

研究简报

硅中铁对氧碳沉淀的影响

张 一 心

(中国科学院半导体研究所)

1986年1月20日收到

本文研究了铁对氧碳沉淀的影响。对于高碳单晶,碳沉淀减少,氧沉淀减慢;对于低碳单晶,氧沉淀增加。

一、引 言

硅中的铁、镍、铜等过渡族金属杂质,其显著特点是扩散快,饱和溶解度低,易于沉淀。特别是易于在位错和堆垛层错等晶体缺陷上沉淀。因此对半导体器件和集成电路的电气特性有很大的影响。近年来,从多方面进行了研究^[1-4]。但是铁与氧碳之间的关系,没有看到任何报道。我们通过缀铁实验,发现铁对硅中的氧碳沉淀有明显的影响。

二、实 验

实验中用的硅材料为N型〈100〉和P型〈100〉硅单晶。其直径: N型〈100〉为38~40mm; P型〈100〉为40~75mm。电阻率 $\rho = 5 \sim 7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。切片厚度为1mm,进行双面研磨和抛光。将以上材料按氧碳含量分为两组:

第一组:

$$\text{间隙氧 } [O_i] = 1.40 \sim 1.50 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$$

$$\text{替代碳 } [C_s] = 3.0 \sim 4.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3};$$

第二组:

$$\text{间隙氧 } [O_i] = 1.50 \sim 1.60 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$$

$$\text{替代碳 } [C_s] < 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}.$$

缀铁方法是使用化学纯的氯化铁配制铁乳胶,按重量百分比,铁占1.09%。把处理好的硅片,每一片分为两半,一半涂复铁乳胶,一半不涂,然后在相同的条件下进行热处理。在实验过程中用P-599B红外光谱仪测量氧碳的变化,其氧碳计算按下列公式:

$$\text{间隙氧 } [O_i] = 4.81 \times \alpha \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$$

$$\text{替代碳 } [C_s] = 1.10 \times \alpha \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$$

实验所用的热处理条件:

- (1) 1100°C 干氧缀铁, 干氧热处理。
- (2) 650°C · N₂ · 4 小时 + 800°C · N₂ · 2 小时 + 1100°C · 干氧缀铁, 接着进行干氧热处理。
- (3) 1100°C 干氧缀铁 · 3 小时 + 650°C · N₂ · 4 小时 + 800°C N₂ · 2 小时 + 1100°C 干氧热处理。

三、实验结果和讨论

1. 铁对高碳单晶氧碳沉淀的影响

(i) 1100°C 单一高温热处理, 掺铁样品和不掺铁样品, 其氧碳沉淀都比较慢, 这是因为拉晶过程中形成的核, 其临界半径小的发生溶解, 只有一部分临界半径大的才能长大。另外在高温下也不易成核。但仍能看出掺铁样品相对于不掺铁样品氧沉得慢, 而碳的差别却很小。图 1(a) 示出了这种变化。

(ii) 图 1(b) 示出了先经 650°C 和 800°C 低温预处理的情况。即先成核后缀铁。

650°C 热处理是增加碳的成核密度, 800°C 热处理是使 650°C 下形成的核长大到 1100°C 下的临界半径。所以在 1100°C 热处理过程中, 不掺铁样品, 氧碳沉淀都很快, 而且氧碳沉淀有着相互对应的变化趋势。并且随替代碳的减少, 形成了 830cm⁻¹ 吸收带, 即

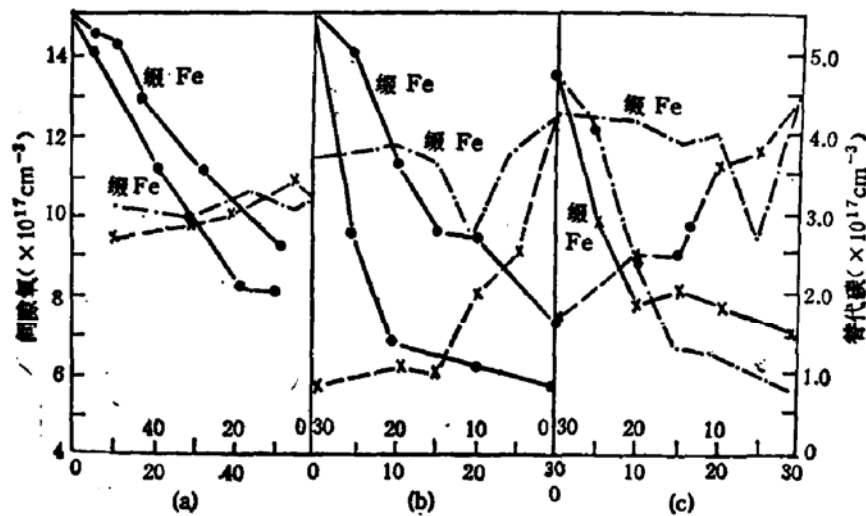


图 1 高氧高碳单晶 1100°C 下热处理产生的氧碳沉淀

- (a) 1100°C 单一高温热处理
- (b) 650°C · N₂ · 4 小时 + 800°C · N₂ · 2 小时 + 1100°C 干氧缀铁 3 小时 + 1100°C 干氧热处理
- (c) 1100°C · 干氧缀铁 3 小时 + 650°C · N₂ · 4 小时 + 800°C · N₂ · 2 小时 + 1100°C 干氧热处理

