

高氧高碳硅单晶中的氧碳沉淀 及其形成的二次缺陷

张一心 程美乔 张泽华 刘淑琴

(中国科学院半导体研究所)

1982年12月24日收到

提 要

本文报道高氧高碳 CZ 硅单晶中的氧碳沉淀及其相互作用的研究。确定了氧碳沉淀的主要形态为无定形 SiO_2 和颗粒状的 SiC 。得出了氧碳不发生沉淀的临界值及氧影响碳沉淀和碳影响氧沉淀的下限值。考查了形成二次缺陷的条件及其产生的缺陷类型。

一、引 言

直拉法生长的无位错硅单晶,热处理后产生的体缺陷,仍然是大家所关心的重要问题。因为硅片在不同高温工艺中,由于过饱和的氧碳沉淀,会产生各种各样的二次缺陷,从而影响大规模集成电路的成品率、稳定性和可靠性。因此研究氧碳沉淀及其引起的体缺陷行为是非常必要的。

无位错单晶热处理产生的体缺陷,基本上是过饱和氧的沉淀问题^[1,2]。在拉晶冷却过程中形成的微沉淀^[3-5]。在以后的热处理中可以作为核心引起氧沉淀,由于氧沉淀产生的形变应力,促使原生缺陷发展成二次缺陷^[6,7],这些二次缺陷达到一定的密度往往组成漩涡花纹。

有关氧和体缺陷的关系有很多报告^[6-8],比较明确。但是碳对体缺陷的影响,虽有报道^[9,10],其观点并不一致。氧碳的相互作用与影响很少有系统报道。本文重点阐述氧碳沉淀及其相互作用、并简述与体缺陷的关系。

二、实 验

实验用的样品,主要是氩气氛下生长的掺硼硅单晶。取向为 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 。电阻率 $\rho = 4-15 \Omega\cdot\text{cm}$ 。硅片厚度为1.5—2.0mm。采用铬离子双面抛光,也对少量样品进行 SiO_2 抛光。为了分析生长条件的差异,采用纵剖样品进行实验比较。样品的氧碳含量为: $[\text{O}_i] = 8-15 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $[\text{C}_s] = 7-42 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 。对少量的低氧和低碳样品也进行了实验,并作了对比。

实验中用 PE 599B 红外光谱仪,按照 ASTM 标准,测量硅中的氧碳含量及其在热

处理中的变化。用超高压透射电子显微镜观察缺陷类型及确定二相沉淀物。用腐蚀法观察形成的缺陷、缺陷分布及其宏观的漩涡花纹。

采用的热处理条件及其实验目的见表 1。

表 1 热处理条件及实验目的

热 处 理 条 件	实 验 目 的
850℃ Ar 80 小时	考 察 氧 沉 淀
850℃ Ar 80 小时+1150℃ 干氧 5 小时	考察氧沉淀的变化、体层错与原始氧含量的关系
900℃ Ar 30 小时、 60 小时	考察方晶石沉淀及碳对方晶石沉淀的影响
900℃ Ar 60 小时+1150℃ 干氧 20 小时	考察方晶石沉淀经高温后的变化
1150℃ 干氧 80 小时	考察碳对氧沉淀的影响, 碳沉淀及对缺陷的影响
850℃+1150℃ 650℃+800℃+1100℃	分析碳沉淀及氧对碳沉淀的影响

三、实验结果与讨论

1. 氧沉淀与氧含量的关系

图 1 示出一个从籽晶开始 8cm 长的纵剖样品的氧分布及在热处理中的变化。从曲线 1 可以看出, 原生单晶中的间隙氧, 从籽晶开始一直增加, 到定直径达到最大值, 以后逐渐减少。曲线 2 表明, 经过 850℃ 80 小时处理, 间隙氧含量越高, 氧沉淀得越多, 残留的间隙氧越少, 其余部份的间隙氧含量越低、氧沉淀得越少, 到 $8.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 的原始间隙氧含量, 在热处理过程中基本上不发生变化。曲线 3 是经高温后的变化, 其氧沉淀的趋势是一样的。只不过经过高温以后, 残留的间隙氧从 $2.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 上升到 $6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 这表明 850℃ 沉淀的氧, 有一部份又溶解了, 恢复成间隙氧。其原因是 850℃ 长时间热处理残留的间隙氧低于 1150℃ 下氧的饱和溶解度, 一部份沉淀物因其周围间隙氧过低而发生收缩。

