

# 高压热处理对氧沉淀低温形核的影响\*

徐 进<sup>1</sup> 杨德仁<sup>1</sup> 马向阳<sup>1</sup> 李春龙<sup>1</sup> 阙端麟<sup>1</sup> A. Misiuk<sup>2</sup>

(1 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027, 中国)

(2 波兰科学院电子技术研究所, 华沙, 波兰)

**摘要:** 研究了外加高压(1GPa)下对450℃热处理硅片中氧沉淀行为的影响。透射电镜观察表明相对于大气压下热处理的样品, 高压处理的样品会产生密度更高、尺寸更小的氧沉淀, 表明高压有利于小直径氧沉淀的生成。电学性能测试表明, 高压下处理的样品其热施主生成浓度和生成速率远远高于常压下处理的样品, 这表明热施主与低温热处理过程中生成的高浓度氧沉淀核心有密切的关系。

**关键词:** 高压; 氧沉淀; 热施主; 硅

**PACC:** 8130M; 8140G

中图分类号: TN304. 1<sup>1</sup> 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)04-0394-05

## 1 引言

氧是直拉硅单晶中最重要的杂质, 它是在生长过程中熔融硅与石英坩埚相互作用而引入的<sup>[1]</sup>。近年来, 随着直拉硅单晶不断向着大直径方向发展, 硅中氧的作用越来越为人们所重视。氧可以增大硅片的机械强度, 抑制硅片在高温时的塑性变形; 氧沉淀以及随后诱生的二次缺陷可以有效地吸除工艺过程中引入的金属杂质玷污, 从而获得高质量的表面洁净区(DZ)<sup>[2]</sup>。随着硅集成电路的线宽不断降低, 集成电路探索采用超浅节。为了减少高温热处理导致的杂质重新分布和扩散对超浅节产生的危害, 现在工业上正在探索低温工艺<sup>[3]</sup>, 尤其是在500℃以下。但是, 在这个温度范围内会产生很多热施主<sup>[4,5]</sup>, 这将在很大程度上改变硅片的电学性能, 降低集成电路的产率。这些都与硅片中氧沉淀的大小、密度和分布有密切关系。由于低温形核阶段对随后高温热处理过程中生成的氧沉淀具有很重要的影响。因此, 研究氧沉淀在低温的形核具有很重要的意义。

研究发现在不同温度下热处理, 氧沉淀的生成形态会有很大不同<sup>[6]</sup>, 沉淀的形态要满足该温度下的自由能最小条件<sup>[7]</sup>。一般而言, 低温退火时, 主要是生成柯石英, 氧沉淀的形态主要是棒状沉淀<sup>[8]</sup>, 这类氧沉淀始终处于紧张状态, 对基体有较大应力; 中温退火时主要生成板状沉淀<sup>[9]</sup>, 在它的形成过程中, 有较多的自间隙硅原子被发射, 导致位错环、位错偶极子的产生, 使应力有所松弛; 在高温退火中, 会生成多面体沉淀, 对晶格产生很大应力, 甚至产生滑移位错<sup>[10]</sup>。这些不同的氧沉淀形态及其产生的应力会在很大程度上影响晶体中点缺陷的浓度及分布, 从而影响随后的氧沉淀过程。因此, 探讨点缺陷是如何影响氧沉淀的生成, 对我们更好地利用“缺陷工程”<sup>[11]</sup>具有重要的意义。

根据古典形核理论, 在不同的温度下氧沉淀的生长都有一个临界形核半径, 大于临界形核半径的氧沉淀会长大, 小于临界形核半径的氧沉淀会收缩, 直至最后消失<sup>[12]</sup>。Misiuk等人的研究表明, 在高温高压(HT+HP)热处理时, 小直径的氧沉淀可以和大直径的氧沉淀共同存在。而在常压下处理的样品, 通

\* 国家自然科学基金重点资助项目(批准号: 50032010)

