

高碳 CZ 硅中氧沉淀的两种成核长大机制

刘培东 姜益群 黄笑容 沈益军 李立本 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 浙大海纳科技股份有限公司, 杭州 310027)

摘要: 应用红外光谱、高分辨透射电镜研究了高碳 CZ 硅中的氧沉淀. 实验表明: 高碳样品中有两种成核长大机制形成的氧沉淀, 一是多碳中心的异质成核长大的氧沉淀, 碳原子同时参与氧沉淀的成核和长大, 红外光谱上 1230cm^{-1} 处无氧沉淀的特征峰, TEM 观察这种氧沉淀是 $10 \sim 30\text{nm}$ 高密度的球状小沉淀; 另一种氧沉淀类似于低碳样品中均匀成核长大的氧沉淀, 它在红外光谱上 1230cm^{-1} 处有吸收峰, TEM 观察这种氧沉淀是 $100 \sim 300\text{nm}$ 各种形态的大沉淀. 热处理条件不同可以改变两种机制相互竞争的优势, 低于 900°C 的热处理以异质成核为主, 而只有经过 1200°C 高温预处理破坏异质核心后, 再在 900°C 以上热处理时, 均匀成核长大的氧沉淀才会占优势.

关键词: 氧沉淀; 碳氧复合物; 直拉硅; 硅中氧; 硅中碳

PACC: 6170; 7830

中图分类号: TN304.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)05-0910-07

1 引言

硅中氧的浓度及其形态对材料的性能有显著的影响, 近年来利用氮控制大直径 CZ 硅中的空位型缺陷成为一个热点^[1], 氮对氧沉淀的影响再次引起研究者的关注^[2~4], 氧沉淀的成核长大机制的研究由此得到进一步深入.

硅中碳对氧沉淀有促进作用, 这一点已被众多研究者所证实, 然而对碳促进氧沉淀的机制有不同的看法, 主要分为两种观点. 一种观点认为碳原子作为氧沉淀的异质成核中心促进氧沉淀的形成, 碳原子仅参与氧沉淀的成核; 另一种观点则认为碳原子不仅参与氧沉淀的成核还参与氧沉淀的长大. Shimura 等人^[5]认为碳原子对氧沉淀的促进作用存在一个临界温度, 低于临界温度时碳原子参与氧沉淀的成核和长大, 表现为氧沉淀的同时碳浓度大量降低, 而在高于临界温度时碳原子仅起催化剂的作用, 表现为碳原子在促进氧沉淀的同时碳的浓度并不减少, 本文对此进行了深入的探讨.

2 实验与结果

从高碳直拉硅单晶上依次切取出 2mm 厚的样品 4 块, 一块未经预处理, 另外三块样品分别进行了 1200°C , 0.5h ; 650°C , 1h ; 450°C , 1h 的预处理. 而后每块样品被均匀分成 6 小块扇形样品, 每小块样品再在不同的温度下进行热处理, 热处理后的样品用 Nicolet410 型傅里叶红外光谱仪测氧碳浓度, 浓度换算按 ASTM F1366-89 和 ASTM F1391-89 确定, 即 $[\text{O}_i] = 6.28_{\text{max}} (1107\text{cm}^{-1}) / \text{ppm}$, $[\text{C}_s] = 2.0_{\text{max}} (607\text{cm}^{-1}) / \text{ppm}$, 样品条件及氧碳浓度的测定结果列于表 1, 为便于比较, 低碳样品 LC ($[\text{C}_s] < 0.3\text{ppm}$) 的实验结果一同列于表 1.

由表 1 可以看出 HC1, HC3 和 HC4 的氧碳浓度的变化很相似, 为简单起见下文仅以 HC3 为例说明. HC2, HC3, LC ($[\text{C}_s] < 0.3\text{ppm}$) 样品的氧浓度随热处理温度变化的曲线绘于图 1, 由图 1 可以看出硅中碳原子极大促进了氧沉淀的形成, 但对 1100°C 的氧沉淀几乎没有影响, 另一方面, 也说明高低温的预处理对氧沉淀的量没有明显的影响.

