

# 硅中碳含量对缺陷成核的影响

谭淑生 沈金媛 李月珍

(中国科学院上海冶金研究所)

1985年6月3日收到

本文研究了直拉硅单晶的氧内吸杂(IG)工艺中,单晶的碳含量对缺陷形成的影响。实验表明,碳含量较高的硅片虽然在750℃热处理时,氧的沉淀速率较高,但是经IG处理后,硅片体内仅观察到较少的缺陷。本文详细地研究了导致上述现象的原因,指出碳含量较高的硅片,在750℃处理时氧、碳同时沉淀,并以C-O复合体的形式存在。但是该类氧沉淀在高于900℃,将因分解而消失,因此对IG硅片中缺陷的形成没有贡献。本文提供了有关实验结果,指出450℃下形成的SiO<sub>2</sub>复合团,是IG硅片体内缺陷的主要成核部位。碳含量对低温形成SiO<sub>2</sub>复合团的抑制作用,是高碳含量硅片在IG处理中,仅形成较少缺陷的直接原因。

## 一、引 论

近年来,硅器件工艺中已采用氧内吸杂(IG)工艺,以提高大规模集成电路的成品率<sup>[1]</sup>。该工艺在硅片体内造成大量的,与氧沉淀相关联的缺陷群。其周围的应力区域对器件工艺中不可避免地引入的杂质和点缺陷具有很强的吸除能力,从而降低对表面有源区的沾污。IG处理对杂质和点缺陷的吸除能力,与氧沉淀在硅片体内造成的缺陷密度与缺陷类型有关。

硅单晶中的碳含量对缺陷成核和氧沉淀速率的影响,是一个被广泛研究的课题<sup>[2,3,4]</sup>。在热处理过程中,对硅单晶中间隙氧含量的红外测试表明:硅单晶中碳杂质的存在,会促使氧沉淀的加快<sup>[2,4,5]</sup>。不少研究者还进一步认为,硅片在热处理过程中,缺陷和氧沉淀是以碳原子有关的微缺陷为核心而长大的<sup>[3,6,7,8]</sup>,因此广泛接受的观点是:硅中碳的存在,将促进热处理过程中缺陷的形成。本实验室曾经对氧含量相近,但碳含量相差甚大的几段单晶,进行同批的氧内吸杂处理,发现了与上述观点相矛盾的结果:原始碳含量低的晶片,可以得到较高密度的缺陷;相反,原始碳含量高的晶片,仅产生很稀少的缺陷。多次重复实验都证实了这一现象。本工作正是为了搞清上述矛盾而设计的。

## 二、实 验

### 1. 材料

所选取的三段单晶是P型<111>取向,电阻率8~13欧姆·厘米。它们的氧含量相当接近,均在 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 左右,但是碳含量却相差甚大。<sup>1#</sup>单晶的碳含量最高,尾端碳含量达 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ; <sup>3#</sup>单晶为其次;而<sup>2#</sup>单晶中碳含量最低,与<sup>1#</sup>单晶相比,碳含量几

乎低一个数量级(见图2的注解)。

## 2. 实验方法

为简便起见, 氧内吸杂工艺简化成二段处理(第一段处理温度是750℃, 第二段处理温度是1050℃), 所得结果与经氧内吸杂全工艺处理的结果基本一致。根据不同实验目的, 第一段温区的热处理时间取24—72小时范围内, 而第二段温区的热处理时间一般固定为3小时, 硅片在氮气保护下进行热处理。有的实验中, 硅片在吸杂工艺前经历450℃的预处理。吸杂处理后的硅片经解理, 用铬酸腐蚀液显示硅片体内的缺陷分布, 腐蚀时间均控制在一分钟左右。拍摄腐蚀断面的图像, 以便统计缺陷数量并计算相应的密度。

每段单晶分别在头、尾处切取2毫米厚的晶片, 经双面抛光后, 再分割成多块。厚样品在氮气保护下, 进行不同温度的长时间热处理。选择适当的时间间隔, 取出样品进行电阻率的四探针测试和氧、碳含量的红外测试, 然后样品再重新推入炉内继续处理, 以测定新施主浓度和间隙氧、固溶碳随温度的变化规律。

硅的红外吸收光谱中,  $9\mu\text{m}$  吸收峰反映了硅单晶的间隙氧含量。本实验采用公式  $[\text{O}] = 3.1 \times \alpha(\text{cm}^{-3})^{[9,10]}$ , 以计算硅单晶中的固溶氧浓度。

