

## 直拉单晶硅中洁净区形成后铜沉淀行为的研究\*

张光超<sup>1)</sup> 徐进<sup>1)2)†</sup>

1) (厦门大学材料学院, 厦门 361005)

2) (浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2012年8月17日收到; 2012年11月26日收到修改稿)

本文研究了直拉单晶硅中形成洁净区后过渡族金属杂质铜的沉淀行为. 样品经过高低高三步常规热处理形成洁净区后, 在不同温度下引入杂质铜, 然后对样品分别进行普通热处理和快速热处理, 通过腐蚀和光学显微镜研究发现, 在 700 °C 引入铜杂质后经过普通热处理和快速热处理都不会破坏洁净区, 在 900 °C 和 1100 °C 引入铜杂质后经过普通热处理不会破坏洁净区, 而经过快速热处理会破坏洁净区. 研究表明, 快速热处理可以使硅片体内产生大量的空位, 空位的外扩散是破坏洁净区的主要原因.

关键词: 直拉单晶硅, 铜沉淀, 洁净区

PACS: 61.72.Yx, 61.72.Cc, 61.72.S-, 61.72.uf

DOI: 10.7498/aps.62.076103

## 1 引言

在现代集成电路制备工艺中, 随着超大规模集成电路的发展和特征线宽的降低<sup>[1]</sup>, 单晶硅中微缺陷以及各种杂质对集成电路成品率的影响也愈来愈明显, 这其中以过渡族金属的影响尤为显著. 由于不锈钢设备的大量使用使得过渡族金属很容易沾污硅片<sup>[2]</sup>, 并且硅中过渡族金属的固溶度随温度的降低而迅速下降, 因此高温热处理时进入硅片的过渡族金属杂质很容易在随后的冷却过程中沉淀下来形成复合体, 这会在很大程度上降低材料的电学性能. 虽然随着设施的改进, 硅中过渡族金属杂质的浓度得到了显著的降低, 但是仍然无法做到完全避免其沾污<sup>[3]</sup>.

工艺上常利用物理方法和硅片本身固有的性质有效吸除表面金属沾污来提高器件的成品率, 这种工艺称之为吸杂工艺. 其中, 内吸杂工艺由于避免了背面物理损伤而引入的缺陷, 且会增强硅片的机械强度, 从而被广泛的应用在超大规模集成电路的制造中. 内吸杂工艺是在硅片近表面的器件有源

区域形成无晶体缺陷的洁净区, 而在硅片体内则是生成高密度的氧沉淀作为金属的吸杂源<sup>[4]</sup>. 硅片中一旦有金属源自沉淀, 为了抑制近表面区域的金属沉淀, 硅片内必须产生足够高密度的氧沉淀作为金属吸杂源. 高低高三步热处理工艺是一种传统内吸杂工艺<sup>[5]</sup>, 第一步高温处理以达到氧的外扩散效果, 第二步低温处理以在硅片体内形成高密度的氧沉淀核心, 第三步高温处理使氧沉淀长大并诱生出高密度的缺陷. 这样氧沉淀及其诱生缺陷就可以作为过渡金属的异质形核点, 利用松弛吸杂机理从而达到吸杂的作用, 这就是内吸杂的基本原理<sup>[2]</sup>.

铜作为重要的过渡族金属之一, 是硅片中一种主要的有害金属杂质. 在硅片和器件的制造过程中, 如果化学清洗、等离子体工艺乃至铜互连工艺等稍有失控, 就有可能带来铜沾污. 晶体硅中的铜杂质会以间隙铜、铜相关复合体、铜沉淀等多种形式存在, 它们都会对器件的性能和可靠性产生一定程度的不利影响, 其中以铜沉淀的危害最大<sup>[6-10]</sup>. 研究表明, 铜沉淀会显著降低硅片的少子寿命<sup>[11-15]</sup>, 增加 p-n 结的漏电流<sup>[16,17]</sup>, 以及破坏栅极氧化层的完整性<sup>[18-20]</sup>. 同时, 由于在硅中具有

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50902116)、硅材料国家重点实验室开放基金 (批准号: SKL2012-17) 和福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xujinmse@xmu.edu.cn

快速扩散速率和固溶度随温度急剧下降等特性<sup>[21]</sup>, 铜很容易在热处理的冷却过程中在硅片中形成沉淀. 因此, 硅中铜沉淀一直是硅材料界重视的研究课题.

