

低起始温度的线性升温热处理对直拉硅中 氧沉淀的影响^{*}

崔 灿^{1)†} 马向阳²⁾ 杨德仁²⁾

1) (浙江理工大学物理系 杭州 310018)

2) (浙江大学硅材料国家重点实验室 杭州 310027)

(2007 年 4 月 19 日收到, 2007 年 7 月 21 日收到修改稿)

研究了直拉硅片从不同的温度线性升温(Ramping)到 750℃, 然后在 750℃退火 64 h 过程中的氧沉淀行为. 结果表明, Ramping 对硅片中氧沉淀的形成有明显的促进作用, 且起始温度越低促进作用越强. 这是因为在 Ramping 处理中, 低温(450—650℃)热处理阶段氧的扩散速率显著增强, 促进了氧沉淀核心的形成, 且较低的 Ramping 升温速率有利于氧沉淀核心的稳定和继续长大. 进一步的实验结果还表明, 低起始温度的 Ramping 处理可应用于硅片的内吸杂工艺, 能促进氧沉淀的生成提高硅片的内吸杂能力, 减少热预算, 但不适用于魔幻洁净区(MDZ)工艺.

关键词: 直拉硅, 氧沉淀, 退火

PACC: 6280C, 6170Q, 6170T

1. 引 言

氧是直拉(CZ)硅单晶中最重要的杂质, 它是在单晶生长过程中从石英坩埚中引入的, 在原生的 CZ 硅单晶中间隙氧浓度([O_i])高达 $5 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 氧杂质的存在不但能大大提高硅片的机械强度, 而且在退火过程中能在硅片内生成大量的氧沉淀和诱生缺陷从而有效地吸除硅片表面活性区的金属杂质, 提高集成电路的成品率^[1]. 氧沉淀和诱生缺陷等体缺陷(BMD)的密度决定了硅片的内吸杂(IG)能力. CZ 硅中氧沉淀的行为非常复杂, 它与硅单晶中初始的氧浓度^[2]、热历史^[3]、掺杂元素^[4, 5]、热处理的条件^[6, 7]等有着紧密的关系.

随着用于超大规模集成电路(ULSI)生产的 CZ 硅单晶直径的增大和磁场技术的使用, CZ 硅片中初始 [O_i] 越来越低^[8], 并且先进的器件工艺中热处理的温度和时间都趋于降低和减少, 因此在器件生产工艺中比较难获得高密度的氧沉淀, 从而使 IG 工艺面临巨大的挑战. 近年来, 研究者们已经提出几种

方法来促进 CZ 硅中氧沉淀的生成, 如在 CZ 硅中掺入氮和锆等杂质^[4, 5], 通过快速热处理(RTP)引入高浓度的空位(魔幻洁净区(MDZ)工艺)^[9]或者改变热处理工艺等^[10, 11]. 在我们以前的文章中, 曾报道通过降低线性升温(Ramping)热处理的升温速率可以在普通 CZ 硅片和重掺砷、锑的 CZ 硅片中产生高密度的氧沉淀^[10]. 但是, 到目前为止, Ramping 处理对于氧沉淀的影响的研究还仅限于较高的起始温度, 低起始温度(如 300℃左右)的 Ramping 处理及其在 IG 工艺中的应用并没有被报道.

本文研究了低起始温度的 Ramping 热处理对 CZ 硅中氧沉淀的影响及其在硅片 IG 工艺中的应用. 实验结果表明, 低起始温度的 Ramping 热处理能够促进氧沉淀的形核和长大, 并且可以替代常规高-低-高(Hi-Lo-Hi)三步退火 IG 工艺中的低-高(Lo-Hi)处理, 促进氧沉淀的形成提高硅片 IG 能力, 还可以减少热预算, 这对工业生产有着积极的指导意义.

