

高温快速退火对重掺锑硅单晶中 流动图形缺陷的影响*

郝秋艳¹⁾²⁾ 刘彩池^{2)†} 孙卫忠²⁾ 张建强²⁾ 孙世龙²⁾ 赵丽伟²⁾ 张建峰²⁾ 周旗钢³⁾ 王 敬³⁾

¹⁾ 天津大学电信学院, 天津 300072)

²⁾ 河北工业大学信息功能材料研究所, 天津 300130)

³⁾ 北京有色金属研究总院, 北京 100088)

(2005 年 1 月 27 日收到, 2005 年 3 月 14 日收到修改稿)

对大直径重掺锑硅单晶中流动图形缺陷(FPDs)进行了研究. 利用高温快速退火工艺(RTA), 将重掺锑硅片在 N_2 , Ar, H_2 三种不同气氛下进行热处理, 对退火前后 FPDs 的密度变化进行了研究, 分析了重掺锑硅单晶中 FPDs 在不同高温 RTA 过程中的热稳定性. 并从重掺杂原子锑与间隙氧之间的关系, 分析了重掺锑硅片中 FPDs 在高温快速退火工艺下的消除机制, 认为重掺锑硅单晶中大量的锑原子, 影响了硅片中间隙氧的浓度分布, 进而影响了原生微缺陷的形成及热行为.

关键词: 重掺锑硅单晶, 快速退火(RTA), 流动图形缺陷(FPDs), 空洞缺陷

PACC: 7280C, 6170Q, 6170Y

1. 引 言

重掺杂硅单晶具有许多优越的性能, 在微波晶体管和超大规模集成电路的研制、生产中, 越来越多地采用重掺锑直拉硅片作为超大规模集成电路(ULSI)的外延衬底材料, 这种重掺/轻掺外延结构能够大大提高动态存储器 DRAM 的记忆保持时间, 是解决电路中闩锁效应(Latch-up)和 α 粒子引起的软失效(Soft-error)的最佳途径^[1]. 随着硅单晶直径的增大, 出现了空洞型原生微缺陷. 大直径重掺锑硅单晶中的空洞(void)微缺陷, 在外延过程中会延伸到外延层, 在外延层内生成缺陷进而影响电路性能, 而且通过快速退火工艺并不能完全消除 void 缺陷对外延层质量的影响. 因此要有效地控制重掺锑硅衬底中原生 void 微缺陷的密度和体积, 必须对大直径重掺锑硅单晶中 void 微缺陷的形貌、密度、分布及其在随后的热处理过程的行为等有一个详尽的了解. 目前国内外对于重掺杂硅单晶的研究主要集中在重掺硅单晶中氧含量及氧沉淀方面^[2-4]. 而对于大直径重掺杂硅单晶中 void 微缺陷的研究不多. 文

献报道^[5,6]掺杂剂硼会影响到硅单晶中空位的浓度, 从而降低 void 微缺陷的密度及尺寸, 有利于消除外延层中由于衬底而引入的 void 微缺陷. 而对重掺锑硅中 void 微缺陷的行为, 及其与单晶生长的热历史等之间的关系尚不清楚, 对大直径重掺硅单晶中 void 微缺陷的消除机制, 微缺陷在不同环境、不同温度下与氧沉淀、掺杂剂、杂质和缺陷的相互作用等尚未见报道. 因此, 极有必要开展对大直径重掺锑硅单晶中原生微缺陷的研究.

本文对重掺 Sb 100 CZ-Si 单晶片在 N_2 , Ar, H_2 三种不同气氛下进行高温快速退火. 通过对比退火后硅片与相应原生硅片中 FPDs 密度分布的变化, 分析了重掺 Sb 硅单晶片中 FPDs 在不同高温 RTA 过程中的热稳定性, 及重掺杂元素锑对 FPDs 在高温快速退火工艺下湮灭过程的影响.

2. 实验过程

实验所用样品是超大规模集成电路(ULSI)级 $\varnothing 150\text{mm}$, 100 无位错重掺锑硅抛光片. 其间隙氧含量为 $(6-10) \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$, 电阻率 0.01—

* 国家自然科学基金(No. 60076001, 50032010), 天津市自然科学基金、河北省自然科学基金和河北省教育厅基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liucaichi@eyou.com

0.025Ω·cm. 样品取自单晶中上部,单晶拉速为 0.8—1.1mm/min. 原生硅片经过 RCA 处理后,置于晶片架内垂直浸没在 Secco 腐蚀液(50% HF:0.15mol·L⁻¹ K₂Cr₂O₇ = 2:1)中,分别腐蚀 5min,10min,15min,30min 后取出,用高纯水清洗并氮气吹干,用光学显微镜观察其中的 FPDs. 将硅片分别在 N₂,N₂/O₂(3%),Ar 气氛进行高温快速热处理,退火温度 1150—1200℃,退火时间为 1min,3min,5min,10min. 腐蚀后观察 FPDs 缺陷的变化,并与轻掺硼硅片中 FPDs 的快速退火行为进行对比.