综上, 无论是从学术上还是工业应用上来看, 研究洁净区形成后铜沉淀的行为都有着很重要的意义. 本文通过腐蚀和光学显微镜观察, 研究了洁净区形成后铜杂质的沉淀行为, 并分析了影响洁净区中铜沉淀生成的因素.

## 2 实验

实验选取在氩气保护气氛下生长的直径 100 mm, p 型 (100) 晶向的单面抛光的直拉单晶硅片作为样品. 将样品分割成 20 mm × 20 mm × 1.5 mm 大小, 然后用 CP4 腐蚀液 (体积比 HF:HNO<sub>3</sub> = 1 : 3) 进行化学抛光. 然后样品经过一号液和二号液清洗, 其一号液和二号液分别是 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1:5 和 HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1:6 (体积比). 将样品分为 A1, A2, A3 和 B1, B2, B3 六组进行实验. 实验热处理步骤如表 1 所示. 其中洁净区处理方法是采用的高低高三步热处理 (1 150 °C/4h+750 °C/8h+1050 °C/16 h), 铜沾污过程是将样品浸入到浓度为 0.5 mol/L 的 CuCl<sub>2</sub> 溶液中. 常规热处理用 N<sub>2</sub> 作为保护气氛, 快速热处理用 Ar 作为保护气氛. 样品热处理完成后在空气中冷却, 冷却速率大约为 30 K/s.

样品温度降至室温后, 将硅片样品进行垂直解理, 用 Sirtl 腐蚀液 (体积比 5 mol/L Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:50% HF = 1:1) 腐蚀 5 min, 然后在光学显微镜下观察其截面 (011) 的缺陷分布.

表 1 样品热处理步骤

样品	步骤			
	1	2	3	4
A1	高低高热处理	Cu 沾污	700 °C/6 min	1250 °C/30 s
B1	高低高热处理	Cu 沾污	700 °C/6 min	1100 °C/2 h
A2	高低高热处理	Cu 沾污	900 °C/6 min	1250 °C/30 s
B2	高低高热处理	Cu 沾污	900 °C/6 min	1150 °C/2 h
A3	高低高热处理	Cu 沾污	1100 °C/6 min	1250 °C/30 s
B3	高低高热处理	Cu 沾污	1100 °C/6 min	1100 °C/2 h

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 低温 (700 °) 引入铜杂质热处理后铜沉淀的行为

将准备好的样品 A1, B1 经过高低高三步热处理后, 浸入到配制好的 0.5 mol/L 的 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶液中沾污, 然后在 700 °C 下热处理 6 min 引入铜杂质. 将样品 A1 进行快速热处理 (1250 °C/30 s), 样品 B1 进行普通热处理 (1100 °C/2 h). 然后对样品进行解理腐蚀观察.

图 1(a), (b) 分别为样品 A1 和 B1 在热处理完成后光学显微镜下观察到的硅片解理面上体内微缺陷的分布情况. 从图中可以看出, 样品在低温 (700 °C) 下引入铜杂质, 然后分别经过快速热处理和常规热处理后, 铜沉淀都分布在硅片体内区域, 洁净区没有遭到破坏. 样品 A1 体内微缺陷密度明显大于样品 B1 的体内微缺陷密度.