2. 实 验

本实验采用了 200 mm 直径 [100] 晶向的 p 型 CZ

^{*} 教育部创新团队和新世纪优秀人才支持计划、国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2007CB6130403)和浙江理工大学科研启动基金(批准号: D613265-Y)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: mseyang@zju.edu.cn

硅片,厚度为 $600 \mu\text{m}$,原生电阻率是 $8.5\text{--}10.0 \Omega \cdot \text{cm}$. 双面抛光后,硅片中初始 $[\text{O}_i]$ 由 Bruker IFS 66 v/S 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 测得为 $1.1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$,其转换因子为 $3.14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

首先,研究了低温 Ramping 处理对氧沉淀的影响,将硅片从 $300\text{--}750^\circ\text{C}$ 之间不同的起始温度以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 750°C ,并且在 750°C 退火 64 h . 经过热处理的样品均用 FTIR 测量其 $[\text{O}_i]$ 的变化,并且部分样品离子减薄,使用透射电子显微镜 (TEM) 观察硅片中形成的氧沉淀的形貌.

其次,研究了基于低起始温度的 Ramping 处理的 IG 工艺,并与常规的 Hi-Lo-Hi 工艺处理的结果进行比较. 基于低起始温度的 Ramping 处理的 IG 工艺有两种,第一种是 Hi + Ramping 处理,即让硅片经过 1150°C , 4 h 的高温处理,然后再从 300°C 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 1150°C ,并且为了研究 Ramping 处理在低氧浓度硅片 IG 中的应用,我们还采用了与上述硅片具有几乎相同生长参数 $[\text{O}_i]$ 为 $9.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 的硅片作为对比;第二种是 RTP + Ramping 处理,即让硅片经过 RTP (1250°C , 50 s) 处理,然后再从 300°C 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 1150°C . 作为参考的常规 Hi-Lo-Hi 工艺为: 1150°C , $4 \text{ h} + 750^\circ\text{C}$, $8 \text{ h} + 1050^\circ\text{C}$, 16 h ,作为参考的 MDZ 工艺为: RTP (1250°C , 50 s) + 800°C , $4 \text{ h} + 1000^\circ\text{C}$, 16 h . 在本文的实验中,所有的热处理均在 Ar 气氛下进行. 所有经过 IG 工艺处理后的样品解理后,使用 Sirtl 液进行择优腐蚀,然后用 Olympus MX50 光学显微镜观察体缺陷 (BMD) 在 (110) 解理面的分布.

3. 实验结果和讨论

3.1. 低起始温度的 Ramping 处理对氧沉淀的影响

图 1 显示了经过 Ramping (从 300°C 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温到 750°C) 处理的样品和没有经过 Ramping 处理的样品在后续 750°C , 64 h 热处理过程中 $[\text{O}_i]$ 的变化. 可以看出,没有经过 Ramping 处理的样品在 750°C 热处理过程中 $[\text{O}_i]$ 没有明显的下降,而在经过低温 Ramping 预处理的样品中 $[\text{O}_i]$ 则很快地下降到一个较低的浓度. 因此可以认为,低温 Ramping 预处理可以促进 CZ 硅中氧沉淀的生成.