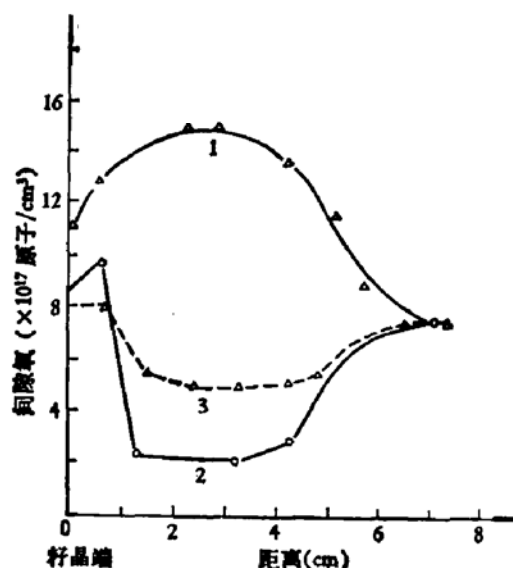


图 1 氧沉淀和氧含量的关系

曲线 1: 原生单晶间隙氧沿生长轴的变化
曲线 2: 氩气氛中 850℃ 处理到 80 小时残留间隙氧的分布
曲线 3: 850℃ Ar 80 小时 + 1150℃ 干氧 5 小时残留间隙氧的变化

2. 氧沉淀和碳含量的关系

高氧高碳硅单晶中的氧沉淀, 不仅取决于原始的间隙氧含量, 而且碳含量的多少对氧沉淀的速率和形态都有影响。图 2 示出了不同碳含量的样品在 1150°C 干氧热处理中氧的变化, 对应于曲线 I 的样品, 其原始氧碳含量为 $[\text{O}_i] = 1.50 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, $[\text{C}_s] \leq 1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 。在热处理过程中间隙氧基本不发生沉淀。曲线 II 的样品, 原始氧碳含量为 $[\text{O}_i] = 1.32 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, $[\text{C}_s] = 9.9 \times 10^{16}/\text{cm}^3$, 其间隙氧沉淀的较快, 对应的碳在热处理中有些起伏的变化。曲线 III 的样品, 原始氧碳含量为 $[\text{O}_i] = 1.29 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, $[\text{C}_s] = 3.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 虽然与样品 II 具有基本相同的氧含量, 但是由于碳含量相差二

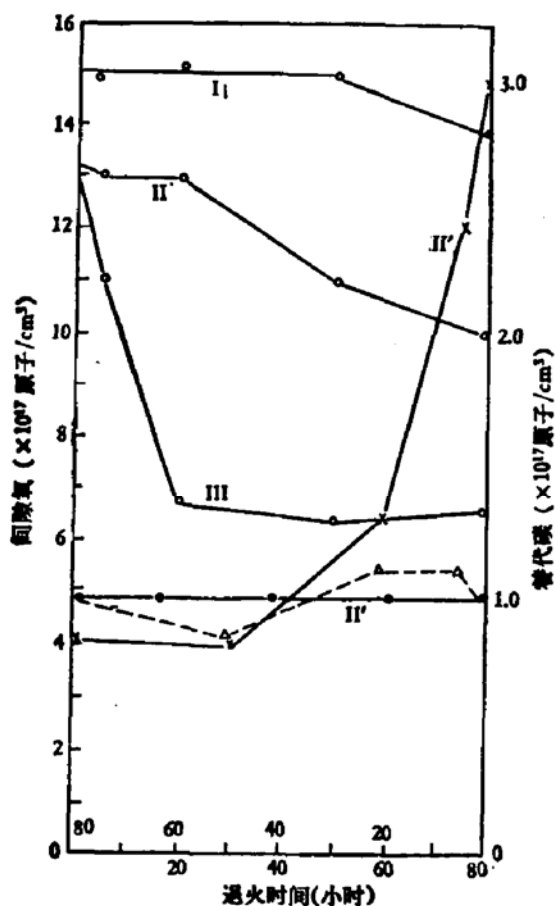


图 2 碳含量对氧沉淀的影响
曲线 I 是低碳单晶在热处理中的氧变化
曲线 II 是高碳单晶在热处理中的氧变化
II' 是对应的碳变化
曲线 III 是高碳单晶在热处理中的氧变化
III' 是对应的碳变化