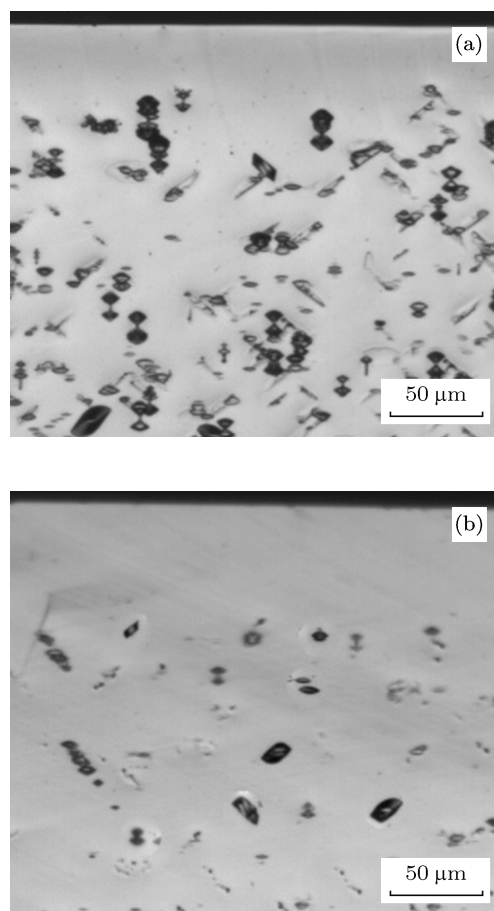


图 1 样品 A1(a) 和 B1(b) 体内微缺陷分布图

### 3.2 中温 (900 °C) 引入铜杂质热处理后铜沉淀的行为

将准备好的样品 A2, B2 经过高低高三步热处理后, 浸入到配制好的 0.5 mol/L 的  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液中沾污, 然后在 900 °C 下热处理 6 min 引入铜杂质. 将样品 A1 进行快速热处理 (1250 °C/30 s), 样品 B1 进行普通热处理 (1100 °C/2 h). 然后对样品进行解理腐蚀观察.

图 2(a), (b) 分别为样品 A2 和 B2 在热处理完成后光学显微镜下观察到的硅片解理面上体内微缺陷的分布情况. 从图中可以看出, 样品在中温 (900 °C) 下引入铜杂质, 经过快速热处理 (1250 °C/30 s) 后, 洁净区遭到破坏, 铜沉淀分布于整个硅片截面, 而样品经过常规热处理 (1100 °C/2 h) 后, 铜沉淀仍然分布在硅片体内区域, 洁净区没有遭到破坏.

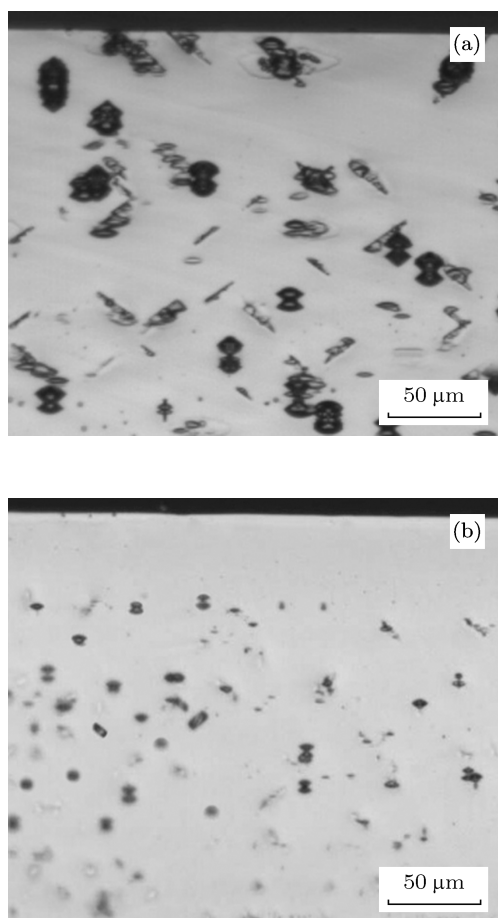


图 2 样品 A2(a) 和 B2(b) 体内微缺陷分布图

### 3.3 高温 (1100 °C) 引入铜杂质热处理后铜沉淀的行为

将准备好的样品 A3, B3 经过高低高三步热处理后, 浸入到配制好的 0.5 mol/L 的  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液中沾污, 然后在 1100 °C 下热处理 6 min 引入铜杂质. 将样品 A3 进行快速热处理 (1250 °C/30 s), 样品 B3 进行普通热处理 (1100 °C/2 h). 然后对样品进行解理腐蚀观察.

图 3(a), (b) 分别为样品 A3 和 B3 在热处理完成后光学显微镜下观察到的硅片解理面上体内微缺陷的分布情况. 从图中可以看出, 与样品 A2, B2 体微缺陷分布相似, 样品经过快速热处理 (1250 °C/30 s) 后, 洁净区遭到破坏, 铜沉淀分布于整个硅片截面, 而样品经过常规热处理 (1100 °C/2 h) 后, 铜沉淀仍然分布在硅片体内区域, 洁净区没有遭到破坏.