刘培东 男, 1963 年出生, 博士, 研究员, 现从事硅材料的研究与生产.

阙端麟 男, 1928 年出生, 教授, 中国科学院院士, 博士生导师, 现从事硅材料科学与技术研究.

2004-08-02 收到, 2004-10-29 定稿

表 1 不同热处理条件下的氧碳浓度

Table 1 [O_i] and [C_s] of H[C] Cz-Si subjected to annealing under different conditions

ppm
ppm

样品编号	氧碳浓度	原生样品	预处理条件	热处理温度 $T/$ (热处理时间 68.5h)						
				450	600	750	850	950	1050	1100
HC1	[O _i]	18.95	None	17.92	11.54	5.85	3.06	2.72		9.33
	[C _s]	4.74		4.21	2.58	1.02	0.12	0.98		4.61
HC2	[O _i]	18.82	1200 ,0.5h	17.73	9.40	6.91	2.67	2.63	6.59	7.95
	[C _s]	4.65		4.38	2.74	1.30	0.18	3.87	3.94	4.54
HC3	[O _i]	18.77	650 ,1h	17.48	11.15	5.92	3.02	3.22	5.61	8.34
	[C _s]	4.72		4.19	2.81	0.94	0.18	0.92	0.98	4.24
HC4	[O _i]	18.88	450 ,1h	17.96	11.28	5.90	3.13	2.74		8.64
	[C _s]	4.72		4.42	2.46	0.90	0.12	0.96		4.31
LC	[O _i]	18.77		17.92	17.96	17.16	17.04	9.07	8.95	8.87

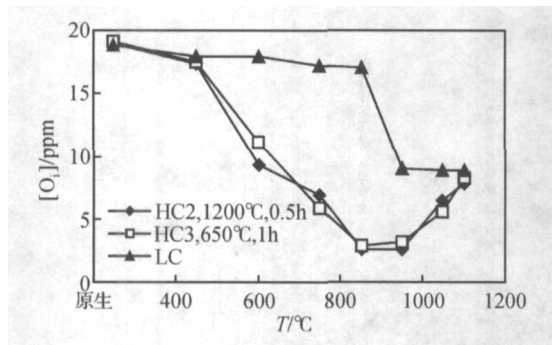


图 1 间隙氧浓度随热处理温度的变化 热处理时间为 68h
 Fig.1 Interstitial oxygen concentration change with annealing temperature Annealing time is 68h.

图 2 是碳浓度随热处理温度的变化,图中有两个临界温度,一个临界温度介于 850 ~ 950 之间,暂定这个温度 T_a 为 900 ,低于 T_a 热处理时,无论样品是否经过高温预处理,碳原子都随氧沉淀大量析出.第二个临界温度 T_b 在 1050 ~ 1100 之间,高于 T_b 热处理时,无论样品是否经过高温预处理,碳原子的析出都很少,氧沉淀的量也与低碳样品接近.而介于 T_a 与 T_b 之间的热处理,样品是否经过高温预处理对氧沉淀量的影响不大,但对碳析出的影响

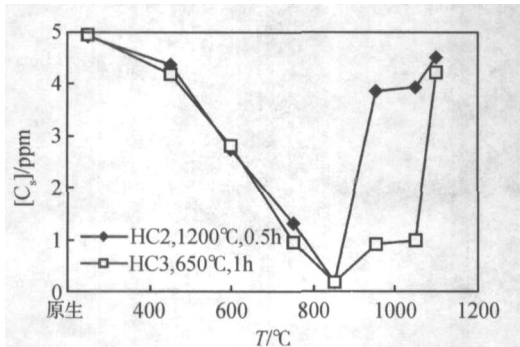


图 2 替位碳浓度随热处理温度的变化 热处理时间为 68h
 Fig.2 Substitutional carbon concentration change with annealing temperature Annealing time is 68h.

很大.高温预处理的样品在这个温度区间热处理,氧沉淀的同时碳析出很少,未经过高温预处理的样品碳原子随氧沉淀生成大量析出.这与 Shimura 等人^[5]的结果有着明显的差别.

