

晶体硅中的铁沉淀规律*

席珍强¹ 杨德仁¹ 陈君¹ 王晓泉¹ 汪雷¹ 阙端麟¹ H. J. Moeller²

(1 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2 Institute for Experimental Physics, TU-Freiberg, SilbermannStr. 1, 09596 Freiberg, Germany)

摘要: 研究了在直拉单晶硅和铸造多晶硅中经 1100°C 热处理快冷或慢冷条件下所形成的铁沉淀规律及其对少数载流子扩散长度的影响。红外扫描仪照片显示在直拉单晶硅中慢冷却形成的铁沉淀密度较低, 而且其尺寸较大; 在铸造多晶硅中, 铁易在晶界上沉淀, 沉淀规律也依赖于冷却速度。表面光电压仪测试结果表明: 无论在直拉单晶硅材料中还是在铸造多晶硅材料中, 快冷形成的铁沉淀对少数载流子扩散长度影响更大。实验结果可以用铁沉淀生成的热力学和动力学规律解释。

关键词: 硅; 铁; 沉淀; 少数载流子

PACC: 6280C; 6170R; 8130M

中图分类号: TN 304. 1⁺ 2 **文献标识码:** A

文章编号: 0253-4177(2003)11-1166-05

1 引言

铁作为最普通的过渡族金属很容易玷污硅片。室温下铁在硅中的溶解度很小(每立方厘米约几个铁原子), 而在 1000°C 硅中铁的溶解度大约为 10^{15} cm^{-3} ; 并且在高温下铁的扩散系数很大, 如 1000°C 下铁在硅中的扩散系数大约为 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 所以铁在高温热处理工艺过程中容易玷污硅材料^[1]。铁元素在硅中主要是以自间隙铁(Fei)、铁的复合体或铁沉淀(FeSi₂)的形式存在。而这些自间隙铁、铁的复合体或铁沉淀在硅的禁带中引入深能级中心, 从而显著地降低材料的少数载流子寿命^[2, 3]。Reiss 等人^[4]的研究表明: 如果直拉单晶硅太阳能电池材料中含有约 $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 的铁硼对, 那么所制作的太阳能电池的转换效率将下降 3%~4%。以沉淀形式存在的铁, 会在禁带中引入更深的能级, 其危害性更大。

在过去的几十年中, 人们对于直拉单晶硅或区熔硅中铁沉淀的形成规律及其对材料电学性质的影响做了广泛的研究^[5~11], 同时对于多晶硅中铁及其复合体对材料电学性能的影响也做了比较多的研

究^[12~16]。但是对于高温热处理后在不同冷却速度下单晶硅和铸造多晶硅中铁沉淀的规律及其对少子寿命的影响, 则很少有人研究^[17, 18]。众所周知, 硅基微电子器件的制备是在高温下进行的, 这样来自于不锈钢设备中的铁杂质极有可能玷污硅片, 在随后的冷却过程中形成铁沉淀, 从而显著影响器件的性能。为此, 工业界广泛采用吸杂工艺以使硅片表面形成洁净区。其中, 在硅片背面沉积多晶硅薄膜吸杂作为一种非常重要的吸杂工艺广泛地应用于微电子器件的制备中, 但是关于多晶硅吸杂的机理尚不清楚。另外一方面, 单晶硅和铸造多晶硅作为最主要的太阳能电池材料, 高温工艺过程中引入的铁大大降低了太阳能电池的转换效率^[19]。所以, 研究高温下晶体硅中的铁沉淀规律具有很重要的意义。

扫描红外仪(scanning infrared microscope, SIRM), 是一种很重要的观察硅中沉淀的工具, 用它可以观察到大于 60nm 的沉淀, 并且可以大面积和沿深度观察硅中的沉淀^[20]。本文用红外扫描仪和表面光电仪(SPV)研究了单晶硅和铸造多晶硅在 1100°C 热处理后空气冷却(30K/s)或慢冷(0.3K/s)形成铁沉淀的规律以及这些铁沉淀对少数载流子的影响。最后讨论了在此温度下铁沉淀的热力学和动

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50032010, 59976025)

2002-12-06 收到, 2003-05-28 定稿

© 2003 中国电子学会

力学规律.