SiC 沉淀, 这种氧碳的相互作用与影响与以前报道的结果相同^[1]。掺铁样品相对于不掺铁样品, 氧沉淀的速度变慢, 随着氧沉淀, 碳有比较复杂的变化。在十小时热处理时间内, 碳沉淀比较快, 但比不掺铁样品慢。十小时以后, 参与氧沉淀的碳逐渐恢复成替代碳, 经过二十小时以后, 碳基本上达到初始值。以后不发生变化。在通常不掺铁的情况下, 随着沉

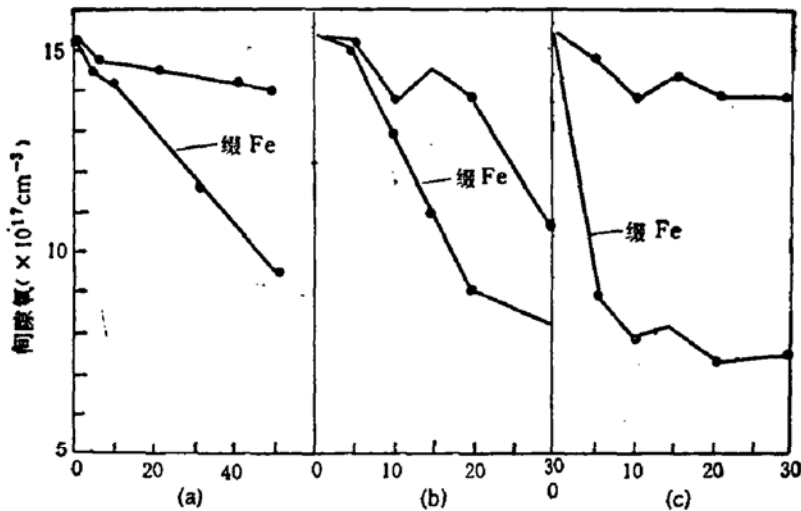


图2 高氧低碳单晶 1100°C 下热处理产生的氧沉淀

- (a) 1100°C 单一高温热处理
 (b) 650°C·N₂·4 小时+800°C·N₂·2 小时+1100°C 干氧缀铁 3 小时+1100°C 干氧热处理
 (c) 1100°C 干氧缀铁 3 小时+650°C·N₂·4 小时+800°C·N₂·2 小时+1100°C 干氧热处理。

淀碳恢复成替代碳,沉淀氧也相应的恢复成间隙氧。但是由于铁的加入,破坏了氧碳之间的对应关系,而铁取代了碳对氧沉淀的作用。

(iii) 在 1100°C 下先缀铁三小时, 然后进行 650°C 和 800°C 预处理, 即先扩铁后成核。

经过 1100°C 三小时处理,在拉晶过程中形成的核,很大一部分发生溶解。在低温处理中重新成核,这时铁和碳都成为异质成核中心。如图 1(c) 所示,对于掺铁样品,由于铁和碳都参与成核,成核密度比较大,所以在二十小时的热处理时间内,氧沉淀得很快,二十小时以后,氧沉淀的速率大大减小。不掺铁样品,只有碳参与成核。所以在二十小时以内,相对于掺铁样品,氧沉淀得慢,由于碳的继续沉淀,在二十小时以后,氧仍然发生沉淀,因此快于掺铁样品。随着氧沉淀,碳的变化类似于图 1(b)。

2. 铁对低碳单晶氧沉淀的影响

第二组样品的碳含量小于 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 这种碳含量对氧沉淀已不起作用。对于不掺铁样品,氧沉淀主要是基于同质成核。而铁的加入,有异质成核的作用,所以在三种热处理条件下,铁都有加速氧沉淀的作用。

(i) 如图 2(a) 所示,单一高温热处理,不掺铁样品。在二十五小时热处理时间内,氧基本上不发生沉淀。而对于掺铁样品,即使在单一高温条件下,铁也有加速氧沉淀的作用。

(ii) 图 2(b) 示出先进行 650°C 和 800°C 预处理,然后缀铁进行 1100°C 热处理的情况。在这种条件下,铁没有参与低温成核,但是铁的加入,对氧沉淀仍有很强的加速作用。

