

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720131150063

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

直拉单晶硅中氧沉淀和洁净区稳定性的研究

Investigation of oxygen precipitates and the stability of
denuded zone in Czochralski silicon

吕耀朝

指导教师姓名: 徐 进 副教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2016 年 月

论文答辩日期: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

铜在硅中不仅具有很大的扩散速率,而且随着温度的降低它的固溶度迅速下降,这两个特性使得铜原子很容易在器件制备过程中沉淀下来,严重影响硅片性能。虽然科研工作者们已经提出了多种工艺使硅片近表面处形成洁净区,但却很少对硅中的氧沉淀和洁净区的稳定性进行深入探讨。因此,本文通过实验分析了氧沉淀和洁净区的稳定性,得出以下结论:

(1) 研究了热处理方式和铜引入温度对洁净区的形成及其稳定性的影响。研究发现,只有 Ramping-低-高热处理能使硅片内生成大量氧沉淀的同时有效形成洁净区。引入铜玷污后, RTP-低-高热处理形成的洁净区宽度随铜引入温度的升高而变窄; Ramping-低-高热处理能有效的保持洁净区宽度,洁净区有较好的稳定性。

(2) 研究了气氛对氧沉淀和洁净区的影响。结果表明,相比 Ar 气氛, N₂ 气氛能更有效地促进氧沉淀的生成。在 Ar 气氛下进行 Ramping-低-高热处理,洁净区宽度基本不受铜玷污的影响,具有良好的稳定性,而在 N₂ 气氛下进行 Ramping-低-高热处理,洁净区宽度随着铜玷污温度的升高逐渐遭到破坏;样品在 Ar 气氛下进行 RTP-低-高热处理,洁净区宽度随铜玷污温度的升高而变窄。而在 N₂ 气氛下进行 RTP-低-高热处理,其洁净区宽度基本不受铜玷污的影响,具有良好的稳定性。

(3) 氧沉淀核心消融处理对氧沉淀生成和分布的影响。结果表明,在 750 °C/6h 热处理后进行消融热处理,无法完全消除氧沉淀核心, N₂ 和 O₂ 气氛下处理的硅片中有雪花状体微缺陷生成;引入铜玷污后由于铜沉淀和铜氧沉淀复合体的生成使得其体微缺陷密度增大并且棒状体微缺陷进一步粗化。

关键词: 直拉单晶硅; 氧沉淀; 洁净区

Abstract

Copper atoms easily precipitate during wafer preparation and device processing due to its high diffusion coefficient and the solubility decreases with the decreasing of temperature in silicon, which is detrimental to the property of silicon wafer. Although, some effective heat treatments were proposed to form denuded zone, the stability of denuded zone and oxygen precipitates in silicon are seldom researched. Hence, stability of denuded zone and oxygen precipitates were investigated in this thesis. Several conclusions were drawn as following:

(1) The influence of heat treatment and copper contamination temperature on the formation and stability of denuded zone. It was found that only Ramping-Lo-Hi can form denuded zone and sufficient oxygen precipitates simultaneously among the Hi-Lo-Hi, RTP-Lo-Hi and Ramping-Lo-Hi heat treatments. When copper contamination introduced, the width of denuded zone formed by RTP-Lo-Hi decreased with the increase of copper contamination temperature while denuded zone formed by Ramping-Lo-Hi remained the original width, indicated that denuded zone formed by Ramping-Lo-Hi has a better stability.

(2) The influence of atmosphere on oxygen precipitates and denuded zone. It was revealed that, compared with Ar atmosphere, N₂ atmosphere can promote the formation of oxygen precipitates more efficiently. The denuded zone of samples subjected to Ramping-Lo-Hi at Ar atmosphere were stable while the denuded zone of samples subjected to Ramping-Lo-Hi at N₂ atmosphere were destroyed after the introduction of copper contamination; The denuded zone of samples subjected to RTP-Lo-Hi at Ar atmosphere decreased with the increase of copper contamination temperature and the denuded zone of samples subjected to RTP-Lo-Hi at N₂ atmosphere shown a good stability.

(3) The influence of the dissolution of oxygen precipitate nuclei on the generation and distribution of oxygen precipitates. It was shown that some bulk micro

defects (BMDs) were observed when subjected to high temperature dissolution heat treatment after 750 °C/6h, indicated that high temperature can not dissolve all of the nuclei, the snowflake-like BMDs can be observed under N₂ and O₂ atmosphere; when copper contamination was introduced, the density of BMDs and the size of rodlike BMDs became larger because of the formation of copper precipitates and copper-oxygen precipitates.

