

Si 晶体中 Cu 和 Fe 杂质在 Frank 型位错上的不同沉淀行为

沈 波 陈 鹏 陈志忠 张 荣 施 毅 郑有

(南京大学物理系 固体物理研究所 南京 210093)

关口隆史 角野浩二

(东北大学材料科学研究所 日本仙台 980)

摘要 本文运用电子束感应电流技术和透射电子显微镜研究了直拉 Si 单晶中 Cu 和 Fe 杂质在 Frank 型位错上的沉淀行为。发现尽管在 Si 中 Cu 杂质浓度远高于 Fe 杂质,但 Cu 杂质不沉淀在 Frank 型位错上,而 Fe 杂质会沾污 Frank 型位错。研究表明,样品中微小 Punched-out 位错的存在和 Cu 杂质在 Si 中的重复成核机制是 Cu 杂质不沉淀在 Frank 型位错上的主要原因。

PACC: 6170Y

1 引言

Si 晶体中的金属杂质会严重影响 Si 器件的电学性能,而 Si 器件的热处理工艺极易在 Si 中引入金属杂质^[1]。因此,对 Si 中金属杂质的研究和控制是提高半导体材料质量的重要研究课题。鉴于 Si 器件生产过程中金属吸杂工艺的需要,研究金属杂质在扩展缺陷,如位错、层错上的沉淀行为尤其重要^[2]。

Cu 和 Fe 是 Si 工艺中最易沾污的金属杂质。由于其固溶度,扩散系数,原子尺寸等参数的差异^[3],Cu 和 Fe 在 Si 中的沉淀行为很不一样。但至今,很少有报道来比较这两种杂质在扩展缺陷上的沉淀行为。

由于有较高的空间分辨,电子束感生电流技术(EB IC)是目前研究单个扩展缺陷电活性最有效的手段^[4]。由于扩展缺陷的电活性对金属沾污非常灵敏,EB IC 技术也成为研究金属杂质在扩展缺陷上沉淀行为的有力手段,尤其是较低的金属沾污难以用普通的透射电镜(TEM)观察时,EB IC 技术的特长就尤为突出^[5]。

本文运用不同温度下的 EB IC 技术,结合 TEM 研究了 Cu 和 Fe 杂质在直拉 Si 单晶(CZ-Si)中的沉淀行为,对它们在 Frank 型位错上的不同沉淀现象作了详细的比较和讨论。

沈 波 男,1963 年出生,博士,副教授,从事半导体材料与器件研究
陈 鹏 男,1972 年出生,在读硕士研究生,从事半导体材料与器件研究
1997-04-13 收到,1997-07-03 定稿

2 实验

所用样品为掺磷 n 型 CZ-Si, 电阻率 $10\Omega \cdot \text{cm}$. 初始氧浓度 $9.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

Si 晶体被切割为 $2.5 \text{mm} \times 6.0 \text{mm} \times 10.0 \text{mm}$ 的长方型样品, 抛光后的 Si 表面分别是 (111), (110) 和 (112) 晶面. 样品首先在 Ar 气氛中进行两步氧沉淀退火 (750°C , 15 小时 + 1000°C 或 1100°C , 20 小时), 以引入环绕体层错的 Frank 型位错环. 这些位错环的直径从几个 μm 到几十个 μm 不等, 密度约 $1.2 \times 10^7 \text{cm}^{-3}$ 或 $8.5 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$, 取决于第二步退火的温度. 属于刃型全位错的 Punched-out 位错也伴随氧沉淀物被引入样品中, 但它们的尺寸和密度均远小于 Frank 型位错. 图 1 (图版 I) 是经 750°C , 15 小时 + 1000°C , 20 小时退火后的 Si (111) 面腐蚀坑金相照片. 腐蚀液是 Wright 溶液. 从中可以分别观察到 Frank 型位错环, 氧沉淀物和较少的 Punched-out 位错的腐蚀坑.

然后样品分别与严格清洗过的高纯铜丝或 Fe 丝一起置于密封的真空石英管中退火 (掺杂退火), 时间 2 小时. 掺 Cu 温度 1000°C , 根据金属杂质在 Si 中的固溶度^[3], Si 中 Cu 杂质浓度是 $5.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. 掺 Fe 温度 1100°C , 对应 Fe 杂质浓度 $2.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$. 最后样品被置于空气中自然冷却.

EB IC 观测在被改装为 EB IC 模式的 TOPCON DS-130 扫描电镜上进行, 样品室可用液氮冷却, 观测温度从 40K 至室温 (290K), 样品表面的肖特基结用 Au 蒸发方式获得. EB IC 衬度 C 被定义为 $C = (I_b - I_d) / I_b$, 这里 I_b 是背景处的 EB IC 电流强度, I_d 是缺陷处的 EB IC 电流强度. TEM 观察在 JEOL 2000EX 透射电镜上进行, 电子加速电压 200kV.