图 3 是 HC2 和 HC3 在不同的温度下热处理 68h 后的样品的红外谱图,两者相比,虽然 HC2 和

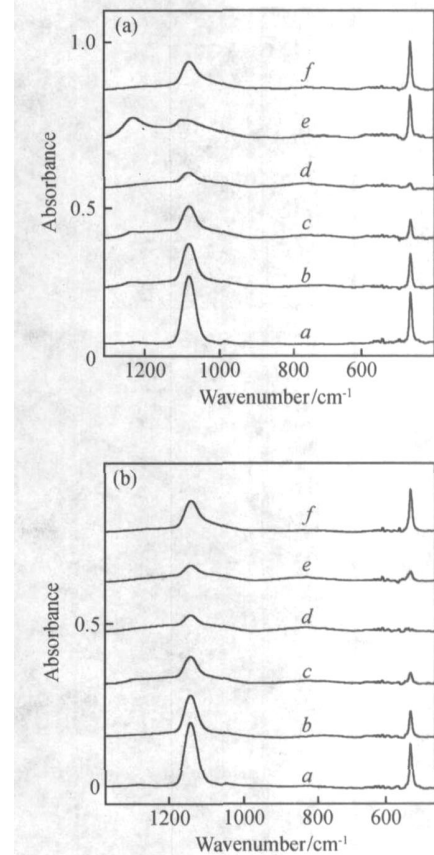


图 3 HC2(a),HC3(b)热处理后的红外谱图 1200 ,0.5h 预处理后,分别在 450 (a),600 (b),750 (c),850 (d),950 (e),1100 (f) 热处理 68h.
 Fig.3 FTIR absorption spectra for HC2 (a) HC3 (b) annealed at different temperature a:450 ;b:600 ;c:750 ;d:850 ;e:950 ;f:1100

HC3 氧沉淀的量大致相等,但红外光谱的曲线 e 却有着明显的区别. HC2 中曲线 e 在 1230cm^{-1} 处有很强的氧沉淀吸收峰, 607cm^{-1} 处碳峰降低很少; HC3 中曲线 e 在 1230cm^{-1} 处无氧沉淀吸收峰, 607cm^{-1} 处碳峰强度降低很大, 两图中其他红外光谱曲线大致相同.

图 4 是 HC3 在 950°C 热处理后的高分辨电镜的 TEM 照片, 图中 (a), (b) 是高密度的大小在 $10 \sim 30\text{nm}$ 的球状氧沉淀, 类似的氧沉淀形态未见报, (c) 是较大的氧沉淀, 大小在 $50 \sim 100\text{nm}$, (d) 是在大

的氧沉淀附近有几个小的氧沉淀的情况, 阴影区内有一个大的氧沉淀, 亮区有几个小的氧沉淀. 图 5 是 HC2 在 950°C 热处理后的 TEM 照片, 在各种形态的大的氧沉淀中也发现了一个小的氧沉淀, 大的氧沉淀有 $100 \sim 300\text{nm}$ 的线度, 最后的 (i) 图中小的氧沉淀直径只有不到 20nm . 对照红外光谱图和高分辨电镜的 TEM 照片, 大的氧沉淀对应于红外光谱上 1230cm^{-1} 处的吸收峰, 氧沉淀几乎不含碳, 小的氧沉淀在 1230cm^{-1} 处无氧沉淀的吸收峰, 氧沉淀中有大量碳原子参与.

