

原生直拉单晶硅中的铜沉淀规律^{*}

席珍强¹ 杨德仁¹ 陈 君¹ 阙端麟¹ H.J. Moeller²

(1 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2 Institute for Experimental Physics, TU-Freiberg, SilbermannStr. 1, Freiberg 09596, Germany)

摘要: 采用红外扫描仪、扫描电镜以及电子束诱生电流仪研究了不同温度和不同冷却速度下原生直拉单晶硅的铜沉淀规律。红外扫描仪观察发现:只有在热处理温度高于 800 的样品中才能观察到铜沉淀团,表明在原生单晶硅中铜沉淀温度为 800。同时,红外扫描仪和电子束诱生电流谱仪照片显示,快冷(30 K/s)时,形成高密度的小铜沉淀团;而慢冷(0.3 K/s)导致低密度、巨大的星形铜沉淀团的形成。实验还发现慢冷所形成的星形铜沉淀团对少数载流子具有更强的复合强度。最后,讨论了原生直拉单晶硅中铜沉淀规律的机理。

关键词: 单晶硅; 铜; 沉淀

PACC: 6280C; 6155F; 8130M

中图分类号: TN304.1+2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)09-1753-07

1 引言

随着超大规模集成电路的发展和特征线宽的降低,单晶硅中微缺陷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。虽然使用超净房等设施可以显著降低硅中过渡族金属杂质的浓度,但是仍然无法避免其沾污。随着铜引线的使用,铜的沾污问题也就显得越来越重要。

在硅中,铜在高温下具有特别大的扩散系数和固溶度,而且其固溶度随温度的下降而迅速降低,比如在 1100 和室温下铜在硅中的固溶度分别大约为 10^{18} cm^{-3} 和每立方厘米几个铜原子^[1~3]。所以,铜在硅中特别容易沉淀。在过去的三十多年中,前人对单晶硅中铜沉淀规律做了大量的工作。Nes^[4~10] 提出了单晶硅中铜沉淀机理的“重复形核模型”。Flink 等人^[11~15] 研究了不同种类和不同掺杂浓度的单晶硅中铜沉淀规律,提出了铜沉淀的“电荷作用规律”。总之,单晶硅中影响铜沉淀的因素很多,包括晶体中缺陷的类型(如位错^[16~18]、晶界^[19~21]和层错^[22~24]等),热处理温度和冷却速度^[25~27],晶体硅的掺杂种类和掺杂浓度^[11~15]等。同时,前人也研究了铜沉淀

对材料电学性能的影响,比如少子寿命^[28],在硅中所引入的深能级^[29]等。然而,对于原生单晶硅中铜的沉淀温度,尚不知道,而且对于不同热处理工艺下所形成的铜沉淀团对少数载流子的复合情况也不清楚。

本文将采用红外扫描仪(SIRM)、扫描电镜(SEM)以及电子束诱生电流仪(EBIC)研究了原生单晶硅中铜的沉淀规律,并根据实验结果讨论了单晶硅中铜沉淀的热力学和动力学规律。

2 实验

实验中所用的是在 Ar 保护气氛下生长的电阻率约为 $1 \cdot \text{cm}$ p 型, 100 方向生长的 100mm 原生直拉单晶硅片。样品大小为 15mm × 20mm × 2mm,样品经双面化学抛光。首先,样品经过一号液和二号液清洗,其一号液和二号液分别是 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$ 和 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 6$ (体积比),清洗温度和时间分别为 75 和 10min。然后,将样品浸入浓度大约为 0.5 mol/L 的 CuCl_2 溶液中,一旦到达热处理温度,就分别将这些经沾污过的样品送入热处理中保温足够长时间以达到该温度下铜的固溶度,再分别在空

^{*}国家自然科学基金(批准号:90307010)和高等学校博士点学科专项科研基金资助项目

气中快速冷却 (30 K/s) 或者以 0.3 K/s 的冷却速度随炉慢速冷却. 图 1 是本实验所采用的热处理工艺的示意图; 表 1 是与本实验有关的热处理参数. 尔后, 将这些硅片进行化学和机械双面抛光, 用红外扫描仪对这些抛光过的硅片进行沉淀观察. 所用红外扫描仪^[30]的面和深度分辨率分别约为 4 μm 和 40 μm . 另外, 对热处理温度为 1000 的样品采用扫描电镜和电子束诱生电流仪观察.

