

热处理硅中的氧、碳沉淀

许振嘉 蒋四南 孙伯康 刘江夏

(中国科学院半导体研究所)

1981年9月12日收到

提 要

利用红外吸收、X射线形貌照相、X射线反常透射、俄歇电子能谱和高压透射电子显微镜研究了在450℃、700℃和1050℃热处理后无位错CZ-Si单晶中的氧、碳沉淀。从X射线反常透射强度的结果，证明甚至在较低温度450℃热处理，沉淀即已产生。由红外吸收可以证明，在700℃热处理已有大量沉淀产生。但是由于沉淀颗粒太小，无法用X射线形貌相观察这种沉淀。沉淀物的大小估计为数埃至500埃。氧沉淀决定于氧含量和单晶的热历史。但是，碳和低高温两步热处理都可以促进氧沉淀。测定了700℃和1050℃经不同时间热处理所产生的氧、碳沉淀率。对于碳对氧沉淀的作用，沉淀图样和机理进行了讨论。

过去，对在热处理过程中产生氧碳沉淀问题已进行了许多研究^[1]。因为这些沉淀物对材料和器件质量，特别是对超大规模集成电路有很重要影响，所以它的的重要性无须赘述。另一方面，这个问题又是十分复杂。虽然已进行了许多工作，但目前仍存在许多不统一的看法。例如沉淀的成核机理（均匀成核还是非均匀成核），杂质碳与氧沉淀的关系等等。同时，由于热历史对热处理硅的性质有很密切关系，所以国外的研究结果不一定符合我国的情况。本文目的是在已进行的工作基础上^[2]，研究重点在1050℃、700℃和450℃经不同时间热处理后各种来源的硅单晶的氧、碳沉淀问题，并讨论了氧、碳杂质的互作用和沉淀机理。

一、 实 验

所用样品主要是大规模集成电路常用的P型（掺硼）无位错CZ硅单晶，晶向为〈100〉，电阻率～(7—10)Ω·cm。样品来自国外和国内各单位。氧含量范围～(4×10^{17} — 2×10^{18})cm⁻³，碳含量范围～(5×10^{15} — 3×10^{17})cm⁻³。同时还采用不掺杂的FZ单晶以资比较。根据氧、碳含量的不同和热处理特征，可以把样品分为三类。典型特性参数如表1所示。第一类样品属于常见的不同氧、碳含量的样品；第二类样品属于热历史比较特别的样品；第三类样品属于低氧、中碳样品。

热处理是在通用扩散炉中的石英管内进行的。石英管中通以流动高纯(5N)氩气。热处理前，样品经严格清洁处理。样品放在石英舟内。热处理完成后，用石英钩把石英舟拉出炉体，样品在氩气中骤冷。从～1000℃冷却至室温约需数分钟。温度控制精度～±5℃，并用毫微伏数字电压表经常监控。测量前，热处理样品先用HF腐蚀掉表面氧

表 1

类别	编号	晶体生长历史	型号	电阻率 ($\Omega\text{-cm}$)	[O] cm^{-3}	[C] cm^{-3}
I	Si-79-4	<100>, 真空提拉	P型(掺B)	(7-9)	$(1.6-2.0) \times 10^{18}$	3×10^{16}
	Si-80-17	<100>, 国外	P型(掺B)	(10-25)	$(1.2-1.4) \times 10^{18}$	3×10^{17}
	Si-78-04	<100>, Ar 气氛提拉	P型(掺B)	(7-10)	1.7×10^{18}	$<1 \times 10^{16}$
II	Si-80-13	<100>, Ar 气氛提拉	P型(掺B)	(7-8)	$(1.6-1.7) \times 10^{18}$	1.3×10^{16}
	Si-80-11	<100>, 真空提拉	P型(掺B)	(7-10)	1.1×10^{18}	$(6-9) \times 10^{16}$
III	Si-79-12	<100>, 降压Ar 气氛提拉	P型(掺B)	(7-8)	$(4-6) \times 10^{17}$	3×10^{16}