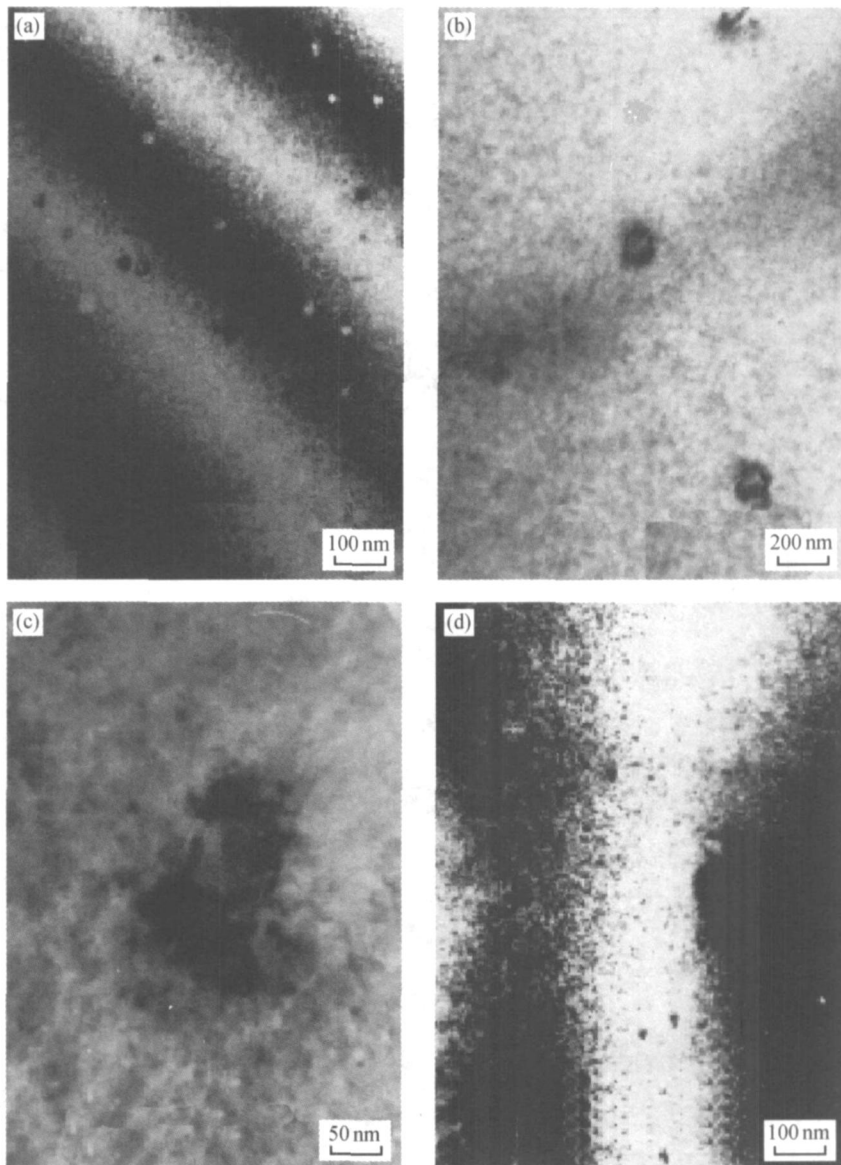


图 4 650°C , 1h, $+950^\circ\text{C}$, 68h 处理后的 HC3 的 TEM 照片 (a), (b) 小的氧沉淀; (c) 大的氧沉淀; (d) 小的氧沉淀与大的氧沉淀共存

Fig. 4 HC3 TEM photos after 950°C , 68h annealing (a), (b) Small oxygen precipitates; (c) Big oxygen precipitates; (d) Small and big oxygen precipitates co-exist

