

## 铜沉淀对直拉硅单晶中洁净区形成的影响\*

王永志<sup>1)</sup> 徐进<sup>1)2)3)†</sup> 王娜婷<sup>1)</sup> 吉川<sup>1)</sup> 张光超<sup>1)</sup>

1) (厦门大学材料学院, 厦门 361005)

2) (浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

3) (福建省防火阻燃材料重点实验室, 厦门 361005)

(2011年3月15日收到; 2011年4月28日收到修改稿)

研究普通热处理和快速热处理工艺下直拉单晶硅中过渡族金属铜杂质对洁净区生成的影响. 通过腐蚀和光学显微镜研究发现, 常规高-低-高三步洁净区生成热处理样品中, 第一步高温热处理前对样品铜沾污, 样品中没有洁净区生成, 高密度的铜沉淀布满了样品整个截面. 而第二步、第三步热处理过程中引入铜杂质不影响洁净区的生成. 研究表明, 高温热处理过程中生成的铜沉淀不能溶解是导致洁净区不能形成的最主要原因. 另外, 由于不同温度下热处理, 导致引入铜杂质的平衡浓度不同, 会在一定程度上影响洁净区的厚度. 对于快速热处理样品, 可以得到相似的结果.

**关键词:** 直拉单晶硅, 铜沉淀, 洁净区

**PACS:** 61.72.Yx, 61.72.Cc, 61.72.S-, 61.72.uf

## 1 引言

在现代集成电路制备工艺中, 随着超大规模集成电路的发展和特征线宽的降低<sup>[1]</sup>, 对集成电路所用的单晶硅片质量提出了更高的要求. 硅片的缺陷和沾污对集成电路带来的不利影响也越来越显著, 其中过渡族金属的沾污影响尤为显著. 由于不锈钢设备的大量使用使得过渡族金属很容易沾污硅片<sup>[2]</sup>, 并且硅中过渡族金属的固溶度随温度的降低而迅速下降, 因此高温热处理时进入硅片的过渡族金属杂质很容易在随后的冷却过程中沉淀下来或形成复合体, 这会在很大程度上降低材料的电学性能. 虽然随着设施的改进, 硅中过渡族金属杂质的浓度得到了显著的降低, 但是仍然无法做到完全避免其沾污. 在现代超大规模集成电路的制备工艺中, 硅片表面的金属沾污浓度都要求控制在  $10^{10}\text{cm}^{-2}$  以下<sup>[3]</sup>.

铜作为最重要的过渡金属之一, 由于其在硅中

有非常大的扩散系数和固溶度, 且其固溶度随温度的降低而迅速下降, 因此在冷却过程中, 很容易以沉淀的形式聚集下来<sup>[4-7]</sup>. 最近, 王维燕等<sup>[8]</sup>发现空位或自间隙硅原子能与间隙铜原子结合形成复合体, 导致硅中出现新的铜相关深能级. Istratov<sup>[5]</sup>和 Andrei 等<sup>[6]</sup>研究发现, 与其他形态存在的铜相比, 铜沉淀会在硅的禁带引入深能级, 显著地降低硅材料少数载流子的扩散长度, 严重影响器件的电学性能. 所以, 如何有效地吸除铜杂质一直受到广泛的关注.

氧是直拉硅单晶中最重要的杂质, 它是在单晶拉制过程中, 熔融硅与石英坩埚相互作用而引入的. 一般认为, 在硅的熔融温度 ( $1414\text{ }^\circ\text{C}$ ), 引入间隙氧原子的平衡浓度约为  $2.75 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ . 因此在典型的器件制备工艺温度 (一般低于  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ), 间隙氧原子处于过饱和状态, 会在随后的热处理过程中形成氧沉淀<sup>[9]</sup>, 或者与其他原子结合形成复合物<sup>[10,11]</sup>. 基于间隙氧原子的外扩散以及氧沉淀机

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50902116, 50832006)、福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划, 硅材料国家重点实验室开放基金项目 (批准号: SKL2009-11) 和福建省重大平台建设基金 (批准号: 2009J1009) 资助的课题.

† E-mail: xujinmse@xmu.edu.cn

理, 工艺上通常采用高-低-高三步热退火来获得洁净区<sup>[2,3]</sup>. 影响洁净区的形成因素很多, 如初始氧浓度、热处理历史和碳浓度等<sup>[12,13]</sup>. 近年, 美国 MEMC 公司提出了 MDZ 工艺<sup>[14-16]</sup>. 利用快速热处理取代传统内吸杂工艺的第一步高温热处理, 通过在样品中形成空位分布曲线, 来控制氧沉淀和洁净区的形成<sup>[17]</sup>. Akhmetov 等<sup>[18]</sup> 通过快速热处理工艺研究发现空位能与硅中的氧结合形成一定浓度的  $\text{VO}_4$  复合物, 这种复合物可以在随后的热处理过程中成为氧沉淀的形核核心. 与常规热处理工艺相比, 快速热处理工艺具有升温 and 降温速度快, 在硅中产生不同的点缺陷分布等特点. 并且在快速热处理工艺中洁净区的生成与硅片沿直径的分布以及热处理历史等因素无关.