徐进 男, 1976年出生, 博士研究生, 从事硅材料杂质与缺陷的研究。

杨德仁 男, 1964年出生, 教授、博士生导师、长江学者, 从事硅材料杂质与缺陷的研究。

阙端麟 男, 1928年出生, 教授、博士生导师、中国科学院院士, 从事硅材料杂质与缺陷的研究。

2001-07-04 收到, 2001-10-19 定稿

©2002 中国电子学会

常是小直径的氧沉淀溶解, 大直径的氧沉淀长大。这就表明, 高压热处理的样品可以降低氧沉淀的临界形核半径, 有利于小直径氧沉淀稳定存在<sup>[13]</sup>。但是, 到目前为止, 在高压下对低温氧沉淀形核的研究则很少报道。

本文通过高分辨透射电镜(TEM)研究了在高压下450℃热处理后的氧沉淀, 发现有很高密度的小尺寸氧沉淀生成。而且四探针电阻仪的测量表明, 与热施主相关的氧沉淀前驱体在高压处理下无论生长速度还是生成浓度都比常压下处理的硅片有很大提高。

## 2 实验与结果

实验采用n型{111}直拉硅单晶作为样品, 利用Nicolet 410型傅里叶变换红外吸收光谱仪来测量硅片中氧、碳的浓度。氧的测量采用1107cm<sup>-1</sup>吸收峰, 校正因子为 $3.14 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ , 原始样品的间隙氧的浓度为 $9.3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ , 碳的浓度在探测极限以下。样品分成两部分, 一部分硅片在450℃、高压10<sup>9</sup>Pa热处理10h; 为做对比, 另一部分在普通大气压下于450℃热处理10h和90h。然后, 通过Philips CM200型透射电镜, 对高压处理过程中生成的氧沉淀进行观察。



图1 450℃高压热处理10h后直拉硅单晶中和原生氧沉淀粒径相同的氧沉淀TEM照片

Fig. 1 TEM picture of oxygen precipitate formed by 450°C annealing under high pressure for 10h, which being similar to the as-grown precipitate



图2 450℃高压热处理10h后直拉硅单晶中生成的小尺寸氧沉淀的TEM照片

Fig. 2 TEM picture of tiny oxygen precipitate generated by 450°C annealing under high pressure for 10h

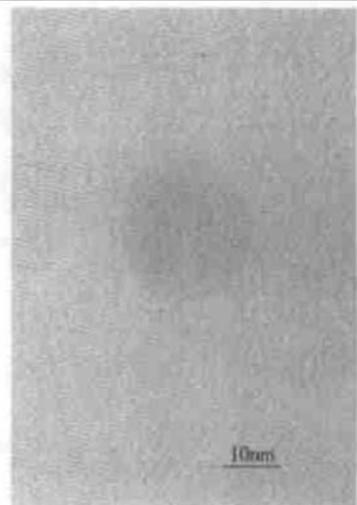


图3 450℃高压热处理后直拉硅单晶中生成的小直径氧沉淀的TEM高分辨像

Fig. 3 TEM image of tiny oxygen precipitate formed by 450°C annealing under high pressure for 10h

电镜研究发现, 在高压热处理过的样品中, 有两种氧沉淀形态。一种是大小和原生氧沉淀粒径差不多的氧沉淀, 如图1所示。这是由于低温热处理的动力学过程十分缓慢, 对在晶体生长过程中生成的原生氧沉淀影响很小。另外, 我们可以看到在硅片中还存在大量粒径只有10nm左右的氧沉淀, 而且密度

很高,如图 2 所示.在随后的氧沉淀过程中能起到核心的作用.图 3 是图 2 所示氧沉淀的高分辨像,可以看到这个氧沉淀是球形的.这种形态的氧沉淀在大气压下 450℃热处理过的硅样品中并没有发现报道过,因此,我们认为这种氧沉淀是在 450℃高压热处理过程中生成的.通过四探针电阻仪,分别测量在高压下经过 10h 以及大气压下经过 10~90h 450℃热处理的样品的载流子浓度可以发现:高压下热处理的硅片其热施主的生成浓度比常压下处理相同时间的样品要高出一个数量级,并且延长在常压下的热处理时间,发现在热处理 90h 之后,热施主的生成浓度才接近于高压处理过的样品.这就说明高压对热施主(TD)的生成速度和浓度都有很强的促进作用,如图 4 所示.