化层(一般~300 Å), 以保证不受 SiO_2 干扰, 得到体材料信息。

硅中的间隙氧和替位碳含量由红外吸收法测定^[3], 在 IFS115 傅里叶光谱仪和 PE599B 光栅光谱仪上进行。经热处理后, 间隙氧和替位碳的消失由红外吸收谱中估算, 即

$$\Delta[\text{O}] = [\text{O}] - [\text{O}']$$

$$\Delta[\text{C}] = [\text{C}] - [\text{C}']$$

此处, $[\text{O}]$ 、 $[\text{C}]$ 和 $[\text{O}']$ 、 $[\text{C}']$ 分别代表热处理前和处理后的氧、碳含量。采用百分比 $\frac{\Delta[\text{O}]}{[\text{O}]} (\%)$ 和 $\frac{\Delta[\text{C}]}{[\text{C}]} (\%)$ 表示间隙氧和替位碳的消失率。

为了研究沉淀问题, 采用了扫描X射线形貌照相(MoK_{α_1} (220)衍射), X射线反常透射, JEOL100万电子伏特高压透射电子显微镜和 PHI550俄歇电子能谱仪。

二、结 果

1. 450°C 热处理

许多人在讨论热处理硅的沉淀机理时曾认为在低温(如450°C)热处理时沉淀可能已开始, 但未见报道这种设想的实验论据。我们对各种经450°C 24小时热处理后的硅片, 用红外吸收和X射线形貌相观察, 都未发现有沉淀迹象。但对I类样品, 利用反常透射法,

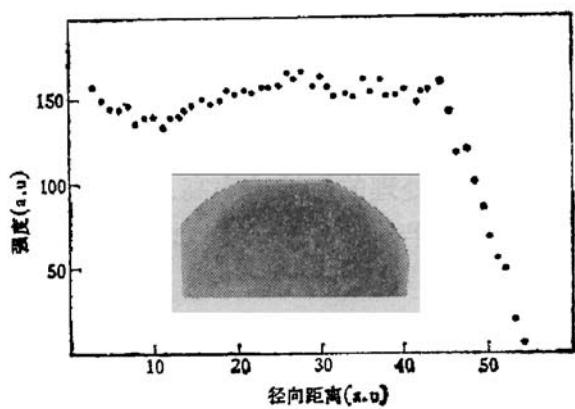


图 1

样品 Si79-4 经 450°C, 24 小时热处理 $[\text{O}] \sim 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{C}] \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

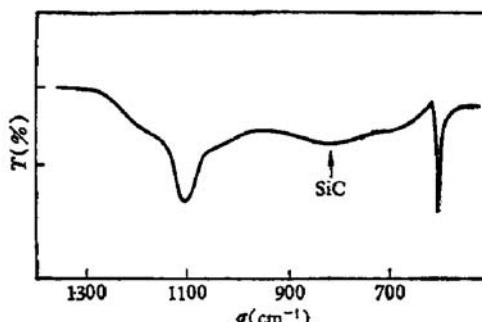


图 2

样品 Si-80-7 经 700°C, 120 小时热处理

沿晶片径向逐点测量其强度分布,发现强度变化如图 1 所示。变化形状与在 1050°C 长时间处理后所得的形貌相彼此相对应(图 6)。由此可见,有些 CZ 硅单晶经 450°C 热处理确已发生沉淀。

2. 700°C 热处理

利用红外吸收,I 类样品在 700°C,~20 小时热处理后,可以清楚看见间隙氧的消失;~45 小时热处理后,也可以清楚看见替位碳的消失。典型的红外吸收谱,如图 2 所示。II 类和 III 类样品在 700°C 虽经长时间(~100 小时)热处理,但氧、碳含量变化很少。产生这种情况的原因,对于 III 类样品,可能是氧含量较低;对于 II 类样品,原因还不太了解。对在 700°C 经 48 小时热处理的 I 类样品用 X 射线形貌相观察,却未发现有氧、碳沉淀的迹象;但在 700°C 4 小时热处理的样品,其 X 射线反常透射同原生样品比较则有明显减弱。这与 Freeland 最近观察的结果相似^[4]。显然,样品经 700°C 热处理确已发生沉淀,但沉淀物很小。用高压透射电子显微镜对经 700°C 48 小时热处理的样品进行研究。如图 3 所示,在明场下,只显示应力场的衍射差异,分辨不出沉淀粒子,而在同一地方,用弱束技术观察,则可清楚看见沉淀颗粒,大小为数 Å—500 Å。