Keywords: Czochralski silicon; oxygen precipitates; denuded zone;

目录

摘要.....	I
Abstract	II
第一章 绪论	1
1.1 硅的发现与发展	1
1.2 硅单晶中的缺陷及缺陷工程	2
1.2.1 硅单晶中的点缺陷	2
1.2.2 硅单晶中的位错和层错.....	3
1.2.3 单晶硅的缺陷工程——金属杂质及内吸杂.....	3
1.3 硅单晶中的氧及氧沉淀	4
1.3.1 氧的引入.....	4
1.3.2 氧的扩散.....	4
1.3.3 氧的固溶度	5
1.3.4 氧沉淀的形核与生长.....	6
1.4 硅单晶中的过渡族金属铜和内吸杂工艺	8
1.4.1 铜在硅中的扩散	9
1.4.2 铜在硅中的固溶度	10
1.4.3 铜在硅中的沉淀规律.....	11
1.4.4 内吸杂工艺	12
1.5 本论文研究的内容	13
参考文献.....	15
第二章 实验设备和样品制备	19
2.1 实验设备	19
2.1.1 热处理设备	19
2.1.2 测试分析方法及设备.....	19
2.2 样品制备	21

第三章 热处理方式和铜引入温度对直拉单晶硅中氧沉淀和洁净区的影响..... 23

3.1 引言 23

3.2 不同热处理方式对直拉单晶硅中氧沉淀和洁净区的影响 24

 3.2.1 实验方案..... 24

 3.2.2 实验结果..... 24

 3.2.3 结果讨论..... 27

3.3 不同的铜引入温度对直拉单晶硅中氧沉淀和洁净区的影响 30

 3.3.1 实验方案..... 30

 3.3.2 实验结果..... 31

 3.3.3 结果讨论..... 36

3.4 本章小结..... 38

参考文献..... 40

第四章 气氛对氧沉淀和洁净区的影响..... 42

4.1 引言 42

4.2 Ramping 热处理气氛对氧沉淀和洁净区的影响 43

 4.2.1 实验方案..... 43

 4.2.2 实验结果..... 44

 4.2.3 结果讨论..... 47

4.3 RTP 热处理气氛对氧沉淀和洁净区的影响 48

 4.3.1 实验方案..... 48

 4.3.2 实验结果..... 49

 4.3.3 结果讨论..... 52

4.4 本章小结..... 53

参考文献..... 54

第五章 氧沉淀核心消融处理对氧沉淀生成和分布的影响..... 56

5.1 引言 56

5.2 实验方案..... 57

5.3 实验结果.....	58
5.4 结果讨论.....	62
5.5 本章小结.....	64
参考文献.....	65
第六章 结论.....	66
硕士期间研究成果.....	68
致谢.....	69

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 introduction	1
1.1 The discovery and development of silicon	1
1.2 The defects and defects engineering of silicon	2
1.2.1 Point defects in silicon	2
1.2.2 Dislocations and stacking fault in silicon	3
1.2.3 Defects engineering of silicon——Metal impurity and intrinsic gettering ...	3
1.3 Oxygen and oxygen precipitates in silicon	4
1.3.1 The introduction of oxygen in silicon	4
1.3.2 The diffusivity of oxygen in silicon	4
1.3.3 The solubility of oxygen in silicon	5
1.3.4 The nucleation and growth of oxygen precipitates	6
1.4 Copper in silicon and intrinsic gettering process	8
1.4.1 The diffusivity of copper in silicon	9
1.4.2 The solubility of copper in silicon	10
1.4.3 Copper precipitates in silicon	11
1.4.4 Intrinsic gettering process	12
1.5 Main contents of this paper	13
References	15
Chapter 2 Experimental equipments and preparation of sample	19
2.1 Experimental equipments	19
2.1.1 Heat treatment equipments	19
2.1.2 Testing method and equipments	19
2.2 Preparation of sample	21

Chapter 3 The influence of heat treatment and copper contamination

temperature on the oxygen precipitates and denuded zone in

Czochralski silicon	23
3.1 Introduction	23
3.2 The influence of heat treatment on the denuded zone in Czochralski silicon	24
3.2.1 Experiments	24
3.2.2 Results	24
3.2.3 Discussion	27
3.3 The influence of copper contamination temperature on the denuded zone in Czochralski silicon	30
3.3.1 Experiments	30
3.2.2 Results	31
3.2.3 Discussion	36
3.4 Summery	38
References	40

Chapter 4 The influence of atmosphere on oxygen precipitates and

denuded zone.....

