

热处理 CZ-Si 中氧化物沉淀早期发展的研究

栾洪发* 肖治纲 柯俊

北京科技大学材料物理系, 北京 100083

(1991年10月8日收到, 1992年1月25日收到修改稿)

本文利用 TEM 研究了 850°C 热处理直拉硅单晶中的氧化物沉淀行为。通过不同预处理样品的对比, 得出点状沉淀是片状沉淀前身的结论。

PACC: 6170

一、前言

直拉硅单晶中的氧化物沉淀是指在热处理过程中形成的含氧杂质的沉淀物, 它是有关硅单晶中氧杂质的一个重要课题。氧化物沉淀具有点状沉淀、片状沉淀和八面体沉淀等多种形态^[1-11], 其中除点状沉淀较小无法确定其结构而按电镜衬度命名外, 其它沉淀均按实际形态命名。一般认为小的沉淀具有晶态结构, 而大的沉淀物为非晶结构, 氧化物沉淀的长大为扩散控制过程^[16,17]。但关于各种氧化物沉淀间的关系却较少进行直接研究, Bergholz^[6] 曾提出点状沉淀是片状沉淀前身的观点, 但其论据不充分; Maher 等^[4]也提出过类似观点。但文献[4]给出的点状沉淀无论从尺寸还是从形貌上均与本文的片状沉淀相似。

本文利用透射电子显微镜 (TEM) 研究了 850°C 热处理样品中的各种氧化物沉淀, 通过对不同预处理样品中的氧化物沉淀得出了点状氧化物沉淀是片状氧化物沉淀前身的结论。

二、实验

1. 样品准备和热处理

实验所用样品由中国科学院半导体研究所提供, 单晶直径为 50mm, 生长方向为 $\langle 100 \rangle$, 电阻率为 $12\Omega \cdot \text{cm}$, 导电类型为 P 型, 间隙氧杂质浓度为 $[O_i]_0 = 8.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 替位碳杂质浓度为 $[C_i] < 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。样品厚度为 0.6mm, 单晶片取向为 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 两种。