目前, 随着铜引线的使用, 更增加了铜对硅片沾污的危险性. 因此, 无论是从学术上还是工业应用上来看, 研究洁净区生成过程中的铜沉淀机理都有很重要的意义. 本文通过腐蚀和光学显微镜 (OM) 观察, 来研究铜杂质的引入顺序对洁净区生成的影响. 研究发现, 对于常规热处理和快速热处理, 在第一步高温热处理前对样品铜沾污, 样品中都没有洁净区生成. 而在第二步、第三步热处理过程中引入铜杂质沾污则不影响洁净区的生成. 另外, 在实验中按不同顺序对样品引入铜杂质, 样品的洁净区的宽度也会有所不同.

## 2 实验

实验选取在氩气保护气氛下生长的直径 100 mm, p 型 <100> 晶向的单面抛光 CZ 硅单晶作为样品. 将样品分割成  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  大小, 然后用 CP4 腐蚀液进行化学抛光, 再将样品进行 RCA 标准清洗. 将样品分为 A1, A2, A3 和 M1, M2, M3 六组分别做常规热处理 (CFA) 和快速热处理 (RTP). 在实验过程中, 按照不同的铜沾污顺序, 将样品浸入到  $\text{CuCl}_2$  溶液中并沾污 5 min.  $\text{CuCl}_2$  溶液的浓度为 0.5 mol/L, 远大于 1100 °C 时铜在硅中的饱和浓度. 铜可以在后序的不同热处理步骤中被引入到硅晶体中. 每一步样品热处理完成后, 使样品在空气中冷却, 冷却速率大约为 30 K/s.

退火步骤完成后, 将硅片进行解理, 室温下用 Sirtl 腐蚀液腐蚀 5 min, 然后在光学显微镜下观察其截面的缺陷分布.

## 3 结果与讨论

### 3.1 第一步高温热处理之前对样品铜杂质沾污

将准备好的样品 A1-1, A1-2, A1-3 和 M1-1, M1-2, M1-3 浸入到  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液中对样品铜杂质沾污, 然后分别在常规加热炉中 1150 °C 退火 4 h 和快速加热炉中 1250 °C 热处理 60 s, 高温热处理完成后, 取出 A1-1 和 M1-1, 将 A1-2, A1-3 和 M1-2, M1-3 一起在常规加热炉中 750 °C 退火 8h, 取出 A1-2 和 M1-2, 继续对 A1-3 和 M1-3 进行常规热处理 1050 °C 退火 16 h (见表 1).

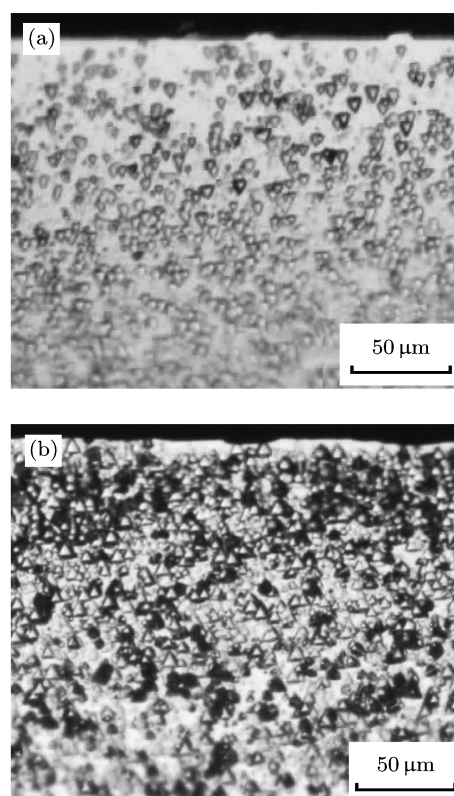


图 1 样品的体微缺陷分布图 (a) A1-1; (b) M1-1

表 1 样品铜沾污次序与热处理步骤

样品	步骤			
	1	2	3	4
A1-1	铜沾污	1150 °C/4 h		
M1-1	铜沾污	1250 °C/60 s		
A1-2	铜沾污	1150 °C/4 h	750 °C/8 h	
M1-2	铜沾污	1250 °C/60 s	750 °C/8 h	
A1-3	铜沾污	1150 °C/4 h	750 °C/8 h	1050 °C/16 h
M1-3	铜沾污	1250 °C/60 s	750 °C/8 h	1050 °C/16 h