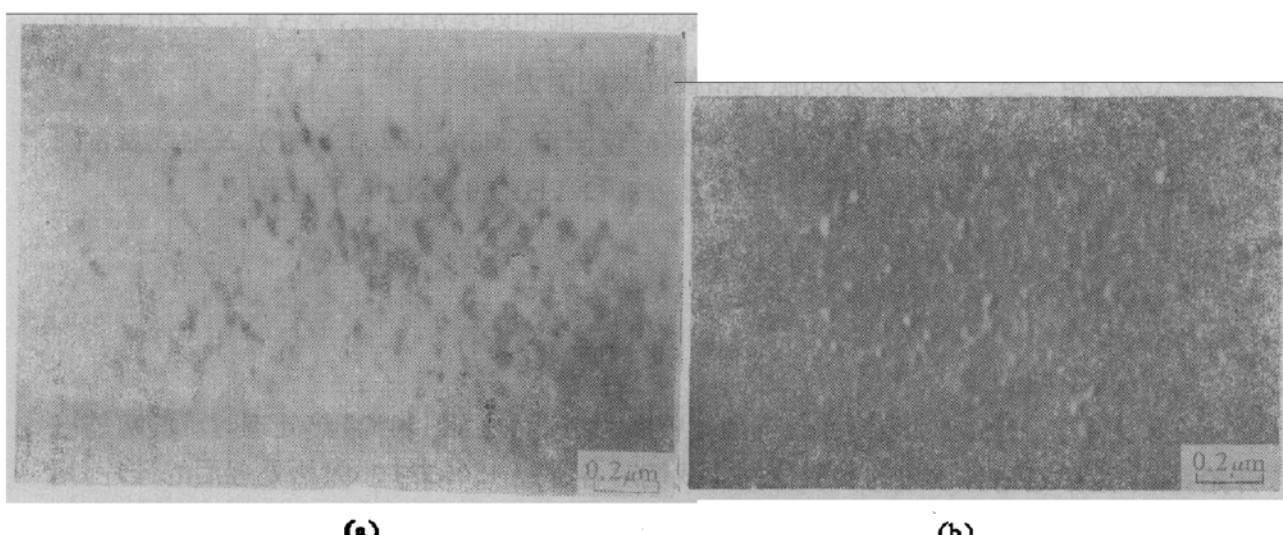


图 3

- (a) Si-78-04 700°C, 48 小时 明场像
- (b) Si-78-04 700°C, 48 小时 弱束像

我们还测定了样品经 700°C 热处理后的氧、碳消失率,如图 4(a)、(b) 所示。由图 4(b) 可见,碳在 700°C 热处理后的沉淀速率远比在 1050°C 热处理的沉淀速率高。我们同时发现,在 700°C 热处理,碳能促进氧沉淀,如图 4(c) 所示。若对样品在 1050°C 预热处理,然后再在 700°C 热处理,对氧的沉淀影响不大。

3. 1050°C 热处理

利用红外吸收和 X 射线形貌相,可以观察到 I 类样品经 1050°C ~ 10 小时热处理后产生氧沉淀;~40 小时热处理后也可观察到碳沉淀。氧的沉淀速率如图 5 所示,碳的沉淀速率如图 4(b) 所示。氧碳沉淀的图样与晶体生长条件有很密切关系。典型的图样如图 6 所示。