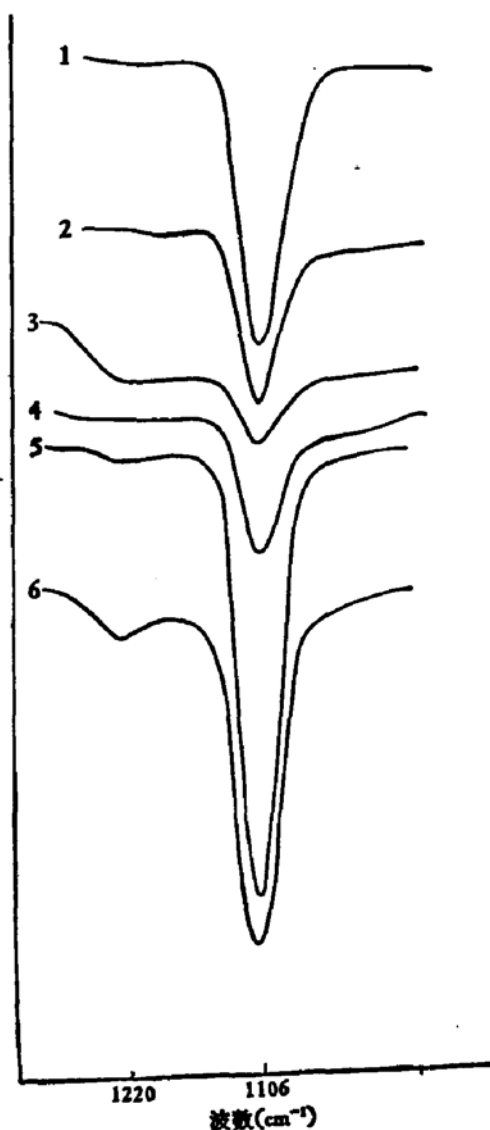


图 3 高氧高碳硅单晶进行 900°C , $900^{\circ}\text{C} + 1150^{\circ}\text{C}$ 处理间隙氧的变化与沉淀

5. 间隙氧 $[\text{O}_i] = 2.0 \times 10^{18}/\text{cm}^3$

替代碳 $[\text{C}_s] < 1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$

6. 经过 900°C 30 小时处理形成明显的方晶石吸收带

倍,氧沉淀的相当快,处理到 20 小时,残留的间隙氧就已接近该温度下的饱和溶解度。相应的替代碳也在相应的热处理时间内大幅度下降。

图 3 示出碳含量对方晶石沉淀的影响。样品的原始氧碳含量为 $[O_i] = 1.43 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ $[C_s] = 3.1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。图中 1 为原生单晶中的间隙氧吸收峰,图中 2 为 900°C 氩气氮下处理 30 小时后的吸收峰,这时,间隙氧下降到 $7.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 替代碳下降到 $1.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 但是并没有生成无定形 SiO_2 和方晶石沉淀, 减少的氧可能以减少的碳成核生成了低级的氧化物 (SiO_x)。处理到 60 小时,替代碳不再发生明显变化,间隙氧继续下降到 $2.88 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 这时出现了明显的方晶石吸收带,如图中 3 所示。然后接着进行 1150°C 干氧 20 小时热处理,方晶石沉淀的吸收峰消失,出现了明显的无定形 SiO_2 沉淀,图中 4 示了这种变化。而高氧低碳单晶,进行 900°C 处理,在间隙氧明显减少的情况下,呈现显著的方晶石吸收峰,再进行 1150°C 处理,仍有方晶石吸收峰存在,由此看出高碳单晶与低碳单晶是不同的。 900°C 处理有推迟方晶石沉淀的趋势;而经过 1150°C 处理,氧的主要沉淀形态为无定形 SiO_2 沉淀。

为了定量地观察碳含量对氧沉淀的影响,选择氧含量为 $1.05 \sim 1.08 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 而碳含量不同的样品,进行 $650^\circ\text{C} + 800^\circ\text{C} + 1100^\circ\text{C}$ 的三步处理,考察氧的减少速率随碳含量的变化,如图 4 所示,碳含量在 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 以下,对氧沉淀没有明显的影响,从 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 开始随着碳含量的增加,氧的减少速率也增加。

3. 碳沉淀及其条件

高氧高碳单晶在热处理过程中,随着替代碳的减少,出现一个新的 830cm^{-1} 吸收带。Bean^[20] 在特制的样品上曾观察到此吸收带,但并没有进行详细研究,只是根据吸收波长