3. 结果分析与讨论

3.1. RTA 处理对重掺锑硅单晶中 FPDs 的影响

退火前后的重掺锑硅单晶片经腐蚀后用金相显微镜和原子力显微镜(AFM)观察其微观结构和密度分布,AFM 测试结果证实 FPDs 为空洞型微缺陷^[7],是在晶体生长过程中由于空位聚集形成的八面体空洞.通过测定重掺锑原生硅片中 FPDs 的密度为 $1.75 \times 10^7/\text{cm}^3$,比轻掺 B 硅单晶中的高出一个数量级(轻掺硼原生硅片中 FPDs 密度为 $4.5 \times 10^6/\text{cm}^3$)^[8],而经不同气氛下 RTA 处理后两种硅片中的 FPDs 密度都有不同程度的降低.

退火温度对 FPDs 消除影响的研究结果表明,在三种不同气氛下 1150℃ 高温快速退火后,重掺 Sb 硅片中 FPDs 密度大大降低,由原生硅片的 $1.75 \times 10^7/\text{cm}^3$ 下降到 $1 \times 10^6/\text{cm}^3$ 以下,即使经过 N₂ 气氛下短时 1min 退火,退火后密度相对于原生硅片也下降了 50% 左右.三种不同退火气氛相比,H₂ 气氛下 RTA 高温快速退火对消除硅片中 FPDs 最为有效,Ar 气氛次之,密度变化曲线如图 1 所示.最为明显的是在 N₂ 气氛中重掺硅片中 FPDs 降低到 $1 \times 10^6/\text{cm}^3$ 量级,而在 H₂ 气氛下退火 FPDs 密度则降低整整两个数量级之多,这在轻掺 B 硅单晶的 RTA 处理硅片中是没有的.轻掺硅片中 FPDs 密度在 H₂ 气氛经 RTA 处理后的变化如图 2 所示.提高退火温度发现,经过 1200℃ RTA 处理后硅片中 FPDs 密度变化规律与 1150℃ 退火时的分布极为相似,只是在相同的退火气氛下,由于退火温度升高,FPDs 密度降低幅度更大.在 1200℃ 下 10min 退火后,FPDs 密度都在 $5 \times 10^5/\text{cm}^3$ 以下,下降了将近两个数量级.退火温度越高,越有利于 FPDs 的消除.

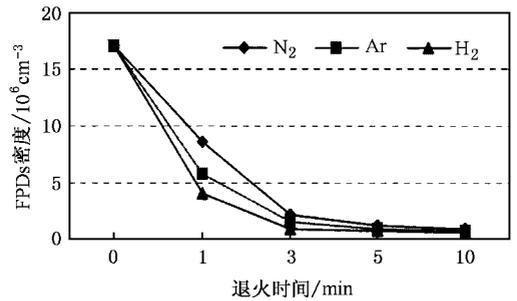


图 1 不同气氛下 1150℃ RTA 处理后重掺锑硅片中 FPDs 密度的分布

退火后硅片中 FPDs 密度较原生硅片都有所降低,且经相同退火工艺处理的硅片中,H₂ 气氛下退火 FPDs 密度减少最为显著,Ar 气氛次之,相比 N₂ 气氛退火影响最小,但随退火时间延长,FPDs 密度也可降到最低.如图 3 所示.图中分别表示了 RTA 退火前和 1200℃,5min,N₂,Ar,H₂ 气氛下 RTA 退火后硅片中 FPDs 分布.

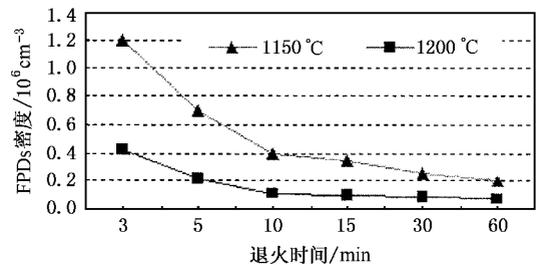


图 2 高温 H₂ 气氛下 RTA 处理后轻掺硼硅片中 FPDs 密度变化

3.2. 重掺 Sb 硅单晶中 Sb 对 FPDs 消除过程的影响

经过同样的 RTA 处理过程,原始 FPDs 密度较高的重掺 Sb 硅片中 FPDs 密度反而接近或低于相同工艺处理过的轻掺 B 硅片,造成这种现象的根本原因是硅片中存在大量的 Sb 原子,这种重掺杂杂质对 FPDs 的消除产生重要影响.