图 2 (a) 为经过 Ramping 预处理的样品在 750°C , 64 h 热处理后体内氧沉淀的 TEM 照片. 可以看出,

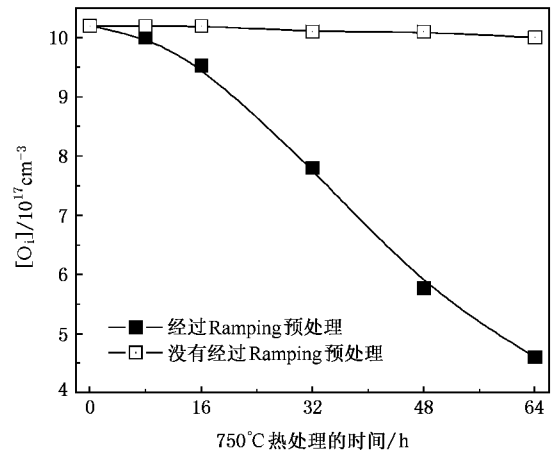


图 1 经过和没有经过 Ramping 预处理的样品在后续 750°C 热处理过程中 $[\text{O}_i]$ 随时间的变化

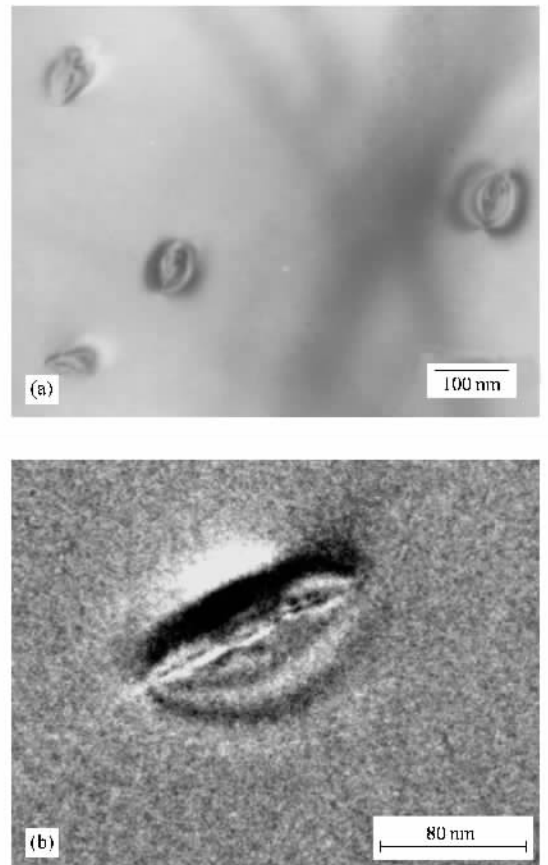


图 2 经过和没有经过 Ramping 预处理的样品继续经过 750°C , 64 h 处理后,生成的氧沉淀的 TEM 照片 (a) 经过 Ramping 处理的硅片 (b) 未经过 Ramping 处理的硅片

在经过 Ramping 预处理的硅片中生成了高密度的尺寸约为 60 nm 的片状氧沉淀 (密度约为 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). 而在直接经过 750°C , 64 h 热处理的硅片中,氧沉淀的密度就比较低,难于观察到,典型的氧

沉淀形貌如图 2(b)所示,也是片状的氧沉淀,其尺寸约为 120 nm. 由此可以说明,Ramping 预处理有利于增强氧沉淀的密度.

图 3 显示了经过从不同起始温度(300—750℃)到 750℃的 Ramping(升温速率均为 1℃/min)预处理的 CZ 硅片在 750℃,64 h 退火后,硅片中氧沉淀量与 Ramping 起始温度的关系. 从图 3 中可以看出,不同起始温度的 Ramping 处理,对氧沉淀的促进作用差别很大,起始温度越低对氧沉淀的促进作用越强. 比较 Ramping 起始温度为 300、450 和 550℃的样品中的氧沉淀量,我们还可以判断,从 300℃线性升温到 550℃之间的低温热处理对氧沉淀的促进作用最强,而此温度刚好是热施主生成的温度段.

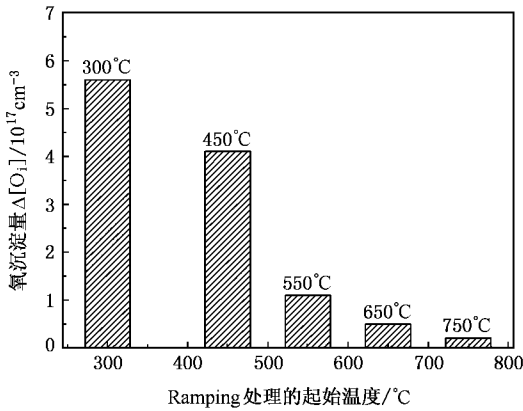


图 3 从不同的起始温度 Ramping 到 750℃的样品继续经过 750℃,64 h 处理后,氧沉淀量与起始温度的关系

根据 CZ 硅中氧原子固溶度与温度的关系,可知 650—750℃是氧沉淀形核的最佳温度段^[12]. 在这个温度段里,较长时间(< 128 h)的热处理可以在直拉硅中产生大量的氧沉淀核心,但很难用 FTIR 探测到明显的 $[O_i]$ 的下降. 然而,在本实验中却发现硅片经过低温 Ramping 处理后,在 750℃,64 h 热处理过程中氧沉淀被极大地促进. 我们知道,氧沉淀的形成和长大是一个热力学和动力学共同决定的过程,在 750℃以下,热力学的因素不是最主要因素,氧沉淀的形核主要由氧原子的扩散来决定. 前人的研究表明,在 > 650℃和 < 450℃这两个温度段,氧原子在硅中的扩散速率可以用公式 $D(T) = 0.13 \exp(-2.53 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ 来模拟,但在 450—650℃低温热处理过程中,氧原子在硅中的扩散不再遵循这个经验公式,而是表现出异常的增强扩散^[13]. 结合前人的研究,我们认为,CZ 硅中的氧原子在 Ramping 处理的低温阶段(450—650℃)形成了