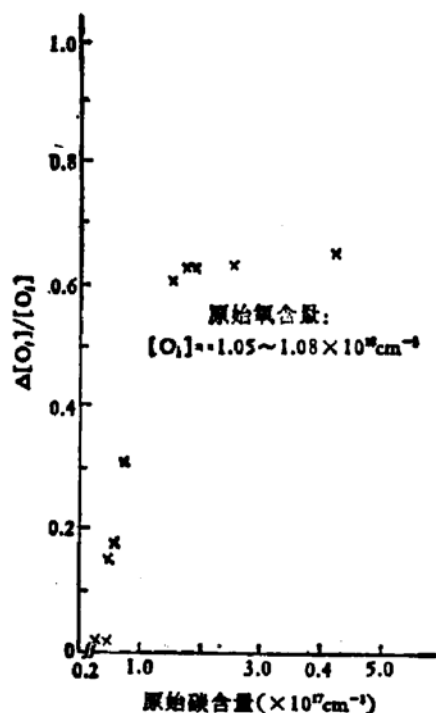


图 4 间隙氧的沉淀速率
随替代碳的变化

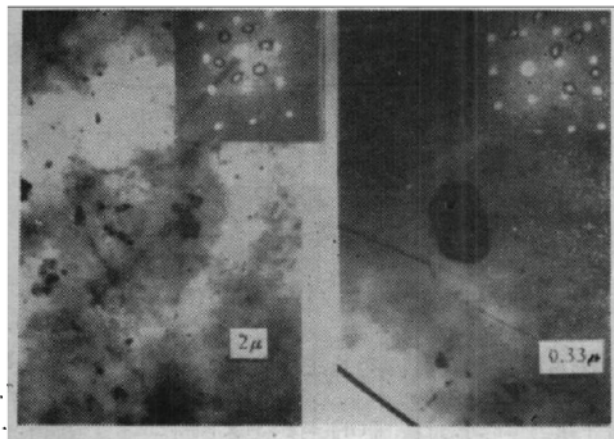


图 5 透射电子显微镜观察到的
SiC 沉淀及其衍射斑点

(12μ) 接近 SiC 的吸收波长 (12.6μ) 推测可能是 SiC 沉淀, 我们从以下几个方面进行了研究。

(1) 与 830cm^{-1} 吸收带对应的二相碳化物

830cm^{-1} 吸收带出现的条件: a) 必须是高氧高碳样品, 高氧低碳或低氧高碳样品都未观察到; b) 对高氧高碳样品, 不管采用什么样的热处理条件, 只有替代碳大量减少的情况下, 才能相应的出现 830cm^{-1} 吸收带。

830cm^{-1} 吸收带对应的吸收波长为 12μ , 该波长接近 SiC 的吸收波长 (12.6μ), 可能是因晶格畸变和光学失配导致频率漂移, 造成波长的差别。

将明显出现 830cm^{-1} 吸收带的样品, 做成电子透明薄膜, 用超高压透射电子显微镜做衍射分析, 除了大量的 SiO_2 沉淀和伴随的位错环以外, 还有另一类沉淀物, 用不同的 g 矢量进行亮暗场观察都未看到有伴随的位错环, 对这种颗粒状的沉淀物进行衍射, 可以看到第二相衍射斑点, 如图 5。由第二相的衍射斑点计算查表, 最接近 $\alpha\text{-SiC}$ 。

根据以上的分析, 830cm^{-1} 吸收带对应的沉淀物很可能是 SiC。

(2) SiC 沉淀和碳含量的关系

对于氧含量 $[\text{O}_i] > 1.00 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的硅样品, 进行 $850^\circ\text{C} + 1150^\circ\text{C}$ 或单独 1150°C 长时间处理, 能否出现 SiC 沉淀决定于碳含量。当碳含量 $[\text{C}_s] < 2.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 时, 没有观察到明显的 SiC 吸收带, 减少的替代碳可能完全参与了氧沉淀。当碳含量 $[\text{C}_s] > 2.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 时, 都可以形成稳定的 SiC 吸收带, 图 6 示出在热处理过程中, 间隙氧和替代碳的变化及 SiC 吸收带的增强。由图 6 看出, 随着高温时间的增加, 间隙氧基本上不再