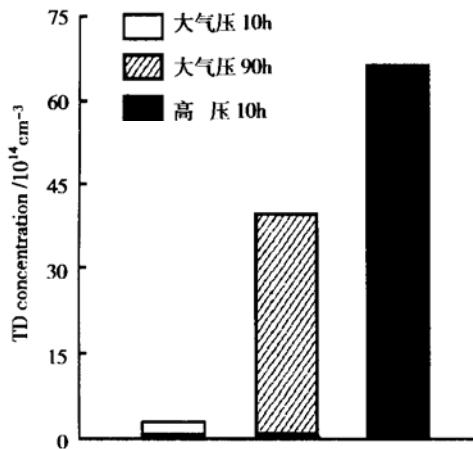


图 4 450℃不同热处理时间和不同压力对硅单晶样品中生成的热施主浓度的影响

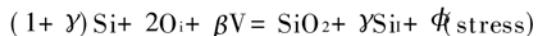
Fig. 4 Effects of annealing time and pressure on the concentration of thermal donors formed at 450℃

### 3 讨论

低温热处理主要是氧沉淀的形核过程,一般认为 750℃是氧沉淀形核最充分的温度.但是,直拉硅单晶生长完成后,在随后的冷却过程中,会产生很大量的粒径很小的氧沉淀核心,这些氧沉淀核心是在最低形核温度下形成的<sup>[14]</sup>.在随后的热处理中,粒径大于临界形核半径( $r_{\text{crit}}$ )的核心会在随后的热处理过程中逐渐长大,而粒径小于  $r_{\text{crit}}$  的核心则会在随后的热处理过程中收缩,进而消失<sup>[15]</sup>,其中点缺陷起了很大作用.因此,研究低温热处理过程的氧沉

淀核心的稳定分布,就必须了解点缺陷是如何影响临界形核半径  $r_{\text{crit}}$  的.

研究表明,自间隙硅原子(Sii)的浓度与氧沉淀核心的稳定存在有很大的关系.在氧沉淀的生长过程中,由于产生的 Si-O 相的体积大于 Si 晶格的体积,因此会对硅晶格产生压应力,这要通过发射自间隙硅原子和吸收空位来释放这种应力,其表达式如下<sup>[10]</sup>:



其中  $\gamma$  是发射的自间隙硅原子数;  $\beta$  是生成  $\text{SiO}_2$  所吸收的空位数;  $\phi$  是释放的应力.从这个方程可以看到,硅基体内自间隙原子的浓度增大会抑制反应的进行,因此,氧沉淀核心不易长大,在随后的热处理过程中更容易溶解,以至消失.因此, Sii 的浓度升高不利于氧沉淀核心的存在.另外,自间隙硅原子的浓度对氧沉淀的临界形核半径也有着很重要的影响,Vanhellemont 等人提出临界形核半径的表达式<sup>[14]</sup>:

$$r_c = 2\sigma\Omega / \{ExkT \ln [c_p/c_p^* (c_v/c_v^*)^\beta (c_l/c_l^*)^\gamma] - 6\mu\delta\epsilon\}$$

