

研究快讯

中子辐照直拉硅中的本征吸除效应*

李养贤¹⁾ 刘何燕¹⁾ 牛萍娟¹⁾ 刘彩池¹⁾ 徐岳生¹⁾ 杨德仁²⁾ 阙端麟²⁾

¹⁾ (河北工业大学材料学院, 天津 300130)

²⁾ (浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2002 年 5 月 14 日收到, 2002 年 6 月 10 日收到修改稿)

对经中子辐照的直拉硅中的本征吸除效应进行了研究. 结果表明, 经中子辐照后, 直拉硅片经一步短时退火就可以在硅片表面形成完整的清洁区. 清洁区宽度受辐照剂量和退火温度所控制, 清洁区一旦形成, 就不随退火时间变化. 大量的缺陷在中子辐照时产生, 并同硅中氧相互作用, 加速了硅片体内氧的沉淀, 是快速形成本征吸除效果的主要因素, 从而把热历史的影响降到次要地位.

关键词: 本征吸除, 中子辐照, 直拉硅

PACC: 8160C, 6180, 8190

1. 引言

自从 Tan^[1] 提出硅片本征吸除以来, 对本征吸除的工艺及形成机理进行了多方面探讨. 实际上是实现了对硅中杂质缺陷进行控制与利用. 由于直拉硅中存在过饱和的氧, 它在本征吸除工艺中经历一个复杂的过程. 硅片表面氧的外扩散、体内氧沉淀的成核、长大并诱生缺陷. 为实现这个过程, 工艺上通常采用两步退火、三步退火及多步退火^[2,3].

采用“低-高”两步退火工艺时, 由于低温下氧的扩散系数小, 氧的溶解度也小, 此时硅中过饱和氧沉淀以均匀成核形式为主. 也就是说, 无论在硅片表面区域还是在体内, 都有过饱和的氧发生沉淀, 而有些较大的沉淀在随后的高温退火时不一定都收缩或消失, 这对获得表面清洁区不利. 采用“高-低”两步退火工艺, 其最高温度低于器件工艺实际温度, 所以在器件工艺的最高温度下, 两步退火中形成的表面清洁区和体内沉淀还可能发生变化以至清洁区消失. 采用“高-低-高”三步退火工艺后, 所产生的表面清洁区质量明显提高, 但是在三步退火的第一步高温

退火过程中, 在清洁区形成的同时, 体内也有相当数量的核被溶解, 从而使随后的第二步退火时沉淀核的产生速率减慢. 若要在体内能得到较高的缺陷密度, 就需延长退火时间.

近年来, 随着工艺的不断改进完善, 器件的实际应用推动了大规模集成电路的发展. 但目前本征吸除工艺还存在很多技术难点: 1) 本征吸除工艺热退火时间长(一般三步退火要经历 40—60h), 显然, 在器件工艺前这么长时间退火, 既不经济, 又会引入其他杂质. 2) 硅片表面容易产生缺陷, 对器件制作不利. 3) 清洁区控制比较困难, 受多种因素制约. 4) 长时间退火硅片容易发生翘区, 硅片尺寸越大, 翘区更加明显. 5) 重复性及稳定性差. 6) 无法得到通用的工艺条件, 很难推广应用.

通过一定剂量的快中子辐照, 以改变原硅片体内本征点缺陷的浓度, 并利用这类引入缺陷在热过程中与氧相互作用, 来控制硅片表面氧的外扩散和体内间隙氧的沉淀, 把硅片受热历史的影响降到次要的地位, 初步实现了直拉硅中过饱和间隙氧的可控沉淀, 是一种很有前景的本征吸除技术. 本文采用化学腐蚀的方法, 对一步高温退火中子辐照硅的清

* 国家自然科学基金重点基金(批准号: 50032010), 河北省自然科学基金和天津市自然科学基金重点资助的课题.

洁区进行了研究.

2. 实验过程

本实验使用的样品为 n 型直拉硅单晶, 111 晶向, 直径为 $\phi 76.2$, 电阻率为 $12\Omega\text{cm}$. 间隙氧原子含量为 $1.3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 替位碳含量低于红外检测限 ($1.0 \times 10^{15}/\text{cm}^3$); 分别经过不同剂量的快中子辐照后 ($10^{16}, 10^{17}, 10^{18} \text{n}^\circ\text{cm}^{-2}$), 切成约 $450\mu\text{m}$ 厚硅片, 研磨抛光至镜面.