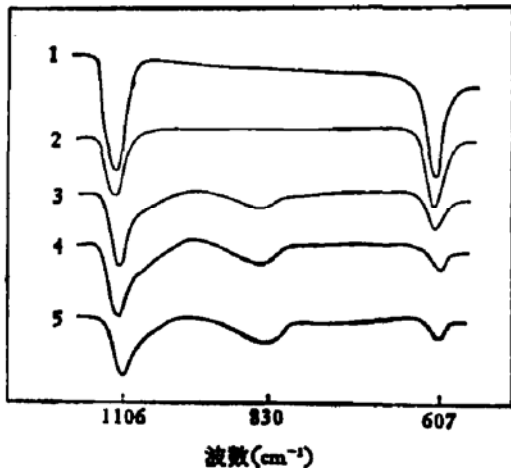


图 6 $850^\circ\text{C} + 1150^\circ\text{C}$ 热处理形成的 SiC 吸收带

1. 原生单晶红外吸收谱 $[\text{O}_i] = 1.37 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ $[\text{C}_s] = 2.68 \times 10^{17}/\text{cm}^3$; 2. $850^\circ\text{C} \cdot \text{Ar} \cdot 80$ 小时处理后的红外吸收谱 $[\text{O}_i] = 5.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ $[\text{C}_s] = 1.7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$; 3. $850^\circ\text{C} \cdot \text{Ar} \cdot 80$ 小时 + 1150°C 干氧 20 小时的红外吸收谱 $[\text{O}_i] = 6.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ $[\text{C}_s] = 6.5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$; 4. 继续干氧到 50 小时, $[\text{O}_i] = 6.34 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $[\text{C}_s] = 4.3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$; 5. 高温继续干氧到 80 小时, $[\text{O}_i] = 6.9 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $[\text{C}_s] = 3.6 \times 10^{16}/\text{cm}^3$

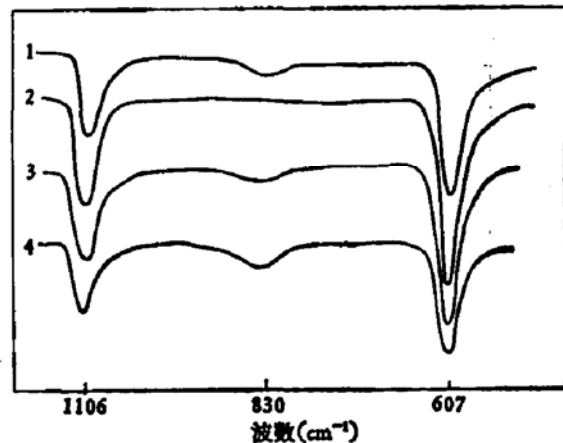


图 7 同一个样品在不同温度不同时间条件下 SiC 的形成与消失

1. $850^\circ\text{C} \cdot \text{Ar} \cdot 20$ 小时 + 1150°C 干氧 50 小时 $[\text{O}_i] = 6.97 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ $[\text{C}_s] = 2.72 \times 10^{17}/\text{cm}^3$; 2. 继续干氧到 80 小时 $[\text{O}_i] = 8.63 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ $[\text{C}_s] = 3.92 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, SiC 吸收带消失; 3. $650^\circ\text{C} \cdot \text{Ar} \cdot 8$ 小时 + $800^\circ\text{C} \cdot \text{Ar} \cdot 8$ 小时 + 1100°C 干氧 24 小时 $[\text{O}_i] = 7.29 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ $[\text{C}_s] = 3.15 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, SiC 重新形成; 4. 继续干氧到 40 小时 $[\text{O}_i] = 5.79 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ $[\text{C}_s] = 1.98 \times 10^{17}/\text{cm}^3$; SiC 继续增多。

发生变化,而替代碳不断减少,相应的 830cm^{-1} 也逐渐增强。

如果进行 $650^\circ\text{C}+800^\circ\text{C}+1100^\circ\text{C}$ 的三步处理,在大于 $1\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 的碳含量的硅样品中也可观察到 SiC 吸收带。