某种氧关的复合体,如类氧分子(O_{2i})^[14],氧-空位复合体($V-O_i$)^[15]或者氧-自间隙复合体($I-O_i$)^[16],这些复合体具有普通间隙氧原子的 10^3 — 10^4 倍的扩散速率,增强了氧原子的扩散,并最终促进氧沉淀的形核. 值得注意的是,450℃是热施主产生的最佳温度,在 Ramping 处理的过程中,这些快速扩散的氧关复合体将首先聚集形成了热施主,随后氧原子继续以热施主为核心团聚形成了氧沉淀核心,因此在 450℃左右的 Ramping 处理对氧沉淀的促进作用最为明显. 然而,根据本实验中得到的数据我们还不能确定在低温阶段形成的氧关复合体的具体种类. 此外,根据氧沉淀生长的动力学分析还可以知道,在 Ramping 处理中,较低的升温速率(1℃/min)还可以保证在低温 Ramping 过程中形成的绝大部分小的氧沉淀核心的稳定和长大^[11]. 这是因为,根据氧沉淀的形核理论,在一定温度下只有尺寸大于氧沉淀的临界形核尺寸的氧沉淀核心才能稳定的长大,而小于临界形核尺寸的氧沉淀核心会溶解. 而在本实验中,较低的升温速率使得硅片中在低温阶段形成的小尺寸的氧沉淀核心始终大于氧沉淀的临界形核尺寸,能够稳定的缓慢的长大,而不会溶解. 综合以上因素,低温 Ramping 能够增强硅片中氧沉淀的形核,从而最终促进了硅片在后续 750℃热处理过程中大量氧沉淀的形成.

3.2. 基于低温 Ramping 处理的内吸杂工艺

在上述研究的基础上,我们提出了一种新颖的利用低起始温度 Ramping 促进氧沉淀的 IG 工艺(Hi + Ramping),并且为了使氧沉淀在短时间内长大,Ramping 处理的截止温度提高到了 1150℃.

图 4 显示了 CZ 硅片经过不同的热处理后,(110)解理面的 BMD 的光学显微镜照片. 可以看出,在三个硅片中都生成了均匀的高密度的 BMD,而且在硅片近表面由于氧原子的外扩散都形成了良好的洁净区(DZ). 比较图 4(a)和(b),在经过 Ramping 处理的样品中有更高密度的 BMD,进一步证明了 Ramping 处理可以促进硅片中高密度氧沉淀的生成,增强了硅片的 IG 能力. 并且在基于 Ramping 的 IG 工艺中,使用 Ramping 取代常规 Hi-Lo-Hi 三步退火 IG 工艺中的 Lo-Hi 退火,缩短了热处理的时间,降低了热处理的平均温度,因此降低了 IG 工艺的热预算,符合集成电路工艺发展的趋势. 比较图 4(b)和(c),还可以看出,尽管在低氧浓度的硅

片中,氧浓度过饱和度降低,氧沉淀形成的动力学条件被削弱了,但是生成的氧沉淀密度仍然很高,与高氧浓度的样品差别不大,因此这种基于低温

Ramping 处理的 IC 工艺可以很好的满足大直径低氧浓度硅片的集成电路生产工艺的需要.