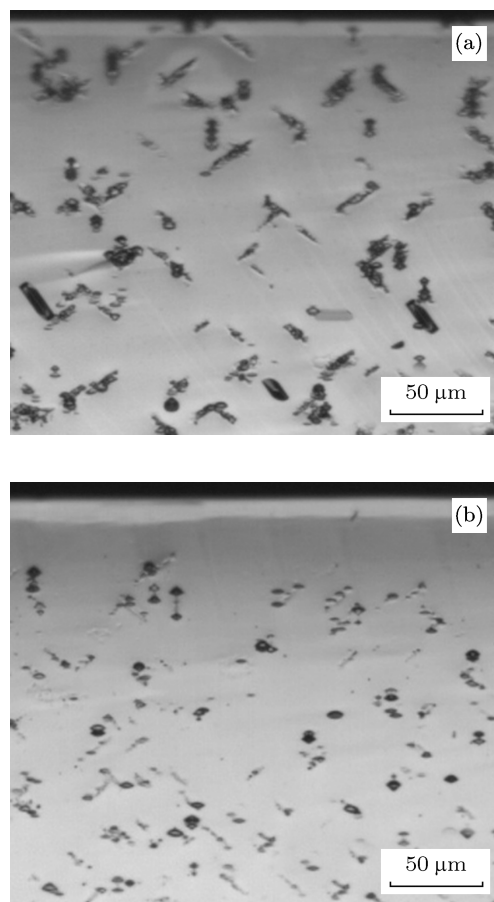
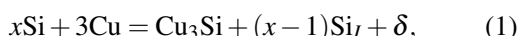


图 3 样品 A3(a) 和 B3(b) 体内微缺陷分布图

众所周知, 过渡族金属元素的扩散速度非常快. 铜在硅中具有很大扩散系数, 且扩散系数对温度

非常敏感, 根据理论计算, 扩散系数在 750 °C 约为  $3.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 在 1250 °C 时为  $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ . 在室温下它可以一个小时内硅中扩散几个甚至几十个毫米, 而在高温下它可以在 10 s 内穿透 650  $\mu\text{m}$  厚的硅片 [21]. 因此, 根据实验所采用的热处理时间和温度可以知道, 铜杂质在硅片中的扩散长度远远大于硅片的厚度. 所以间隙铜在硅片中可以很快的扩散至整个硅片并达到饱和浓度.

已经证明, 铜沉淀的生成过程可以用下式表示 [22]:



式中的  $\delta$  和  $\text{Si}_I$  分别指的是铜沉淀对基体产生的应力和发射的自间隙硅原子. 在铜沉淀过程中一般认为生成的铜沉淀是  $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$  相, 相对于基体硅的摩尔体积 (20  $\text{\AA}^3$ ),  $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$  的摩尔体积较大, 约为 46  $\text{\AA}^3$ , 这就意味着每生成一个铜沉淀, 就会有 1.3 个自间隙硅原子产生, 同时对硅基体产生很大的压应力 [13].

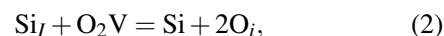
由 (1) 式可知, 铜在硅中的沉淀行为主要受两个因素控制, 化学驱动力和势垒. 铜沉淀的化学驱动力是由于温度迅速下降而导致的硅中过渡族金属铜的极大的过饱和度, 而影响沉淀进行的势垒则主要包括  $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$  形成的界面能和铜沉淀与硅基体之间产生的压应力 [23,24].

通常, 直拉单晶硅中氧的浓度大约是  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 远高于器件制备工艺下硅中氧的固溶度. 所以, 在器件制备工程中, 体内过饱和氧原子会扩散聚集在一起形成氧沉淀. 而氧沉淀的单位体积比基体硅的单位体积大, 因此, 在形成氧沉淀过程中会诱生层错或位错等缺陷以释放应力. 这样, 氧沉淀及其诱生缺陷就可以作为过渡族金属的异质形核点, 利用松弛吸杂机理而达到吸杂的作用, 这就是内吸杂的基本原理 [25]. 高低热处理工艺就是利用高温下体内氧原子的外扩散作用, 在硅片体内形成高密度的氧沉淀及其诱生缺陷, 而在近表面处形成洁净区. 而体内的高密度缺陷可以作为金属杂质的异质形核点, 从而降低金属杂质的形核势垒, 使金属杂质在体内缺陷区形成, 从而达到对金属杂质的内吸杂效果 [5].

实验已经证明, 硅片在 Ar 气氛下进行 1250 °C/30 s 快速热处理, 在快速升温的过程中会向硅片的体内同时注入高浓度的空位及自间隙硅原子, 硅中空位的固溶度要高于自间隙硅原子 [26].