在硅晶格中固溶碳原子占据置换位置, 相应的红外吸收峰位于  $16.5\mu\text{m}$  处, 根据公式  $[\text{C}] = 1.0 \times \alpha(\text{cm}^{-3})^{[11]}$ , 以计算硅单晶中固溶碳含量。

Irvin 曲线反映了硅单晶的电阻率和掺杂浓度之间的关系, 为计算方便起见, 可采用经验公式  $(1/\rho) = BN_i^a$ , 以计算P型单晶的受主浓度。当  $N_A \leq 1.5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$  时,  $B = 7.20 \times 10^{-17}$ ,  $a = 1.000^{[12]}$ 。

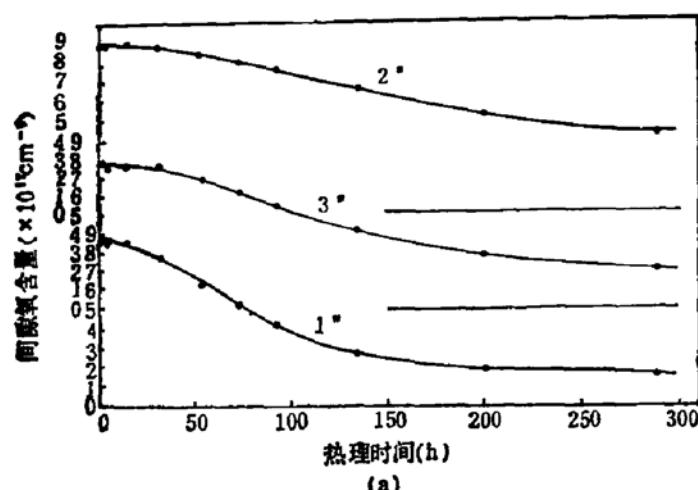
## 三、实验结果和讨论

### 1. 硅中碳含量与氧沉淀的关系

硅单晶中氧的沉淀量还无法进行直接测量, 一般间接地通过红外光谱中氧吸收峰的降低量来标定。图1(a)给出三段单晶中头部样块的间隙氧含量, 在750℃热处理过程中, 随退火时间的变化规律。实验结果与已报道的相同: 硅单晶中间隙氧的沉淀速率, 随硅单晶中原始含碳量增高而变大。

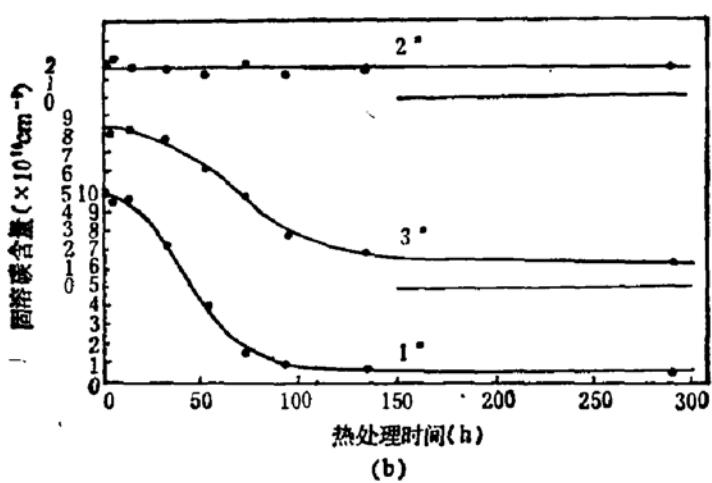
影响氧沉淀速率的因素较多, 除原始碳含量外, 还有硅单晶中原始氧含量和单晶所经历的热历史等因素。多因素的交互影响, 往往使碳含量对氧沉淀速率的影响变得模糊<sup>[13]</sup>。本工作所选用的三段单晶是从同一生产厂选取的。拉晶工艺基本相似, 因而热历史大致类同; 而且各单晶段中, 原始的间隙氧含量又相当接近。因此曲线组的形状, 较单一地反映了原始碳含量对氧沉淀速度的影响。

图1(b)给出了同一批样品中碳沉淀的变化规律。硅单晶中碳沉淀速率, 也明显地随原始单晶中碳含量不同而异。高碳含量的样品, 在750℃热处理过程中, 具有较快的沉淀速率。而碳含量低于  $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$  的样品, 在相同的热处理过程中, 碳含量的测定值仅在误差范围内波动。例如1#样品, 在750℃经约300小时的处理后, 红外吸收峰所测得的碳含量从  $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  降至  $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。这意味着碳含量较高的1#样品, 在伴随氧沉淀