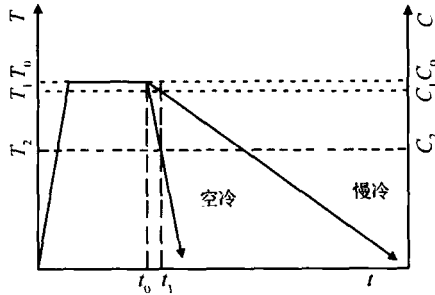


图 1 热处理工艺的示意图

Fig.1 Sketch map of thermal treatment processes of silicon samples

表 1 与铜沉淀的形成相关的热处理参数

Table 1 Annealing parameters of silicon samples related to copper precipitation

样品号	热处理温度 /	热处理时间 / s	冷却方式	冷却速度 / (K · s ⁻¹)
C9	1100	360	空气中冷却	30
C8	1000	360	空气中冷却	30
C7	900	360	空气中冷却	30
C6	800	720	空气中冷却	30
C5	700	720	空气中冷却	30
C4	600	1080	空气中冷却	30
C3	500	1080	空气中冷却	30
D9	1100	360	慢速冷却	0.3
D8	1000	360	慢速冷却	0.3
D7	900	360	慢速冷却	0.3
D6	800	720	慢速冷却	0.3
D5	700	720	慢速冷却	0.3
D4	600	1080	慢速冷却	0.3
D3	500	1080	慢速冷却	0.3

其中 EBIC 样品的准备过程如下: 将热处理过的样品以及原生的单晶硅片进行机械化学抛光, 然后在真空度小于 1.33×10^{-6} Pa 下, 通过掩膜在硅片的一面沉积厚度大约为 30nm 的 Al 膜, 制备肖特基结, 在样品背面沉积 Au, 形成欧姆接触, 在室温下 (25) 进行 SEM 和 EBIC 测量. 仪器型号为 TOPCON DS-130 的 SEM 并附带 EBIC 工作模式, EBIC 测量条件为 20kV, 2.0nA.

3 结果

虽然本文用红外扫描仪研究的铜沉淀温度范围是从 500 到 1100 , 但是在热处理温度低于 800 的样品中, 无论是快速冷却还是慢速冷却, 用红外扫描仪都观察不到任何铜沉淀, 其衬度一般低于 0.8%, 所以本文只展示 800 以上具有代表性的两组红外扫描仪照片. 图 2 是热处理温度为 800 下快冷或慢冷条件下形成铜沉淀的红外扫描仪照片. 从图中可以明显观察到: 无论快冷还是慢冷, 在此温度下都能够形成铜沉淀团, 但是铜沉淀团的密度不同, 快冷形成密度高达 10^8cm^{-3} 的小点状铜沉淀团, 而慢冷则形成密度大约为 $2.5 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$ 的大铜沉

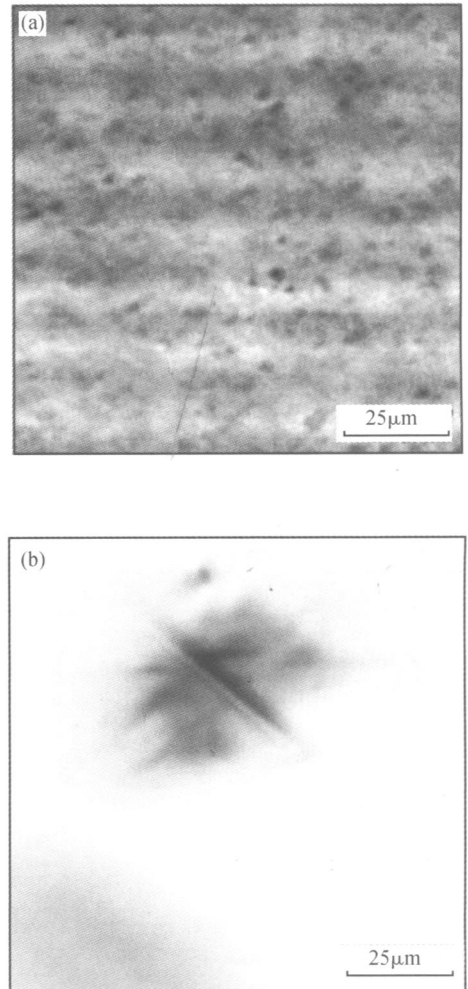


图 2 原生直拉单晶硅中经 800 热处理 12min 后, 以不同冷却方式所形成铜沉淀的红外扫描电镜照片 (a) 空冷; (b) 慢冷
Fig.2 SIRM images of copper precipitate colonies in Cz-Si annealed at 800 for 12min under air-cooling (a) and slow cooling (b), respectively