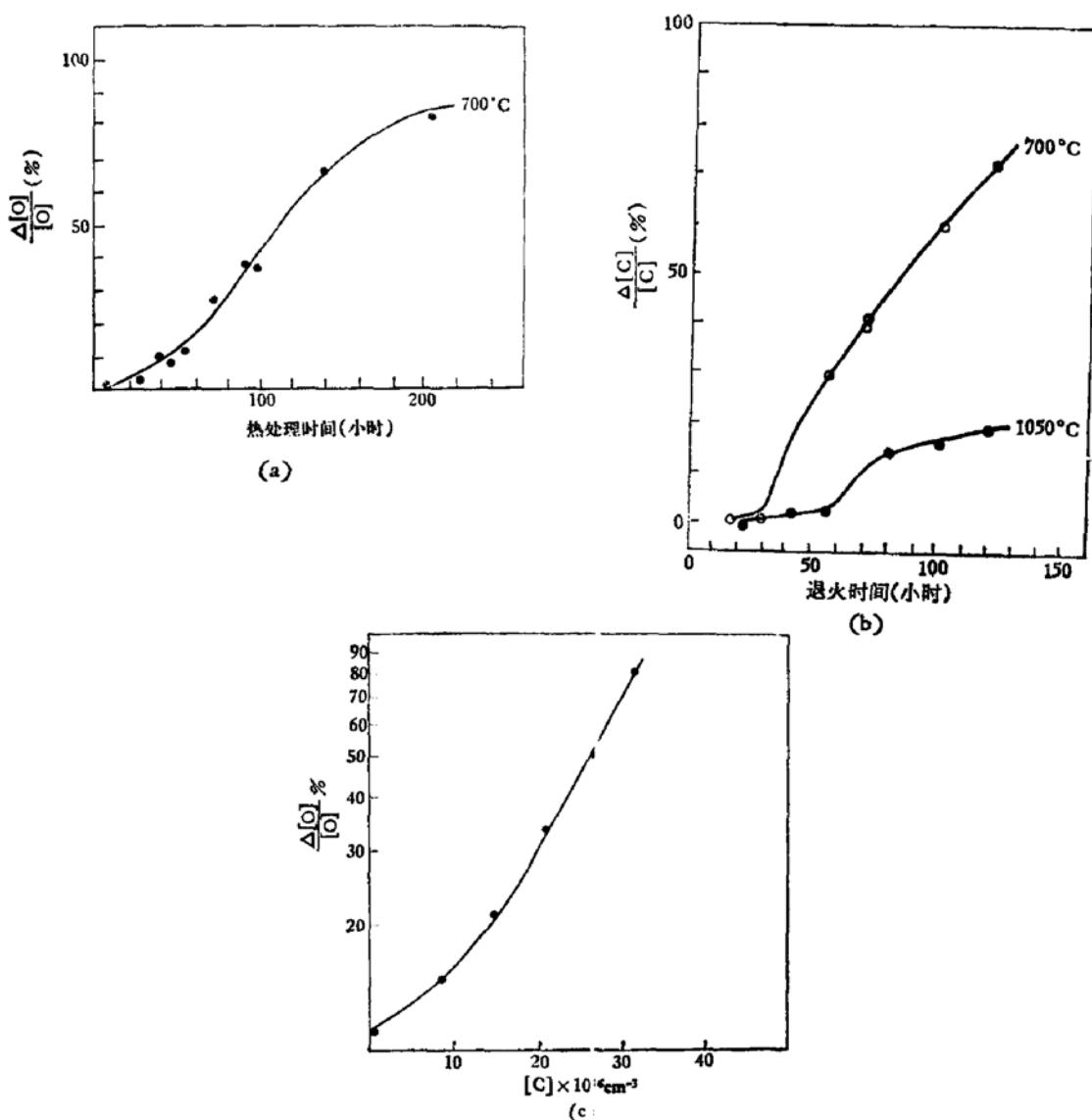


图 4

- (a) Si79-4 700°C 热处理 $[\text{O}] \sim 1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{C}] \sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
 (b) Si80-17 $[\text{O}] \sim 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{C}] \sim 3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
 (c) 所有样品经 700°C, 120 小时热处理 $[\text{O}] \sim (1.2-1.5) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

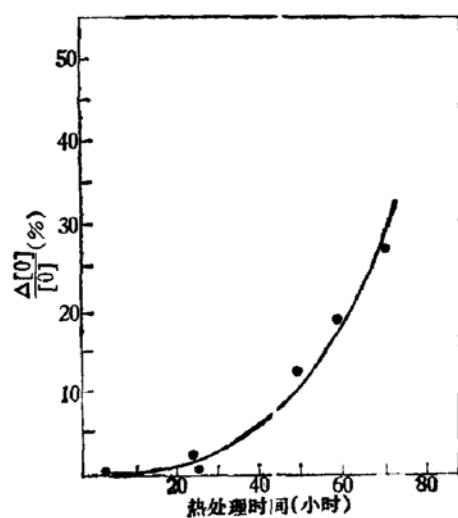


图 5
 Si-79-4 1050°C 热处理 $[\text{O}] \sim 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $[\text{C}] \sim 3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

