

直拉硅中氮在高温退火过程中对氧沉淀的影响^{*}

蒋 乐 杨德仁[†] 余学功 马向阳 徐 进 阙端麟

(浙江大学硅材料科学国家重点实验室 杭州 310027)

(2002 年 8 月 7 日收到 2002 年 11 月 18 日收到修改稿)

研究了掺氮直拉硅单晶(NCZ)中氮在高温退火过程中对氧沉淀的影响.通过不同温度高温退火后,测量氧沉淀的生成量和观察硅片体内微缺陷(BMD)密度与高温形核时间的变化关系,同时用透射电子显微镜(TEM)观察氧沉淀及相关缺陷的微观结构.实验结果表明高温退火后氮对硅中氧沉淀形核有明显的促进作用,在相同退火条件下 NCZ 硅中 BMD 密度要远远高于相应的普通直拉硅.这是由于氮在高温下与氧反应形成氮氧复合体(N-V-O)促进了氧沉淀的形核,而且 TEM 的结果表明氧沉淀的形态都是平板状,周围存在应力场.

关键词:直拉硅,掺氮,氧沉淀

PACC:6170Q,6280C,6170T

1. 引 言

随着超大规模集成电路的发展,线宽越来越小,对硅晶体的质量要求越来越高.氧作为直拉硅单晶中的主要杂质来自坩埚的污染,一般以过饱和形式存在于硅中,其浓度在 $10^{18}/\text{cm}^3$ 左右.在集成电路制造的退火工艺中,这些过饱和的氧将会沉淀下来形成氧沉淀,氧沉淀已经被用于集成电路的内吸杂工艺.然而氧沉淀的生成是十分复杂的问题,不仅涉及原生热历史而且还与初始氧浓度有很大关系.随着硅片直径的增大,直拉硅中间隙氧的含量越来越低,氧沉淀的生成越来越难,从而使内吸杂工艺面临大的挑战^[1].因此研究大直径直拉硅中氧沉淀的行为是目前国际硅材料界研究的热点之一.

近年来,微氮直拉(NCZ)硅单晶的性质引起了许多研究者的兴趣,国外和我们最近的实验都已经证实,在大直径普通直拉(CZ)硅中掺氮可以减小空洞型缺陷(voids)的尺寸,使其容易在高温下退火被消除^[2,3];氮能钉扎位错,提高硅片的机械强度^[4,5];同时氮在器件制造过程中能促进氧沉淀,增加硅片的内吸杂能力^[6-8].尽管我们以前做了一些工作,发现氮在高温下能促进氧沉淀,从而抑制空洞型缺陷

的生成,但氮在高温下对氧沉淀行为的影响尚缺乏系统性研究.

本文主要研究了氮在高温下对氧沉淀形核的影响.通过不同温度下退火不同时间后,测量氧沉淀的生成量和观察硅片体内微缺陷(BMD)密度与退火时间的关系,以及氧沉淀的微观结构.实验结果表明,氮在高温退火过程中对氧沉淀有明显的促进作用,同时在相同退火条件下 NCZ 硅中 BMD 密度要远远高于相应的 CZ 硅.这是由于氮在高温下与空位、氧反应形成复合体(N-V-O)促进了氧沉淀的形核,而且在氧沉淀的周围有位错环的生成.

2. 实 验

实验采用 P 型 $\langle 100 \rangle$,直径为 125—150 mm 集成电路用单晶,NCZ 硅单晶是在氮气保护下生长的,CZ 硅单晶是在氩气保护下生长的,在两种单晶尾部相同部位分别取样一片,进行化学机械抛光后样品厚度为 750 μm .两种样品的原始氧浓度由室温 FTIR 测得为 $6.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$,其转换因子为 $3.14 \times 10^{17}/\text{cm}^2$.碳浓度在 FTIR 检测极限之下,氮浓度也在室温 FTIR 检测极限之下,但根据 N-O 复合体的量可以粗略地估计为 $(2-4) \times 10^{14}/\text{cm}^3$ ^[9,10].将部分样

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50032010,60225010)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: mseyang@ dial. zju. edu. cn Tel: 0571-87951667, Fax: 0571-87952322.

