

硅单晶中铜沉淀物的几何形态¹⁾

巴 图 何 怡 贞

(中国科学院金属研究所)

1979年7月28日收到

提 要

本文利用红外显微镜和化学浸蚀的方法,研究了硅单晶中铜沉淀物的几何形态。实验表明,用红外显微镜观察到的各种形态的沉淀物是由{110}面上的片状沉淀组成的,样品的性质对它的形态没有影响。

一、引 言

在硅单晶及其器件的制备过程中,总是容易受到铜的玷污,这些杂质对它们的各种性能有严重影响。铜原子在硅单晶中具有异常高的扩散速度^[1](在900℃,它的扩散速度超过 $10\mu\text{m}\cdot\text{sec}^{-1}$),它的溶解度强烈地受到温度的影响^[2]。因此,当硅单晶从高温迅速冷却下来的时候,过饱和的铜原子便会沿着位错线和其它缺陷及杂质附近沉淀下来。通过观察这些沉淀物的分布和特点,能够了解晶体中的位错和其它缺陷的分布以及它们之间的交互作用。Dash^[3,4], Schwuttke^[5], Инденбом^[6], Thomas^[7], Rieger^[8], Fiermans^[9], Lawrence^[10], Hu^[11], Nes^[12,13] 和 Gobinda Das^[14] 等曾用光学显微镜,红外显微镜,X射线和电子显微镜研究过铜在硅单晶中的沉淀。

当用红外显微镜观察时,硅单晶中铜的沉淀物具有多种多样的形态。早在1961年, Schwuttke^[5] 用红外显微镜观察时得出,硅单晶中有针状和片状两种类型的铜沉淀物,样品的性质对它们的形态有很大影响。Fiermans^[9] 和 Hu^[11] 用红外显微镜观察硅单晶中铜的沉淀物,间接地得出它们是{110}面上的片状沉淀。

本文把红外显微镜观察和对表面的观察结合起来,研究了硅单晶中铜沉淀物的几何形态以及热处理和样品性质对它们的影响。

二、实 验

实验用的样品是从四种不同硅锭中得到的(见表1)。

从硅锭上按一定结晶学方向切割下来厚度为1—1.5mm的硅片,依次用800号,3000号金刚砂研磨之后,在 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{OOH}$ 的体积比为1:2:1的混合溶液中于40℃经过五分钟的抛光,消除表面损伤层,获得光滑表面。最后供实验用的样品厚度为0.5—1.0

1) 本文中的实验(除电子探针工作)是1966年初完成的。

表 1

样 品	生长方式	生长方向	导电类型	电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	位错密度(cm^{-2})
001	乔氏方法	$\langle 111 \rangle$	p	30	极低
002	乔氏方法	$\langle 111 \rangle$	p	30	10^3
003	浮区区熔	$\langle 111 \rangle$	p	1000	极低
004	浮区区熔	$\langle 111 \rangle$	p	1000	4×10^4

mm.

在样品表面滴几滴稀 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 烤干后, 放在通有氢气的石英管炉中, 分别在 800°C , 900°C , 1000°C 和 1200°C 退火 30 分钟, 然后以两种不同速度冷却到室温: 一种是把样品迅速拉出炉膛空冷, 另一种是炉冷. 用 HNO_3 清洗样品表面, 除去铜膜, 这样便可供红外显微镜观察之用. 经过热处理后的样品, 用 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{OOH}$ 的体积比为 1:2:1 的混合溶液在室温下处理两分钟, 就可供表面观察之用.

实验所用的红外显微镜是用红外变相管和一般的透射显微镜装配成的.