图 1(a),(b) 分别为样品 A1-1 和 M1-1 在热处理

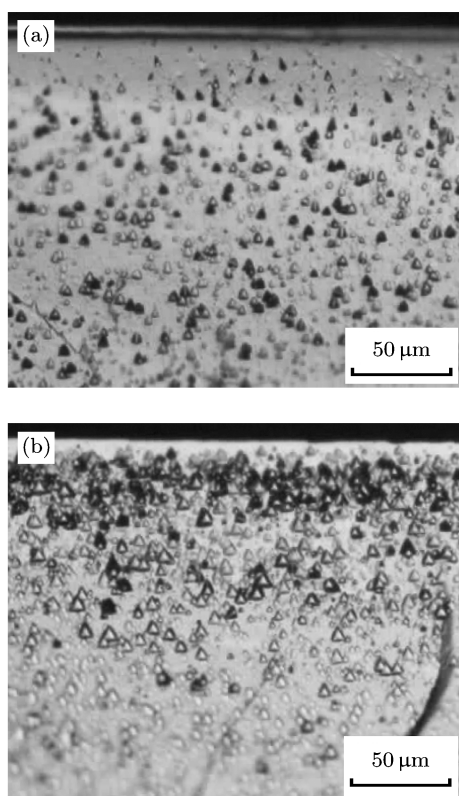


图2 样品的体微缺陷分布图 (a) A1-2; (b) M1-2

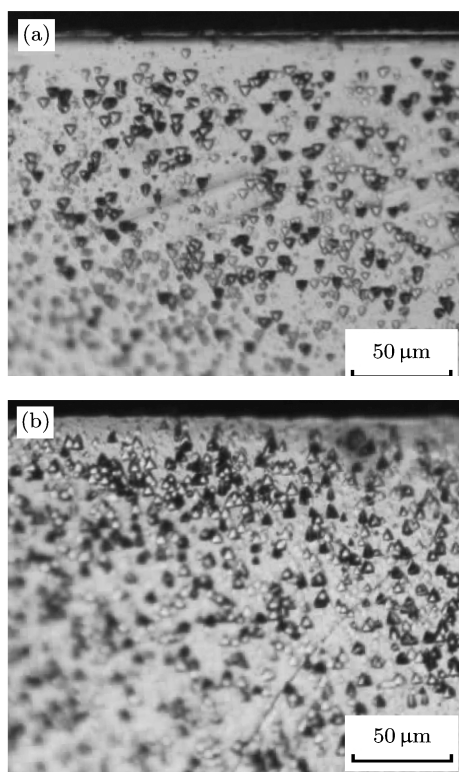


图3 样品的体微缺陷分布图 (a) A1-3; (b) M1-3

完成后光学显微镜下观察到的硅片解理面上的铜沉淀和氧沉淀的分布情况. 从图 1 可以发现, 样品 A1-1 和 M1-1 的截面布满了体微缺陷, 并没有洁净区生成, 而且 M1-1 样品的体微缺陷密度要比 A1-1 的稍大一些. 这主要是因为快速热处理在样品 M1-1 中引入了大量的空位, 影响了铜沉淀的生成.

图 2(a),(b) 分别为样品 A1-2 和 M1-2 在热处理完成后光学显微镜下观察到的硅片解理面上体微缺陷的分布情况. 从图 2 可以看到样品 A1-2 和 M1-2 的截面同样布满了体微缺陷, 没有形成洁净区.

图 3(a), (b) 分别为样品 A1-3 和 M1-3 在热处理完成后光学显微镜下观察到的硅片解理面上体微缺陷的分布情况. 从图 3 可以看到样品 A1-3 和 M1-3 的截面与前面的样品一样, 体微缺陷布满了整个截面, 也没有洁净区形成.

### 3.2 第二步低温热处理前对样品铜杂质沾污

将准备好的样品 A2-2, A2-3 和 M2-2, M2-3 分别在常规加热炉中 1150 °C 退火 4 h 和快速加热炉中 1250 °C 热处理 60 s, 然后浸入到  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液中对样品进行铜沾污, 再将 A2-2, A2-3 和 M2-2, M2-3 在常规加热炉中 750 °C 退火 8 h, 取出 A2-2 和 M2-2, 继续对 A2-3 和 M2-3 进行常规热处理 1050 °C 退火 16 h(见表 2).

