧浓度的变化量 $\Delta[\text{O}_i]$)的变化情况. 从图中可以看

* 国家自然科学基金(批准号: 90207024, 60225010 和 50032010)资助项目

出, 经过两步热处理后, 在硅片中产生了氧沉淀, 而且氧沉淀量随着低温处理时间的延长而增加. 在低温 650°C 热处理阶段, 在硅片中将主要形成氧沉淀核心, 而氧沉淀的长大几乎可以忽略, 这是由于在此温度下, 间隙氧的过饱和度很大而氧的扩散系数很小^[9]. 随着低温热处理时间的延长, 形成了更多的氧沉淀核心, 因而在高温热处理后, 会导致更多的氧沉淀量. 更重要的是, 从图 1 和图 2 中可看出, 经过 1250°C/50s 的快速热处理后, 氧沉淀量有较大幅度的下降(两种情况几乎下降到原来的一半), 表明在两步退火处理中形成的氧沉淀被部分消融了. 仔细比较图 1 和图 2 所示的两种情况下氧沉淀量的变化, 可知由快速热处理引起的氧沉淀量的减少与两步热处理后导致的氧沉淀量几乎成正比. 如前所述, 650°C 下只有氧沉淀核心的形成而可以忽略氧沉淀的长大. 而在 1050°C 下主要是氧沉淀的长大而其形核可以忽略, 因此可以认为经过两步热处理后形成的氧沉淀的数量(个数)由 650°C 形成的核心数量决定. 显然, 氧沉淀的数量越多, 氧沉淀量(间隙氧的变化量)也越大. 同时, 可以认为被消融的氧沉淀的尺寸应该小于 1250°C 下氧沉淀所需要的临界尺寸, 而没有被消融的氧沉淀尺寸应该不小于该临界尺寸. 由于在两步热处理中, 1050°C 的热处理决定了氧沉淀的大小, 所以经过上述两种不同的两步热处理后形成的氧沉淀中大于和小于上述临界尺寸的氧沉淀数量都应该与总的氧沉淀数量成正比. 在经过快速热处理后, 被消融的氧沉淀数量及剩余的氧沉淀数量都与总的氧沉淀数量成正比. 显然, 氧沉淀量的变化应该与氧沉淀数量的变化相一致. 图 1 和图 2 给出的结果对比正好说明了这一点.

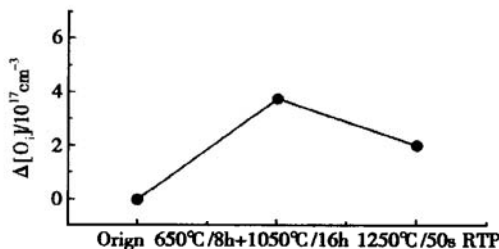


图 1 CZ 硅片经过 650°C/8h + 1050°C/16h 两步热处理及随后的 1250°C/50s 的 RTP 处理后的氧沉淀量的变化

Fig. 1 Variation of oxygen loss in the CZ silicon wafer subjected to two-step anneal of 650°C/8h + 1050°C/16h and 1250°C/50s sequentially

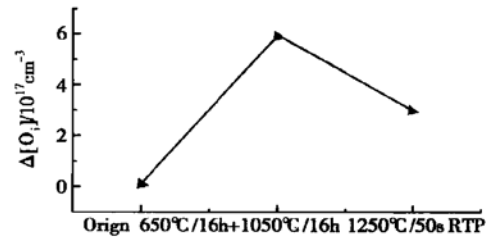


图 2 CZ 硅片经过 650°C/16h + 1050°C/16h 两步热处理及随后的 1250°C/50s 的 RTP 处理后的氧沉淀量的变化

Fig. 2 Variation of oxygen loss in the CZ silicon wafer subjected to two-step anneal of 650°C/16h + 1050°C/16h and 1250°C/50s sequentially

为了直观反映快速热处理后氧沉淀被消融, 图 3(a) 和(b) 分别显示了 CZ 硅片经过 650°C/16h + 1050°C/16h 两步热处理及随后 1250°C/50s 的快速热处理后的典型体微缺陷的光学显微镜照片. 众所周知, 体微缺陷通常与氧沉淀相关. 因此, 体微缺陷数量的变化就反映了氧沉淀数量的变化^[10]. 显然, 经过快速热处理后, 体微缺陷的数量显著减少, 意味着相当部分的氧沉淀被消融了. 从图中还可以看出, 经过快速热处理后相对较小的腐蚀坑基本消失, 这一点实际上是间接反映了较小的氧沉淀被快速热处理消融了, 这显然与前面的讨论是一致的.