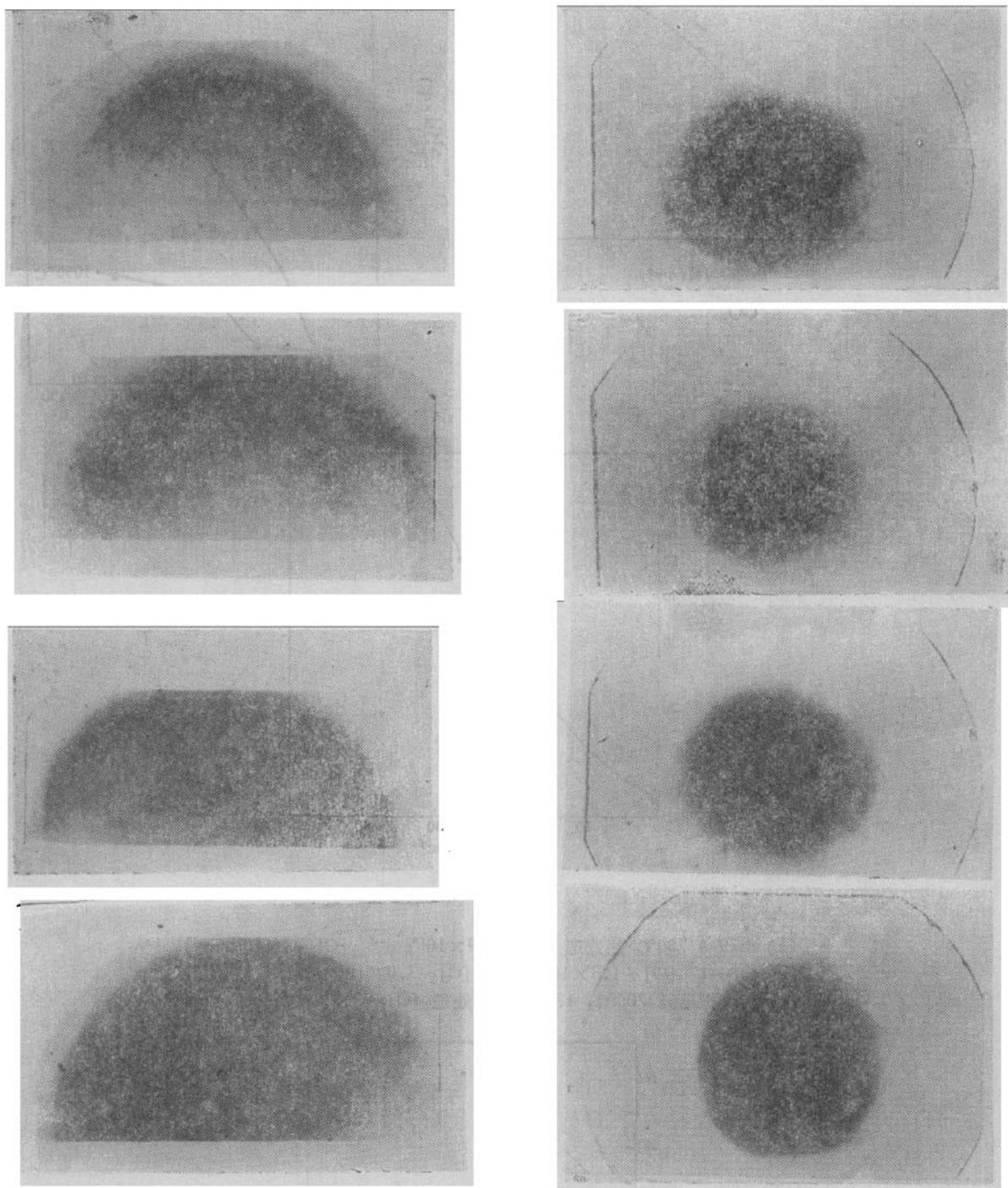


图 6 两种热处理硅的 X 射线形貌相 左为 Si79-4, 右为 Si78-04

1050°C 热处理 1. 8 小时 2. 16 小时 3. 24 小时 4. 72 小时

我们利用 AES 谱直接判断这些沉淀物是 SiO_2 , 如图 7(a) 所示。沉淀物的大小, 由高压电镜观察, 估计为 (8000-12000 Å), 如图 7(b) 所示。