三、实验结果

1. 红外显微镜的观察结果

硅单晶对波长为 $1.3 \mu\text{m}$ 的近红外光是完全透明的, 而铜的沉淀物是不透明的, 因此能够用红外显微镜观察它们的存在和分布. 我们用红外显微镜观察了经过不同处理的各种样品中铜的沉淀, 其结果如下:

炉冷的样品, 无论退火温度多么高, 样品的状态如何, 都不出现铜的沉淀. 当用红外显微镜观察空冷的样品时, 在其内部分布着许多孤立的针状、云雾状和雪花状的沉淀物, 或由这些孤立沉淀排列成的线状或带状沉淀, 如图 1 所示. 在位错密度极低的 001 和 003 样品中, 只有孤立沉淀物 (图 1 (a)), 而在 002 和 004 样品中有许多线状沉淀物, 见图 1 (b), 在个别区域也有孤立沉淀. 这些线状沉淀是孤立沉淀沿位错线排列组成的.

在用乔氏方法拉制的硅单晶中, 氧的分布是不均匀的, 有时以生长轴为轴线形成氧富聚的螺旋面. 当缀饰时, 铜首先在这个区域沉淀出来, 形成由孤立沉淀物组成的沉淀带, 图 1 (c) 就是这种情况, 沉淀带的方向与样品的生长方向垂直. 在图 1 (c) 中, 有位错线通过沉淀带. 这个结果与 Schwuttk^[5] 所得到的结果是不同的, 他认为沉淀带内不可能存

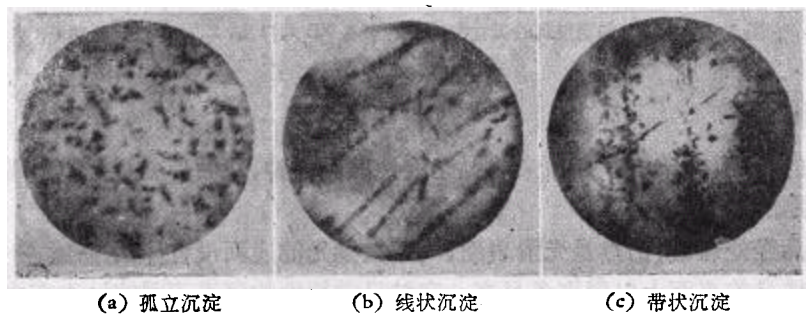


图 1 用红外显微镜观察到的铜沉淀物

在位错。

缀饰温度,样品的原始状态对孤立沉淀物的形态无影响,只是随着退火温度增高,沉淀物变大,其密度减小。

当利用红外显微镜从不同结晶学方向观察时,铜沉淀物的形态是不同的,图 2 是 003 样品从 $[111]$, $[110]$, $[100]$ 和 $[112]$ 四个方向观察的情况。尽管从各个方向所看到的沉淀物形态不同,但是它们仍然是由针状或云雾状两种类型的沉淀组成的。在图 2 中,从 $[111]$ 方向观察到的针状沉淀分别指向 $[11\bar{2}]$ 、 $[\bar{2}11]$ 和 $[1\bar{2}1]$; 在 $[110]$ 方向观察到的针状沉淀指向 $[001]$; 在 $[100]$ 方向观察到的针状沉淀物指向 $[011]$ 和 $[01\bar{1}]$; 在 $[112]$ 方向观察到的针状沉淀物指向 $[11\bar{1}]$ 。单纯用红外显微镜很难确定云雾状沉淀物的取向。