* 现在工作单位: 清华大学微电子学研究所, 北京 100084。

样品经磨、抛、清洗后进行热处理，样品编号和热处理制度示于图 1。

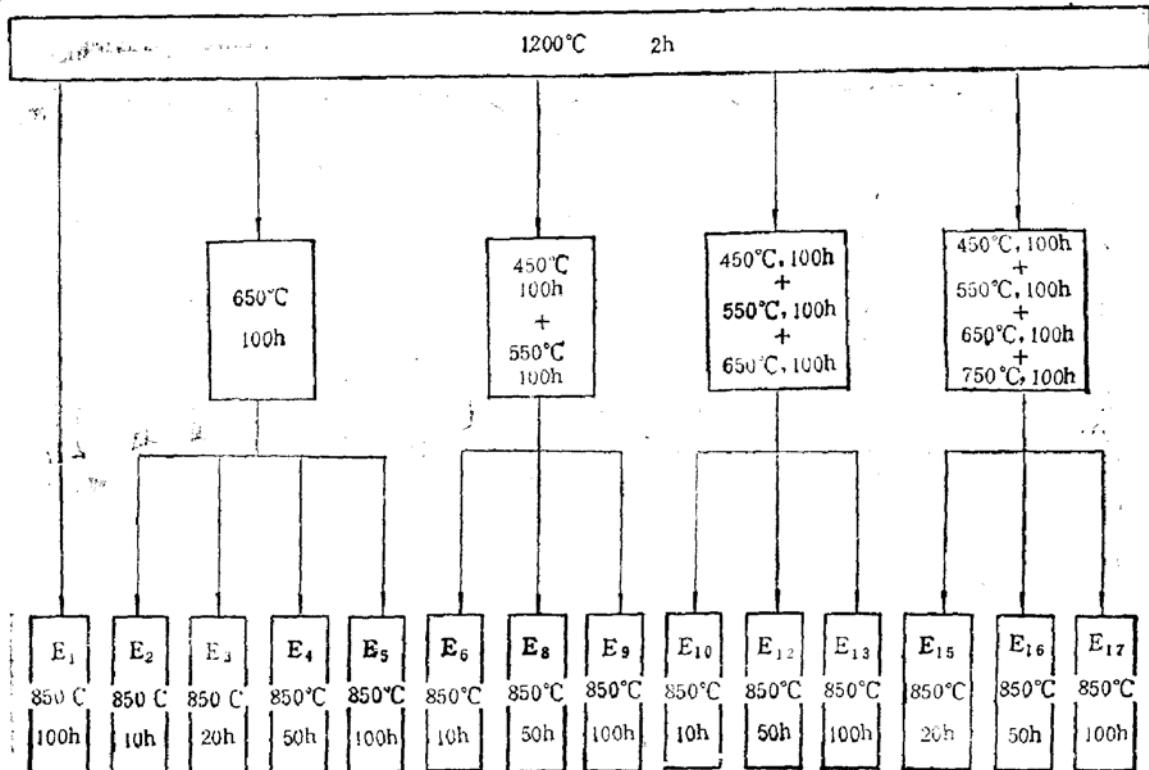


图 1 样品编号和热处理制度

2. TEM 观察

把 850°C 热处理前后的样品单面磨去约 0.2mm 后抛光，用红宝石笔在抛光好的表面划出约 $3 \times 3\text{ mm}^2$ 的方格，反面研磨到露出划痕，此时样品约 $30\mu\text{m}$ 厚，机械抛光和化学抛光至样品可透红光，之后进行 Ar^+ 离子轰击减薄，最终获得适宜于 TEM 观察的样品。

三、实验结果

在 850°C 热处理的不同样品中观察到的氧化物沉淀主要为点状和片状沉淀，如图 2 所示（见图版 I）。

点状沉淀形貌显示为黑白瓣衬度，若假定黑瓣指向白瓣的方向矢量为 \mathbf{l} ，则 \mathbf{l} 与操作反射矢量 \mathbf{g} 间无固定取向关系。片状沉淀的惯析面为 (100)，沉淀导致基体原子的畸变位移主要沿 [100] 方向。

氧化物沉淀的体密度 N_V 决定于 $N_V = N_A/d$ ，其中 N_A 为面密度，由照片求得； d 为样品厚度，由消光轮廓线求得。片状沉淀的尺寸可由其中心部位测得；而点状沉淀的尺寸较小难以测量，估计点状沉淀的尺寸小于 10nm。

下面分别给出不同样品中氧化物沉淀的统计结果。由于所有样品均经历了 1200°C、2h 的高温预处理，因此下面提到的预处理是指除高温预处理外的预处理制度。

1. 未经预处理

在 850°C、100h 热处理的 E_1 样品中，检测到大量点状沉淀，其密度为 $(3.7 \pm 0.4) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。

2. 650°C、100h 预处理

只经历 650°C、100h 预处理的样品中未观察到任何沉淀物。这种样品再经 850°C 热处理后观察到了点状沉淀。

对于在 850°C 处理不同时间的样品，点状沉淀体密度 N_p 的统计结果列于表 1。由表可见，点状沉淀体密度随热处理时间的延长具有增加的趋势。

表 1 650°C、100h + 850°C、 t 时间处理的样品中点状沉淀体密度数据

样 品	E_1	E_2	E_3	E_4
$t(\text{h})$	10	20	50	100
$N_p (\times 10^{13} \text{ cm}^{-3})$	1.0	1.0	2.3	2.6
标准偏差 $S_p (\times 10^{13} \text{ cm}^{-3})$	1.5	0.3	3.0	1.7

3. 450°C、100h + 550°C、100h 预处理

在 450°C、100h + 550°C、100h 预处理的样品中未观察到沉淀物。这种样品再经 850°C 热处理后，观察到的沉淀物主要为点状沉淀，其密度的统计数据列于表 2。

表 2 450°C、100h + 550°C、100h + 850°C、 t 时间处理样品中的点状沉淀体密度

样 品	E_1	E_2	E_3
$t(\text{h})$	10	50	100
$N_p (\times 10^{13} \text{ cm}^{-3})$	6.8	9.6	3.4
标准偏差 $S_p (\times 10^{13} \text{ cm}^{-3})$	11	6.0	0.4