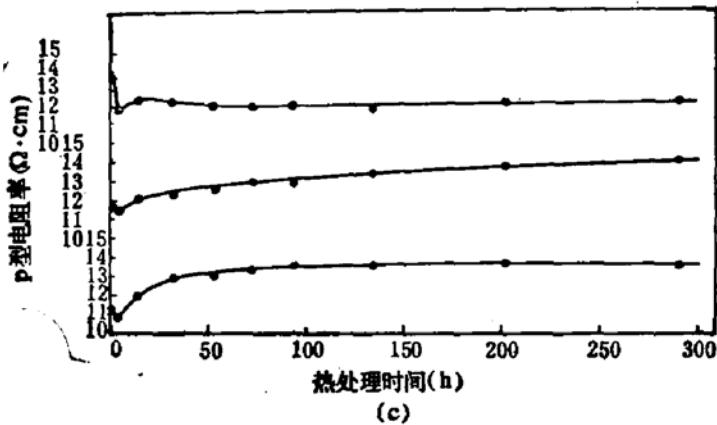
(a)

图 1(a) 样品在 750℃ 热处理时, 间隙氧含量随处理时间的变化



(b)

图 1(b) 样品在 750℃ 热处理时, 固溶碳含量随处理时间的变化



(c)

图 1(c) 样品在 750℃ 热处理时, P 型电阻率随处理时间的变化

的同时, 碳也发生沉淀。2# 样品的碳含量在长时间的热处理过程中, 始终维持在  $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  的水平, 该含量明显高于 1# 样品经 750℃ 300 小时热处理后的碳含量值 ( $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ )。上述结果表明: 碳含量较低的 2# 样品, 在热处理过程中, 碳原子虽处于过饱

和状态但是并不发生沉淀。由此推论这二种单晶中，氧沉淀的组成是不相同的：原始碳含量较高的硅单晶中，产生的是氧、碳复合体沉淀<sup>[2]</sup>；而原始碳含量较低的单晶中，氧沉淀内不包含有碳原子。

## 2. 新施主与缺陷形成的关系

750℃热处理过程中，三段单晶电阻率变化的曲线可分成二种典型情况（见图1(c)）。1# 和 3# 样品的电阻率升高，是由于 750℃ 处理时新产生的热施主（简称新施主）与原有受主相补偿而导致的结果。文献中认为新施主的产生，是由于在该温度下形成碳、氧复合体沉淀的结果<sup>[2,14]</sup>，这与该二只样品中氧、碳同时沉淀的实验结果相一致的。在热处理过程的起始阶段，新施主的产生速率较大，随着热处理时间的增长，由于氧含量的过饱和度减少，新施主的产生速率变得缓慢了，且逐渐趋向于饱和。可产生的最大新施主浓度，随原始碳含量的下降而减少。电阻率变化的另一种典型情况是，含碳量低于  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  的 2# 样品，在长时间的热处理过程中，并不见明显的新施主产生，这与该样品没有观察到碳沉淀的实验事实相一致的。

文献[14]中观察了 650—850℃ 温度范围内新施主产生和腐蚀坑分布的关系。指出新施主分布的峰值位置，是与高腐蚀坑密度的区域相一致的。从而得出如下结论：新施主与 IG 处理中形成的氧沉淀密切相关。

本实验也观察了经热处理后的缺陷密度变化。不同之处在于：IG 处理除经过 750℃ 热处理外，还经过 1050℃ 的高温处理。因此本实验观察到的是高温稳定的氧沉淀缺陷。结果表明，原始碳含量较高的单晶，虽然在 750℃ 处理时能够产生较多的氧、碳复合体沉淀，相应的新施主浓度也较高。但是经高温处理后，晶片体内与氧沉淀相关的缺陷却很少，甚至没有发现。相反，在原始碳含量低于  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  的 2# 样品中，虽然在 750℃ 处理时，红外吸收光谱所反映的氧沉淀速率较低，且在红外吸收光谱的测量精度范围内未发现碳沉淀现象，相应的新施主也几乎未曾产生。但是，经同样 IG 处理后，所观察到的缺陷密度却相当高。这与前述的实验结果大相径庭。