样品的热处理在 L4513 II -12/2M 型 $\phi 120$ 双管扩散炉中进行, 样品经过严格的清洗, 待炉内恒温后, 将烘干样品放在石英舟上推入石英管内, 到指定温度后, 快速拉出样品, 自然冷却.

经过退火之后, 样品在 HF 酸中浸泡 2—5min, 然后用 Wright 腐蚀液腐蚀 15min, 腐蚀后在 Metalloplan Largelield Metallographic Microscope 560-20a/Engl 型金相显微镜上观察. 同时采用 FTIR, SEM, TCSR 等手段对样品进行了分析.

3. 实验结果与讨论

图 1 为中子辐照硅片(辐照剂量为 $1 \times 10^{18} \text{n}^\circ\text{cm}^{-2}$) 经 1100°C 4h 处理后通过解理, 将断面腐蚀的金相照片. 对于普通的直拉硅采用三步退火才能形成表面清洁区^[3], 通过中子辐照后, 经过一步高温退火可在表面形成比较完整的清洁区, 通过 SEM、金相显微分析等手段观察到, 在体内存在大量的氧沉淀、位错、层错等缺陷.

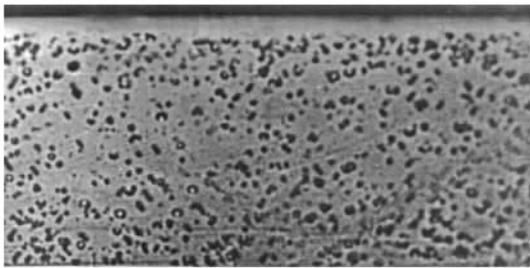


图 1 中子辐照硅片断面腐蚀的金相照片(Wright 腐蚀 15min, $\times 60$)

将不同辐照剂量的样品 N_1, N_2, N_3 (辐照剂量分别为 $1 \times 10^{16}, 1 \times 10^{17}, 1 \times 10^{18} \text{n}^\circ\text{cm}^{-2}$) 进行 1000°C 4h 的热处理后, 测量清洁区宽度. 图 2 为不同辐照剂量样品 4h 热处理后, 清洁区宽度与退火温

度之间的关系. 实验发现, 相同剂量辐照的样品热处理时, 清洁区宽度与退火温度之间呈指数关系增加. 热处理温度越高, 清洁区宽度越大.

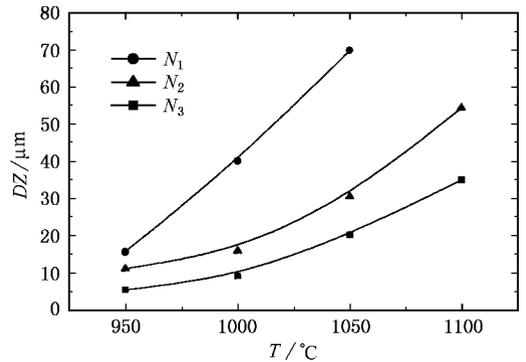


图 2 中子辐照硅片清洁区宽度(DZ)与退火温度的关系

图 3 为中子辐照(辐照剂量为 $1 \times 10^{18} \text{n}^\circ\text{cm}^{-2}$) 硅片表面清洁区宽度与退火时间之间的关系(退火温度为 1100°C), 由图可见, 退火温度一定, 清洁区一旦形成, 就不随时间变化. 当退火温度一定时, 随着退火时间的延长, 间隙氧逐渐地在已形成的稳定的沉淀核上沉淀, 保温时间达到一定值时, 间隙氧基本上转变为沉淀氧.