由表可见，点状沉淀密度随 850°C 热处理时间不是单调增加的关系，较长时间热处理后，点状沉淀密度随时间增加而下降。伴随着点状沉淀的减少，在样品 E_1 和 E_2 中观察到片状沉淀的出现。 E_1 样品中片状沉淀密度较低， E_2 样品中片状沉淀的密度估计为 $N_p = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ($S_p = 2.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)。片状沉淀的尺度为 E_1 : 20 nm, E_2 : 27 nm ($S_p = 6 \text{ nm}$)。

4. 450°C、100h + 550°C、100h + 650°C、100h 预处理

在 450°C、100h + 550°C、100h + 650°C、100h 预处理的样品中，观察到了点状沉淀，其密度为 $(10 \pm 3.0) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 。这样的样品再经 850°C 热处理 10h 后，观察到的主要为片状沉淀，点状沉淀则明显减少。在 850°C 处理不同时间的样品中，片状沉淀的密度 N_p 和尺度 R 的统计结果列于表 3。

由于误差较大，片状沉淀的密度变化难以准确描述，但片状沉淀的尺度却随 850°C 热处理时间的加长而增大，表明片状沉淀在不断长大。由于 $R \propto t^n$ ，因此作 $\lg R - \lg t$ 曲线可求得指数因子 n 。如图 3 所示， $\lg R - \lg t$ 间的直线关系符合较好，其直线斜率为 $n = 0.3$ ，表明片状沉淀的长大符合下述关系：

$$R = at^{0.3} \quad (1)$$

其中 a 为比例系数。

表 3 450°C、100h + 550°C、100h + 650°C、100h + 850°C、 t 时间处理的样品中片状沉淀密度 N_V 和尺度 R 数据

样 品	E_{10}	E_{12}	E_{13}
t (h)	10	50	100
$N_V \pm S_t (\times 10^{12} \text{ cm}^{-3})$	5.3 ± 2.4	1.6 ± 2.3	3.2 ± 3.4
$R \pm S_t (\text{nm})$	20 ± 6	30 ± 6	44 ± 6

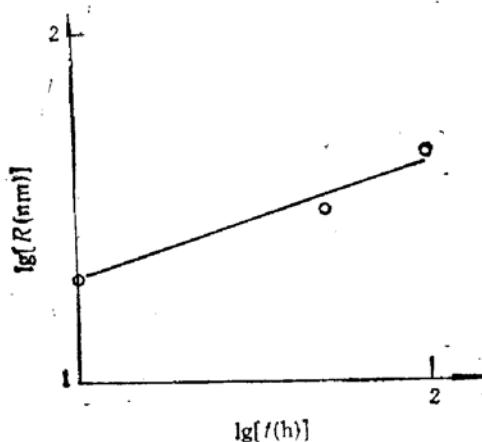


图 3 E_{10}, E_{12}, E_{13} 样品中的片状沉淀的 $\lg R - \lg t$ 关系曲线

5. 450°C、100h + 550°C、100h + 650°C、100h + 750°C、100h 预处理

经过 450°C、100h + 550°C、100h + 650°C、100h + 750°C、100h 预处理的样品中的沉淀物主要为点状沉淀，其密度为 $(1.5 \pm 0.2) \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 。再经过 850°C 热处理后，样品中的沉淀物则以片状沉淀为主，点状沉淀较少。表 4 给出了这类样品中片状沉淀体密度 N_V 和尺度 R 的统计数据。

从表中数据仍看不出片状沉淀密度的明显变化，但片状沉淀仍在不断长大。同样作 $\lg R - \lg t$ 曲线得到图 4。直线关系仍然符合较好，由斜率求得 $n = 0.3$ ，可见片状沉淀的长大同样符合(1)式所示的规律。

表 4 450°C、100h + 550°C、100h + 650°C、100h + 750°C、100h + 850°C、 t 时间处理样品中的片状沉淀密度 N_V 和尺度 R

样 品	E_{15}	E_{16}	E_{17}
t (h)	20	50	100
$N_V \pm S_t (\times 10^{12} \text{ cm}^{-3})$	2.1 ± 1.8	1.6	1.6
$R \pm S_t (\text{nm})$	24 ± 4	35 ± 5	44