(3) SiC 沉淀和氧含量的关系

对于高碳单晶,一定的氧含量是形成 SiC 沉淀的重要条件。氧含量 $[\text{O}_i] > 1.00 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 在热处理过程中,可以形成稳定的 SiC 沉淀。当氧含量 $[\text{O}_i] < 9.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 时,即使碳含量 $[\text{C}_s] > 3.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$,也没有观察到 SiC 沉淀。当氧含量 $9.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3 < [\text{O}_i] < 1.00 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 时,在一定的条件下可以形成 SiC 沉淀,而在另外的条件下,形成的 SiC 沉淀也可以发生溶解,图 7 示出了这种变化,样品的原始氧碳含量为 $[\text{O}_i] = 9.6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $[\text{C}_s] = 4.2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。图中红外吸收谱,由于氧碳的减少,出现了明显的 SiC 吸收带,红外吸收谱 2 高温处理到 80 小时,间隙氧、替代碳恢复到接近原始值, SiC 吸收带消失,红外吸收谱 3 是改变温度后重新形成的吸收带,并且高温处理增加到 40 (红外谱 4) 小时, SiC 吸收带继续增强,在本实验条件下,这种 SiC 形成-溶解-又形成的现象表明, $9.6 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 的氧含量接近能够产生 SiC 沉淀的临界值。

4. 硅中氧碳的相互作用

从以上的叙述可以看出,高氧高碳硅单晶中的氧和碳,在热处理过程中有着相互的作用与影响,其程度取决于原始的氧碳含量与热处理条件,当氧含量 $[\text{O}_i] < 9.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 或碳含量 $[\text{C}_s] < 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 时,即使另一种杂质的含量很高,也看不出氧对碳或碳对氧的作用与影响。当氧和碳都高时,首先碳作为异质成核杂质中心,促进成核和核的长大,引起氧的快速沉淀,由于氧的大量沉淀产生的过量间隙硅原子,除了用于形成二次缺陷外,剩余部分可能与过饱和的碳相结合形成 SiC 沉淀。所以从氧碳沉淀的整个过程看,碳首先影响氧沉淀,当氧沉淀到一定程度反过来促使过饱和的碳沉淀,这是一个互为因果的关系。

5. 氧碳沉淀与形成的二次缺陷

在热处理过程中,由于氧碳沉淀及其相互作用,导致形成各种类型的二次缺陷。

这些二次缺陷与原生的微缺陷有密切的联系。对于高氧高碳硅单晶,形成微缺陷的关键性杂质核心不是氧而是碳^[4],在拉晶冷却过程中,以碳作为成核杂质中心产生沿碳条纹分布的氧的微小沉淀物,如图 8,微小沉淀物可作为核引起氧沉淀,形成二次缺陷。二次缺陷的类型和密度,取决于原始的氧碳含量及热处理条件。掺杂浓度也有一定的影响,下面主要阐述和氧含量的关系。

当氧含量 $[\text{O}_i] < 7-8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 由于氧的过饱和度小,在热处理过程中,不管碳含量多高,氧基本上不产生沉淀,因此原生缺陷收缩,很少产生二次缺陷。

当氧含量 $8 \times 10^{17} < [\text{O}_i] < 1.10 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 经过热处理,一般由 SiO_2 沉淀形成位错环和长环。位错环的密度和碳含量有关,碳含量越高,位错环的密度越大^[5]。在高密度位错环区形成长环。如图 9。对这类单晶如果进行两步热处理,也可以生成少量的体层错。