表 2 样品铜沾污次序与热处理步骤

样品	步骤			
	1	2	3	4
A2-2	1150 °C/4 h	铜沾污	750 °C/8 h	
M2-2	1250 °C/60 s	铜沾污	750 °C/8 h	
A2-3	1150 °C/4 h	铜沾污	750 °C/8 h	1050 °C/16 h
M2-3	1250 °C/60 s	铜沾污	750 °C/8 h	1050 °C/16 h

图 4(a), (b) 分别为样品 A2-2 和 M2-2 在热处理完成后光学显微镜下观察到的硅片解理面上体微缺陷的密度及分布情况. 从图 4 中可以看到, 在硅片近表面的地方有一定厚度的无缺陷区形成, 且样品 A2-2 的无缺陷区较 M2-2 的稍大些.

图 5(a), (b) 分别为样品 A2-3 和 M2-3 在热处理完成后光学显微镜下观察到的硅片解理面上

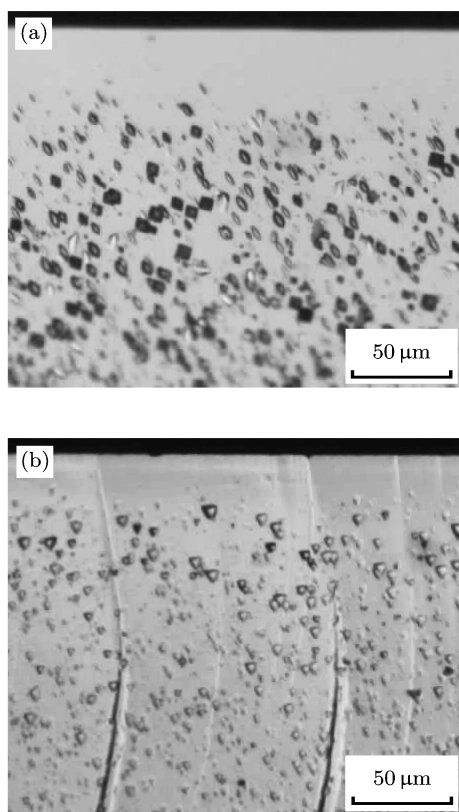


图4 样品的体微缺陷分布图 (a) A2-2; (b) M2-2

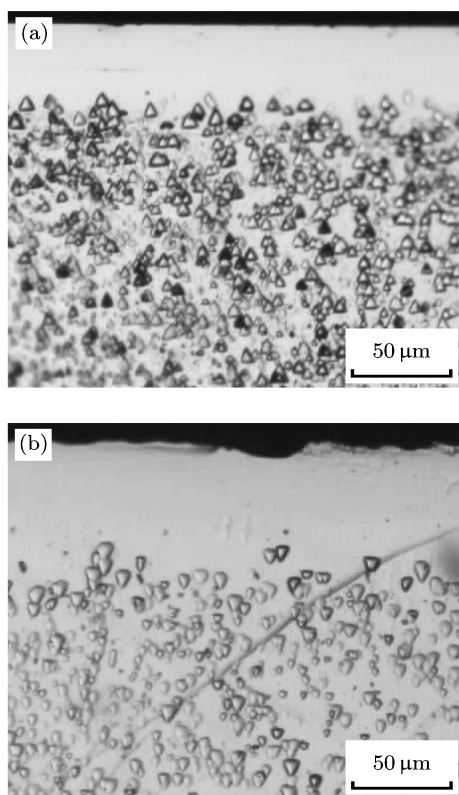


图5 样品的体微缺陷分布图 (a) A2-3; (b) M2-3

体微缺陷的密度及分布情况. 由图 5 可以发现, 样品 A2-3 和 M2-3 内部都出现了高密度的微缺陷, 样品近表面都有洁净区生成, 且洁净区的宽度基本相同. 洁净区宽度约为 40 μm 左右.

### 3.3 第三步高温热处理前对样品铜沾污

将准备好的样品 A3-3 和 M3-3 分别在常规加热炉中 1150 °C 退火 4 h 和快速加热炉中 1250 °C 热处理 60s, 然后在常规加热炉中 750 °C 退火 8 h, 之后浸入到  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液中对样品进行铜沾污, 最后对 A3-3 和 M3-3 进行常规热处理 1050 °C 退火 16 h(见表 3).