高碳、高氧的 I 类样品, 经 1050°C 热处理后, 除代表 SiC 的 830cm^{-1} 吸收峰外, 还存在代表 α -方英石(SiO_2)的 1224cm^{-1} 吸收峰, 如图 8(a) 所示。这 1224cm^{-1} 吸收峰随着热处理时间的加长而增强, 同时随着碳浓度的降低而减弱。我们观察到的结果显然与 K. Tempelhoff 等^[5]的结果不同。我们认为, 1224cm^{-1} 峰的出现与碳有密切关系。

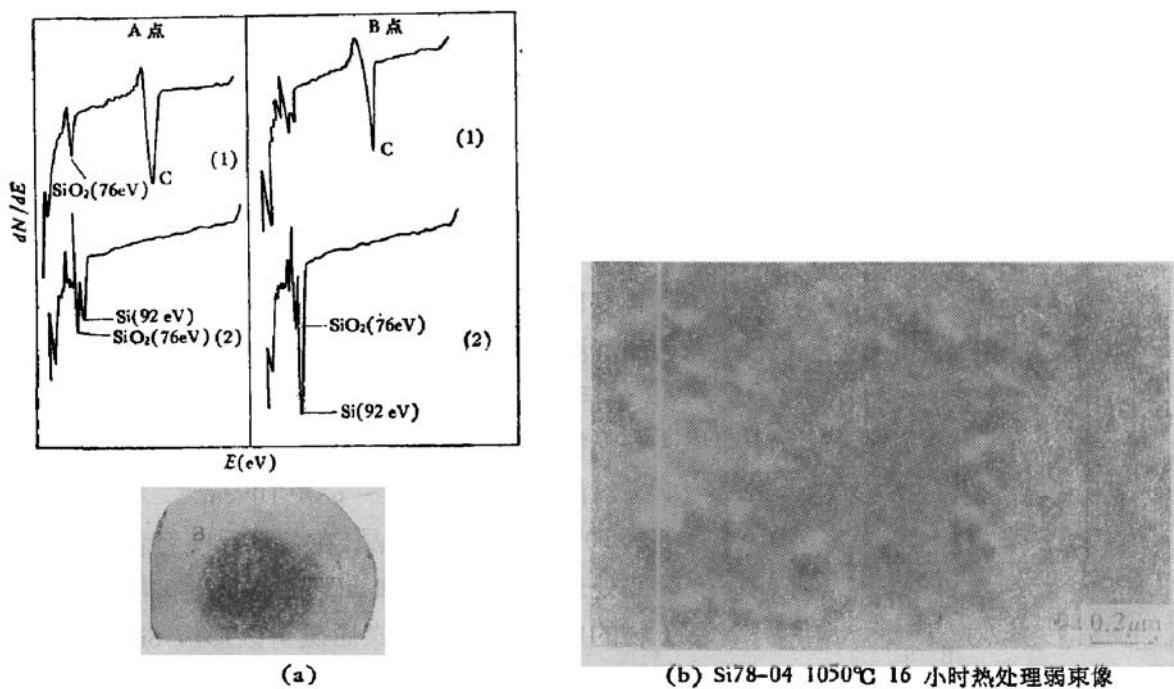


图 7 (b) Si78-04 1050°C 16 小时热处理弱束像

图 7

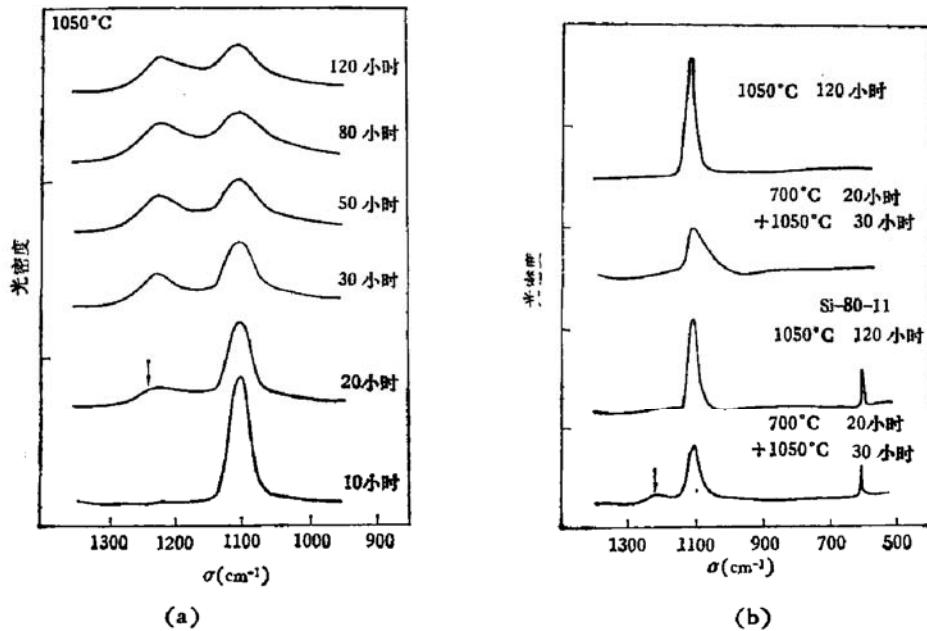


图 8

(a) Si80-17 1050°C 热处理 $[\text{O}] \sim 1.3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, $[\text{C}] \sim 3.0 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$

(b) Si80-13 和 Si80-11 光密度坐标为每格 0.2

第 II 类样品, 虽在 1050°C 经 ~ 120 小时热处理, 但氧、碳含量变化很少。若经 700°C ~ 20 小时预热处理后再在 1050°C 经 ~ 30 小时处理, 即两步处理, 则氧、碳含量就发生明显变化。对于碳含量高的样品, 代表 α -方英石的 1224 cm^{-1} 吸收峰十分明显, 如图 8(b) 所示。

第 III 类样品, 氧含量较低, 碳含量虽属中等, 所以经任何温度长时间热处理, 氧含量、

型号、载流子浓度都不发生变化。