品经过 1250 ℃ ,1 h 消除样品的原生热历史 ,然后将所有样品分别在 1150 ,1050 ℃ 氩气保护下退火 4 ,8 ,16 ,32 h .热处理后 ,用 HF 酸漂洗样片 ,去除表面氧化膜 ,用 Nicolet 公司 Impact410 傅里叶红外分析仪测量硅中氧沉淀的量 .最后将硅片按解理面纵向解理 ,用 Sirtl 液腐蚀 4 min ,采用光学显微镜(OLYMPUS MX50)观察 BMD 密度 .然后将退火后的样品在 Ar 离子减薄后 ,用 TEM 观察其体内微缺陷的微观结构 .

3. 结果及分析

图 1 显示了两种原生样品在不同温度下分别退火 4 ,8 ,16 ,32 h 后氧沉淀的生成情况 .由图 1 可知 ,随着退火时间的加长 ,两种样品中氧沉淀生成量都逐渐增加 ,但是 NCZ 硅中氧沉淀量要远远大于 CZ 硅 .

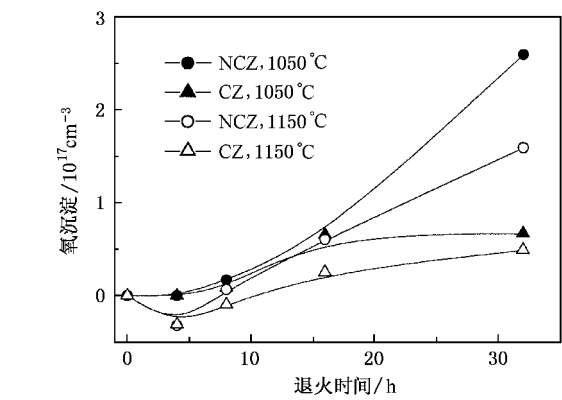


图 1 氧沉淀量随退火时间的变化

图 2 是两种原生样品在不同温度下分别退火 4 ,8 ,16 ,32 h ,BMD 密度的变化情况 .由图 2 可知 ,随

退火时间的延长 ,BMD 密度逐渐增加 ,而且 NCZ 硅样品中 BMD 密度明显高于 CZ 硅样品 .时间越长 ,差别就越明显 .这充分说明 ,在高温下退火 NCZ 硅中氧沉淀密度要远远高于 CZ 硅 .

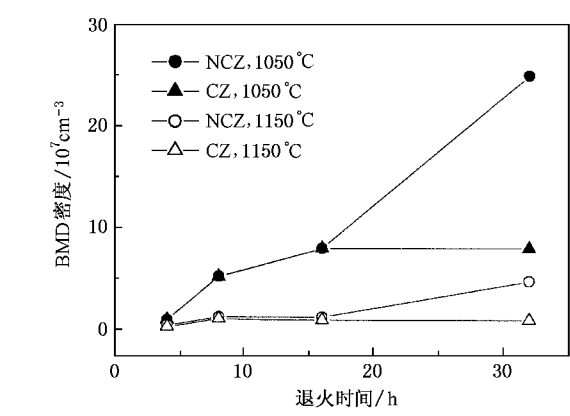


图 2 BMD 密度随退火时间的变化

图 3 显示了两种原生样品在 1050 ℃ ,氩气保护条件下分别退火 32 h ,解理面用 Sirtl 液腐蚀 5 min 后的光学显微镜照片 .显然 NCZ 硅样品(图 3 (b))中的 BMD 密度高于 CZ 硅样品(图 3 (a)).

图 4 显示了两种原生样品经过 1250 ℃ ,1 h 预处理后再分别于 1050 和 1150 ℃ 下退火 4 ,8 ,16 ,32 h 后氧沉淀的生成情况 .由图 4 可见 ,随着退火时间加长 ,两种样品中氧沉淀生成量都逐渐增加 ,而 NCZ 硅中氧沉淀量要远远大于 CZ 硅 .