淀团.同时,通过对红外扫描仪照片的衬度比较发现,快冷所形成大小为 $2\mu\text{m}$ 左右的铜沉淀团所引起的照片最大衬度仅为 0.85% ;而慢冷所引起的大沉淀团的衬度也仅为 5% ,如此小的衬度说明在低温下所生成的铜沉淀对硅基体产生很小的压应力.另外,图 2 的红外扫描仪表明在本实验所使用的无位错原生直拉单晶硅中铜沉淀温度大约为 800°C ,与由 Flink 等人^[11~15]的理论推导出的临界铜沉淀温度吻合得很好.

图 3 是单晶硅中热处理温度为 1100°C 快冷或慢冷条件下所形成铜沉淀团的红外扫描仪照片.由图可见,与 800°C 热处理所形成铜沉淀类似,快冷导致高密度的点状铜沉淀的形成,而慢冷则形成了密

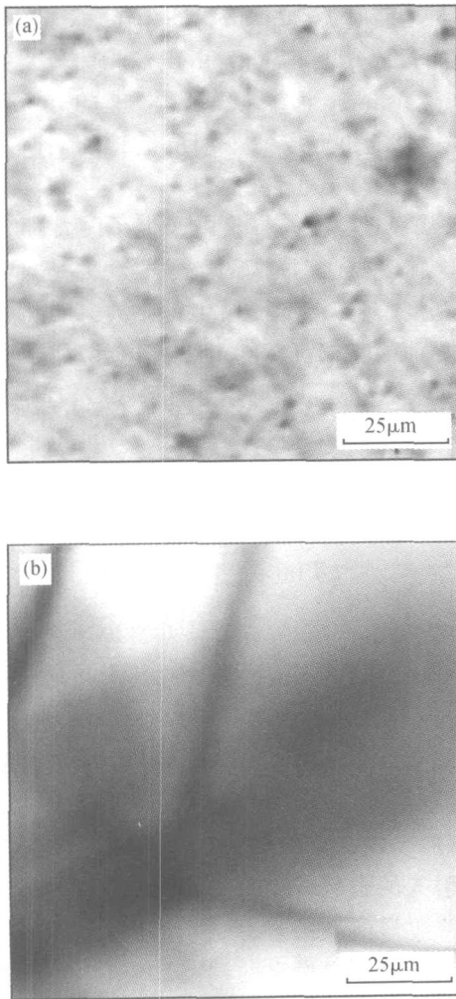


图 3 原生直拉单晶硅中经 1100°C 热处理 6min 后,以不同冷却方式所形成铜沉淀的红外扫描电镜照片 (a) 空冷;(b)慢冷
Fig.3 SIRM images of copper precipitate colonies in Cz-Si annealed at 1100°C for 6min under air-cooling (a) and slow cooling (b), respectively

度极低但是体积巨大的星形铜沉淀团,其大小一般在 $200\mu\text{m}$ 左右.然而, 1100°C 热处理形成的铜沉淀团所引起的衬度更大,空冷和慢冷形成铜沉淀团所引起的最大衬度分别为 6% 和 300% ,这表明高温下所形成铜沉淀团对硅基体产生更大的局部压应力.对比图 2(a)和图 3(a),还可以发现,尽管热处理温度不同,但是所形成铜沉淀团的密度非常相近,这也印证了 Nes^[4~10]提出的“重复形核长大理论”.

随后我们又采用扫描电镜和电子束诱生电流法研究了不同冷却速度下铜沉淀对材料电学性能的影响.图 4 和图 5 分别是原生直拉单晶硅在 1000°C 快冷和慢冷条件下所形成铜沉淀后的扫描电镜照片和电子束诱生电流照片,其中电子束诱生电流仪测试