表 3 样品铜沾污次序与热处理步骤

样品	步骤			
	1	2	3	4
A3-3	1150 °C/4 h	750 °C/8 h	铜沾污	1050 °C/16 h
M3-3	1250 °C/60 s	750 °C/8 h	铜沾污	1050 °C/16 h

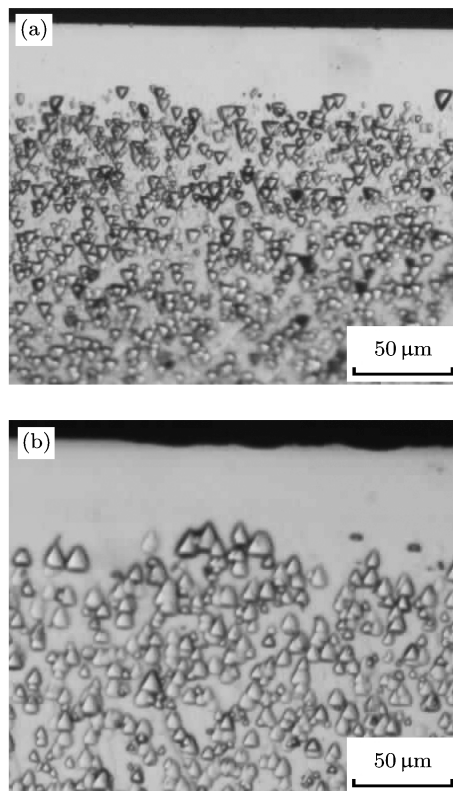
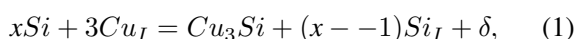


图6 样品的体微缺陷分布图 (a) A3-3; (b) M3-3

图 6(a), (b) 分别为样品 A3-3 和 M3-3 在热处理完成后光学显微镜下观察到的硅片解理面上体

微缺陷的密度及分布情况. 从图 6 中可以看到, 在样品 A3-3 和 M3-3 内部有高密度的微缺陷形成, 同时在硅片近表面有一定厚度的洁净区形成, 且两者洁净区的宽度大致相同, 约 35  $\mu\text{m}$ . 与 A2-3 和 M2-3 样品相比, 洁净区的宽度稍窄一些. 这表明, 在不同温度下引入铜杂质对铜沉淀的分布有一定的影响.

由于铜在硅中的固溶度随着温度的降低而急剧下降, 因此, 高温热处理时扩散到硅片中的铜原子会在随后的冷却过程中与硅发生如下反应<sup>[6,19]</sup>, 生成铜沉淀, 并伴随应力的产生:



其中  $\delta$  和  $\text{Si}_I$  分别指的是铜沉淀对基体产生的应力和发射的自间隙硅原子. 我们知道在铜沉淀过程中一般认为生成的铜沉淀是  $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$  相, 相对于基体硅的摩尔体积 ( $20 \text{ \AA}^3$ )<sup>[5,19,20]</sup>,  $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$  的摩尔体积较大, 约为  $46 \text{ \AA}^3$ , 这就意味着每生成一个铜沉淀, 就会有 1.3 个自间隙硅原子产生, 同时对硅基体产生很大的压应力.

金属原子在硅晶体中一般以两种方式进行扩散: 间隙扩散和替位扩散. 这两种扩散方式分别为空位和间隙硅原子的扩散所控制, 因此间隙扩散要比替位扩散快. 过渡族金属在硅中大都处在间隙态, 以间隙方式进行扩散, 所以过渡族金属元素的扩散速度非常快, 但不同的间隙态金属在硅中的扩散行为不同, 这主要由扩散系数和金属所带价态决定<sup>[4,6]</sup>. 过渡族金属铜和镍具有较大的扩散系数, 而铁的扩散系数则相对较小, 这主要是由于金属所处的间隙位置不同. 铜和镍在六面体间隙位更稳定, 因此具有较低的迁移焓. 而铁在四面体间隙位置更稳定, 扩散则需要克服很大的迁移焓. 另一方面, 间隙铜原子在硅中是以带正电荷的形式扩散的, 这与过渡族金属铁和镍存在着显著的差异. 因此铜在硅中具有最大扩散系数<sup>[6,21,22]</sup>. 另外, 扩散系数对温度非常敏感, 根据理论计算, 扩散系数在  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  约为  $3.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 在  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  时为  $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ . 在室温下它可以在 1 h 内在硅中扩散几个甚至几十个毫米, 而在高温下铜可以在 10 s 内穿透 650  $\mu\text{m}$  厚的硅片. 因此, 根据我们实验所采用的热处理时间和温度可以知道, 铜杂质在硅片中的扩散长度远远大于硅片的厚度, 间隙铜原子在硅片中可以很快的扩散至整个硅片并达到饱和浓度.