两种原生样品经过 1250 ℃ ,1 h 预处理后再分别于 1050 和 1150 ℃ 下退火 4 ,8 ,16 ,32 h ,BMD 密度随退火时间的变化如图 5 所示 .从图 5 可以看出 ,两种样品中 BMD 密度随时间加长都是逐渐增加的 ,但 NCZ 硅样品中 BMD 密度明显高于 CZ 硅样品 .

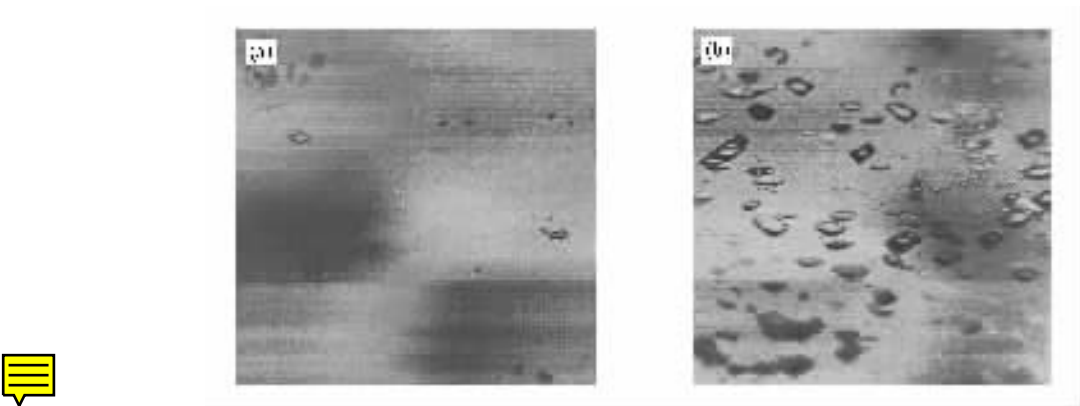


图 3 1050 ℃ ,32 h 退火后光学显微镜下观察到的 BMD 照片 (× 100) (a) 为 CZ 硅样品 (b) 为 NCZ 硅样品

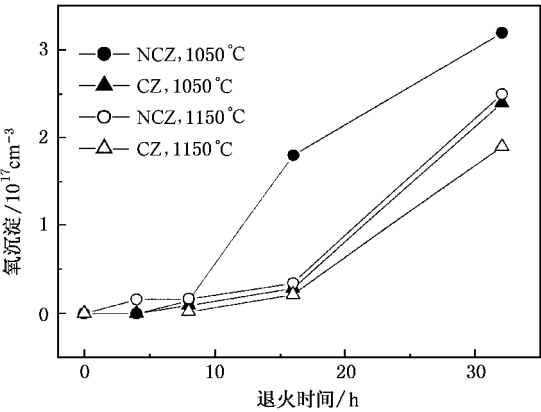


图 4 经 1250 °C ,1 h 预处理再分别于 1050 和 1150 °C 退火后硅中氧沉淀量随退火时间的变化

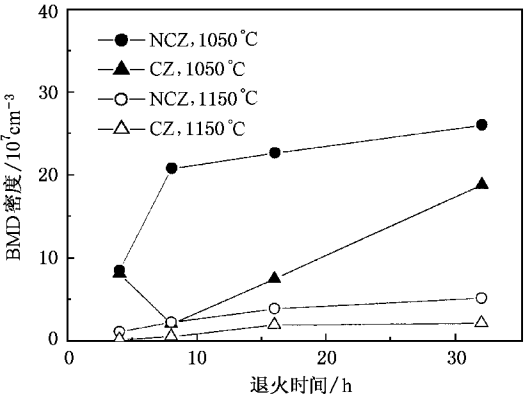


图 5 经 1250 °C ,1 h 预处理再分别于 1050 和 1150 °C 退火后 BMD 密度随退火时间的变化

图 6 是两种原生样品经过 1250 °C ,1 h 预处理再于 1050 °C 下退火 32 h 后 ,解理面用 Sirtl 液腐蚀 5 min 后的光学显微镜照片 .明显看出 NCZ 硅样品(图 6 (b))中 BMD 密度要远远高于 CZ 硅样品(图 6 (a)).