除第 III 类样品外, I 类和 II 类样品经 700°C 和 1050°C 两步处理后, 氧沉淀量都有明显增加, 如图 9 所示。

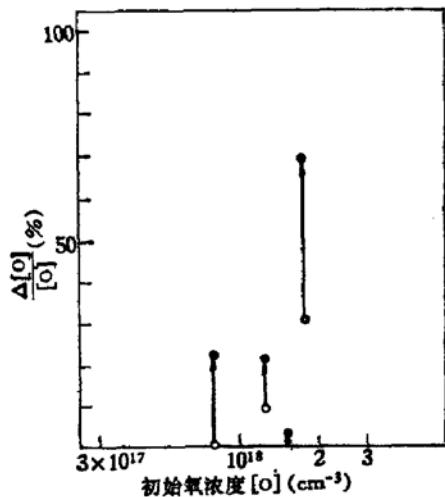


图 9

● 700°C 20 小时 + 1050°C 30 小时热处理
○ 1050°C 80 小时热处理

收缩。反之, $\frac{V_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{Si}}} \approx 2$, 所以 SiO_2 沉淀的形成可以引起体积膨胀和很大应力。在这种情况下, 具有体积收缩效应的微沉淀适合于作为 SiO_2 沉淀的成核中心。

单晶生长的热历史决定形成沉淀物的核的临界半径 r_c 。所以沉淀能否产生与热历史有十分密切的关系。低温热处理(如 700°C 热处理), 由于过饱和度大(700°C 时, 硅中氧的固溶度 $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), r_c 小, 所以容易成核。但由于温度低, 核的生长很慢, 不易观察。因此, 低高温两步热处理可以明显促进氧的沉淀。

2. 根据不同晶体生长条件, 如拉速, 转速, 温度场分布, 冷却速度等, 氧、碳杂质在硅单晶中的分凝有很大不同^[7]。显然, 氧、碳杂质的沉淀图样与原生晶体的氧、碳分凝情况直接有关。因此, 不同实验室的硅单晶, 其沉淀物分布的图样有很大不同(图 6)。

3. 从以上结果也可以清楚看见, 热处理硅的氧、碳沉淀在低温($\sim 450^\circ\text{C}$)处理时就可以产生。这种沉淀似乎与各种施主态的产生彼此相呼应, 例如热施主。温度升高($\sim 700^\circ\text{C}$), 热施主络合物的电活性消失, 产生了新施主。这可能又是另一种 Si_xO_x 的集团。这些集团又成为在更高温度下沉淀物的核心。