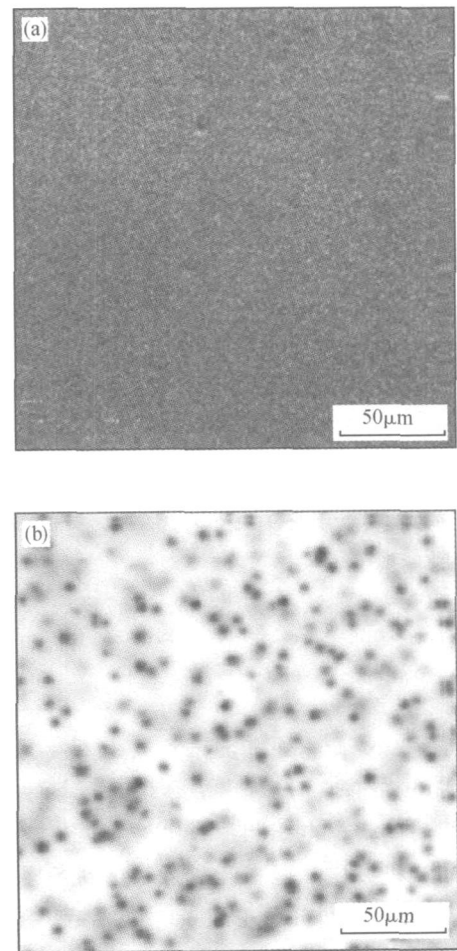


图 4 原生直拉单晶硅经 1000°C 热处理 6min 后,在快冷条件下所形成铜沉淀团的扫描电镜照片(a)和相对应的电子束诱生电流照片(b)
Fig.4 SEM image (a) and EBIC image (b) of Cz-Si experienced copper precipitation at 1000°C for 6min under air-cooling

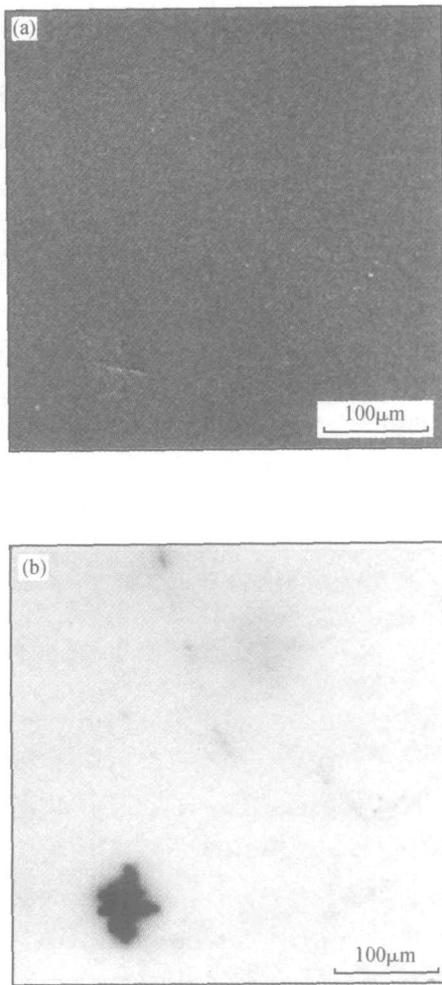


图 5 原生直拉单晶硅经 1000 °C 热处理 6min 后,在慢冷条件下所形成铜沉淀团的扫描电镜照片(a)和相对应的电子束诱发电流照片(b)

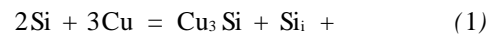
Fig. 5 SEM image (a) and EBIC image (b) of Cz-Si experienced copper precipitation at 1000 °C for 6min under slow cooling

的温度是 300 K,而它所能测试到最小复合沉淀团的大小为 1μm 左右.首先对比快冷和慢冷条件下所形成铜沉淀后的扫描电镜照片,可以发现:快速冷却处理的样品经机械化学抛光及肖特基结制备后的表面很平整,而慢冷条件下可以很明显观察到一个很大的“十字形”腐蚀坑.这表明慢速冷却形成的铜沉淀对基体产生很大的应力,以至于用同性腐蚀占主导作用的 CP₄ 溶液腐蚀都能够形成非常明显的腐蚀坑.其次,在快冷或慢冷处理过的样品的电子束诱发电流照片中,照片的最大衬度分别可达 40% 和 70%,这表明无论是快冷还是慢冷,所形成的铜沉淀在室温下都具有很强的少子复合强度,而且慢冷下

所形成的铜沉淀具有更强的复合特性,但是其铜沉淀团的密度非常低.这些结果能够很好地与从红外扫描仪照片得到的结果吻合.