结合表 3 和表 4 中的数据，按 $R \sim t^{0.3}$ 作图，得图 5。由最小二乘法，可以得到(1)式的具体表达式为：

$$R = 12t^{0.3} - 5 \text{ (nm)} \quad (2)$$

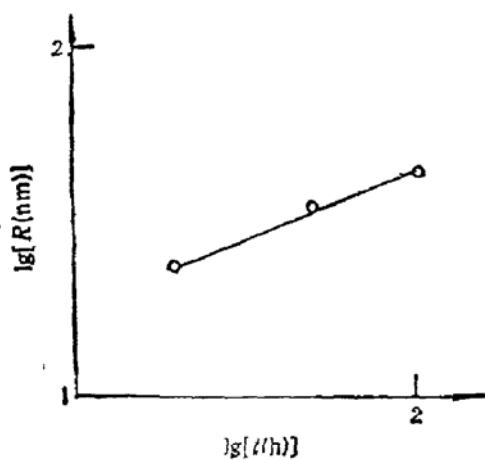


图 4 E_{15} 、 E_{16} 、 E_{17} 样品中的片状沉淀的 $\lg R - \lg t$ 关系曲线

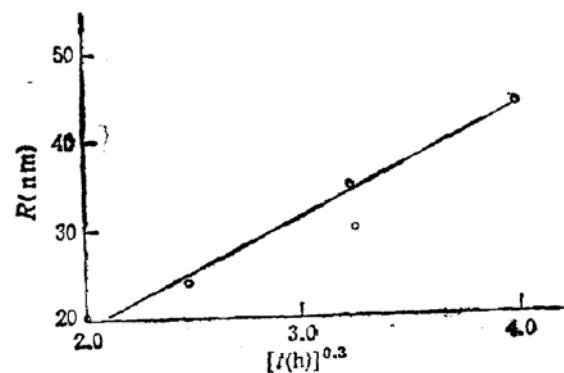


图 5 850℃热处理，片状氧化物沉淀长大的 $R - t^{0.3}$ 关系曲线

由于测量的标准偏差 S_x 为 4—6 nm，因此(2)式中的常数项 —5 nm 无实际意义。

$R \propto t^{0.3}$ 与 Lifshitz 等^[18]在研究扩散控制的沉淀粗化过程得到的沉淀平均尺寸 $\bar{R} \propto t^{1/3}$ 理论符合较好，表明片状氧化物沉淀的长大相应于沉淀的粗化过程。

四、讨 论

1. 对比有无预处理样品的结果，无预处理的 E_1 样品中的点状沉淀体密度较其它经过预处理的样品中的点状沉淀密度高，表明预处理导致样品中的间隙氧杂质浓度下降，形成了有利于氧化物沉淀形成和长大的氧杂质聚集物，因此抑制了 850℃ 热处理氧化物沉淀的形核，沉淀主要是在氧杂质聚集物上生长的。而氧化物沉淀在 850℃ 的形核速率较在 650℃ 的高。

2. 对比 E_6 和 E_2 样品中的点状沉淀密度，450℃、100h + 550℃、100h 预处理较 650℃、100h 预处理样品中的点状沉淀密度高，结合 650℃、100h 处理的样品和 450℃、100h + 550℃、100h + 650℃、100h 处理样品的结果，可以得出结论，450℃、100h + 550℃、100h 预处理在样品中形成的氧杂质聚集物的密度较 650℃、100h 预处理样品的高。

3. 对比不同预处理样品中的氧化物沉淀形态，发现片状沉淀出现在大量点状沉淀形成之后。由于点状沉淀的形成降低了氧杂质的过饱和度，而高的过饱和度对沉淀的形核与长大是有利的，因此若片状沉淀是不同于点状沉淀的新生成沉淀物，则在 E_1 样品中应形成更多的片状沉淀，但观察结果却是 E_1 样品中存在大量点状沉淀，未观察到片状沉淀，这表明片状沉淀是由点状沉淀生长得到的，点状沉淀是片状沉淀的前身。

关于点状沉淀的结构，文献有许多报道，观点不尽相同。由于涉及到大量高分辨电子显微镜工作，这里不作进一步讨论，而是作为今后的一个课题保留下来。

4. 随着片状沉淀的出现，点状沉淀密度大幅度降低的结果支持了点状沉淀是片状沉淀前身的结论。而片状沉淀的密度大大低于原来存在于样品中的点状沉淀密度的事实则

表明在竞争生长过程中,部分点状沉淀长大为片状沉淀,大部分点状沉淀逐渐溶解成为片状沉淀的溶质源。这与前述的片状沉淀的长大相应于沉淀粗化过程的结果相一致。

5. 由于 650℃、100h 热处理的样品中未观察到氧化物沉淀,而 E₁ 样品中却存在大量点状沉淀,结合 650℃、100h + 850℃ 热处理样品的结果,可以得出 850℃ 热处理氧化物沉淀的形核速率较 650℃ 热处理形核速率高的结论。