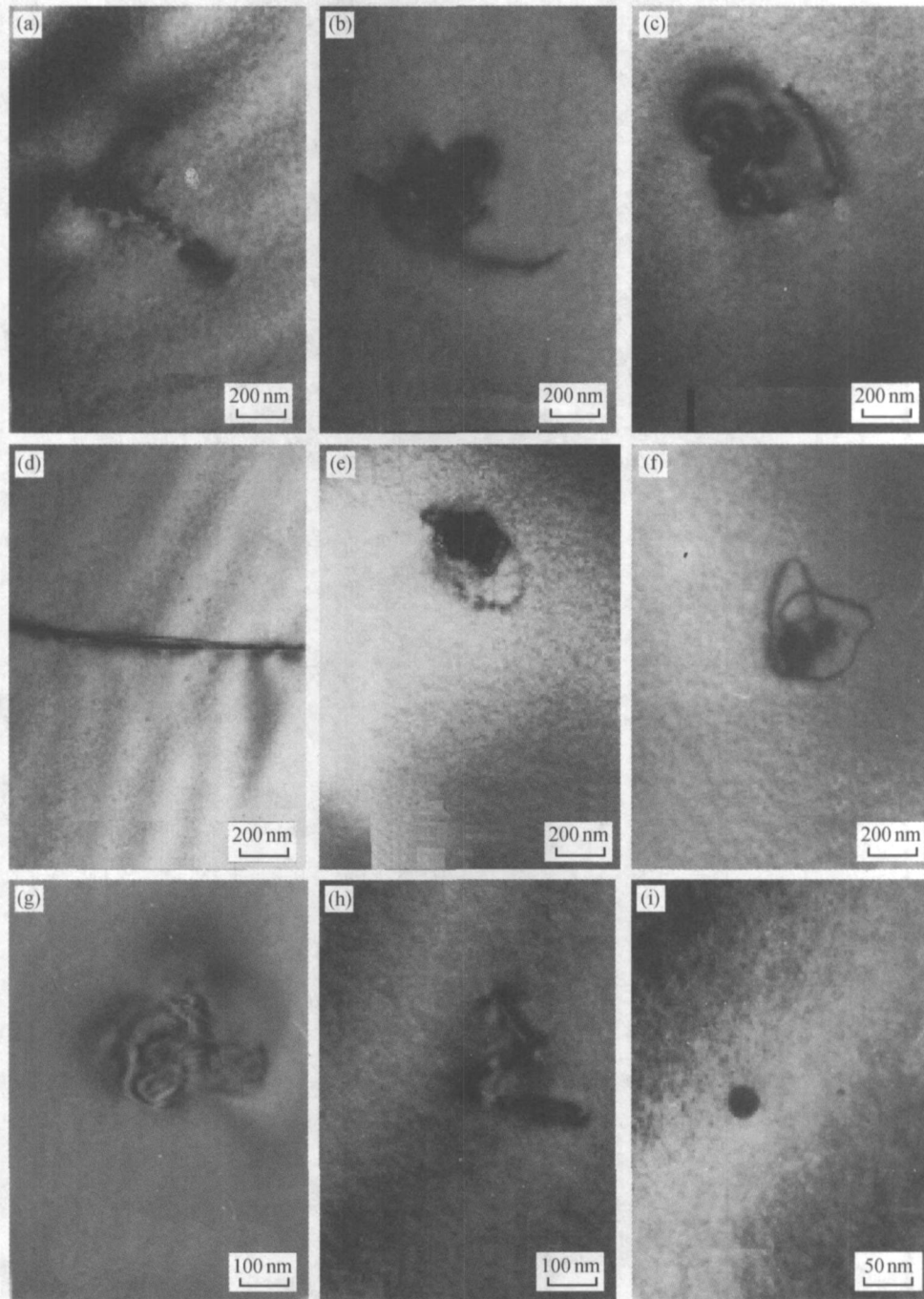


图 5 1200 °C, 0.5h, +950 °C, 68h 处理后的 HC2 的 TEM 照片 (a) ~ (h) 各种形态的大氧沉淀; (i) 小的氧沉淀

Fig. 5 HC2 TEM photos (a) ~ (h) Different form of big oxygen precipitates; (i) Small oxygen precipitates

HC2, HC3 的氧、碳浓度在 950 °C 随热处理时间的变化示于图 6 和图 7. 由图 6 可见 HC3 中的碳浓度随着氧浓度的减小而减小; 而图 7 中 HC2 的碳浓度仅在沉淀的初期略有减少, 在氧沉淀的大量形成过程中碳浓度几乎不变.

3 分析与讨论

高碳直拉 CZ 硅中碳原子极大促进了氧沉淀的

生成, 应用红外光谱和高分辨透射电镜分析, 可以看出有两种特征的氧沉淀. 一种氧沉淀与低碳样品中的氧沉淀类似, 碳原子不参与氧沉淀的长大, 红外光谱上 1230cm^{-1} 处有氧沉淀的特征峰; TEM 观察到这种氧沉淀密度小、直径大 (100 ~ 300nm), 是各种形态的大氧沉淀. 另一种氧沉淀密度大、直径小 (10 ~ 30nm), 红外光谱上 1230cm^{-1} 处无吸收峰, 这种氧沉淀中碳浓度伴随着氧沉淀的形成不断降低.