在随后的快速冷却过程中, 一方面自间隙硅原子和空位发生复合, 另一方面两者都向表面外扩散, 其中空位的扩散系数要低于自间隙硅原子, 这就使得远离表面的空位没有足够的时间外扩散到表面. 上述两个因素导致硅片体内残留了一定浓度的空位, 而在近表面空位浓度极低. 进一步地, 在冷却过程中, 残留的空位还会与间隙氧原子结合形成空位氧复合体 [27]. 因此经高温快速热处理退火并快速冷却后, 样品内空位的浓度分布呈倒 U 形, 即两边低中间高. 由于空位及其复合体一方面可以作为铜沉淀的异质形核中心, 另一方面通过与铜沉淀时释放的自间隙硅原子复合, 有利于其数量的减小. 在这两方面因素的作用下, 空位及其复合体会促进铜沉淀.

对于样品 A1, 在 700 °C 下引入的铜杂质不会形成铜沉淀, 而是以间隙铜或者复合体的形式存在硅片体内. 样品经过 1250 °C/30 s 的快速热处理后, 在硅片体内形成倒 U 形浓度分布的空位, 而此时硅片体内存在大量的间隙铜, 在随后的冷却过程中, 这些过饱和的间隙铜会形成铜沉淀, 并释放出大量的间隙硅原子和应力, 这些间隙硅原子会和体内高浓度的空位发生复合, 反应式如下 [28,29]:



式中  $\text{O}_2\text{V}$  和  $\text{O}_i$  分别指的是空位氧复合体和间隙氧原子. 所以释放出的间隙硅原子很大程度上降低了体内空位的浓度. 与此同时, 空位的存在也有利于铜沉淀生成过程中应力的释放. 由于大量间隙铜形成铜沉淀时放出大量的间隙硅原子, 消耗了大量的空位, 使得硅片体内的空位浓度很低, 外扩散现象可以忽略. 综上, 在体内高浓度空位和氧沉淀内吸杂效应的共同作用下, 铜沉淀在体内形成, 洁净区内没有沉淀生成. 对于样品 B1, 经过 1100 °C 热处理后, 在冷却过程中, 由于体内高密度氧沉淀及其诱生缺陷的内吸杂效应, 间隙铜会在体内异质形核, 洁净区不会遭到破坏.

对于样品 A2 和 A3, 洁净区中都有铜沉淀生成. 900 °C 和 1100 °C 引入的铜杂质会以铜沉淀的形式存在, 并在体内氧沉淀的内吸杂作用下分布在硅片的体内. 在随后的 1250 °C/30 s 快速热处理过程中, 体内形成大量的空位, 因为不像样品 A1 中有大量的间隙硅原子消耗空位, 所以在快速热处理结束后, 体内仍存在大量的空位, 这些空位在冷却过程中会发生外扩散. 与此同时, 高温也使体内部分铜

沉淀发生溶解形成间隙铜分布在硅片的体内, 随后的冷却过程中, 体内空位的外扩散和间隙铜的再沉淀是同步发生并且相互促进的, 所以在洁净区中有铜沉淀生成. 对于样品 B2 和 B3, 情况与 B1 类似, 高温热处理过程中部分铜沉淀溶解形成间隙铜, 这些间隙铜在随后的冷却过程中, 由于体内氧沉淀的内吸杂作用又沉淀到样品体内, 所以在洁净区中没有铜沉淀生成.

除了洁净区中铜沉淀分布不同, A 组样品中体内铜沉淀的密度明显大于 B 组样品中的铜沉淀密度, 这也充分说明了空位在铜沉淀过程中的促进作用. 同时样品中各洁净区的宽度不同, 这是由于在不同温度下引入杂质铜的平衡浓度不同导致的<sup>[30]</sup>.

## 4 结论

本文通过腐蚀和光学显微镜对硅片体内微缺陷的观察, 系统的研究了不同温度下引入铜杂质和不同热处理方式对洁净区中铜沉淀行为的影响. 研究发现, 样品在洁净区形成后不同温度下引入铜杂质, 经过常规热处理后洁净区都没有被破坏, 而经过快速热处理, 低温引入铜杂质的样品中洁净区没有破坏, 中高温引入铜杂质的样品洁净区中有铜沉淀生成. 这说明洁净区中铜沉淀的生成很大程度上受硅片体内间隙铜和空位浓度的影响. 因此我们可以提出一个合理的结论, 为了改善 IC 器件的质量, 应当尽量控制洁净区形成后器件体内空位的浓度.