4 讨论

当样品在 1100 °C 热处理 6min 后,铜在硅中的浓度达到了该温度下的固溶度.由于铜在硅中的固溶度随温度的降低而迅速下降,所以在冷却过程中,极大的过饱和度驱使自间隙铜原子聚集而与硅发生如下反应,生成铜沉淀:



式中 σ 和 Si_i 分别指的是铜沉淀对基体产生的应力和自间隙硅原子.根据前人的工作^[2],一般认为生成的铜沉淀是 Cu_3Si 相,由于该相的分子体积大约为 0.046nm^3 ,远大于基体硅的分子体积 0.02nm^3 ,所以在生成一个铜沉淀相的同时会发射出一个自间隙硅原子,并对硅基体产生很大的局部压应力,从而在红外扫描仪中产生了极大衬度(图 1 和 2).这样,铜沉淀形成的化学驱动力是自间隙铜的过饱和度,而其沉淀的阻力则主要来自铜沉淀所形成的界面能和铜沉淀与硅基体之间的应力,其他的阻力则是来自带正电荷的铜沉淀与带正电荷的自间隙铜^[11~15].所以,根据反应式(1),可得单晶硅中铜沉淀的临界形核半径为:

$$r_c = \frac{2}{kT \ln \left[\left(\frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{Cu}}^{\text{eq}}} \right) \times \left(\frac{C_i^{\text{eq}}}{C_i} \right)^{\frac{1}{3}} \right]} \quad (2)$$

式中 C_{Cu} 和 $C_{\text{Cu}}^{\text{eq}}$ 分别表示在冷却过程中某个热处理温度下硅中自间隙铜原子的实际浓度和平衡状态浓度(固溶度); C_i 和 C_i^{eq} 则分别表示产生的自间隙硅原子的实际浓度和平衡浓度; σ 和 V_c 分别表示的是铜沉淀的比表面能和每个自间隙铜原子的体积.从(2)式可以发现,如果热处理温度过低,那么在热处理中所引入的自间隙铜原子浓度 C_{Cu} 较低,此时的铜沉淀临界形核半径 r_c 较大,这样硅中过饱和的自间隙铜就不能形成稳定的铜沉淀核心,而只能以外扩散到表面为主. Flink 等人^[11~15]研究了 p 型硅中铜沉淀规律,发现由于掺杂剂浓度影响硅中自间隙硅原子浓度,因此硅晶体产生体内铜沉淀的自间隙铜原子临界浓度为受主(掺杂剂)浓度加上 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$;当自间隙铜的浓度高于此临界浓度(即热处理温度高于一个临界温度),那么过饱和的铜以体内

沉淀为主,否则以外扩散为主.本实验所用的掺杂硼的浓度大约为 $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,所以对应的临界浓度应为 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,稍低于 800 所对应的自间隙铜原子在硅中的固溶度.因此,当热处理温度低于 800 (包括 500,600 和 700),过饱和的铜原子主要以外扩散为主,这样用红外扫描仪就无法观察到这些样品中的铜沉淀.

相同材料不同的冷却速度下的这种临界形核浓度应该一样大(假设是 $[C_0 - C_1]$).然而当慢冷条件下,该样品中自间隙铜达到它的临界形核温度(即温度 T_1)时,如图 1 所示,按照同样时间,快冷条件下(空气冷却)的样品中自间隙铜的过饱和度 $[C_0 - C_2]$ 已经远远超过其临界且形核浓度 $[C_0 - C_1]$,所以在初始形核阶段空气冷却时的形核速率应该比慢冷更能促进铜沉淀的形核.而铜沉淀团的进一步形核又只能在初始形核时产生的位错上,这也就是铜沉淀团的长大过程^[4~10].因此,最终的铜沉淀团密度只依赖于初始阶段形核密度.这样,快冷下所形成铜沉淀团的密度就远远高于慢冷条件下所形成铜沉淀团的密度,如图 2 和 3 所示.

另一方面,正是由于慢冷条件下使得初始的铜沉淀团密度很低,大概在 10^6 cm^{-3} 左右(如图 2(b)和 3(b)所示),在它们形成初始铜沉淀的同时会产生大量的自间隙硅原子,而这些过饱和的自间隙硅原子又会形成位错.在慢冷条件下,这些位错会沿着一定的晶向滑移,在硅中滑移方向一般是 110 方向,也可能是 100,而在随后的冷却过程中剩下的过饱和铜原子又会在这些位错上异质形核,这也是 Nes 等人^[4~10]提出来的所谓“铜沉淀重复形核长大理论”.所以在慢冷条件下会形成巨大的铜沉淀团,而且这些铜沉淀团的每一个肢端沿着 110 方向或 100 方向,每个肢端间的夹角为 45° 或者 90°,如图 2(b)和 3(b)所示.