通过上述分析可知,起始温度很低的 Ramping

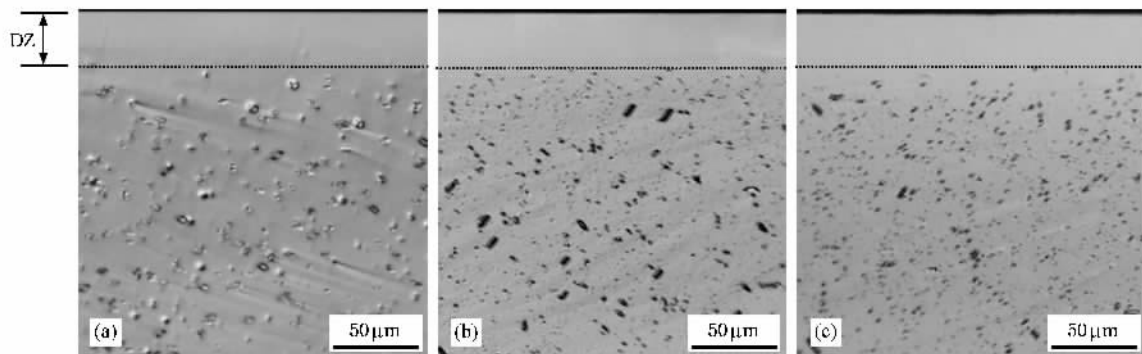


图 4 经过不同热处理后的硅片(110)解理面的 BMD 分布 (a) Hi-Lo-Hi (高 O₂ 样品) (b) Hi + Ramping (高 O₂ 样品) (c) Hi + Ramping (低 O₂ 样品)

工艺有很强的氧沉淀形核能力,能够使硅片中过饱和的间隙氧原子充分地沉淀,因此只有在间隙氧原子充分外扩散并且残留的间隙氧原子浓度足够低的硅片近表面才会生成 DZ. 图 5 显示了经过普通 MDZ 工艺 (RTP + 800°C 4 h + 1000°C 16 h) 和 RTP + Ramping (从 300°C 以 1°C/min 的速率升温到 1150°C) 处理的样品的(110)解理面的腐蚀图. 可以看出,两个样品体内都有大量的 BMD 生成,并且在经过 MDZ 工艺处理的硅片表面有 30 μm 宽的 DZ,但在使用 Ramping 取代 Lo-Hi 退火的硅片表面却只有

3—5 μm 的 DZ. 这是因为在 MDZ 工艺中, RTP 预处理引入的空位浓度分布决定了氧沉淀密度的分布,从而形成了 DZ;而在 RTP + Ramping 的热处理中, RTP 处理过程中高温持续时间很短,只有硅片表面几个微米的区域的氧原子发生了外扩散^[17],体内氧原子依然保持较高的浓度,这些较高浓度的氧原子在形核能力极强的 Ramping 退火过程中形成了高密度的氧沉淀,不能形成满足集成电路工艺需要的 DZ,因此这种低起始温度的 Ramping 处理不适合替代 MDZ 工艺中的 Lo-Hi 退火.

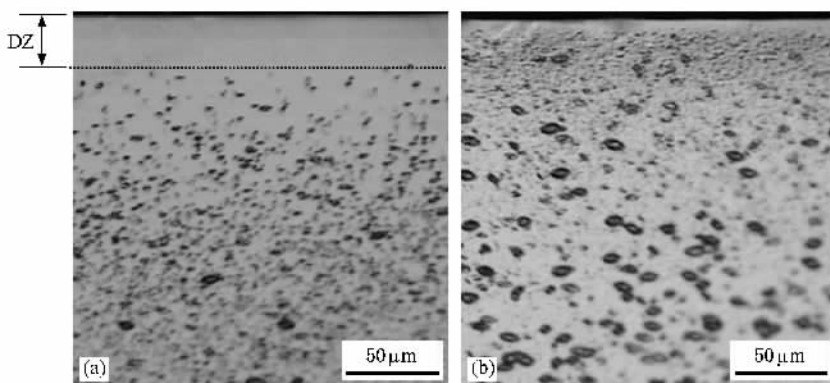


图 5 经过不同热处理后的硅片(110)解理面的 BMD 分布 (a) RTP + Lo-Hi (MDZ 工艺); (b) RTP + Ramping

4. 结 论

本文研究了低起始温度的 Ramping 热处理对 CZ 硅中氧沉淀的影响. 首先,研究了不同起始温度

的 Ramping 处理对 CZ 硅中的氧沉淀行为的影响,发现低温 Ramping 预处理能够促进后续热处理过程中的氧沉淀. 分析认为,硅片在低温 Ramping 过程中形成了氧关复合体,它能增强氧原子的扩散,促进氧沉淀核心的形成,并且较低的升温速率也有利于小

的氧沉淀核心的稳定和长大.在此基础上,研究了基于低温 Ramping 处理的 IG 工艺,使用低起始温度的 Ramping 处理替代常规 Hi-Lo-Hi IG 工艺中的 Lo-Hi 处理,不但增强了硅片的 IG 能力,而且有效缩

短了热处理的时间,减少了热预算.但低起始温度的 Ramping 处理不能替代 MDZ 工艺中的 Lo-Hi 处理,这是因为在 RTP 处理的过程中,硅片表面的氧原子没有充分外扩散.