- [1] ThomPson S, Parthasarathy S 2006 *MaterialsThday* **9** 20
- [2] Liu B C, Huang T Y 2006 *China Materials Engineering Dictionary* (Vol. 11) (beijing: Chemical Industry Press) p116–119 (in Chinese) [柳百成, 黄天佑 2006 中国材料工程大典 (11 卷) (北京: 化学工业出版社) 第 116—119 页]
- [3] Bergholz W, Gilles D 2000 *Phys. Stat. Sol. (b)* **5** 222
- [4] Shimura F, Willardson R K 1994 *Academic Press* 41
- [5] Isomae S, Aoki S, Watanabe K 1983 *J. Appl. Phys. Lett.* **55** 817
- [6] Broniatowski A 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 3074
- [7] Davis J R, Rohatgi A 1980 *J. Cryst. Growth.* **75** 67
- [8] Bains S K, Griffiths D P, Wilkes J G, Series R W, Barraclough K G 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 647
- [9] Hamet J F, Abdelaoui R, Nouet G 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 638
- [10] Xu J, Li F L, Yang D R 2007 *Acta Phy. Sin.* 4113 **56** (in Chinese) [徐进, 李福龙, 杨德仁 2007 物理学报 **56** 4113]
- [11] Zhu X, Yang D R, Li M, Chen T, Wang L, Que D L 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 651
- [12] Seibt M, Griess M, Istraov A A, Hedemann H, Sattler A 1998 *Phys. Stat. Sol. (a)* **166** 171
- [13] Istratov A A, Weber E R 1998 *Appl. Phys. A* **66** 123
- [14] Sachdeva R, Istratov A A, Weber E R 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2937
- [15] Istratov A A, Weber E R 2002 *J. Electrochem. Soc.* **79** 2397
- [16] Goetzberger A, Shockley W 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 1821
- [17] Miyazaki M, Sano M, Sumita S, Fujino N 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L295
- [18] Honda K, Ohsawa A, Toyokura N 1984 *Appl. Phys. Lett.* **45** 270
- [19] Hiramoto K, Sano M, Sadamitsu S, Fujino N 1989 *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** L2109
- [20] Wendt H, Cerva H, Lehmann V, Pamler W 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 2402
- [21] Istratov A A, Flink C, Hieslmair H 2000 *Mater. Sci. Eng. B* **72** 99
- [22] Andrei A, Istratov A A, Weber E R 2002 *J. Electrochem. Soc.* **G21** 149
- [23] Xi Z Q, Yang D R, Xu J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3048
- [24] Istratova A A, Weber E R 1998 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Pro.* **A66** 123
- [25] Tan T Y, Gardner E E, Tice W K 1977 *Appl. Phys. Lett.* **30** 175
- [26] Nakamura K, Saishoji T, Kubota T, Iida T, Shimanuki Y, Kotooka T 1997 *J. Cryst. Growth.* **180** 31
- [27] Frewen T A, Sinno T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 191903
- [28] Strunk H, Gosele U, Kolbesen B O 1979 *Appl. Phys. Lett.* **34** 530
- [29] Cristiano F, Grisolia J, Colombeau B 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 8420
- [30] Wang Y Z, Wang N T, Ji C, Zhang G C, Xu J 2012 *Acta Phy. Sin.* **61** 016105 (in Chinese) [王永志, 王娜婷, 吉川, 张光超, 徐进 2012 物理学报 **61** 016105]

# Investigation of copper precipitation in denuded zone in Czochralski silicon\*

Zhang Guang-Chao<sup>1)</sup> Xu Jin<sup>1)2)†</sup>

1) (College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

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

(Received 17 August 2012; revised manuscript received 26 November 2012)

## Abstract

The precipitation behavior of copper in denuded zone (DZ) of Czochralski silicon has been systematically investigated by means of etching and optical microscopy (OM). Firstly, the samples were treated in a conventional furnace by high-low-high annealing for the formation of denuded zone. Subsequently, copper contamination was introduced at different temperatures. Finally, samples were treated with rapid thermal annealing (RTA) and conventional furnace annealing separately. It was found that, copper precipitates could be observed in DZ through OM only in the samples which experienced RTA followed by contamination in 900 °C and 1100 °C. This indicates that the out-diffusion of vacancy which is produced in the process of RTA is the main cause for the copper precipitation in DZ.

**Keywords:** Czochralski silicon, copper precipitation, denuded zone

**PACS:** 61.72.Yx, 61.72.Cc, 61.72.S-, 61.72.uf

**DOI:** 10.7498/aps.62.076103

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50902116), the Opening Project of State Key Laboratory of Silicon Materials (Grant No. SKL2012-17), and the Program for New Century Excellent Talents in Fujian Province University.

† Corresponding author. E-mail: xujinmse@xmu.edu.cn