由于铜沉淀通常在晶体硅中的禁带中央引入的缺陷能级在 $E_c - 0.15\text{eV}$ 到 $E_c - 0.35\text{eV}$ 之间^[2],所以根据 Shockley-Read-Hall 理论^[31],铜沉淀对少数载流子有着极强的复合能力,这样用电子束诱生电流法在室温下就可以观察到铜沉淀团极强的复合特性,如图 4 和 5 所示.而且,慢冷形成的铜沉淀团对硅基体产生巨大的压应力,在它周围引入很大的缺陷能,一方面比快冷所形成铜沉淀团对单晶硅中少数载流子产生更强的复合强度,表现为图 4(b)和图 5(b)电子束诱生电流照片中不同的衬度;另外一方

面可以明显影响化学腐蚀所需的化学激活能,加快铜沉淀团处的腐蚀速度,因此即使使用相对同性腐蚀的 CP_4 液也不能得到很平整的表面而形成与电子束诱生电流所观察到铜沉淀团类似的“十字形”形貌,如图 5(a)和(b)所示.

5 结论

本文研究了原生直拉单晶硅中铜的沉淀规律.利用红外扫描仪观察发现,无论是快冷还是慢冷,原生直拉单晶硅中的铜沉淀为 800,与由 Flink 等人^[11~15]的模型所得出的推论结果吻合得很好.实验还发现,无论是快速冷却还是慢速冷却在单晶硅中所形成的铜沉淀团对少数载流子都具有极强的复合强度,特别是慢速冷却所形成的星形铜沉淀团,但是在这种冷却速度下所形成铜沉淀团的密度很低.实验结果表明,原生直拉单晶硅中的铜沉淀规律不仅依赖于热力学规律,而且也依赖于动力学规律.

参考文献

- [1] Myers S M, Seibt M, Schroeter W. Mechanisms of transition metal gettering in silicon. *J Appl Phys*, 2000, 88: 3795
- [2] Istratov A A, Weber E R. Electrical properties and recombination activity of copper, nickel and cobalt in silicon. *Appl Phys A*, 1998, 66: 123
- [3] Istratov A A, Weber E R. Physics of copper in silicon. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: G21
- [4] Nes E, Washburn J. Transmission electron microscope investigation of the growth of copper precipitate colonies in silicon. *J Appl Phys*, 1973, 44: 3682
- [5] Nes E, Solberg J K. In situ transmission electron microscope investigation of the annealing of copper precipitate colonies in silicon. *J Appl Phys*, 1973, 44: 486
- [6] Nes E. The mechanism of repeated precipitation on dislocations. *Acta Metall*, 1974, 22: 81
- [7] Nes E, Solberg J K. The dragging of precipitate particles by climbing dislocations in silicon. *J Appl Phys*, 1973, 44: 488
- [8] Nes E, Lunde G. Copper precipitate colonies in silicon. *J Appl Phys*, 1972, 43: 1835
- [9] Nes E, Washburn J. Precipitate colonies in silicon. *J Appl Phys*, 1972, 43: 2005
- [10] Nes E, Washburn J. Precipitation in high-purity silicon single crystals. *J Appl Phys*, 1971, 42: 3562
- [11] Istratov A A, Flink C, Hieslmair H, et al. Diffusion, solubility and gettering of copper in silicon. *Mater Sci Eng B*, 2000, 72: 99