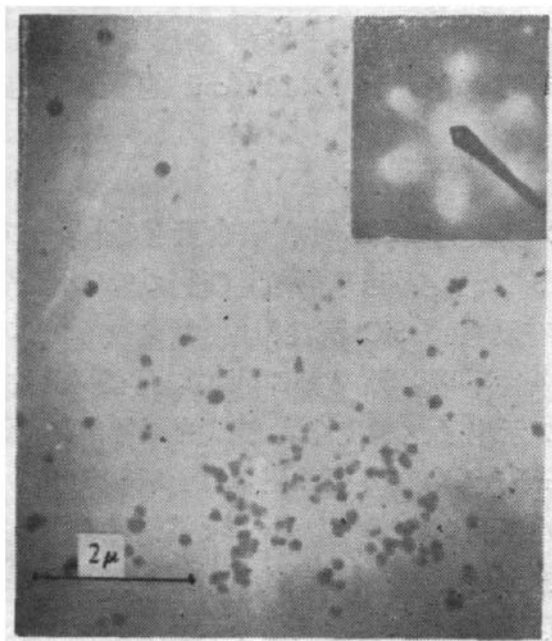


图 8 原生单晶中的微小沉淀物,没有第二套衍射斑点

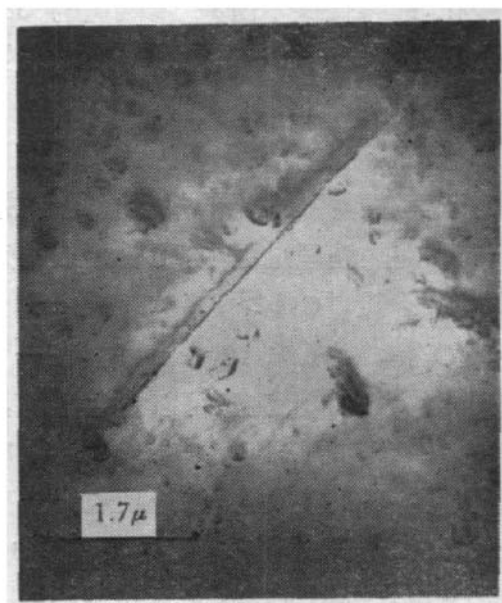


图 9 由氧沉淀产生的位错环和长环

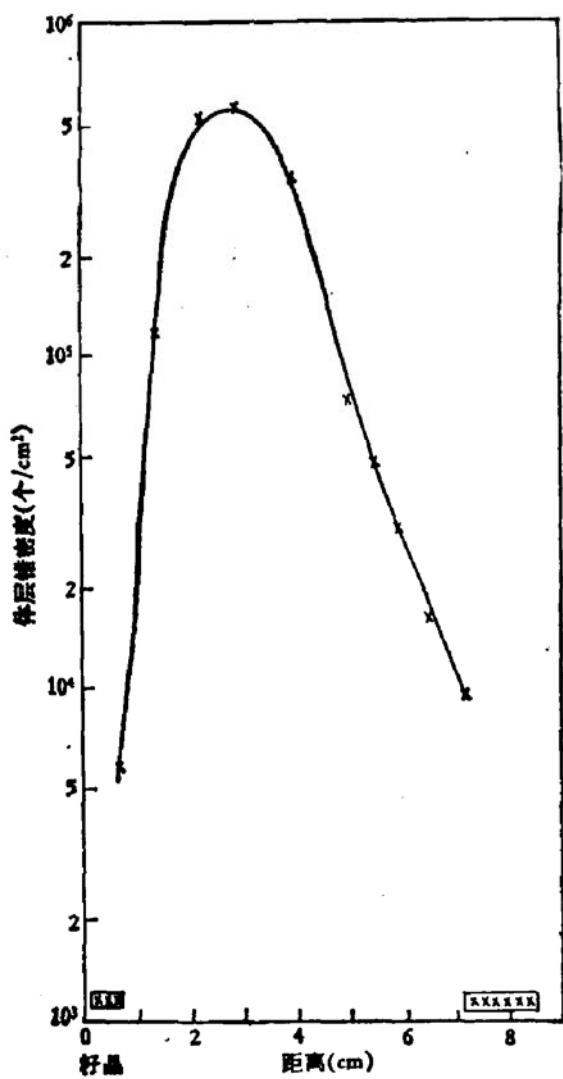


图 10 体层错密度沿生长轴随氧含量的变化

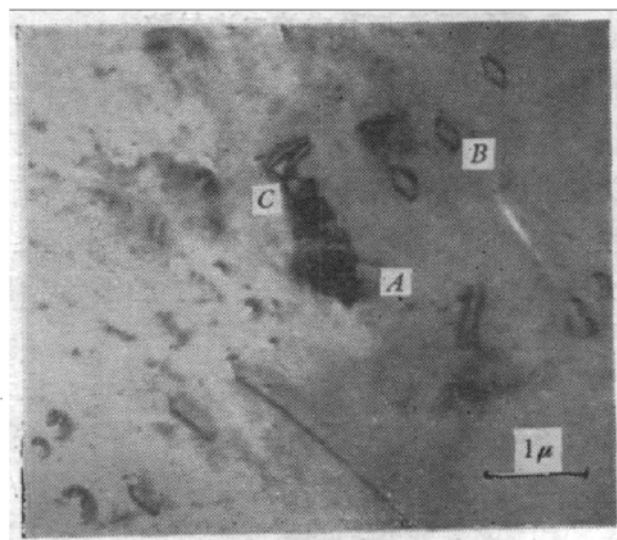


图 11 高温长时间热处理形成的发射型位错环

对于电阻率 $\rho > 1\Omega\text{-cm}$ 的单晶, 当氧含量 $[\text{O}_i] > 1.10 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 时, 生成的主要二次缺陷为体层错, 体层错的密度随氧含量的增高而迅速增加. 图 10 示出了对应于图 1 的体层错密度的变化. 由两个图可以看出体层错密度与氧沉淀有密切的关系, 间隙氧含量越高, 氧沉淀量越大, 体层错的密度越高, 当氧含量低于某一值时, 体层错的密度为零. 图 10 中是两步处理后的体层错密度的变化, 所以不生成体层错的间隙氧含量下限临界值下降了. 但是当电阻率 $\rho < 1\Omega\text{-cm}$ 时, 往往不存在这种关系, 一般不生成体层错, 而是由氧沉淀形成高密度的位错环和发射型的位错环. 图 11 示出了电阻率为 $\rho = 0.3\Omega\text{-cm}$, 氧含量 $[\text{O}_i] = 1.50 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 的硅单晶, 在 1100°C 下干氧 50 小时后, 有氧的多面体沉淀形成的发射型位错环. 图中 A 为沉淀形成的母环, B 为发射型位错环; C 为氧沉淀钉扎形成的螺位错线.

四、结 论

1. 在本实验条件下, 高氧高碳硅单晶, 在热处理过程中, 间隙氧不发生沉淀的下限临界值约为 $7 \sim 8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 大于 $8 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以后, 氧含量越高, 沉淀的越多, 最后剩的间隙氧越接近处理温度下的饱和溶解度. 经过高温处理以后, 沉淀的主要形态为无定形 SiO_2 . 这与 Pearce 得到的结果是一致的.

2. 碳含量的多少对氧沉淀有相当大的影响, 当 $[\text{C}_s] > 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 时, 碳含量越高, 氧沉淀越快; 当 $[\text{C}_s] < 5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 时, 看不出碳对氧沉淀的影响.

3. 高氧高碳硅单晶, 经过热处理以后, 不仅发生氧沉淀, 而且发生碳沉淀, 其沉淀物为颗粒状 SiC . 在我们的实验条件下形成 SiC 所要的最小氧碳含量为 $[\text{C}_s] > 1.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $[\text{O}_i] > 9.0 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 而且受热处理温度的影响.