(iii) 图 2(c) 示出先经高温缀铁,然后进行 650°C 和 800°C 预处理的结果。不掺铁

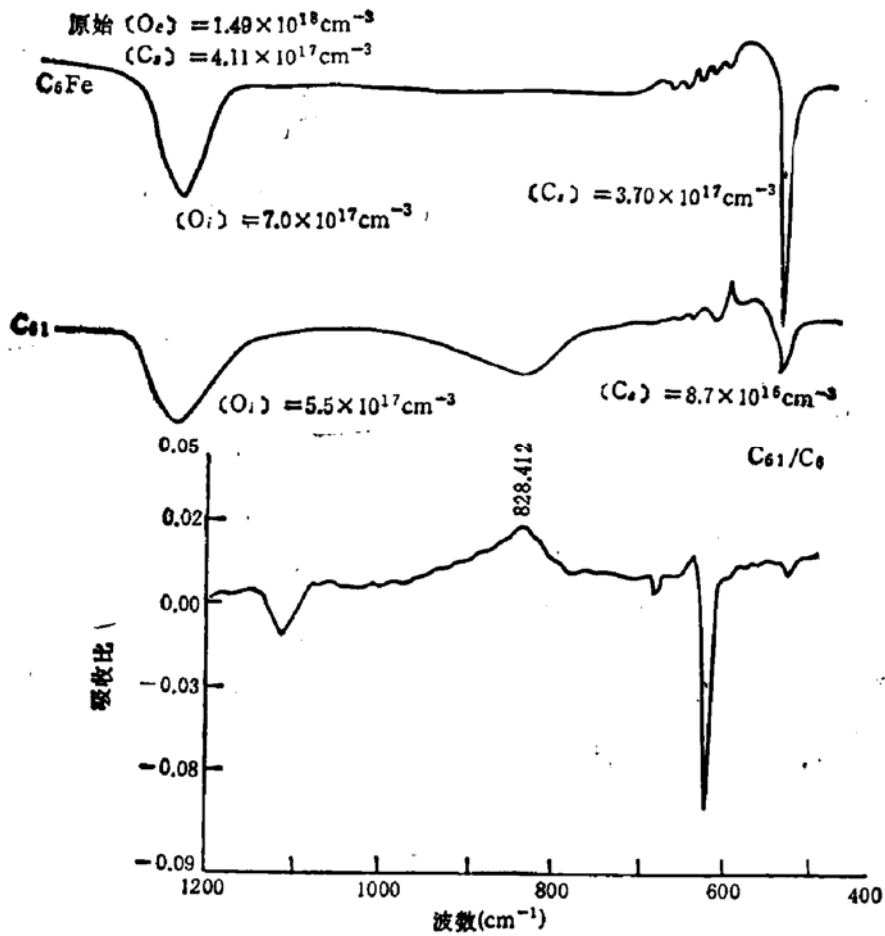


图3 氧碳红外吸收谱

650°C·N₂·4 小时+800°C·N₂·2 小时+1100°C 干氧镀铁+1100°C 干氧热处理

- (a) 掺铁样品的红外吸谱
 (b) 不掺铁样品的红外吸谱
 (c) (b) 减(a) 的红外吸收谱

样品, 由于重新成核比较困难, 所以氧很少沉淀。而掺铁样品, 由于铁在低温的异质成核, 氧沉淀得非常快, 在十小时之内, 就已接近不发生沉淀的下限值。说明在重新成核过程中, 铁有很强的异质成核的作用。

四、结 论

1. 对高碳单晶, 铁有减缓氧沉淀的作用; 对低碳单晶, 铁有加速氧沉淀的作用。
2. 硅中铁可以取代碳的成核, 减弱氧碳之间的相互作用。
3. 硅单晶向低碳大直径发展, 所以减少铁沾污, 对于维持单晶的完整性和硅片的机械强度具有重要的作用。

在本工作中, 得到刘济民、程美乔、郑怀德的帮助, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] R. L. Meek, T. M. Buck and C. F. Gibbon, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1241(1973).
- [2] 张一心, 程美乔, 半导体学报, **6**, 329(1985).
- [3] P. D. Augustus, J. Knights and K. W. Kennedy, *J. Microscopy*, **118**, 315(1980).
- [4] D. Huber and E. Sirtl, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, Suppl. 19-1, p. 615(1980).
- [5] 张一心等, 半导体学报, **5**, 16(1984).

Effect of Fe on Oxygen and Carbon Precipitations in Silicon

Zhang Yixin

*(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)***Abstract**

The effect of Fe on oxygen and carbon precipitation in silicon is investigated. After Fe is doped, both carbon and oxygen precipitation decrease in CZ silicon single crystals with high content of carbon, while the oxygen precipitation increases in silicon single crystals with low content of carbon.