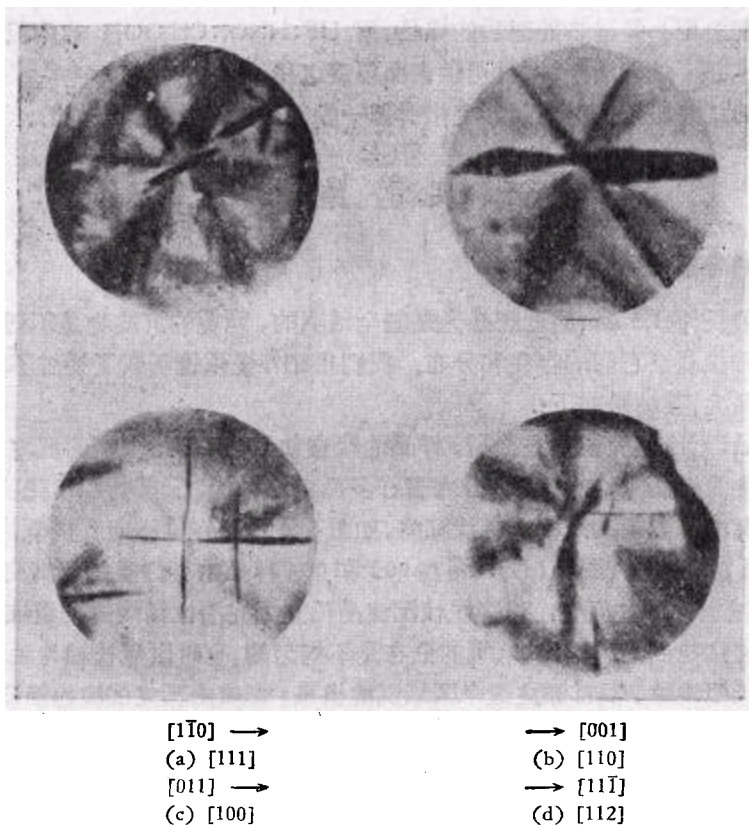


图 2 从不同方向观察到的孤立沉淀物的形态 003 号样品, 1200℃ 退火处理

2. 表面观察的结果

退火过的样品,在室温下用原来的抛光液处理两分钟,然后用金相显微镜观察样品的表面,其结果如下:

炉冷样品经处理后,仍然是光滑表面,与原来抛光的表面没有什么差别。

在空冷样品的表面上出现许多具有一定结晶学特性的深浅不同的蚀沟或由这些蚀沟组成的蚀沟列,见图 3。

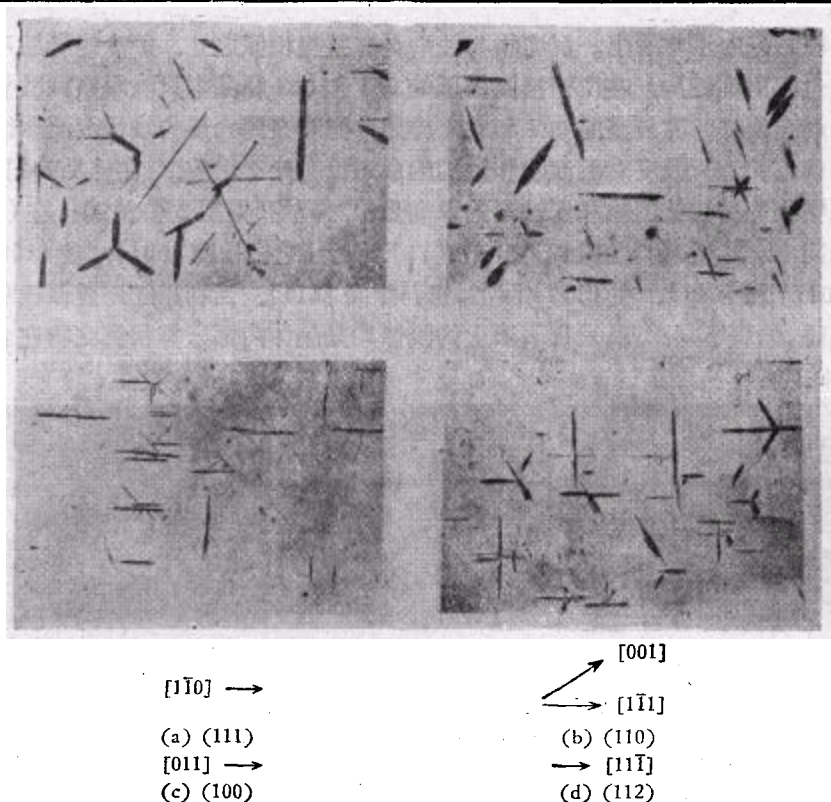


图3 在 003 号样品上观察到的蚀沟样品在 1200℃ 退火 30 分钟后空冷

在 001 和 003 号位错密度极低的样品中, 观察到大量的孤立蚀沟。退火温度和样品的原始状态对它们的特性无影响。在同样条件下, 退火温度越高, 蚀沟越大, 越深, 其密度越小。在 002 和 004 样品中观察到大量的蚀沟列和孤立的蚀沟。在样品的不同结晶学面上, 蚀沟的形态是不同的, 然而它们都是由深浅两种类型的蚀沟组成的。图 3 给出了在 (111), (110), (100) 和 (112) 四个面上出现的孤立蚀沟的形态。表 2 列出了各个面上蚀沟的种类和它们的取向。