将经过高温退火的 NCZ 硅样品离子减薄以后 ,用透射电子显微镜(TEM)观察其体内 BMD 的微观结构 .可以发现 NCZ 硅在高温退火以后其体内存在大量的平板状氧沉淀(如图 7 (a)所示) .图 7 (b)是一

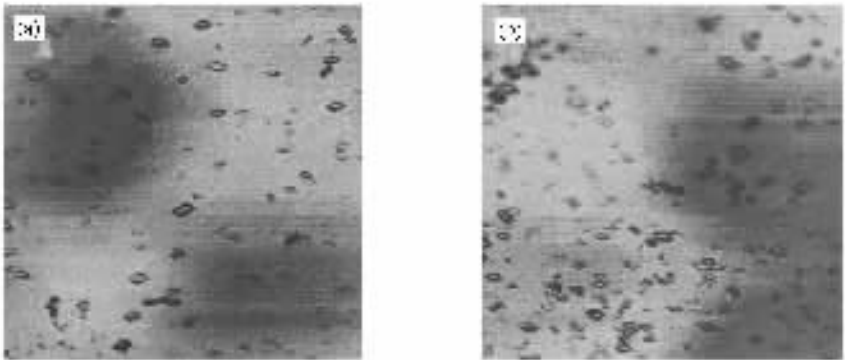


图 6 经 1250 °C ,1 h 预处理再经 1050 °C ,32 h 退火后光学显微镜下观察到的 BMD 照片(×100) (a)为 CZ 硅样品 (b)为 NCZ 硅样品

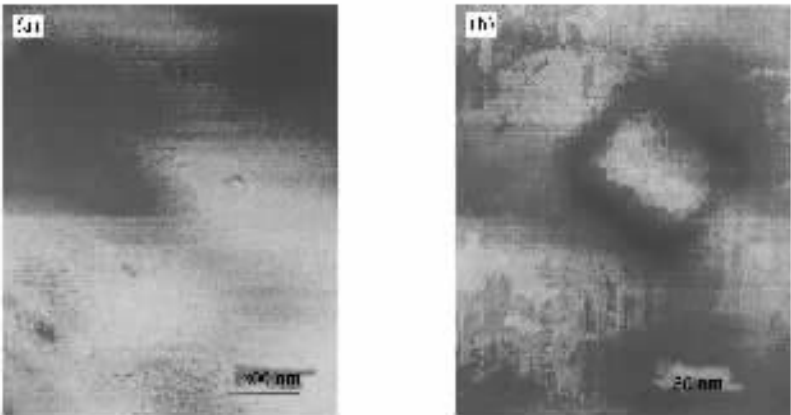
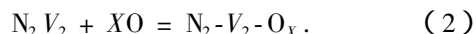
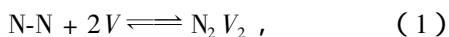


图 7 NCZ 硅样品经 1050 °C 退火后用 TEM 观察到的氧沉淀(a)及放大图(b)

个平板状氧沉淀的放大图,可以看出这种平板状氧沉淀的平均尺寸在 50 nm 左右.这明显与一般 CZ 硅中在高温下退火得到的多面体氧沉淀的形态不一样.通常平板状氧沉淀的周围具有大量的应力场,因而对金属有较强的内吸杂能力.因此 NCZ 硅片在高温一步退火以后就能形成有效的内吸杂效果^[11].