2 实验

实验中所用的是电阻率约为 $1\Omega \cdot \text{cm}$, $\langle 100 \rangle$ 方向生长的直拉单晶硅. 所用铸造多晶硅硅片是切自硅锭的头部, 电阻率约为 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型多晶硅硅片. 样品大小为 $15\text{mm} \times 20\text{mm} \times 2\text{mm}$, 样品双面经化学抛光. 首先, 样品经过一号液和二号液清洗, 其中一号液和二号液分别是 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$ 和 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 6$ (体积比), 清洗温度和时间为 75°C 和 10min . 然后将硅片浸入 FeCl_3 的饱和溶液中. 接着, 将这些硅片送入 1100°C 的热处理炉中保温 45min , 以使硅片中铁的浓度达到 1100°C 下铁的固溶度. 分别将这些硅片进行空气中冷却 (30K/s) 或随炉慢速冷却 (0.3K/s). 而后将这些硅片进行化学和机械双面抛光, 用红外扫描仪对这些抛光过的硅片进行沉淀观察. 所用红外扫描仪的面和深度分辨率分别为 $4\mu\text{m}$ 和 $40\mu\text{m}$.

将红外扫描仪观察过的硅片用 $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 4 : 4$ 的混和酸腐蚀 7s 以去除表面颗粒, 用氮气吹干后放置 24h 以使表面生成一层自然氧化层, 然后用表面光电仪测试这些硅片的少子扩散长度.

3 结果及讨论

铁在冷却过程中形成铁沉淀, 对硅基体产生比较大的局部应力, 所以能够很容易用红外扫描仪观察到. 图 1 和图 2 分别给出了直拉单晶硅硅片经 1100°C 热处理 45min 而后在快冷 (30K/s) 和慢冷 (0.3K/s) 情况下形成铁沉淀的红外扫描照片. 从图 1 中可以发现, 在快冷条件下 (30K/s), 密度高达 $5 \times 10^7 \text{cm}^{-3}$ 的铁沉淀比较均匀地分布于硅片中. 这些黑色斑点的直径大约为 $3\mu\text{m}$. 需要说明的是图中观察到的黑斑点, 不仅包括铁沉淀的大小而且还包括其周围的应力区. 这些铁沉淀对硅基体所产生的应力大小可以用照片的衬度 (C) 来定性表示, 其中衬度的定义为:

$$C = \frac{V_{\max} - V_{\min}}{V_{\min}}$$

式中 V 代表探头探测到并且经过放大后的电压大

小. 照片中铁沉淀所引起的最大衬度为 6% , 表明这些铁沉淀对硅基体产生较大的应力.

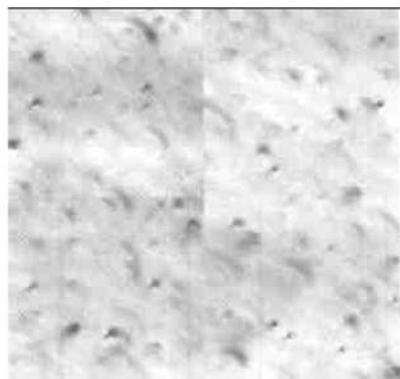


图 1 直拉单晶硅硅片经 1100°C 热处理 45min 后, 空气冷却时形成铁沉淀的红外扫描仪照片 照片大小是 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$.

Fig. 1 SIRM image of iron precipitates in the Cz-Si samples annealed at 1100°C for 45min followed by air-cooling. The image size is $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$.

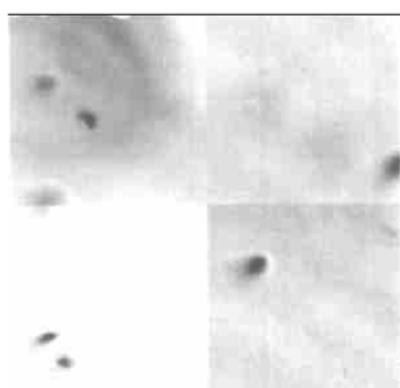


图 2 直拉单晶硅硅片经 1100°C 热处理 45min 后, 慢速冷却时形成铁沉淀的红外扫描仪照片 照片大小是 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$.

Fig. 2 SIRM image of iron precipitates in the Cz-Si samples annealed at 1100°C for 45min followed by slowly cooling. The image size is $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$.

相对于在快冷下形成的高密度铁沉淀, 以 0.3K/s 的速度慢冷却形成的铁沉淀的密度较低, 大约 $7 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$, 但是由铁沉淀形成的黑斑点的直径达 $10\mu\text{m}$, 这可以从图 2 中观察到. 实验表明快冷和慢冷对铁沉淀的形成有很大的影响, 慢冷导致低密度的铁沉淀. 同时通过红外扫描仪还可以发现慢冷所形成的铁沉淀引起的图象衬度最大为 8% , 说明慢冷导致更多的铁原子扩散到一起形成较大的铁沉淀, 从而对硅基体产生更大的局部应力.