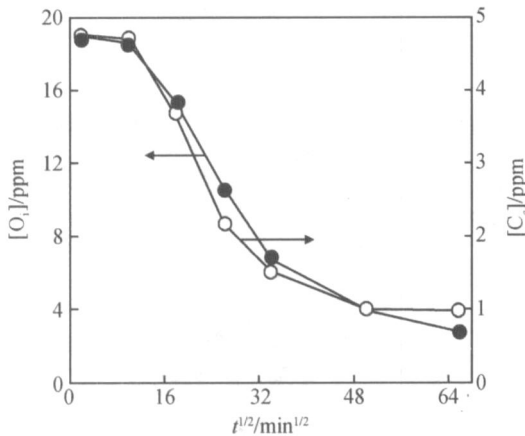


图 6 650 °C, 1h, + 950 °C 热处理后的 HC3 氧碳浓度与热处理时间的关系

Fig. 6 HC3 carbon concentration change with the square root of annealing time

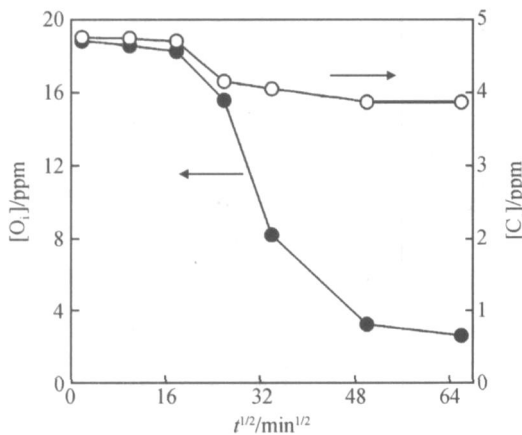


图 7 1250 °C, 0.5h, + 950 °C 热处理后的 HC2 氧碳浓度与热处理时间的关系

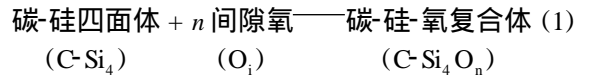
Fig 7 HC2 carbon concentration change with the square root of annealing time

高碳样品中这两种氧沉淀同时存在,只是随热处理条件不同,某一种类型的氧沉淀占优势.

高碳样品在低于 900 °C 热处理,未经高温预处理的样品在 950 ~ 1050 °C 热处理时,都形成第二种小的氧沉淀,概括起来低温成核是这种小的氧沉淀的必要条件.下面首先分析这种小的氧沉淀的成核中心是什么,如何成核长大.

充当这种小的氧沉淀的成核中心有两种可能的物质,一是碳原子,一是碳氧复合物.实验发现经过高温预处理的样品在 950 ~ 1050 °C 热处理时生成的这种氧沉淀很少,高温预处理后硅中的碳浓度和氧浓度都不会降低,甚至有增加,而形成这种小的氧沉淀却少很多,由此可以看出充当这种氧沉淀的成核

中心不是碳原子而是碳氧复合物.我们认为碳氧复合物实际上是碳-硅-氧复合物^[6,7],其反应式为:



式中 氧原子个数 n 在 1 ~ 12 之间.另一方面,碳原子也可以向这个中心上扩散形成多碳中心的碳-硅-氧复合物,脱溶于硅基体的多碳中心的碳-硅-氧复合物构成氧沉淀的最初胚核,碳原子、间隙氧原子不断向胚核上扩散最终长成这种小的氧沉淀.

大的氧沉淀与低碳样品的氧沉淀相比,不仅红外光谱 1230cm^{-1} 处有吸收峰,而且 TEM 观察形貌也类似.高碳样品中的这种大的氧沉淀的特征是碳原子不参与氧沉淀的长大,生成这种以大的氧沉淀为主的前提是样品不能有低温热处理过程.原生样品也要经过高温预处理以去除低温热历史,否则将首先形成多碳的小的氧沉淀.

高碳样品中的这种大的氧沉淀与低碳样品中的相比有两大明显差别:一是氧沉淀的量更多,二是低碳样品随热处理温度的升高氧沉淀的量增大,高碳样品在 950 ~ 1100 °C 下热处理,温度越高氧沉淀的量越小.高碳样品中的这种氧沉淀的特点也与大量碳原子的存在有关,实际上与碳-硅-氧复合体的形成有关.