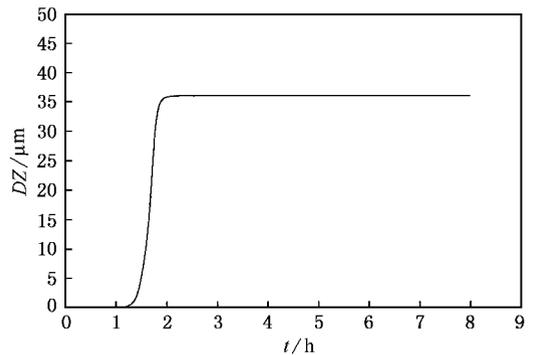


图 3 中子辐照硅片表面清洁区宽度(DZ)与退火时间的关系(辐照剂量为 $1 \times 10^{18} \text{n}^\circ\text{cm}^{-2}$, 1100°C 退火)

将不同辐照剂量样品 N'_1, N'_2, N'_3 (辐照剂量分别为 $3 \times 10^{16}, 4.5 \times 10^{17}, 1.1 \times 10^{18} \text{n}^\circ\text{cm}^{-2}$) 进行等时热处理.

图 4 为等温($950-1100^\circ\text{C}$) 等时(8h)热处理时, 中子辐照剂量对清洁区宽度的影响. 可见, 清洁区宽度与中子辐照剂量之间为反比关系, 即中子辐照剂量越大, 清洁区宽度越窄; 同时观察到, 950°C 时, 曲线变化很缓慢, 而温度高于此温度后, 曲线越来越陡, 下降速度加快. 由此可推断, 温度越高, 清洁区宽

度受中子辐照的影响越大;当热处理温度固定时,随着中子辐照剂量的增大,清洁区变窄,因此要获得一定厚度的清洁区,增大辐照剂量的同时必须提高热处理温度。

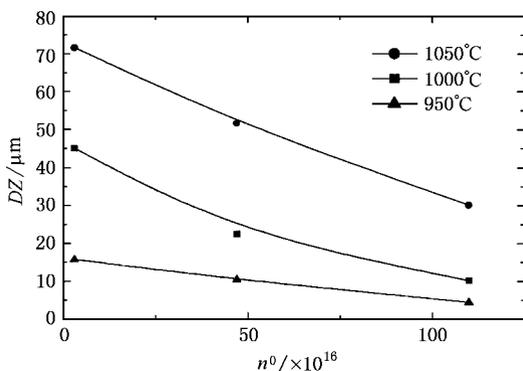


图4 中子辐照硅片清洁区宽度(DZ)与辐照剂量的关系

关于硅的中子辐照缺陷进行了大量的研究^[4-7],在高温退火过程中,间隙型缺陷将会产生位错环、刃型位错等缺陷,实验表明1100°C高温退火对于消除这些间隙型缺陷是不够的,由此可见,间隙型缺陷具有高温稳定性,而空位缺陷在高温退火时易于分解,并产生大量的空位,制约清洁区形成的主要因素是热处理时空位的浓度分布,这是由于空位可以消除氧沉淀引起的体积膨胀产生的失配应力,可以促进氧沉淀的进一步长大.高温退火过程中,氧沉淀是通过非均匀成核机制产生,从以上对于中子辐照硅片高温退火过程中的缺陷分析,间隙型缺陷具有高温热稳定性可作为氧沉淀非均匀成核的核心,而空位缺陷在高温退火时分解产生大量的空位促进氧沉淀的进一步长大。

在硅片中要实现本征吸除效果,一般要采用两步(高温-低温)三步(高温-低温-高温)甚至多步退火,也有一步退火形成本征吸除效果的报道,但这些都受到硅中杂质缺陷含量、环境及硅单晶的热历史等因素的制约,在特殊情况下才得以实现.退火工艺复杂,步骤多时间长,重复性及稳定性差,工艺很难归一.典型的本征吸除工艺要经过三步约50h退火实现:第一步退火:1100°C左右,使硅片表面氧外扩散,氧在硅中扩散系数随温度的增大而增大.只有经高温退火,才能使硅片表面氧外扩散形成低氧区,也是最终的硅片表面清洁区.第二步退火:700°C左右,

使硅片体内形成高密度沉淀核心.因为氧沉淀成核速率在700°C左右最高,一般选低温退火使硅中氧沉淀成核.第三步退火:1100°C左右,使硅片体内氧加速沉淀.硅中氧沉淀的长大过程是由扩散控制.选高温退火,氧在硅中扩散加快,如果有沉淀核心存在,必然使硅中氧沉淀加快.但如果选择温度过高,沉淀核心溶解,也不利于氧的沉淀。