与直拉单晶硅相比,铸造多晶硅材料中含有高密度的位错、晶界和微缺陷,这些缺陷可以为铁沉淀提供异质形核的核心。图 3 和图 4 分别显示的就是铸造多晶硅片经 1100℃热处理 45min,而后快冷(30K/s)和慢冷(0.3K/s)情况下形成铁沉淀的红外

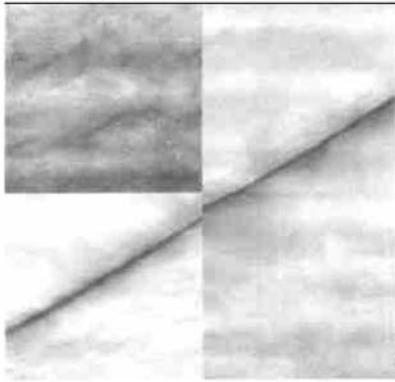


图 3 铸造多晶硅片经 1100℃热处理 45min 后,空气冷却形成铁沉淀的红外扫描仪照片 照片大小是 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$.

Fig. 3 SIRM image of iron precipitates in the mc-Si samples annealed at 1100°C for 45min followed by air-cooling. The image size is $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$.

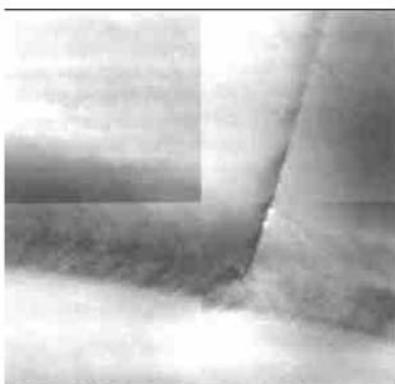


图 4 铸造多晶硅片经 1100℃热处理 45min 后,慢速冷却形成铁沉淀的红外扫描仪照片 照片大小是 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$.

Fig. 4 SIRM image of iron precipitates in the mc-Si samples annealed at 1100°C for 45min followed by slowly cooling. The image size is $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$.

扫描照片。从图 3 和图 4 可以发现,铁很容易在晶界上沉淀,而在晶界的两侧形成洁净区域。需要指出的是如果没有沉淀装饰晶界,用红外扫描仪是很难观察到晶界的。对于不同的冷却速度,在晶界附近区域的铁沉淀情况不同。如在快冷条件下(图 3),铁在多晶硅中形成很多针状的沉淀;而在慢冷的情况下,铁在晶界的附近可以形成大的铁沉淀,如图 4 所示。而

且即使是同一冷却速度,对于不同的晶界,铁沉淀的情况也不完全相同,如图 4 中,在两个晶界上的铁沉淀情况就显著不同。这说明铁沉淀不仅依赖于材料质量、冷却速度,而且还与缺陷的种类有关。另外红外扫描仪的衬度显示,在铸造多晶硅中形成铁沉淀引起衬度大小和在直拉单晶硅中的衬度大约相近。

铁在硅中形成铁沉淀后,会在硅的禁带中引入 $E_v + 0.63\text{eV}$ 的深能级(E_v 表示价带),由 Shockley-Read-Hall 理论^[2]可知,晶体硅中少数载流子的扩散长度会显著降低。图 5 显示的就是用表面光电压仪测试的在直拉单晶硅和铸造多晶硅经 1100℃热处理 45min 在快冷(30K/s)和慢冷(0.3K/s)情况下形成铁沉淀后少子扩散长度的对比图。这些扩散长度是大面积下所测的众多扩散长度的平均值。无论是对于直拉单晶硅还是铸造多晶硅,慢冷的硅片的平均扩散长度都要高于快冷硅片的平均扩散长度,经历快速冷却处理过的直拉单晶硅中少子平均扩散长度高于经历相同处理过的铸造多晶硅中少子平均扩散长度,然而经历慢冷处理后其结果则相反。但是,如此低的扩散长度与高密度的铁沉淀紧密地对应着,如图 1 所示。这同时也说明铁沉淀是少子的有效复合中心。