4. 在热处理过程中, 由于氧碳沉淀形成二次缺陷, 其缺陷类型与密度取决于原始的氧碳含量、热处理条件和掺杂浓度. 缺陷密度如果大于 $10^4/\text{cm}^2$, 在宏观上往往成呈漩涡状分布.

此项工作是在林兰英先生的组织下开展的, 在工作中得到林先生的多次指教与帮助.

参 考 文 献

- [1] 松井纯尔, 应用物理, 44, 1328(1975).
- [2] 井上直久, 应用物理, 48, 1126(1979).
- [3] S. M. Hu, S. Vac. Sci. Tech., 14, 18 (1977).
- [4] A. Murgai, J. Electrochem. Soc., 120, 2240 (1978).
- [5] K. E. Benson et al., NASA-CR/65541.
- [6] C. W. Pearce, Semiconductor silicon, 606 (1977).
- [7] J. R. Patel et al., J. Appl. Phys., 48, 5279 (1977).
- [8] D. Huber and E. Sirtl, Jpn. J. Appl. Phys., 615 (1980).
- [9] 岸野正刚, 应用物理, 49, 90(1980).
- [10] A. R. Bean and R. C. Neuwman, J. Phys. Chemistry of Solids, 1211 (1971).
- [11] W. Kaiser, Phys. Rev., 105, 1751 (1957).
- [12] N. Inoue et al., Semiconductor Silicon, 282 (1981).

Oxygen and Carbon Precipitation in Silicon Crystal with High Contents of Oxygen and Carbon and Secondary Defects Formed by the Precipitation

Zhang Yixin, Cheng Meiqiao, Zhang Zehua and Liu Shuqin

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Oxygen and Carbon precipitation and their interaction in CZ silicon single crystal with high contents of oxygen and carbon are investigated. It is concluded that the principle shapes of the precipitates of oxygen and carbon are mainly amorphous SiO_2 and granulated SiC . The critical value below which the precipitation does not take place and the lower limited values of the interaction between oxygen and carbon are determined. The conditions under which secondary defects are formed and the kinds of these defects are also studied.