4. 近年, 对硅中氧沉淀的均匀成核^[8,9]与非均匀成核^[10]讨论很多。根据经典的成核沉淀理论, 均匀成核的成核速率 J 一般采用 Becker-Boering-Zedovich 公式表达

$$J = \alpha_c (4\pi r_c^2) \left(\frac{2D}{\alpha^2} \right) n_1 \exp\left(-\frac{F^*}{kT}\right)$$

式中, α_c 是一个小于 1 的系数, r_c 为临界核半径, $\frac{2D}{\alpha^2}$ 是包含氧扩散系数 D 的频率因子,

n_1 是浓度(原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$), F^* 是形成临界核 r_c 的激活能。对于不均匀成核, 以上公式需要适当修正。但是, 无论是均匀成核或非均匀成核, 都是设想有了核以后, 然后氧原子逐步扩

三、讨 论

1. 从以上结果可以清楚看见, 热处理硅的氧、碳沉淀与原生单晶的氧、碳含量, 单晶的生长条件(包括热历史)有十分密切的关系。

氧能否产生沉淀决定于氧含量, 但碳可以促进氧沉淀。氧含量 $\sim 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 碳含量 $\sim 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的 CZ 单晶, 在各种温度经各种时间的热处理都不易产生氧、碳沉淀。碳可能是氧沉淀物的成核中心^[6]。杂质碳可以形成 SiC 微沉淀。 $\beta\text{-SiC}$ 的点阵常数为 4.36 \AA , Si 的点阵常数为 5.43 \AA 。因此, 形成 SiC 沉淀的过程可以使体积大大

散上去长大起来。因此，不同的热处理温度，沉淀物是以连续增加的连贯方式生长的。生长为扩散系数所限制。但是，经典理论，包括 BBZ 公式，都没有说明不同的热处理温度，沉淀物结构各不相同这种事实。例如图 2 和图 8(a) 的结果。从这些图可以看见，700°C 热处理后，沉淀物是 $\alpha\text{-SiO}_x$ 和 $\alpha\text{-SiO}_2$ ；而 1050°C 热处理后，沉淀物是 $\alpha\text{-SiO}_2$ 。所以无论是均匀成核或是非均匀成核理论，只能说明沉淀机理的某些现象。

参 考 文 献

- [1] J. R. Patel, *Semiconductor Silicon* (Minneapolis), Eds. H. R. Huff et al., p. 189, 1981.
- [2] C. C. Hsu, et al., *Semiconductor Silicon* (Minneapolis), Eds. H. R. Huff et al., p. 272, 1981.
- [3] 许振嘉等, 物理学报, **29**, 867 (1980). 许振嘉等, 半导体学报, **2**, 117 (1981). 孙伯康等, 稀有金属, 1981 年第 6 期, 47 页。
- [4] P. E. Freeland, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 754(1930).
- [5] K. Tempelhoff et al., *Phys. Stat. Sol.*, **56(a)**, 213(1979).
- [6] Seigo Kishino, Proc. 15th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Kyoto, p. 49, 1980.
- [7] A. M. J. G van Run, *J. Crystal Growth*, **47**, 680(1979).
- [8] Fumio-Shimura et al., *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 483(1980).
- [9] 井上直久等, 应用物理, **48**, 1126 (1979).
- [10] P. E. Freeland et al., *Appl. Phys. Lett.*, **30**, 31(1977).

Precipitation of Oxygen and Carbon in Annealed Silicon

Hsu Chenchia, Jiang Sinan, Su Bokang and Liu Jiangxia
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Precipitation of oxygen and carbon in bulk dislocation-free CZ Si annealed at 450°C, 700°C and 1050°C has been studied using infrared absorption, X-ray topography, X-ray anomalous transmission, AES and HVTEM. The results of X-ray anomalous transmission intensity show that the precipitation occurs even at the relatively low temperature of 450°C. IR absorption measurements show that a large amount of precipitation occurs at 700°C. Since the precipitated size estimated to be a few angstroms to 500Å is too small, this precipitation can not be observed by X-ray topography. The oxygen content and thermal history of the CZ-grown Si are both essential and substantial factors for oxygen precipitation in Si. However, carbon and two-step annealing can promote the precipitation of oxygen. The precipitation rates of oxygen and carbon after the heat treatments at 700°C and 1050°C over a wide range of time have been measured. The effect of carbon on the oxygen precipitation, precipitation pattern and mechanism have also been discussed.