金属主要以均匀形核和非均匀形核两种方式

生成沉淀. 均匀形核需要金属具备较快的扩散速度和较高的浓度, 非均匀形核则需要金属除具有较快的扩散速度外还需有异质形核核心. 铜在硅中主要以均匀形核的方式生成沉淀, 且其沉淀行为主要受两个因素控制, 化学驱动力和势垒. 铜沉淀的化学驱动力是由于温度迅速下降而导致的硅中过渡族金属铜的极大的过饱和度, 而影响沉淀进行的势垒则主要包括  $\eta''\text{-Cu}_3\text{Si}$  形成的界面能和铜沉淀与硅基体之间产生的压应力. 研究表明, 直拉硅单晶中的过饱和铜原子在冷却过程中主要有两种反应途径: 在硅基体内形成沉淀或者扩散到硅表面. 由于铜具有很大的扩散速率, 样品 A1-1 和 M1-1 分别在  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 4 h 和  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  保温 60 s 后, 间隙铜原子被引入到硅基体内并达到其饱和浓度. 研究表明, 当样品在  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  时对应的固溶度大约在  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 而在室温下仅为几个铜原子每立方厘米. 所以在热处理后的空气冷却过程中 (冷却速率约为 30 K/s), 间隙铜原子的饱和浓度迅速积累导致驱动力显著增大, 极大的过饱和度驱使自间隙铜原子聚集而与硅发生各种缺陷反应, 生成各种复合体或铜沉淀. 因此在样品的整个截面包括硅片近表面区域会布满高密度的铜沉淀或铜复合物, 如图 1(a), (b) 所示.

研究表明, 扩散进入硅中的间隙铜原子会沉淀在体内或者扩散到表面, 并且与费米能级有很大关系. 考虑到铜在硅中的扩散是带一个正电荷, 这会导致铜杂质的扩散不仅依赖温度, 也依赖导电类型和掺杂水平. p 型硅中, 铜沉淀带正电荷, 因此会对间隙铜原子产生排斥, 在一定程度上抑制沉淀. 这种电荷之间的相互排斥作用使得硅中间隙铜原子除了在硅片内部形成铜硅化物, 还会外扩散至硅片表面. 同时, 在样品冷却过程中, 硅表面的杂质铜会与硅发生反应形成铜硅化物, 而间隙铜原子在铜硅化物中的溶解度比在硅中的溶解度要大. 因此, 一部分过饱和的间隙铜原子在扩散到硅表面时会被铜硅化物捕获, 这个过程就是自吸杂效应, 它对扩散至样品内部的金属杂质原子的吸除起了至关重要的作用<sup>[18,23,24]</sup>.

从实验中可以看出, 在第一步高温退火过程中形成的铜沉淀不能在随后的热处理过程中全部溶解, 导致铜沉淀的密度及分布在整个硅片截面中几乎保持不变<sup>[20,21]</sup>. 所以综合我们以上的分析可以知道, 在随后的热处理过程中, 之所以在样品中没

有形成洁净区,是由于在硅片表面及其内部的铜沉淀和诱导缺陷并没有完全被消除,如图 2 和 3 所示.

直拉硅单晶中铜沉淀的温度约为  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,如果样品退火温度低于  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (如  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),铜在硅中则主要以间隙态存在或者与其他原子形成不同类型的复合物<sup>[25]</sup>.对样品 A2-2 和 M2-2 分别在常规加热炉中  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温 4 h 和快速加热炉中  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温 60 s 后,会在样品内形成氧外扩散曲线和空位分布曲线<sup>[12,26]</sup>.据报道<sup>[27,28]</sup>,间隙铜原子对氧沉淀几乎没有任何影响而铜沉淀却能很显著的增强氧沉淀.对于直拉硅单晶中的间隙氧原子, $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  是氧沉淀形核的最佳温度<sup>[29]</sup>,这就意味着氧沉淀核心可以作为吸杂点吸除部分间隙铜原子.另外必须指出的是氧沉淀核心仅存在于硅片内部而不会出现在近表面区.所以,考虑到沉淀温度和上面提到的氧沉淀核心的影响,我们可以提出一个合理的推论,样品 A2-2 和 M2-2 在  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  退火引入铜杂质后从加热炉中取出,不会在硅片近表面区形成沉淀,而是会扩散回到样品表面或者被氧沉淀核心捕获,如图 4 所示.最后经过  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  保温 16 h 在样品内部形成的高密度的氧沉淀及其诱导产生的扩展缺陷,根据前面分析,铜杂质有足够长的时间扩散到这些吸杂中心而被捕获,因此氧沉淀及其诱导产生的扩展缺陷能够作为吸杂点足够有效地吸除铜杂质.考虑到内吸杂过程也就是外扩散到表面和被氧沉淀核心捕获的过程,我们可以很容易的知道,虽然最后的热处理温度 ( $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 远高于铜沉淀开始形成的温度 ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),但是铜杂质扩散到硅近表面而形成的铜沉淀团的数量可以忽略不计,从而在样品近表面区形成了洁净区,如图 5 所示.