6. 对比 E₁ 样品与 450℃、100h + 550℃、100h + 650℃、100h 处理样品中的氧化物沉淀,在 E₁ 样品中,除点状沉淀外,还观察到了片状沉淀,而后者则以点状沉淀为主。由于两者预处理条件相同,因此表明 850℃ 热处理不仅氧化物沉淀形核快,而且长大速率也较 650℃ 的长大速率快。

五、结 论

1. 850℃ 热处理,氧化物沉淀的形核和生长速率均较 650℃ 热处理的快。

2. 片状氧化物沉淀是由点状氧化物沉淀发展形成的。

3. 在一定条件下,片状氧化物沉淀的尺度 R 随时间 t 的变化符合 $R \propto t^{0.3}$ 规律。

致谢 北京科技大学材料物理系吴杏芳教授等电镜室全体老师对本文的电镜工作提供了极大支持;在中国科学院半导体研究所钱家骏副研究员的讨论中使作者深受启发;中国科学院半导体研究所一室为本文提供了样品,作者一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 陈畅生、熊传铭,稀有金属, 4,349(1989).
- [2] P. Gąwroński, E. Hild, F. G. Kirsch and L. Vecsernyes, *phys. Stat. Solid.*, 85a, 133(1984).
- [3] G. S. Oehrlein, J. L. Lindström and J. W. Corbett, *Appl. Phys. Lett.*, 40, 241 (1982).
- [4] D. W. Maher, A. Staudinger and J. R. Patel, *J. Appl. Phys.*, 47, 3813 (1976).
- [5] W. Patrick, E. Hearn and W. Westdorp *J. Appl. Phys.*, 50, 7156 (1979).
- [6] W. Bergholz, Semiconductor Silicon 1986 P. 874 (Electrochem. Soc. Pennington, NJ 1986).
- [7] W. Bergholz, M. J. Binns, G. R. Booker, J. C. Hutchison, S. H. Kinder, S. Messoloras, R. C. Newman, R. J. Stewart and J. G. Wilkes, *Phil. Mag.*, B59, 499(1989).
- [8] Y. Matsushita, *J. Cryst. Growth*, 56, 516(1982).
- [9] Gu Xiaofeng, Xiao Zhigang Ke Jun, Proceeding of the International Conference on Materials and Process Characterization for VLSI 1988, P189 (Singapore: World Scientific 1988).
- [10] 李加全、肖治纲、柯俊,物理学报,38,1727(1989).
- [11] H. Bender, *Phys. Stat. Solid.*, 86a, 245(1984).
- [12] A. Bourret, J. Thibault-Desseaux and D. N. Seidman, *J. Appl. Phys.*, 55, 825(1984).
- [13] S. M. Hu, Defects in Semiconductors, P333, (New York North-Holland, 1980).
- [14] Z. G. Xiao, X. W. Lin, G. Z. Liu, T. Ko and L. C. Qin, *J. Mater. Sci.*, 24, 3573(1989).
- [15] Xiao Zhigang et al., *Materi. Sci. and Eng.*, 92, L9(1987).
- [16] K. Wada, N. Inoue and K. Kohra, *J. Cryst. Growth*, 49, 749(1980).
- [17] N. Inoue, K. Wada and J. Osaka, Semiconductor Silicon 1981, P282. (Electrochem. Soc. Princeton NJ, 1981).
- [18] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 35(1961).

Investigation of Early Growth of Oxygen Precipitates in Heat-Treated CZ-Si Crystals

Luan Hongfa, Xiao Zhitang, Ke Jun

Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083

(Received 8 October 1991; revised manuscript received 25 January 1992)

Abstract

Using TEM, the behavior of oxygen precipitates in CZ-Si crystals heat annealed at 850°C is studied. The point-like oxygen precipitates are proved to be the precursors of the plate-like oxygen precipitates.

PACC: 6170