从上述工艺分析看出,第一步退火和第三步退火温度差别不大,都在1100°C左右.如果省去成核的低温退火,就可将第一步退火和第三步退火合为一步退火.如果硅单晶中由于杂质、缺陷的存在或者由于硅单晶热历史不同在硅中存在氧沉淀的核心,而这些核心足够大不致于在高温退火时被溶解,就可以把本征吸除退火简化为一步退火.另外,如果在高温下氧沉淀能快速完成,就可将本征吸除的三步退火合一。

直拉硅经中子辐照后由于辐照缺陷和硅中氧的相互作用,形成一些稳定的间隙型辐照缺陷,它可以作为硅中氧沉淀非均匀成核核心.另外,辐照硅中大量的点缺陷存在加速了硅中氧的扩散.这样,无论对于硅中氧的外扩散或体内氧的沉淀都有促进作用.故在硅片表面氧外扩散的同时,体内氧也开始沉淀.所以,对于中子辐照直拉硅,由于存在氧沉淀成核核心,可以省去本征吸除三步退火中的低温退火,而将第一步退火和第三步退火归一,即经一步短时退火就可在硅片表面形成清洁区、在硅体内形成高密度缺陷吸除源。

4. 结 论

由于辐照产生大量的间隙型缺陷作为氧沉淀的核心,辐照引入的空位型缺陷由于可以释放沉淀生长过程中的失配应力而加快了体内氧沉淀的过程,促进了中子辐照直拉硅中的氧沉淀.经一步短时退火就可在硅片表面形成清洁区、在硅体内形成高密度缺陷吸除源.热处理温度越高,清洁区宽度越大.退火温度一定,当清洁区一旦形成,就不随时间变化.辐照剂量不同的样品清洁区宽度也不同,辐照剂量越大,清洁区宽度越窄.辐照缺陷同硅中氧的相互作用的结果是快速形成本征吸除效果的主要因素,从而把热历史的影响降到次要地位。

- [1] Tan T Y 1977 *Appl. Phys. Lett.* **30** 175
- [2] Hideki 1981 *Jap. Appl. Phys.* **20** 31
- [3] Seiichi Isomae, Shigeru Aoki, Kikuo Watanabe 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 817
- [4] Sumino K 1999 *Radiation Effects and Defects in Solids* **148** 33
- [5] Meng X T, Charalambous S *et al* 1995 *Radiation Effects and Defects in Solids* **133** 97
- [6] Tian R H *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 952 [in Chinese] 田人和等 1998 *物理学报* **47** 952]
- [7] Li Y X, Ju Y L and Xu Y S 1996 *J. Cryst. Growth.* **160** 250

The intrinsic gettering in neutron irradiation czochralski-silicon^{*}

Li Yang-Xian¹⁾ Liu He-Yan¹⁾ Niu Ping-Juan¹⁾ Liu Cai-Chi¹⁾ Xu Yue-Sheng¹⁾ Yang De-Ren²⁾ Que Duan-Lin²⁾

¹⁾ (School of Material Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

²⁾ (State Key Laboratory for Silicon Material, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 14 May 2002; revised manuscript received 10 June 2002)

Abstract

In this work, the intrinsic gettering in neutron irradiated czochralski-silicon is studied. The result shows that a denuded zone at the surface of the neutron irradiated czochralski-silicon wafer may be formed through one-step short-time annealing. The width of the denuded zone is dependent on the annealing temperature and the dose of neutron irradiation, while it is unrelated to the annealing time in case the denuded zone is formed. We conclude that the interaction between the defects induced by neutron irradiation and the oxygen in the silicon accelerates the oxygen precipitation in the bulk, and becomes the dominating factor of the quick formation of intrinsic gettering. It makes the effect of thermal history as the secondary factor.

Keywords : intrinsic gettering (IG), neutron irradiation, czochralski-silicon

PACC : 8160C, 6180, 8190

^{*} Project supported by the Key Projects of National Nature Science Foundation of China (Grant No. 50032010), the Nature Science Foundation of Hebei Province, Key Projects of Nature Science Foundation of Tianjin City.