文献[14]中，硅片经 650—850℃ 处理后观察到的腐蚀坑，应是与碳、氧复合体沉淀直接相关的缺陷，因此腐蚀坑的分布显然是与新施主的浓度直接相关。文献[2]中又进一步给出了碳、氧复合体在更高温度下的热处理行为：经过 750℃ 处理，已产生高浓度新施主的样品，再次经受 900℃ 的热处理时，红外吸收谱的碳峰会回复到原始的高度，且新施主全部消失。基于上述实验结果，该文献作者认为：新施主或 C-O 复合体，在高于 900℃ 的热处理过程中会因分解而消失。上述观点可以说明文献[14]与本实验结果的差别：由于 750℃ 处理产生的氧、碳复合体沉淀在高温时的不稳定性，经全部 IG 处理后，已不能再观察到该类缺陷了。因此，IG 硅片中的缺陷，与文献[14]中所观察到的缺陷是不相同的。

根据氧、碳含量的变化曲线计算，硅片经 750℃ 32 小时处理后，1# 样品内沉淀的 C-O 复合团中，平均包含碳原子数约 200 个，氧原子数约 500 个。假设 C-O 复合体沉淀呈球状，在不考虑 C-O 复合体中结合有硅原子的情况下，此沉淀的平均半径约为 15 Å。文献[13]给出一组不同氧含量的单晶中，氧沉淀的临界尺寸随温度变化的曲线。当硅单晶的氧含量是  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  时，1050℃ 下的氧沉淀临界尺寸仅为 8 Å。上述 C-O 复合体的尺

寸远大于高温处理时的临界尺寸，其所以会在高温处理时分解，显然是由于该结构本身的高温不稳定之故。

综上所述，由于中温区域形成的C-O复合体的高温结构不稳定性，使它不能在高温热处理过程中，继续长大而形成稳定的缺陷。由此推论，750℃形成的新施主，对IG处理所形成的缺陷并无贡献。

### 3. 热施主与体缺陷的关系

广泛接受的均匀成核理论<sup>[14]</sup>，无法解释本实验所观察到的现象。要证明异质成核在本实验中起主要作用的关键，在于寻找原生的核心所在。图1(c)曲线的起始阶段，电阻率是明显下降的，其原因是单晶拉制过程中，单晶冷却通过500—300℃温区时，会产生一定数量的热施主残留在原始单晶中。相继750℃热处理时，这部份热施主首先消失，从而引起P型电阻率的下降。显然电阻率下降的幅度，随着残留的热施主数量的增多而增大。与广泛的报道相一致，图1(c)表明随着单晶中原始碳含量的增高，电阻率下降的幅度相应地减小。<sup>2#</sup>单晶中残留的热施主数量明显地比1#和3#单晶的多。硅片经过IG处理后，所观察到的缺陷密度也有同样的规律。这实验事实暗示了450℃形成的热施主是缺陷异质成核的中心。对于氧沉淀的成核问题，有人认为750℃热处理是不足以使氧沉淀成核的，而450℃预处理才能促使氧沉淀在750℃热处理过程中产生<sup>[15]</sup>。本实验结果是支持上述观点的。

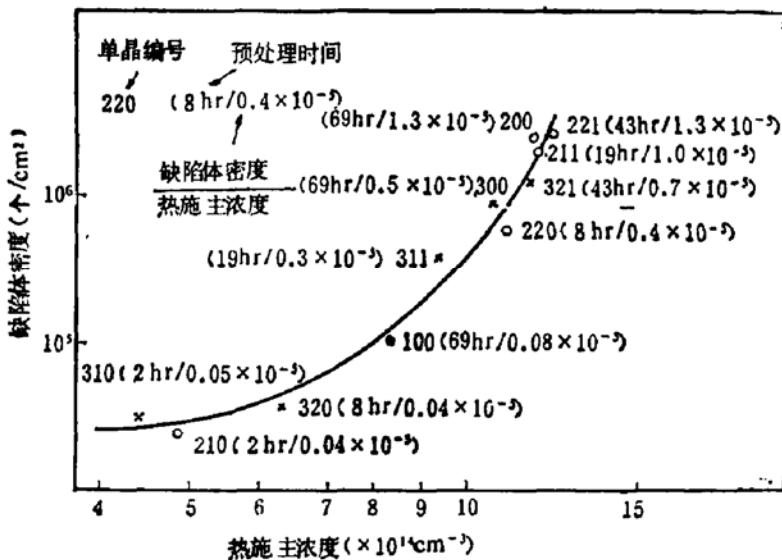


图3 IG 缺陷密度与热施主浓度的关系

为了半定量地了解IG处理后，晶片内缺陷密度与原有热施主浓度之间的关系，晶片在进行IG处理前，分别在450℃进行不等时间的预处理。同一单晶的晶片，由于预处理时间的不同，可以造成不同浓度的热施主；不同单晶段的硅片，即使预处理时间相同，也由于碳含量对热施主产生的抑制作用，而造成不同数量的热施主。图2是其中三块典型晶片解离面上的腐蚀图像(见图版I)。图3描绘了经简化IG处理后，硅片中缺陷面密度与预处理所产生的热施主浓度之间的关系。虽然晶片取自于不同的单晶，且各自经受过不