在样品 A3-3 和 M3-3 中也有洁净区形成,但是洁净区的宽度要比样品 A2-3 和 M2-3 的窄一些.这主要是因为样品 A3-3 和 M3-3 的杂质引入温度为  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,因此 A3-3 和 M3-3 中的铜杂质平衡浓度要高于样品 A2-3 和 M2-3 的铜杂质平衡浓度.鉴于间隙铜的溶解度对温度的强烈依赖性,很明显,在  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  引入样品 A3-3 和 M3-3 的间隙铜原子的浓度 (约  $1.0\times 10^{18}/\text{cm}^3$ ) 比样品 A2-3 和 M2-3 在  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  的间隙铜原子的浓度 ( $2.0\times 10^{16}/\text{cm}^3$ ) 高出两个数量级.在热处理过程中,硅中高浓度的间

隙铜原子能够使铜氧沉淀复合物粗化,导致在一定程度上减小了洁净区的宽度.同样的,与样品 A1, M1 相比,样品 A2, M2 和 A3, M3 的铜杂质引入温度分别为  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  都低于  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,这也在一定程度上有利于洁净区的形成.

我们利用光学显微镜观察了样品在特定热处理完成后,样品截面的体微缺陷的密度和分布情况.这些图片可以很好地解释以上所讨论的内容.(1) 式表明影响铜沉淀的势垒和驱动力是由  $\text{Cu}_3\text{Si}$  与基体的体积差异产生的压力和杂质铜的过饱和度分别产生的.该方程式描述的铜沉淀的过程和沉淀的应力释放表明间隙硅原子在铜沉淀生长过程中起了非常重要的作用.在快速热处理样品中,由于空位的存在,铜沉淀与硅基体之间的压力得到释放,有利于铜沉淀的生成.据报道<sup>[30-32]</sup>,在硅片中较大的压力会产生冲出型位错环,铜沉淀会在这些新沉淀点上析出,反应不断的重复进行导致产生的压力不断的增大,铜沉淀会随着压力的增大而不断长大直到形成新的位错,这样更多的沉淀便形成了.因此,可以推断出铜沉淀的密度与初始阶段的形核密度相关.铜沉淀具有高稳定性,由图 1 可以发现,样品 M1-1 的铜沉淀密度高于 A1-1 的铜沉淀密度,在经过随后的两步热处理后,这种情形仍然不会变化.如图 2, 3 所示,样品 M1-2, M1-3 中的铜沉淀密度分别高于 A1-2 和 A1-3 中的铜沉淀密度.

## 4 结论

通过腐蚀和光学显微镜观察,系统研究了铜沾污顺序和铜沉淀对洁净区形成的影响.研究发现,在第一步高温热处理前对样品铜沾污,样品并没有洁净区生成.而在第二步低温热处理前和最后一步高温热处理前对样品铜沾污,则会有洁净区生成,这说明铜沉淀的形成在很大程度上受温度的控制.因此我们可以提出一个合理的结论,为了改善 IC 器件的质量,应当尽量避免铜沾污,尤其是在高温热处理过程中.基于实验结果,我们还发现,在实验中按不同顺序对样品引入铜杂质,样品的洁净区的宽度也有所不同,这表明引入的间隙铜原子的平衡浓度对洁净区的形成有很大的影响.