-
- [1] Rozgonyi G A , Pearce C W 1978 *Appl. Phys. Lett.* **32** 747
- [2] Shimura F 1994 *Oxygen in Silicon* (New York :Academic) p 434
- [3] Kung C Y 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 4654
- [4] Yu X , Yang D , Ma X , Li H , Shen Y , Tian D , Li L , Que D 2003 *J. Cryst. Growth* **250** 359
- [5] Cui C , Yang D , Yu X , Ma X , Li L , Que D 2004 *Semicond. Sci. Tech.* **19** 548
- [6] Isomae S , Aoki S , Watanabe K 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 817
- [7] Cui C , Yang D , Ma X , Fan R , Que D 2006 *Phys. Stat. Sol (a)* **203** 2370
- [8] Hirata H , Hoshikawa K 1992 *J. Cryst. Growth* **125** 181
- [9] Ma X , Fu L , Tian D , Yang D 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 84502
- [10] Zhao Y , Li D , Ma X , Yang D 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 1539
- [11] Kissinger G , Grabolla T , Morgenstern G , Richter H , Graf D , Vanhellemont J , Lambert U , vonAmmon W 1997 *Electrochem. Soc. Proc.* **97** 74
- [12] Que D L , Chen X Z 2000 *Silicon Materials Science and Technology* (Hangzhou : Zhejiang University Press) p490 (in Chinese) [阙端麟、陈修治 2000 硅材料科学与技术(杭州 浙江大学出版社) 第 490 页]
- [13] Newman R C 2000 *J. Phys. : Condens. Matter* **12** 335
- [14] Gösele U , Ahn K Y , Marioton B P R , Tan T Y , Lee S T 1989 *Appl. Phys. A : Solids Surf.* **48** 219
- [15] Oates A S , Binns M J , Newman R C , Tucker J H , Wilkes J G , Wilkinson A 1984 *J. Phys. C* **17** 5695
- [16] Ourmazd A , Schröter W , Bourret A 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 1670
- [17] Cui C , Yang D , Ma X , Fu L , Fan R , Que D 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2407

Effect of ramping from low temperatures on oxygen precipitation in Czochralski silicon^{*}

Cui Can^{1,2)} Ma Xiang-Yang²⁾ Yang De-Ren^{2)†}

¹ *Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*

² *State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*

(Received 19 April 2007; revised manuscript received 21 July 2007)

Abstract

Czochralski (CZ) silicon wafers were firstly subjected to a variety of ramping annealing from low temperatures to 750°C, and then subjected to a prolonged anneal at 750°C for up to 64 h. It was revealed that the prior ramping anneal from low temperature lead to strong enhancement of oxygen precipitation in the subsequent annealing, and the lower the starting temperature the stronger the enhancement. It is considered that at low temperatures (450—650°C) the diffusion of oxygen was greatly enhanced and therefore the nucleation of oxygen precipitation was facilitated. Moreover, the slow ramping rate could also increase the stability as well as facilitate the growth of the oxygen precipitate nuclei formed at low temperature. A novel internal gettering (IG) process based on ramping anneal from low temperature has been developed, which can reduce the annealing time and therefore the thermal budget. However, the ramping anneal from low temperature is not available for the application of magic denude zone (MDZ) process.

Keywords: Czochralski silicon, oxygen precipitates, annealing

PACC: 6280C, 6170Q, 6170T

^{*} Project supported by the Programs for Innovative Research Groups and New Century Excellent Talents in Universities from the Ministry of Education of China, the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB6130403) and the Scientific Research Starting Foundation of Zhejiang Sci-Tech University, China (Grant No. 0613265-Y).

[†] Corresponding author. E-mail: mseyang@zju.edu.cn