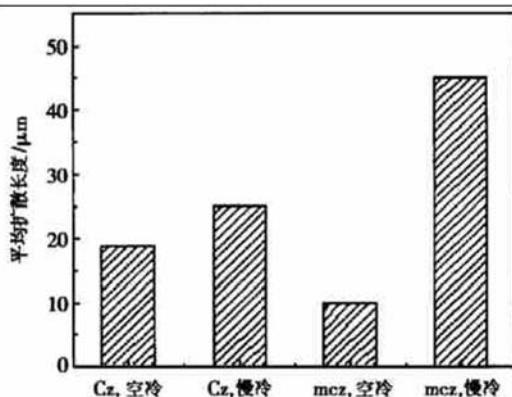
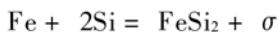


图 5 直拉单晶硅和铸造多晶硅片经不同的冷却速度形成铁沉淀后的平均扩散长度的对比图

Fig. 5 Comparison of mean diffusion length for Cz and mcz samples after iron precipitation under different cooling rates

硅片在 1100℃冷却后,过饱和的铁就会趋于沉淀,生成硅化铁(FeSi₂)。由于硅化铁的晶格常数小于硅基体的晶格常数,所以在沉淀过程中会对硅基体产生比较大的张应力。沉淀发生在冷却过程中,其沉淀过程中的化学反应可以如下表示:



式中 σ 表示 FeSi_2 对硅基体产生的应力。沉淀的驱动力就是过饱和浓度引起的化学势，如果在多晶硅中还有来自于缺陷的缺陷能。沉淀的势垒主要来自于铁沉淀与硅基体之间的应力能。对于直拉单晶硅，当慢速冷却时，铁在高温区域可以较长时间地扩散，铁沉淀可以在较高的温度下形核，所以铁的过饱和度相对较小，因此核心密度较小。随着冷却时温度的下降，这些铁沉淀核不断长大，最终形成密度较低、直径较大的铁沉淀，如图 2 所示。当快冷时，由于短暂地经过高温区域，铁还来不及扩散，铁沉淀形核主要在较低温度，过饱和度较大，所以形成高密度的核，最终形成高密度但是体积较小的铁沉淀，如图 1 所示。对于铸造多晶硅，缺陷为铁沉淀提供异质形核的中心，所以铁沉淀容易在晶界上偏聚沉淀，如图 3 和 4 所示。但是在快冷时，同质形核和异质形核共同作用，所以在晶界附近也有高密度的针状铁沉淀生成，如图 3 所示，而且铸造多晶硅中的铁沉淀密度会稍高于同样处理下直拉单晶硅中的铁沉淀密度。这样，快冷条件下处理过的铸造多晶硅中少子的平均扩散长度稍微低于直拉单晶硅中少子的平均扩散长度，如图 5 所示。在慢冷时的铸造多晶硅中，铁有足够长的时间到缺陷能较高的缺陷处沉淀，即以异质形核为主，如在晶界上，这样铁在多晶硅的晶粒内的形核密度极低，所以少子的扩散长度会比直拉单晶硅高，如图 5 所示。另外一方面，不同的晶界，其缺陷能不同，所以铁沉淀在不同的晶界上的沉淀规律不同，如图 4 所示。在存在金属沉淀的硅中，其少数载流子的扩散长度主要决定于金属沉淀和金属沉淀团的密度，所以快冷形成高密度的铁沉淀导致其少数载流子的扩散长度最低，而慢冷则相反，如图 5 所示。

4 结论

本文用红外扫描仪和表面光电压仪研究了在直拉单晶硅和铸造多晶硅中经高温热处理快速和慢速冷却形成铁沉淀的规律以及这些沉淀对少数载流子扩散长度的影响。实验结果表明：在单晶硅中快速冷却形成高密度的铁沉淀，导致很低的少数载流子扩散长度；在铸造多晶硅中，铁容易在晶界上沉淀，并且其沉淀规律也依赖于晶界的情况；无论在单晶硅中还是在多晶硅中，快冷形成的铁沉淀更加显著地