同程度的预处理。但是实验点却反映了单一的变化规律。例如样品 100 和 220，前者取自于高碳含量的 1# 单晶，后者取自于低碳含量的 2# 单晶。虽然样品 100 的预处理时间长达 69 小时，远大于样品 220 的预处理时间（8 小时）。但是样品 100 中产生的热施主数量 ( $8.6 \times 10^{14}$  个原子/厘米<sup>3</sup>) 小于样品 220 中的热施主数量 ( $1.1 \times 10^{15}$  个原子/厘米<sup>3</sup>)。相应，样品 100 中的缺陷密度 ( $1 \times 10^5$  个/厘米<sup>2</sup>)，也小于 220 样品中的缺陷密度 ( $6 \times 10^5$  个/厘米<sup>2</sup>)。又如样品 211、221 和 200 都取自于 2# 单晶，由于该单晶段的头和尾部碳含量有较大的变化，取自于不同部位的晶片的热施主产生率也不相同。虽则该三个样品的预处理时间相差甚大（分别是 19、43、69 小时），由于实验所测得的热施主数量相近，因此样品经简化 IG 处理后的缺陷密度也基本相同。1# 单晶的样品，也分别进行过 2 小时、8 小时、19 小时和 43 小时的预处理，但由于产生的热施主数量很少，相应的缺陷也几乎没有观察到，实验点超出了图 3 的坐标范围，因此没有列于图中。

图 3 所显示的变化，正阐明了 IG 处理所产生的缺陷可以成核于 450°C 热处理时产生的 SiO<sub>x</sub> 团。根据成核长大理论，仅当复合团的尺寸大于相继处理温度的临界尺寸时，核心才能得以长大，否则核心将被溶解而消失。另外，在本实验所选取的二段处理工艺条件下，并不能使所有缺陷都长大成可在显微镜下观察到的缺陷。计算表明，观察到的缺陷数占核心总数的比例值是极小的，在  $10^{-7}$ — $10^{-5}$  的范围内（计算值已列入图 3 中）。该比例值随热施主浓度增加而增大，这意味着低温产生的 Si-O 复合体越多，则经 IG 处理后，就有越多比例的核心，长大成可观察到的缺陷。

图 4 给出样品经 450°C 73 小时预处理后，紧接着 750°C 热处理过程中，红外光谱所测定的间隙氧变化的曲线。与图 1(a) 相比，样品经预处理后，在 750°C 热处理时氧的沉淀速率迅速增大，这显然是由于预处理过程造成了大量的氧沉淀核心之故。

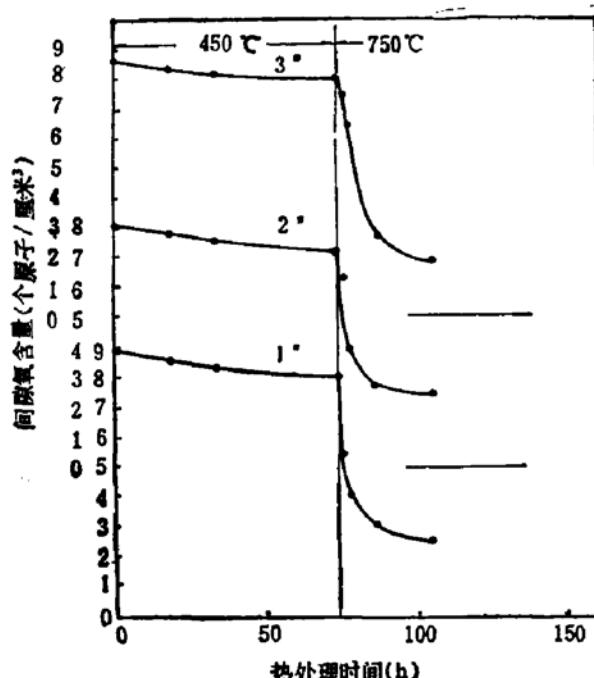


图 4 样品在 450°C 和 750°C 相继热处理过程中间隙氧含量的变化

形成伴随有施主效应（称为“新施主”效应）的 C-O 复合体。在低碳样品（例如 [C] <

综上所述，IG 处理所得到的体内缺陷，主要是以低温处理时形成的 Si-O 复合体为基础，异质成核长大而成。750°C 的均匀成核，所起作用极小。碳含量对 IG 处理硅片内缺陷密度的影响，是由于碳的存在对热施主的产生起抑制作用的结果。