3 实验结果和讨论

图 2 (图版 I) 是未被金属沾污的样品在 50K, 110K 和 290K 下的 EB IC 图像. 样品表面是 Si(111) 面. 箭头指示的圆型衬度是被 Frank 型位错环绕的体层错. 从中看出, 不仅层错面, 而且 Frank 型位错仅在低温下显示 EB IC 衬度, 而在室温下, 它们的衬度均消失. 本文暂不讨论层错面的问题, 集中观测 Frank 型位错上 EB IC 衬度的变化.

图 3 (图版 II) 显示了 Cu 掺杂和 Fe 掺杂样品在不同观测温度下的 EB IC 图像. 样品表面也是 Si(111) 面. 在掺 Cu 样品中, 箭头所指的 Frank 型位错的 EB IC 衬度也在室温下消失. 但掺 Fe 样品中, Frank 型位错不仅在低温下, 而且在室温下显示 EB IC 衬度.

图 4 (图版 II) 是上述三种样品中 Frank 型位错的 EB IC 衬度随温度变化的曲线. 未掺杂和掺 Cu 样品的温度变化曲线非常相似, EB IC 衬度随温度升高而逐步减弱, 并在 200~250K 范围内就变为零了. 在掺 Fe 样品中, 位错衬度受层错面衬度的影响, 在 50K 至 120K 之间随温度上升而下降, 但在 120K 以上, 衬度随温度升高而上升, 在室温下约为 4.6%.

我们知道, 未受金属沾污的位错仅在 Si 禁带中引入浅能级^[6,7], 从而仅在低温下产生 EB IC 衬度. 经金属沾污后的位错在 Si 禁带中引入深能级^[5-7], 在室温下存在位错能级上的载流子复合, 因此位错不仅在低温下, 而且在室温下产生 EB IC 衬度. 上述结果表明 Cu 杂质未沉淀于 Frank 型位错上, 而 Fe 杂质沾污了 Frank 型位错.

图 3(a~c) 中的椭圆状 EB IC 衬度来源于掺 Cu 样品中的 Cu 沉淀物团簇 (Cu precipi-

tate colony). 用 TEM 可以清楚地观察这种团簇的结构 图 5(图版 II)是掺 Cu 样品中一个环绕层错面的 Frank 型位错环及在它附近的一个 Cu 沉淀物团簇的 TEM 形貌像 Frank 型位错上观察不到任何 Cu 沉淀物颗粒,而在它附近形成了 Cu 沉淀物组成的团簇 该团簇中的 Cu 沉淀物在 Si{110}面上形成平面状分布,被一个 b 矢量为 110 方向的刃型位错环包围,该位错的类型与 Punched-out 位错是一致的,并且,可以看到有一个尺寸较大的氧沉淀物位于 Cu 沉淀物团簇的中心部位 TEM 观察显示 Cu 的沉淀物团簇起源于初始样品中很小的 Punched-out 位错

我们认为有两个因素决定了 Cu 杂质选择 Punched-out 位错,而非 Frank 型位错作为它们在 Si 中的沉淀中心

第一个因素是 Cu 杂质原子沉淀于 Punched-out 位错上的成核势垒比成核于 Frank 型位错上低 这是因为 Punched-out 位错是刃型全位错,其 b 矢量比属于不全位错的 Frank 型位错在数值上低 $\sqrt{3/2}$,而根据经典成核理论,杂质原子在位错上成核的自由能与 b 矢量的平方成正比^[8] 换句话说,在掺杂退火后的样品冷却过程中,Cu 沉淀于 Frank 型位错上需要更大的 Cu 原子超饱和浓度

但仅有这一因素不足以解释实验结果,因为在样品中,Punched-out 位错的密度和尺寸均远小于 Frank 型位错 第二个更重要的因素是 Cu 杂质在 Si 晶体中的重复成核机制 Nes 和 Seibt 等人详细研究了这一过程^[9,10].

我们知道,Cu 杂质在 Si 中的沉淀物相是 $\text{Cu}_3\text{Si}(\eta\text{-Cu}_3\text{Si})$ ^[9],这是一种富金属的硅化物,因此,Cu 的沉淀伴随着非常大的体积膨胀引起的应力,这一应力必须通过发射 Si 间隙原子(Si_i)来弛豫,根据计算,每两个 Cu 原子沉淀就必须发射一个 Si_i ^[10],而 Si_i 在局部位置的富集会致刃型位错的攀移来吸收 Si_i Cu 重复成核过程主要分为三步^[10]: (1) 超饱和 Cu 原子在某个已存在的位错线上成核, (2) Cu 沉淀物生长导致 Si_i 的发射, Si_i 使位错攀移, (3) 离开了原来的沉淀物的位错成为 Cu 原子新的成核中心 这一过程导致了平面状分布的 Cu 沉淀物团簇的形成