在重掺 Sb 硅单晶中,由于 Sb 的大量掺入,使得单晶硅的 FPDs 的密度急剧增加,所以在高温快速退火中 Sb 的作用也是不能忽略的.由于在重掺 Sb 硅单晶的拉制过程中随着 Sb 的氧化物的挥发,硅中原始氧含量急剧降低,比普通直拉硅降低 40% 左右^[9,10].高温过程中氧的外扩散使得剩余的间隙位置增多,为硅晶格原子变为自间隙硅原子提供了很大的动力,破坏了晶格硅原子与自间隙硅原子之间的平衡,从而使得原生硅单晶中的自间隙原子浓度

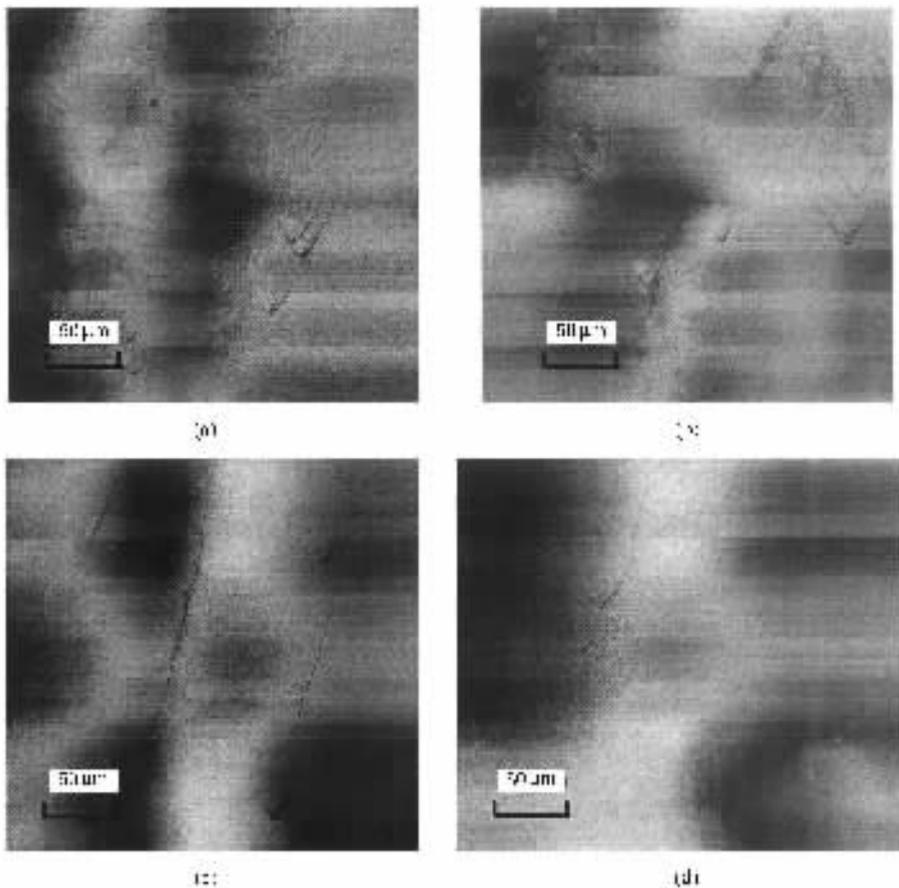


图3 <100>重掺锑硅单晶片退火前后 FPDs 密度变化的光学显微镜照片(200X) (a)原生硅片 (b) 1200°C, 5min, N_2 气氛下 RTA 退火 (c) 1200°C, 5min, Ar 气氛下 RTA 退火 (d) 1200°C, 5min, H_2 气氛下 RTA 退火

增大.在单晶高温拉制过程中,尤其在固液界面处,大量的硅晶格原子离开其平衡位置变为自间隙硅原子,相应地等额的空位随之产生.由于自间隙硅原子的扩散系数明显高于空位的,大量的自间隙硅原子扩散到单晶的边缘区域而在单晶中心留下了多余的空位,并在后续的冷却过程中汇聚形成空洞型原生微缺陷.所以重掺 Sb 原生硅单晶片与轻掺杂硅片相比存在较高密度的 FPDs 和自间隙硅原子.