实验表明,(1)式的反应是一个放热的可逆反应.低温热处理倾向于生成碳-硅-氧复合物,热处理温度升高时碳-硅-氧复合物分解,这表明 C—Si—O 的键合形式不稳定;高温热处理时,这种 C—Si—O 的键合形式越少越好,业已形成的碳氧复合物更倾向于生成 $\text{C-Si}_4\text{O}_{12}$ 这种形式的单碳中心的碳-硅-氧复合物,脱溶于硅基体的 $\text{C-Si}_4\text{O}_{12}$ 构成了这种大的氧沉淀的有效成核中心,体现了高碳样品中碳也促进了这种大的氧沉淀.另一方面,高碳样品由于不缺少氧沉淀的有效成核中心,氧沉淀的量主要由间隙氧的过饱和度决定,热处理温度越高氧沉淀的量越低,与低碳样品有明显的差别.

综上所述,碳氧复合物作为氧沉淀的成核中心促进氧沉淀,高碳样品生成什么样的氧沉淀取决于成核阶段形成什么样的核.低温热历史(小于临界温度 T_a , 大约 900 °C),倾向于形成多碳中心的碳氧复合物,氧沉淀在这个核心上成核长大,碳原子随氧沉淀的形成大量析出,形成富碳的小的氧沉淀,这种氧沉淀在红外光谱 1230cm^{-1} 处没有吸收峰.中高温退火倾向于形成单碳中心的碳硅氧复合物(C-

Si_4O_{12}), 在这个中心上长大的氧沉淀与均匀成核长大的氧沉淀类似. 高碳样品这两种形式的氧沉淀都存在, 只是热处理条件的改变使得某一种氧沉淀占优势.

高碳样品因热处理温度不同形成不同形态的氧沉淀, 低温(低于 900)热处理, 能形成多碳中心的碳硅氧复合体, 并在此基础上成核长大, 形成富碳的小的氧沉淀. 高温(大于或等于 1100)热处理, 原有的多碳中心的碳硅氧复合体被打破, 单碳中心的碳硅氧复合体不再是氧沉淀的有效成核中心, 碳对氧沉淀的影响很小, 氧沉淀的量和形态都与低碳样品的氧沉淀类似. 中高温(950 ~ 1050)退火, 氧沉淀的量受间隙氧的过饱和度决定, 温度越高氧沉淀的量越小, 氧沉淀的形态与预处理条件有很大关系, 原生样品或经过低温热处理的样品, 氧沉淀在已存在的多碳中心的碳硅氧复合体上优先成核长大, 形成富碳的小的氧沉淀, 而经过高温预处理的样品, 则在单碳中心的碳硅氧复合体成核长大, 氧沉淀过程中碳原子析出很少, 氧沉淀的形态类似于低碳样品.

4 结论

(1) 高碳 CZ 硅中碳氧复合物作为氧沉淀的成核中心参与氧沉淀的成核, 从而增加了氧沉淀的有效成核中心数, 促进氧沉淀的形成.

(2) 碳氧复合物在不同条件下脱溶成核, 可形成多碳中心的碳硅氧复合体和单碳中心的碳硅氧复合体. 氧沉淀在这两种核心上长大, 形成两种类型的氧沉淀, 一种氧沉淀是高碳样品中特有的, 它是高密度的小的氧沉淀, 碳原子同时参与了氧沉淀的成核和长大, 在红外光谱 1230cm^{-1} 处没有氧沉淀的特征峰. 另一种氧沉淀类似于低碳样品中的均匀成核长大的氧沉淀, 氧沉淀的形态和红外光谱特性都与低碳样品中的氧沉淀相似, 碳原子在单碳中心的碳氧复合体形成过程中起作用, 而在氧沉淀的成核和长大过程中碳原子都不参与.