我们知道,硅晶体中的氧是以过饱和形式存在的,在晶体生长过程中将生成大量的原生氧沉淀,在高温下退火,这些原生氧沉淀的稳定性决定了在随后退火过程中氧沉淀的量.对于 CZ 硅,由于其体内较大尺寸的原生氧沉淀的密度较少,所以在高温下退火仅仅有少量的氧沉淀生成.而对于 NCZ 硅,由于晶体中存在大量大于 1050—1150 °C 退火临界尺寸的原生氧沉淀,所以在高温下退火,氧沉淀的量要远远高于一般 CZ 硅.因而在 NCZ 硅中氧沉淀的量及其密度要远远大于 CZ 硅.我们以前的实验已经证实,在 NCZ 硅中一部分原生氧沉淀是在晶体生长的高温阶段生成的,而且其密度较高.我们认为,NCZ 硅中这些较大尺寸的原生氧沉淀,主要由于氮在晶体生长过程中与氧及空位作用形成了能促进氧沉淀高温形核的复合体^[2].当氮掺到直拉硅中以后,氮首先以 N-N 对形式存在于直拉硅中,当晶体冷却到 1150 °C 左右,N-N 对将首先与空位反应生成 $N_2 V_2$ 复合体,这个反应方程如下:



其反应常数小于 1. $N_2 V_2$ 随后将与氧结合形成 $N-O_m-V_n$ 复合体,这种复合体能成为较大原生氧沉淀的核心.这些较大的原生沉淀核心主要是由 N 和空位的浓度决定的.剩余的 N-N 对将保留下来,一部分在 750—450 °C 形成 $N_m O_n$,产生具有电活性的浅热施主,因而促进氧的聚集,形成小的沉淀核心^[6].

4. 结 论

通过不同温度高温退火后,测量氧沉淀的生成量和观察硅片体内微缺陷密度与高温形核时间的变化关系,同时用 TEM 观察氧沉淀及相关缺陷的微观结构.实验结果表明:(1)高温退火后氮对直拉硅中氧沉淀有明显的促进作用.(2)在相同退火条件下 NCZ 硅中 BMD 密度要远远高于相应的 CZ 硅.这是由于氮在高温下能促进氧沉淀的形核.(3)TEM 的结果表明高温下退火 NCZ 硅中氧沉淀是平板状,尺寸在 50 nm 左右.(4)氮在高温下促进氧沉淀的形核,从而进一步促进了氧沉淀.

本文的工作得到浙江大学海纳半导体有限公司的大力协助,在此深表谢意.

- [1] Rozgonyi G A, Doysher R P, Pearce C W 1976 *J. Electrochem. Soc.* **123** 1910
- [2] Yu X G, Yang D R, Ma X Y *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 188
- [3] Ammon W, Holzl R, Virbulis J *et al* 2001 *J. Crystal Growth* **226** 19
- [4] Li D, Yang D, Que D 1999 *Physica B* **273—274** 553
- [5] Sumino K, Yonenaga I, Imai M *et al* 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 5016

- [6] Yang D, Ma X, Fan R *et al* 1999 *Physica B* **273—274** 308
- [7] Aihara K, Takeno H, Hayamizu Y *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3705
- [8] Nakaik K, Inoue Y, Yokota H *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4301
- [9] Yang D, Fan R, Li L *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 487
- [10] Yang D, Que D, Sumino K 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 943
- [11] Ma X Y, Yu X G, Fan R X *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 496

Effect of nitrogen on oxygen precipitation in Czochralski silicon during high-temperature annealing

Jiang Le Yang De-Ren Yu Xue-Gong Ma Xiang-Yang Xu Jin Que Duan-Lin

(*State Key Laboratory of Silicon Material Science , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China*)

(Received 7 August 2002 ; revised manuscript received 18 November 2002)

Abstract

The effect of nitrogen on the oxygen precipitation during high-temperature annealing in Czochralski silicon was investigated. After annealing under different conditions , the variation of oxygen precipitation and the bulk microdefects(BMDs) density with annealing time at high temperatures was measured , and transmission electronic microscope was used to observe the microstructure of oxygen precipitates. It was found that nitrogen doping strongly enhanced oxygen precipitation during high-temperature annealing ; furthermore , the densities of BMDs in the annealed NCZ samples were higher than those in the corresponding CZ ones. Therefore , it is considered that the nitrogen can react with vacancy and oxygen to form N-V-O complexes to enhance the nucleation of oxygen precipitates , and the oxygen precipitates are plates with strong inner stress.

Keywords : Czochralski silicon , nitrogen-doping , oxygen precipitation

PACC : 6170Q , 6280C , 6170T

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos.50032010 and 60225010).