4.1 Introduction	42
4.2 The influence of Ramping atmosphere on oxygen precipitates and denuded zone	43
4.2.1 Experiments	43
4.2.2 Results	44
4.2.3 Discussion	47
4.3 The influence of RTP atmosphere on oxygen precipitates and denuded zone	48
4.3.1 Experiments	48
4.3.2 Results	49
4.3.3 Discussion	52

4.4 Summery	53
References	54
Chapter 5 The influence of the dissolution of oxygen precipitate	
nuclei on the generation and distribution oxygen precipitates	56
5.1 Introduction.....	56
5.2 Experiments.....	57
5.3 Results.....	58
5.4 Discussion.....	62
5.5 Summery	65
References	66
Chapter6 Conclusion.....	65
Publications	68
Acknowledgements.....	69

第一章 绪论

1.1 硅的发现与发展

硅是地球上含量仅次于氧的元素，在自然界主要是以氧化物为主的化合物状态存在，大部分是硅酸盐（石英砂和岩石）。

18 世纪初，硅作为一种元素被人们真正认识^[1]。Gay Lussac 和 Thenard 用四氟化硅和金属钾加热反应得到可燃的红棕色材料，这种材料可能是混有可燃物的无定形硅。最终得到真正的元素硅是在 1824 年，Berzelius 利用氟硅酸钾和金属钾反应得到硅并证明了硅是一种元素。

沉寂了将近一个世纪，硅作为半导体材料才开始被大量研究和应用。1947 年，Bardeen 等人发明的晶体管有力地推动了半导体材料的发展。从此，人类步入了晶体管时代。在 20 世纪中叶，Teal 和 Little 使用直拉法成功制备了直拉单晶硅。虽然区熔法同样能制备出单晶硅，但使用该方法制得的硅单晶中含有大量的位错。随后，Dash 发明了缩径技术，在解决了该问题的同时进一步提高单晶硅的质量^[2, 3]。从此，硅材料的研究与应用如雨后春笋般兴起^[4]。

上个世纪六十年代末，集成电路（integrated circuit, IC）的问世极大的促进了硅材料的发展。集成电路的线宽从最初的几十微米缩小到 65nm，再到 45nm。2015 年，英特尔和三星两家公司生产的芯片线宽已缩小到 14nm 并且实现量产，其中苹果手机的 A9 处理器及三星的 Exynos 7420 成为主流高端手机芯片。若按照摩尔定律^[5]继续发展下去，那么在 2017 年将实现 7nm 制程工艺芯片的量产^[6]。随着集成度的增加，对硅材料的性能和品质提出了更加严格的要求。

除了在微电子工业的大量使用，硅材料在太阳能电池领域中的地位也是具有历史意义的。早在 1959 年，美国贝尔实验室的 D. M. Chapin 等制备出了硅太阳能电池^[7]，其光电转换率最初仅为 6% 左右，但在短时间内就突破了 10%。从此，太阳能电池在短短的五十几年的时间内迅速发展，从最初的航空航天领域到现在广泛应用于小型电源、远程通信等商业生产中，并且转换率在继续提高。

1.2 硅单晶中的缺陷及缺陷工程

随着集成电路的不断发展,要使集成度进一步增加,就必须实现集成线路的特征线宽进一步缩小,同时也要求硅单晶具有更高的完整性。通常情况下,当单个缺陷直径大于线宽的 $1/3$,将导致集成电路的失效。所谓的缺陷,从狭义上来讲,只要是偏离晶格结构正常排列的就被认为是缺陷,而广义的角度来讲,对硅材料的性能有害,降低成品率的缺陷,才被看成是缺陷。对于制备集成电路的基础材料—直拉硅单晶而言,点缺陷以及晶体制备过程中引入的氧沉淀等缺陷在一定条件下对器件性能及稳定性造成影响。因此,科研工作者们对这些缺陷进行了大量的研究,并且有了较为全面的认识^[8-10]。

1.2.1 硅单晶中的点缺陷

保持晶体结构的完整性最好的办法是使用无缺陷的单晶硅。然而,当下的技术条件生产出大直径的完美单晶硅是几乎不可能的。从热力学角度分析,在周期性排列的硅晶格中,硅原子始终保持着震动状态。原子的振动能按几率分布,有起伏涨落。当某一硅原子具有足够大的震动能而使振幅增大到一定限度时,就会克服周围原子对它的束缚并脱离结点位置,进入晶格间隙,形成自间隙硅原子,那么原本的位置便会空出来,即所谓的空位。因此,从热力学的角度出发,在硅中必然会有点缺陷出现。当单晶硅中的存在位错时,这些位错能有效吸除点缺陷。对于无位错的单晶硅而言,这些点缺陷会在过饱和驱动力作用下偏聚形成微缺陷。在直拉硅单晶中,温度越高,其本征点缺陷的平衡浓度也越高,其表达式具体如下^[11]:

$$C_{ie} = C_{io} \exp\left[-\frac{E_i}{kT}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (1.1)$$

$$C_{ve} = C_{vo} \exp\left[-\frac{E_v}{kT}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (1.2)$$