降低材料中少数载流子的扩散长度。

参考文献

- [1] Myers S M, Seibt M, Schroeter W. Mechanisms of transition-metal gettering in silicon. *J Appl Phys*, 2000, 88: 3795
- [2] Istratov A A, Hieslmair H, Weber E R, et al. Iron and its complexes in silicon. *Appl Phys A*, 1999, 69: 13
- [3] Istratov A A, Hieslmair H, Weber E R. Iron contamination in silicon technology. *Appl Phys A*, 2000, 70: 489
- [4] Reiss J H, King R R, Mitchell K W. Characterization of diffusion length degradation in Czochralski silicon solar cells. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 3302
- [5] Wijaranakula W, Kim S S. Precipitation of 3d transition-metal silicides in Czochralski silicon crystals. *J Appl Phys*, 1994, 76: 6017
- [6] Henley W B, Ramappa D A. Iron precipitation in float zone grown silicon. *J Appl Phys*, 1997, 82: 589
- [7] Shen Bo, Sekiguchi T, Zhang Rong, et al. Precipitation of Cu and Fe in dislocated floating-zone-grown silicon. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: 3301
- [8] Shen B, Sekiguchi T, Zhang R, et al. Precipitation of Cu, Ni, and Fe on Frank-type partial dislocations in Czochralski-grown silicon. *Phys Status Solidi A*, 1996, 155: 321
- [9] Wijaranakula W. Iron precipitation at oxygen related bulk defects in Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 1996, 79: 4450
- [10] Hieslmair H, Istratov A A, McHugo S A, et al. Precipitation of iron in FZ and Cz silicon. *Materials Science Forum*, 1997, 258~263: 449
- [11] Seifert W, Kittler M, Seibt M, et al. Contrastive recombination behaviour of metal silicide and oxygen precipitates in n-type silicon: attempt at an explanation. *Diffusion and Defect Data, Part B, Solid State Phenomena*, 1996, 47~48: 365
- [12] Kittler M, Seifert W, Stemmer M, et al. Interaction of iron with a grain boundary in boron-doped multicrystalline silicon. *J Appl Phys*, 1995, 77: 3725
- [13] Ihlal A, Rizk R. Effects of iron contamination on the electrical activity of a silicon bicrystal. *J Phys D*, 1996, 29: 3096
- [14] Knobloch K, Seifert W, Kittler M. Application of scanning deep level transient spectroscopy for characterization of multicrystalline silicon. *Mater Sci Eng B*, 1996, 42: 254
- [15] Dlamini M D. Electrical/electron effects of titanium and iron impurities in EFG and Fz solar cell silicon: SPV/EBIC analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1996, 43: 353
- [16] McHugo S A, Thompson A C, Pe'richaud I, et al. Direct correlation of transition metal impurities and minority carrier recombination in multicrystalline silicon. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3482
- [17] Portier X, Ihlal A, Rizk R. Iron silicide formation by precipitation in a silicon bicrystal. *Phys Status Solidi A*, 1997, 161: 75

- [18] Bailey J, Weber E R. Precipitation of iron in polycrystalline silicon. *Phys Status Solidi A*, 1993, 137: 515
- [19] Zhao Jianhua, Wang Aihua, Campbell P, et al. A 19.8% Efficient honeycomb multicrystalline silicon solar cell with improved light trapping. *IEEE Trans Electron Devices*, 1999, 46: 1978
- [20] Toeroek P, Mulestagnano L. Applications of scanning optical microscopy in materials science to detect bulk microdefects in semiconductors. *J Microscopy*, 1997, 188: 1
- [21] Shockley W, Read W T. Statistics of the recombination of holes and electrons. *Phys Rev*, 1952, 87: 835

Iron Precipitation in Crystalline Silicon^{*}

Xi Zhenqiang¹, Yang Deren¹, Chen Jun¹, Wang Xiaoquan¹, Wang Lei¹,
Que Duanlin¹ and H. J. Moeller²

(1 State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2 Institute for Experimental Physics, TU-Freiberg, Silbermannstr. 1, 09596 Freiberg, Germany)

Abstract: The behavior of iron precipitation in Czochralski silicon (Cz-Si) and cast multicrystalline silicon (mc-Si) annealed at 1100°C followed by air-cooling or slow cooling is studied by the means of scanning infrared microscope (SIRM) and surface photovoltage (SPV). The SIRM images show that the iron precipitation with large size and low density is formed in Cz-Si sample under slow cooling. In mc-Si, iron preferably precipitates in grain boundaries, and the behavior of precipitation also depends on cooling rate. The SPV results reveal that the minority carrier diffusion length for the samples under air-cooling is much shorter than that for the samples under slow cooling no matter what kind of silicon material. The experiment results prove the thermodynamics and kinetics of iron precipitation in silicon.

Key words: silicon; iron; precipitation; minority carrier

PACC: 6280C; 6170R; 8130M

Article ID: 0253-4177(2003)11-1166-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 50032010 and 59976025)

Received 6 December 2002, revised manuscript received 28 May 2003

© 2003 The Chinese Institute of Electronics