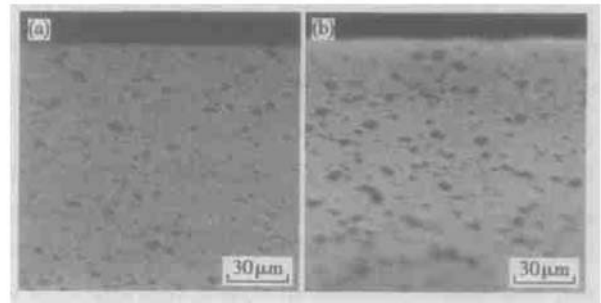


图 3 CZ 硅片经过 650°C/16h + 1050°C/16h 两步热处理及随后的 1250°C/50s 的 RTP 处理后体微缺陷的典型解理面光学显微镜照片

Fig. 3 Representative cross-sectional optical micrographs of bulk micro-defects generated in the CZ wafer subjected to 650°C/16h + 1050°C/16h (a) 650°C/16h + 1050°C/16h + 1250°C/50s (b) RTP

至于快速热处理快速消融氧沉淀的机理, 目前还不是很清楚. 我们认为: 氧沉淀的消融不同于氧沉淀, 后者是受氧扩散控制的动力学过程, 因而强烈依赖于时间^[11]; 而前者从本质上来说是氧沉淀(SiO_x)中 Si—O 键的断裂, 在很大程度上是一个瞬间事

件,因此热处理时间对于氧沉淀的消融远远没有对于氧沉淀的产生那样重要,它不是氧沉淀消融的决定性因素.显然,热处理温度对于氧沉淀的消融至关重要.业已表明,1250℃的普通热退火可以有效地消融氧沉淀^[10].从温度的角度可以推知,1250℃的快速热处理同样可以有效地使Si—O键断裂从而消融氧沉淀.此外,可能的原因还有:在快速热处理中温度的快速上升导致氧沉淀的急剧膨胀从而产生很大的应力,该应力若大于Si—O键的结合强度就会导致氧沉淀的消融.相对于大尺寸氧沉淀而言,小尺寸氧沉淀的膨胀更加显著,因而小尺寸的氧沉淀更容易被消融.顺便指出,由于直拉硅片中的原生氧沉淀尺寸一般都比较小^[12],因而可以认为高温快速热处理能有效消除原生氧沉淀,但需要注意的是高温快速热处理将在硅片中形成一定浓度的空位,从而影响后续热处理中的氧沉淀行为.

4 结论

本文证明了高温快速热处理可以有效地消融氧沉淀,与氧沉淀过程不同的是,氧沉淀过程强烈地依赖温度和时间,而氧沉淀消融的决定性因素是热处理温度.根据本文结果,可以认为,高温快速热处理能够用于有效地消除直拉硅片中的原生氧沉淀.但需要指出的是,对于原生氧沉淀的消融来说,高温快速热处理虽与普通高温热处理没有本质的不同,但前者将在硅片中形成一定浓度的空位,从而对后续热处理中的氧沉淀产生重要影响.

参考文献

[1] Borghesi A, Pivac B, Sassella A, et al. Oxygen precipitation in

silicon. *J Appl Phys*, 1995, 77: 4169

- [2] Kissinger G, Vanhellemont J, Obermeier G, et al. Denuded zone formation by conventional and rapid thermal anneals. *Mater Sci Eng B*, 2000, 73: 106
- [3] Yonenaga I, Sumino K. Influence of oxygen precipitation along dislocations on the strength of silicon crystals. *J Appl Phys*, 1996, 80: 734
- [4] Falster R. Orthogonal defect solutions for silicon wafers: MDZ and micro-defect free crystal growth. Monotometry Research Group Europe, 2002
- [5] Falster R, Voronkov V V. The engineering of intrinsic point defects in silicon wafers and crystals. *Mater Sci Eng B*, 2000, 73: 87
- [6] Pagani M, Falster R J, Fisher G R, et al. Spatial variations in oxygen precipitation in silicon after high temperature rapid thermal annealing. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 1572
- [7] Akatsuka M, Okui M, Sueoka K. Effect of rapid thermal annealing on oxide precipitation behavior in silicon crystal. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002, 186: 46
- [8] 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]
- [9] Zimmermann H, Falster R. Investigation of the nucleation of oxygen precipitates in Czochralski silicon at an early stage. *Appl Phys Lett*, 1992 60(26): 3250
- [10] Yu Xuegong, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Grown-in defects in nitrogen-doped Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 2002, 92(1): 188
- [11] Shimura F, Higuchi T, Hockett R S. Investigation of the nucleation of oxygen precipitates in Czochralski silicon at an early stage. *Appl Phys Lett*, 1988, 53(1): 69
- [12] Voronkov V V, Falster R. Grown-in microdefects, residual vacancies and oxygen precipitation bands in Czochralski silicon. *J Cryst Growth*, 1999, 204: 462

Dissolution of Oxygen Precipitates in Silicon Treated by Rapid Thermal Process^{*}

Lin Lei, Yang Deren, Ma Xiangyang, Li Liben and Que Duanlin

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

Abstract: The effect of high temperature in rapid thermal process (RTP) on the dissolution of oxygen precipitate generated by two-step (low-high) annealing is investigated. It is verified that the high temperature in RTP can efficiently dissolve the existing oxygen precipitates, indicating that the annealing temperature other than time is the determinative factor for the dissolution of oxygen precipitates. Moreover, the mechanism for the dissolution of oxygen precipitates by RTP is discussed.

Key words: rapid thermal; oxygen precipitates; Czochralski silicon

PACC: 7280C; 8130M; 6170P

Article ID: 0253-4177(2004)10-1273-04

^{*} Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 90207024, 60225010, 50032010)

Received 30 September 2003, revised manuscript received 12 November 2003

© 2004 The Chinese Institute of Electronics