- [1] ThomPson S, Parthasarathy S 2006 *Mater. Today* **9** 20
- [2] Liu B C, Huang T Y 2006 *China Materials Engineering Dictionary* (Vol. 11) (Beijing: Chemical Industry Press) p116–119 (in Chinese)[柳百成, 黄天佑 2006 中国材料工程大典 (11 卷) (北京: 化学工业出版社) 第 116—119 页]
- [3] Bergholz W, Gilles D 2000 *Phys. Stat. Sol. B* **222** 5
- [4] Myers S M, Seibt M, Schroeter W 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3795
- [5] Istratov A A, Weber E R 1998 *Appl. Phys. A* **66** 123
- [6] Andrei A, Istratov, Weber E R 2002 *J. Electrochem. Soc.* **149** G21
- [7] Hamet J F, Abdelaoui R, Nouet G 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 638
- [8] Wang W Y, Yang D R, Yu X G, Que D L 2008 *J. Mater. Sci. :Mater. Electron.* **19** 32
- [9] Shimura F, Willardson R K, Beer A C, Weber E R 1994 *Oxygen in Silicon, Series: Semiconductors and Semimetals* (Vol. 42) (Boston, MA: Academic Press) p41
- [10] Xu J, Li F L, Yang D R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4113 (in Chinese) [徐进, 李福龙, 杨德仁 直拉硅单晶中原生氧沉淀的透射电镜研究 2007 物理学报 **56** 4113]
- [11] Cui C, Ma X Y, Yang D R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1037 (in Chinese) [崔灿, 马向阳, 杨德仁 2008 物理学报 **57** 1037]
- [12] Xi Z Q, Chen J, Yang D R, Lawrenz A, Moeller H J 2000 *J. Appl. Phys.* **97** 094909
- [13] Bains S K, Griffiths D P, Wilkes J G, Series R W, Barraclough K G 1990 *J. Electrochem. Soc.* **137** 647
- [14] Falster R, Gambaro D, Olmo M 1998 *The Fifth International Symposium High Purity Silicon V* Boston, April 13–17, 1998 pp 135–146
- [15] Falster R, Voronkov V V 2000 *Mater. Sci. Engineer. B* **7387** 94
- [16] Falster R, Pagan M, Gambaro D 1997 *Proceeding of the 7th International Autumn Meeting Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology* Belgium, October 5–7, 1997 pp129–136
- [17] Katsukama, Kuim O, Sueoka K 2002 *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* **186** 46254
- [18] Akhmetov V, Kissinger G, von Ammon W 2009 *Physica B* **404** 4572
- [19] Xi Z Q, Yang D R, Xu J, Ji Y J, Que D L, Moeller H J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3048
- [20] McHugo S A, Mohammed A, Thompson A C, Lai B, Cai Z 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 6396
- [21] Istratov A A, Flink C, Hieslmair H, Weber E R, Heiser T 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1243
- [22] Weber E R 1983 *Appl. Phys. A: Solids Surf.* **30** 1
- [23] Gay N, Martinuzzi S 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2568
- [24] McHugo S A, Flink C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3598
- [25] Laczik Z 1992 *Ph.D. Dissertation* (Oxford County: University of Oxford)
- [26] Falster R, Voronkov V V, Quast F 2000 *Phys. Status Solidi B* **222** 219
- [27] Xi Z Q, Yang D R, Chen J, Xu J, Ji Y J, Que D L, Moeller H J 2004 *Semicond. Sci. Technol.* **19** 299
- [28] Shen B, Jablonski J, Sekeguchi T, Sumino K 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 4187
- [29] Borghesi A, Pivac B, Sassella A, Stella A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 4169
- [30] Seibt M, Graff K 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 4444
- [31] Kola R R, Rozgonyi G A, Li J, Rogers W B, Tan T Y, Bean K E, Lindberg K 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 2108
- [32] Xu J, Yang D R, Chu J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 550 (in Chinese) [徐进, 杨德仁, 储佳 2004 物理学报 **53** 550]

# Effect of copper precipitation on the formation of denuded zone in Czochralski silicon \*

Wang Yong-Zhi<sup>1)</sup> Xu Jin<sup>1)2)3)†</sup> Wang Na-Ting<sup>1)</sup> Ji Chuan<sup>1)</sup> Zhang Guang-Chao<sup>1)</sup>

1) (College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

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

3) (Key Laboratory for Fire Retardant Materials of Fujian Province, Xiamen 361005, China)

(Received 5 March 2011; revised manuscript received 28 April 2011)

## Abstract

The influence of copper precipitation on the formation of denuded zone (DZ) in Czochralski silicon has been systematically investigated by means of optical microscopy. It was found that, for conventional furnace high-low-high annealing, the copper precipitates colonies generated along the whole crosssection in the specimens contaminated by copper impurity at the first step of the heat treatment, thus no DZ generated. While in other specimens, DZ formed. Additionally, it was found that the contamination temperature can influence significantly the thermodynamics and kinetic process of the formation of copper precipitates. The phenomena also occurred in the specimens underwent rapid thermal-low-high annealing. On the basis of the step by step investigation, it was revealed that the copper precipitates temperature and point defects type can influence the formation of DZ to a great extent.

**Keywords:** Czochralski silicon, copper precipitation, denuded zone

**PACS:** 61.72.Yx, 61.72.Cc, 61.72.S-, 61.72.uf

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50902116, 50832006), Program for New Century Excellent Talents in Fujian Province University, the Opening Project of State Key Laboratory of Silicon Materials, China (Grant No. SKL2009-11), and the Scientific and Technological Innovation Platform of Fujian Province, China (Grant No. 2009J1009).

† E-mail: xujinmse@xmu.edu.cn