其中, C_{ie} 、 C_{ve} 分别是自间隙原子和空位的平衡浓度, C_{io} 、 C_{vo} 分别是自间隙原子和空位在熔点温度时的平衡浓度, E_i 、 E_v 分别是自间隙原子和空位的

生成能， k 是玻尔兹曼常数。

研究指出^[12]，自间隙硅原子和空位在硅中的平衡浓度和扩散速率与温度密切相关。在温度较高的时候， $C_{Ve} > C_{Ie}$ ，但空位的扩散速率更小。因此，根据这两个特性，美国的 MEMC 公司研制出了“魔幻洁净区”(Magic Denuded Zone, MDZ) 硅片。

1.2.2 硅单晶中的位错和层错

集成电路的飞速发展对大尺寸单晶硅的要求也更加迫切，要制备出大半径的单晶硅重点在于无位错生长。位错的形成与热力学条件息息相关。在晶体生长过程中，热梯度的不均匀造成的热应力大于晶体弹性极限时，就会引起位错的产生和增殖。即便原生的直拉单晶硅中已经可以实现无位错，但由于直拉单晶硅的制备工艺的特殊性，晶体中氧杂质浓度高达 10^{18} atoms/cm³。这样在高温热处理后的冷却时，大量间隙氧在过饱和驱动力作用下偏聚，生成氧沉淀。而氧沉淀的生成对硅基体造成很大的应力，这时自间隙原子很容易扩散到该应力场附近聚集，导致了位错和层错的形成^[13]。

1.2.3 单晶硅的缺陷工程——金属杂质及内吸杂

除了单晶硅制备过程中形成的缺陷以外，在随后硅片的切割加工以及器件工艺过程中也很容易被金属杂质玷污从而引入缺陷。对于直拉单晶硅片而言，硅片退火过程中会生成氧沉淀，同时氧沉淀周围还会诱生出位错及层错。此外，在加工硅片的过程中，金属杂质附着到硅片上并在高温保温阶段向硅片体内扩散，在随后的冷却过程中形成相应复合体或沉淀，降低产品的成品率。例如，铜沉淀的形成导致硅材料产品的使用寿命大大缩短，铁杂质对栅极氧化层的击穿电压有显著的影响等^[14, 15]。所以，控制金属杂质的玷污以及探究杂质在硅中的存在形态在理论上和工业生产中都具有实际意义。

内吸杂技术由 Tan 等^[16]最先提出，即通过特定的退火工艺，大量氧沉淀及其诱生缺陷集中在硅片内部生成，这样外来金属杂质便更倾向于在氧沉淀及诱生缺陷上异质形核，而在硅片近表面无氧沉淀和诱生缺陷的区域形成一定宽度洁净区，这就是内吸杂的基本理念。具体吸杂工艺将在下文详述。

1.3 硅单晶中的氧及氧沉淀

氧在直拉单晶硅中最为普遍同时又是最为重要的，它是在晶体制备过程中直接引入的。起初，科研人员一直致力于寻求各种办法来减少硅中的氧含量，因为他们相信氧是有害杂质，影响硅片的电学性能。直到上个世纪七十年代末期，科研人员发现扩散到硅中的金属原子能被氧沉淀吸除，间接的提高了电子产品的成品率。因此，硅中的氧沉淀在接下来的几十年里得到广泛的关注。

1.3.1 氧的引入

因为直拉单晶硅生长时需要使用石英坩埚来盛放液态硅，这导致了石英坩埚成为氧杂质的引入源。当坩埚中的多晶硅在高温下熔融，液态硅会与坩埚壁发生如下反应^[17]：



反应生成的 SiO 随后便进入熔体中，在熔体对流作用下，大部分的 SiO 会被传输到熔体表面并蒸发至晶体生长气氛中，只有很少的一部分 SiO 在熔体中分解并发生以下反应：



1.3.2 氧的扩散

高温下氧在硅中主要以间隙态存在，因此其扩散形式主要是间隙扩散。的扩散系数表达式如下：

$$D = D_0 \exp(-E_D/KT) \quad (1.5)$$

式中，D 为扩散系数， cm^2/s ； D_0 为硅中氧的扩散率； E_D 为扩散激活能。

从图 1.1 中可以看出，当温度在低于 400°C 或 700°C 时，氧扩散系数的计算值与实验值能较好的契合。然而，当温度介于 $400-700^\circ\text{C}$ 之间时，实际数据与计算值并不吻合，实际扩散系数远大于计算值。研究表明，在此温度范围内间隙氧原子会形成一种类氧分子(O_{2i})复合体，它的扩散速度是正常间隙氧原子的 10^3-10^4 倍^[18]。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.