在样品掺 Cu 退火后的冷却过程中,Cu 原子首先在很小的 Punched-out 位错上成核,生长并导致 Punched-out 位错通过吸收 Si_i 爬行而逐步变大,变大后的 Punched-out 位错为 Cu 原子的沉淀提供了更多的成核中心,这样,Cu 原子沉淀于 Frank 型位错上所需的 Cu 原子超饱和浓度就永远也达不到 因此, Cu 杂质形成被 Punched-out 位错环绕的平面状沉淀物团簇,而不沾污 Frank 型位错

Fe 杂质原子在 Si 中的扩散系数远低于 Cu 杂质 在 1000 时,Fe 扩散系数是 $2.0 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$,而 Cu 高达 $1.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$,相差两个数量级^[3] 因此,在 Fe 沉淀过程中,尽管从自由能角度讲,Punched-out 位错也应比 Frank 型位错更利于 Fe 的沉淀,但扩散过程限制了 Fe 的选择,同时 Fe 的沉淀不存在重复成核机制来促使 Punched-out 位错的长大 在掺 Fe 退火后的样品冷却过程中,超饱和 Fe 原子只能沉淀于它们扩散距离内的扩展缺陷上,或作为亚稳态被冻结于原来的间隙位置上 因此, Frank 型位错,连同尺寸很小的 Punched-out 位错及氧的沉淀物都可成为 Fe 杂质的沉淀中心 有报道表明,Punched-out 位错和氧沉淀物均是 CZ-Si 中 Fe 原子的有效吸杂中心^[2,11] 可以认为,在 Si 晶体中,决定 Fe 沉淀行为的最主要因素是 Fe 的扩散过程,而非 Fe 与位错相互作用的强弱

4 结论

尽管 Si 晶体中 Cu 杂质浓度远高于 Fe 杂质, 但 Cu 杂质形成被 Punched-out 位错环绕的沉淀物团簇, 不沾污 Frank 型位错, 而 Fe 杂质沉淀于 Frank 型位错上. 决定 Cu 与 Fe 在 Frank 型位错上不同沉淀行为的因素主要是: (1) Cu 杂质在 Punched-out 位错上的成核自由能比在 Frank 型位错上低, (2) Cu 杂质在 Si 中的重复成核机制, (3) Fe 杂质在 Si 中的扩散率远低于 Cu 杂质. 结果显示, 在 Si 器件的热处理工艺中, Fe 杂质更易吸附在 Frank 型位错上.

参 考 文 献

- [1] F. Shimura, Solid State Phenom. , 1991, **19&20**: 1.
- [2] D. Gilles, E. R. Weber and S. Hahn, Phys. Rev. Lett. , 1990, **64**: 196.
- [3] E. R. Weber, Appl Phys. , 1983, **A30**: 1.
- [4] T. Sekiguchi, S. Kusanagi, Y. Miyamura *et al* , Acta Phys. Polonica, 1993, **A83**: 71.
- [5] T. S. Fell, P. R. Wilshaw and M. D. de Coteau, Phys. Status Solidi, 1993, **A138**: 695.
- [6] B. Shen, T. Sekiguchi, J. Jablonski *et al* , J. Appl Phys. , 1994, **76**: 4540.
- [7] M. Kittle and W. Seifert, Mat. Sci. & Eng. , 1994, **B24**: 28.
- [8] J. W. Cahn, Acta Metall. , 1957, **5**: 169.
- [9] E. Nes, Acta Metall. , 1978, **22**: 81.
- [10] M. Seibt and W. Schroter, Solid State Phenom. , 1991, **19&20**: 283.
- [11] K. Graff, H. A. Hefner and W. Hennerici, J. Electrochem. Soc. , 1988, **35**: 952.

Precipitation of Cu and Fe Impurities on Dislocations in Czochralski-Grown Silicon

Shen Bo, Chen Peng, Chen Zizhong, Zhang Rong, Shi Yi, Zheng Youdou

(Department of Physics, Institute of Solid State Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

T. Sekiguchi, K. Sumino

(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980, Japan)

Received 13 April 1997, revised manuscript received 3 July 1997

Abstract Precipitation of Cu and Fe impurities on Frank-type partial dislocations in Czochralski-grown silicon are investigated by means of the electron-beam-induced-current (EBIC) technique and transmission electron microscopy (TEM). It is found that Cu does not precipitate on Frank partials, while Fe decorates them, although the concentration of Cu is much higher than that of Fe in the specimens. It is supposed that the repeated nucleation mechanism of Cu precipitation in Si and the minute punched-out dislocations existing in the specimens make Cu impurities not to decorate Frank partials even at atomic level.

PACC: 6170Y