#### 四、结 论

根据不同碳含量的硅片在 750°C 处理时，红外光谱中氧吸收峰和碳吸收峰的变化规律，推论得：随着硅单晶中含碳量的变化，硅片在 750°C 热处理过程所产生的氧沉淀是不相同的。高碳样品中氧、碳同时沉淀，从而

$2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )中，氧的沉淀过程并不伴随着碳的沉淀，因而成核长大的氧沉淀中并不含有碳原子。

IG 处理后，对硅片体内的缺陷进行观察的结果表明， $750^\circ\text{C}$  产生的新施主(即 C-O 复合体)对 IG 硅片中缺陷的产生并没有贡献。这是由于 C-O 复合体在高于  $900^\circ\text{C}$  时，因结构不稳定而分解之故。本文又进一步提供了实验事实说明，IG 硅片内的缺陷，是以低温预处理过程所产生的热施主为中心而异质成核，并长大成高温结构稳定的氧沉淀，从而成为 IG 硅片内大量缺陷的来源。硅单晶中的碳能抑制热施主的产生，从而也抑制采用  $750-1050^\circ\text{C}$  IG 处理硅片内缺陷的形成。

### 参 考 文 献

- [1] T. Y. Tan, E. E. Gardner and W. K. Tice, *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 175(1977).
- [2] J. Leroueille, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **67**, 177(1981).
- [3] Seigo Kishino, Yoshiaki Matsushita and Masaru Kanamori, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 213(1979).
- [4] 张一心、程美乔、张泽华、刘淑琴，半导体学报，**5**, 16(1984).
- [5] Michio Tajima, Tsumoru Masui, Takas Abe and Takashi Iizuka, Semiconductor Silicon (Electro-Chem. Society, Pennington, N. J. 1981), p. 72.
- [6] Yoshiaki Mataishita, Seigo Kishino and Masaru Kanamori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, PL101(1980).
- [7] S. Shirai, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 156(1980).
- [8] H. Föll, U. Gösele and B. O. Kolbesen, *J. Cryst. Growth*, **40**, 90(1977).
- [9] 李月珍等，半导体学报，**4**, 81(1983).
- [10] H. J. Rath, P. Stallhofer, D. Huber and B. F. Schmitt, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1920(1984).
- [11] R. C. Newman and J. B. Willis, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 373(1965).
- [12] J. C. Irvin, *Bell System Tech. J.*, **41**, 387(1962).
- [13] R. A. Craven, Semiconductor Silicon (Electro-Chem. Society, Pennington, N. J. 1981), p. 254.
- [14] Akira Ohsawa, Rilsno Takizawa, Kouichirou Honda, Akihiro Shibatomi and Shinzi Ohkawa, *J. Appl. Phys.*, **53**, 5733(1982).
- [15] H. F. Schaake, S. C. Baber and R. F. Pinizzotto, Semiconductor Silicon (Electro-Chem. Society, Pennington, N. J. 1981), p. 273.
- [16] K. Wada, N. Inoue and K. Kohra, *J. Cryst. Growth*, **49**, 749(1980).

## Influence of Carbon on the Defect Generation in IG Silicon Wafers

Tan Songsheng, Shen Jinyuan and Li Yuezhen  
(*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica*)

### Abstract

The influence of carbon on the defect formation during oxygen intrinsic gettering (IG) process has been studied for CZ silicon. It is found that IG defects are fewer for wafers containing higher carbon concentration. Although the precipitation rate of oxygen at 750°C is higher for the same sample. During the temperature treatment at 750°C, the wafers containing higher carbon concentration appear to precipitate the oxygen and carbon simultaneously and to form C—O complexes. This kind of oxygen precipitation will be dissolved at temperatures higher than 900°C, so it does not contribute to the generation of IG defects.

This paper conducts some interesting results to indicate that the  $\text{SiO}_x$  complexes generated in the low temperature dominate the nucleation centers of IG defects. The reason for fewer defects in the IG wafer having higher carbon concentration is that carbon impedes the generation of  $\text{SiO}_x$  complexes—the nucleation centers of IG defects—at the low temperature.