其中  $c_p, c_v$  和  $c_l$  分别是硅单晶中的沉淀、空位和自间隙硅原子的浓度;  $c_p^*, c_v^*$  和  $c_l^*$  是沉淀、空位和自间隙硅原子的热平衡浓度;  $\delta$  是线性失配;  $\mu$  是硅基体的剪模量;  $\sigma$  是  $\text{SiO}_2$ -Si 的界面能密度;  $x$  是每个沉淀中沉淀的原子数量;  $\epsilon$  是应变;  $E$  是  $\epsilon$  的函数,  $E = (1 - \epsilon)^{-3}$ ;  $\Omega$  是  $\text{SiO}_2$  沉淀的分子体积, 大概为晶格中硅原子体积的两倍.从这个公式得到,当其他条件不变时,自间隙硅原子浓度  $c_l$  增大,会导致临界形核半径的增大,这就使得小尺寸的氧沉淀在随后的热处理过程中更容易消失.对于从熔体中生长完成的晶体来说,  $c_l$  的浓度通常都大于  $c_l^*$ ,因此,这种过饱和自间隙原子是随后的热处理过程中导致小沉淀溶解的重要驱动力<sup>[16]</sup>.

通过测量样品在 450℃下热处理生成热施主的浓度,可以得到,高压处理过的样品,不论是热施主的生成速度还是热施主的生成浓度,都要高出大气压下热处理的样品.从图 4 中我们可以看到,10<sup>9</sup>Pa 下热处理 10h 的样品,它的热施主生成浓度为  $6.73 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ ,而大气压下处理 10h 的热施主浓度为  $3.44 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ ,直到热处理时间延长到 90h 后,此时热施主生成浓度( $4.04 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ )才接近于在高压下处理 10h 的样品.热施主是间隙氧原子的聚集体,大量热施主的生成表明在硅基体中有大量的小

粒径的 Si-O 相生成。研究普遍认为 TD 是氧沉淀的前驱体, 高压下热施主的大量存在从另外一个方面证实了高压有利于小尺寸氧沉淀的存在。Misiuk 等人的研究表明, 即使在 600~900℃下氧沉淀的前驱体在高压下还能稳定存在, 并且可以与氧沉淀共存<sup>[17]</sup>。

Boruchi 提出, 压强可以在很大程度上改变点缺陷的浓度<sup>[18]</sup>。当在点缺陷的周围存在外加压强时, 自间隙原子的生成焓  $\Delta H$  会增大, 此时它的浓度为:

$$C_{l(p)} = C_{l(p=0)} \exp(-\Delta H/kT)$$

其中  $C_{l(p)}$  是外加压强为  $p$  的情况下的自间隙硅原子的浓度;  $C_{l(p=0)}$  是外加压强为零时的自间隙硅原子的浓度。从这个方程可以得到, 当压强增大时, 自间隙硅原子的浓度要降低。根据前面的分析, 这有利于氧沉淀的稳定存在。因此, 外加压强是通过增大自间隙硅原子的生成焓, 减小它的浓度, 使小直径氧沉淀稳定存在。

另外, 高压会增大间隙氧和形核核心的有效作用半径<sup>[19]</sup>, 从而导致间隙氧原子更易被捕获, 这样就大大降低了间隙氧的扩散速率, 减小了其扩散长度, 有效地阻止了间隙氧的外扩散。通过抑制氧沉淀核心的间隙氧原子的外扩散, 就抑制了氧沉淀核心的溶解, 表现为高压有利于小直径的氧沉淀核心稳定存在。

## 4 结论

通过透射电镜研究高压( $10^9$ Pa)下直拉硅的低温(450℃)氧沉淀形核, 表明高压可以使体内生成更高密度的氧沉淀核心, 并且有利于小直径氧沉淀的稳定存在。这与高压可以在很大程度上改变点缺陷的浓度, 提高自间隙硅原子的生成焓, 降低其浓度有密切的关系。并且在高压处理过的样品中发现有球形氧沉淀生成, 这可能与均匀作用于硅单晶的外加高压有很大关系。通过对比 450℃高压热处理样品和大气压下热处理样品中热施主的生成浓度和生成速率可知, 高压可以促进热施主的形成。这也从另外