- [12] Flink C, Feick H, McHugo S A, et al. Out-diffusion and precipitation of copper in silicon: an electrostatic model. *Phys Rev Lett*, 2000, 85:4900
- [13] Flink C, Feick H, McHugo S A, et al. Formation of copper precipitates in silicon. *Physica B*, 1999, 273/274:437
- [14] Istratov A A, Vyvenko O F, Flink C, et al. Charge state of copper-silicide precipitates in silicon and its application to the understanding of copper precipitation kinetics. *Mater Res Soc Symposium on Defect and Impurity Engineered Semiconductors*, Warrendale, USA, 1998:313
- [15] Sachdeva R, Istratov A A, Weber E R. Recombination activity of copper in silicon. *Appl Phys Lett*, 2001, 79:2937
- [16] Sumino K. Defect reaction and its application to silicon materials technology. *Mater Sci Eng B*, 2000, 72:67
- [17] Gottschalk H. Precipitation of copper silicide on glide dislocations in silicon at low temperature. *Phys Status Solidi A*, 1993, 137:447
- [18] Rice P M, Kim M J, Carpenter R W. Extrinsic gettering of copper in silicon: heterogeneous precipitation on near-surface dislocations. *Mater Res Soc Symposium on Defects in Materials*, Pittsburgh, USA, 1991:385
- [19] Moeller H J, Jendrich U, Huang H L, et al. The precipitation of nickel and copper at grain boundaries in silicon. *Mater Res Soc Symposium on Defects in Materials*, Pittsburgh, USA, 1991:409
- [20] Elkajbaji M, Dessus J, Thibault J. Structure of copper precipitates in a symmetrical silicon tilt bicrystal: high-resolution electron microscopy and energy-dispersive X-ray. *Philos Mag A*, 1992, 66:873
- [21] Rizk R, Portier X, Allais G, et al. Electrical and structural studies of copper and nickel precipitates in a $\alpha = 25$ silicon bicrystal. *J Appl Phys*, 1994, 76:952
- [22] Caroline V, Santo M. Non-destructive techniques applied to the detection of oxygen or metallic precipitates in annealed Cz silicon wafers. *Semicond Sci Technol*, 1996, 11:1804
- [23] Seibt M. On the role of stacking faults in copper precipitation in silicon. *Diffus Defect Data, Solid State Data B*, 1991, 19/20:45
- [24] Correia A, Ballutaud D, Boutry-Forveille A, et al. Effects of copper and oxygen precipitation during thermal oxidation of silicon: an electron-beam-induced current study. *J Appl Phys*, 1995, 78:6543
- [25] Shen B, Sekiguchi T, Zhang R, et al. Precipitation of Cu, Ni, and Fe on Frank-type partial dislocations in Czochralski-grown silicon. *Phys Status Solidi A*, 1996, 155:321
- [26] Shen B, Sekiguchi T, Sumino K. Precipitation of Cu, Ni and Fe on Frank-type partial dislocations in Czochralski-grown silicon. *Mater Sci Forum*, 1995, 196~201:1207
- [27] Shen B, Zhang R, Shi Y, et al. Gettering of copper by bulk stacking faults and punched-out dislocations in Czochralski-grown silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, 689:214
- [28] Istratov A A, Hedemann H, Seibt M, et al. Electrical and recombination properties of copper-silicide precipitates in silicon. *J Electrochem Soc*, 1998, 145:3889
- [29] Broniatowski A. Multicarrier trapping by copper microprecipitates in silicon. *Phys Rev Lett*, 1989, 62:3074
- [30] Riedel S, Rinio M, Moeller H J. Scanning infrared microscope investigation of precipitates decorating dislocations in silicon solar cell material. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 2001, 22
- [31] Shockley W, Read W T. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Phys Rev*, 1952, 87:835

Investigation of Copper Precipitation in As-Grown Czochralski Silicon^{*}

Xi Zhenqiang¹, Yang Deren¹, Chen Jun¹, Que Duanlin¹, and H.J. Moeller²

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

(2 Institute for Experimental Physics, TU-Freiberg, Freiberg 09596, Germany)

Abstract: Scanning infrared microscopy (SIRM), scanning electron microscopy (SEM), and electron beam induced current (EBIC) are used to investigate the precipitation behavior of copper in as-grown Czochralski silicon. Copper-precipitate colonies could be observed through SIRM only in the specimens that experienced annealing at temperatures greater than 800 °C. These results indicate that the copper precipitation temperature in the as-grown Czochralski silicon was approximately 800 °C. In addition, SIRM and EBIC images show that tiny copper-precipitate colonies with high density formed in the specimens under air-cooling, while large star-like colonies with low density generated in the specimens under slow cooling. Furthermore, the recombination ability of the star-like colonies to minority carriers is much stronger than that of the tiny copper-precipitate colonies. Finally, the mechanism of copper precipitation in as-grown Czochralski silicon is discussed.

Key words: silicon; copper; precipitation

PACC: 6280C; 6155F; 8130M

Article ID: 0253-4177(2005)09-1753-07

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 90307010) and the Doctoral Program Foundation of Institute of Higher Education of China