以上条件均决定了在 RTA 高温快速退火条件下重掺 Sb 硅片中 FPDs 的湮灭过程.由于重掺 Sb 硅单晶中间隙氧含量低,将促进空洞侧壁氧化物的溶解,而高的自间隙硅原子浓度则会加剧自间隙原子与空位的复合,从而使空洞结构发射出大量的空位,最终空洞结构全部溶解.因此在重掺 Sb 硅单晶中,虽然原生硅片中 FPDs 较高,但是在随后的快速退火过程中由于其自身间隙氧含量低、自间隙原子浓度高,因而可以大大促进这种空洞的消除.与轻掺硼硅

片相比,通过同样的快速退火,重掺锑硅片中 FPDs 密度要降低得多.

4. 结 论

本文通过对重掺 Sb 硅片在 H_2 , N_2 , Ar 三种不同气氛下进行高温快速退火处理,分析了不同退火温度和退火时间对重掺 Sb 硅片中 FPDs 密度的变化.实验表明,在上述三种气氛中快速热处理都可降低重掺 Sb 硅单晶片中 FPDs 密度,在 H_2 气氛下进行 RTA 处理密度降低最为明显.

与轻掺 B 硅片对比发现,原生重掺 Sb 硅单晶中 FPDs 密度比较轻掺 B 高出一个数量级,然而在经过相同工艺处理后,重掺 Sb 硅片中 FPDs 密度比较轻掺 B 硅片低.在 N_2 气氛下对轻掺 B 硅片进行高温快速退火,硅片中 FPDs 变化不明显,而重掺 Sb 硅片的 FPDs 密度大幅降低,原因可能是因为硅中掺入了大

量的 Sb 原子,影响了硅片中间隙氧的浓度分布,进而影响了原生微缺陷的形成及热行为。

- [1] Sham F 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **6** 335
- [2] Pearce C W, Jaccodine R J, Filo A J *et al* 1985 *Appl. Phys. Lett.* **46** 887
- [3] Liu C C, Hao Q Y, Sun W Q *et al* 2003 *Microelectronic Eng.* **66** 340
- [4] Jiang L, Yang D R, Yu X G *et al* 2003 *Acta Phys. Sin* **52** 2000
[蒋 乐、杨德仁、余学功等 2003 物理学报 **52** 2000]
- [5] Suhren M, Gräf D, Lambert U *et al* 1996 *Electrochemical society proceedings* **96** 132
- [6] Wijaranakula W 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2974
- [7] Liu C C, Qiao Z, Zhou Q G *et al* 2004 *Chinese Journal of Semiconductors* **25** 60 [刘彩池、乔 治、周旗钢等 2004 半导体学报 **25** 60]
- [8] Zhang J F, Liu C C, Zhou Q G *et al* 2004 *J. Crystal Growth* **262** 1
- [9] Nozaki T, Itoh Y, Masui T *et al* 1986 *J Appl. Phys.* **59** 2562
- [10] Liu C C, Wang H M, Li Y X *et al* 1999 *J. Crystal Growth* **196** 111

Effect of high temperature rapid thermal annealing on flow pattern defects in heavily Sb-doped CZSi^{*}

Hao Qiu-Yan¹⁾²⁾ Liu Cai-Chi^{2)†} Sun Wei-Zhong²⁾, Zhang Jian-Qiang²⁾ Sun Shi-Long²⁾ Zhao Li-Wei²⁾
Zhang Jian-Feng²⁾ Zhou Qi-Gang³⁾ Wang Jing³⁾

¹⁾*School of Electronics and Information Engineering, Tianjing University, Tianjin 300072, China*

²⁾*Information Function Institute, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*

³⁾*General Research Institute for Nonferrous Metals (GRINM), Beijing 100088, China*

(Received 27 January 2005 ; revised manuscript received 14 March 2005)

Abstract

Flow pattern defects (FPDs) in as-grown and rapid thermal annealed heavily Sb-doped silicon wafers was investigated. The experimental results show that the density of FPDs can be reduced after high temperature annealing, and H₂ is the most effective annealing atmosphere. The mechanism of elimination of FPDs is also discussed from the relationship between heavily doping Sb and interstitial oxygen concentration. The heavily doping Sb influences not only the distribution of initial oxygen concentration in CZSi wafer, but also the formation and heat behavior of grown-in void defects.

Keywords : heavily Sb-doped silicon, rapid thermal annealing (RTA), flow pattern defects (FPDs), void defect

PACC : 7280C, 6170Q, 6170Y

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60076001 and 50032020), Natural Science Foundation of Hebei province, China, Natural Science Foundation of Tianjin of China and Hebei province Education Committee of China.

[†] Corresponding Author. E-mail : liucaichi@eyou.com