一个方面证实了热施主是氧沉淀核心的前驱体, 它会在随后的热处理过程中吸收间隙氧原子和发射自间隙硅原子不断长大, 与高温热处理后生成的氧沉淀有很密切的关系。

**致谢** 感谢波兰科学院电子技术研究所对硅片样品进行高压热处理。

## 参考文献

- [1] Xu Lunbiao. J Cryst Growth, 1999, 200: 414
- [2] Tan T Y, Gardner E E, Tice W K. Appl Phys Lett, 1977, 30: 175
- [3] Kamiura Yoichi, Takeuchi Yoshinori, Yamashita Yoshifumi. J Appl Phys, 2000, 87(4): 1681
- [4] Yang Deren, Que Duanlin. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16(8): 608[杨德仁, 阙端麟. 半导体学报, 1995, 16(8): 608]
- [5] Wagner P, Hage J. Appl Phys A, 1989, 29: 123
- [6] Sueoka K, Ikeda N, Yamamoto T, et al. J Electrochem Soc, 1994, 141(12): 3588
- [7] Tiller W A, Hahn S, Ponce F A. J Appl Phys, 1986, 59(9): 3255
- [8] Borghesi A, Pivac B, Sassella A, et al. J Appl Phys, 1995, 77(9): 4169
- [9] Wada Kazumi, Inoue Naohisa. J Cryst Growth, 1980, 49: 749
- [10] Sueoka K, Ikeda N, Yamamoto T. Appl Phys Lett, 1994, 65(13): 1686
- [11] Falster R, Voronkov V V. Materials Science and Engineering B, 2000, 73: 87
- [12] Osaka Jiro, Inoue Naohisa, Wada Kazumi. Appl Phys Lett, 1980, 36(4): 288
- [13] Antonova I V, Misiuk A, Bak-Misiuk J, et al. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 286: 241
- [14] Vanhellemont J, Claeys C. J Appl Phys, 1987, 62(9): 3960
- [15] Taylor W J, Tan T Y, Gosele U M. Appl Phys Lett, 1991, 59(16): 2007
- [16] Tan T Y, Kung C Y. J Appl Phys, 1986, 59: 917
- [17] Antonova I V, Misiuk A, Popov V P, et al. Physica B, 1998, 253: 131
- [18] Boruchi L. NUPAD-IV, Seattle, 1992
- [19] Dzelme J, Ertsinsh I, Zapol B, et al. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 286: 254

## Influence of High Pressure Heat Treatment on Nucleation of Oxygen Precipitation at Low Temperature in CZ Silicon<sup>\*</sup>

Xu Jin<sup>1</sup>, Yang Deren<sup>1</sup>, Ma Xiangyang<sup>1</sup>, Li Chunlong<sup>1</sup>, Que Duanlin<sup>1</sup> and A. Misiuk<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(<sup>2</sup> Institute of Electronic Technology, Polish Academy of Science, Warsaw, Poland)

**Abstract:** The influence of external high pressure(1GPa) on the oxygen precipitations in CZ-silicon treated at 450°C is investigated by transmission electron microscopy (TEM). TEM reveals that oxygen precipitates with higher density but smaller size generated in the specimens treated under the external high pressure compare to the specimens treated under the atmosphere, indicating that the high pressure can stabilize the oxygen precipitates with small size. It is also found that the concentration and creation rate of thermal donors can increase dramatically by 450°C annealing under external high pressure, so it can be concluded that the thermal donors have a strong relation with the nucleus of oxygen precipitate, i.e. the thermal donor is the embryo of oxygen precipitates.

**Key words:** high pressure; oxygen precipitation; thermal donor, silicon

**PACC:** 8130M; 8140G

**Article ID:** 0253-4177(2002)04-0394-05

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 50032010)

Xu Jin male, was born in 1976. He is engaged in the research on impurity and defect in silicon.

Yang Deren male, was born in 1964. He is engaged in the research on impurity and defect in silicon.

Que Duanlin male, was born in 1928. He is engaged in the research on impurity and defect in silicon.

Received 4 July 2001, revised manuscript received 19 October 2001

© 2002 The Chinese Institute of Electronics