(3) 低温退火(< 900)异质成核长大, 形成富碳的小的氧沉淀. 高温(1100)退火均匀成核长大, 碳原子对氧沉淀几乎没有影响. 中高温(950 ~ 1050)退火, 预处理对氧沉淀的量影响不大, 但对氧沉淀的形态影响很大. 高温预处理的样品, 形成均匀成核长大的各种形态的大的氧沉淀, 未经高温预处理的样品, 则在原有的多碳中心的碳硅氧复合体上异质成核长大, 形成富碳的小的氧沉淀.

参考文献

- [1] Ammon W, Holz R, Virbulis J, et al. The impact of nitrogen on the defect aggregation in silicon. *J Cryst Growth*, 2001, 226:19
- [2] Yu Xuegong, Yang Deren, Yang Jiansong, et al. Effects of nitrogen on grown-in oxygen precipitates in large diameter Czochralski silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(1):49 (in Chinese) [余学功, 杨德仁, 杨建松, 等. 大直径直拉硅中氮对原生氧沉淀的影响. *半导体学报*, 2003, 24(1):49]
- [3] Yu Xuegong, Zhang Yuan, Ma Xiangyang, et al. Effects of nitrogen on oxygen precipitation in heavily Sb-doped Czochralski silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(3):28 (in Chinese) [余学功, 张媛, 马向阳, 等. 氮对重掺锑直拉硅中氧沉淀的影响. *半导体学报*, 2004, 25(3):28]
- [4] Cui Can, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Effects of nitrogen on oxygen precipitates in Czochralski silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(8):951 (in Chinese) [崔灿, 杨德仁, 马向阳, 等. 氮对直拉硅片中氧沉淀分布的影响. *半导体学报*, 2004, 25(8):951]
- [5] Shimura F. Carbon enhancement effect on oxygen precipitation in Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 1986, 59:3251
- [6] Liu Peidong, She Siming, Li Liben, et al. Nitrogen-oxygen complexes and carbon-oxygen complexes in silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1992, 13(11):698 (in Chinese) [刘培东, 余思明, 李立本, 等. 硅中的氮氧复合物和碳氧复合物. *半导体学报*, 1992, 13(11):698]
- [7] Liu Peidong, She Siming, Shi Jinxing, et al. Nitrogen-oxygen complexes and carbon-oxygen complexes in silicon. *Physica Scripta*, 1993, 47:114

Two Kinds of Nucleation Mechanisms for Oxygen Precipitation in CZ Silicon with High Carbon Concentration

Liu Peidong, Jiang Yiqun, Huang Xiaorong, Shen Yijun, Li Liben, and Que Duanlin

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Haina Semiconductor Science & Technology Co. Ltd Hangzhou 310027, China)

Abstract : Oxygen precipitation in CZ silicon with high carbon concentration has been investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and high resolution transmission electron microscopy (TEM). Experiment results show that there are two kinds nuclei of oxygen precipitates. One is the heterogeneous nucleus which is related to carbon-oxygen complexes. After the nucleation, carbon atoms simultaneously participate in the growth of oxygen precipitates. Because radius of carbon atoms is smaller, those oxygen precipitates exist small stress. And no FTIR peak at 1230cm^{-1} can be observed. According to TEM observation, those oxygen precipitates with high density are $10 \sim 30\text{nm}$ in size and spherical shape. Another is homogeneous nucleus which is related to the FTIR peak at 1230cm^{-1} . Those oxygen precipitates are bigger and $100 \sim 300\text{nm}$ in size. The formations of these two kinds of nuclei are dependent on annealing condition. If the annealing temperature is lower than 900°C , heterogeneous nucleation is main. After annealing at 1200°C followed by annealing at above 900°C , homogeneous nucleation dominates.

Key words : oxygen precipitation; carbon-oxygen complexes; Czochralski silicon; oxygen in silicon; carbon in silicon

PACC : 6170; 7830

Article ID : 0253-4177(2005)05-0910-07

Liu Peidong male, was born in 1963, PhD, senior engineer. He is presently engaged in research on silicon materials.

Que Duanlin male, was born in 1928, professor, academician of Chinese Academy of Sciences. He is presently engaged in research on silicon materials.

Received 9 August 2004, revised manuscript received 29 October 2004

© 2005 Chinese Institute of Electronics