表 2

观察面	蚀沟种数	蚀沟取向	
		深蚀沟	浅(或较浅)蚀沟
(111)	6	$[11\bar{2}]$ $[\bar{2}11]$ $[1\bar{2}1]$	$[\bar{1}01]$ $[\bar{1}\bar{1}0]$ $[0\bar{1}1]$
(110)	3	$[001]$	$[\bar{1}\bar{1}1]$ $[\bar{1}11]$
(100)	4	$[011]$ $[0\bar{1}1]$	$[001]$ $[010]$
(112)	5	$[\bar{1}1\bar{1}]$	$[\bar{1}1\bar{1}]$ $[\bar{1}\bar{1}0]$ $[\bar{1}3\bar{1}]$ $[\bar{3}11]$

四、讨 论

在上一节里已经给出用红外显微镜观察晶体内部铜沉淀物和用金相显微镜观察表面的结果。这里, 我们要讨论两者之间的关系以及沉淀物的几何形态。

从实验结果中不难看出,沉淀物与蚀沟具有某些相似之处.炉冷的样品不出现铜的沉淀物,也不出现蚀沟.在位错密度极低的 001 和 003 样品中只能观察到孤立的蚀沟和沉淀物,而在位错密度较高的 002 和 004 样品中能观察到大量的线状沉淀和蚀沟列.样品的原始状态和退火温度对沉淀物和蚀沟的形态没有什么影响.在样品的同一结晶面(方向)观察到的针状沉淀物和深蚀沟的取向是相对应的(见图 2 和表 2):在(111)面上,它们都指向 $[11\bar{2}]$, $[\bar{2}11]$ 和 $[1\bar{2}1]$. 在(110)面上,它们指向 $[001]$. 在(100)面上,它们指向 $[0\bar{1}1]$ 和 $[011]$. 在(112)面上,它们指向 $[11\bar{1}]$. 当利用红外显微镜观察具有蚀沟的样品时,调焦不同深度,发现表面上的浅蚀沟是晶体内部云雾状沉淀物在表面处的交线,见图 4.



图 4 云雾状的铜沉淀
与表面上的浅蚀沟相连

(a) CuK_α 像
(30kV) $\times 400$

(b) 样品的电流像
(30kV) $\times 400$

图 5

为了进一步研究表面蚀沟与样品内部沉淀物的关系,我们还用电子探针对蚀沟附近的微区域进行了成份分析,其结果列在表 3 中.图 5 是(111)面上蚀沟附近的 CuK_α 图和电流图.由此可以看到,蚀沟所在区域是铜的高度富聚区域.

表 3

晶 面	CuK_α ($\times 10^{-1}$ 脉冲数/sec)	背 景
(111)	328	36
(100)	330	36
(112)	297	34

从以上分析中得出,硅单晶中表面出现的蚀沟是晶体内部铜的沉淀物与表面的支线所在处.即然观察到的孤立蚀沟是直线的,那么沉淀物一定是片状的.从各个面上蚀沟的取向很容易判断出,铜沉淀是 $\{110\}$ 面上的片状沉淀.表 4 列出了所有 $\{110\}$ 面与(111), (110), (100) 和 (112) 面交线的取向及它们之间的交角.从表 2 和表 4 对比中能够得出:所有蚀沟的取向都是 $\{110\}$ 面与观察面交线的取向,而对所有 $\{110\}$ 面与观察面的交线都能找到与其相平行的蚀沟.

在(111)面上观察到的深蚀沟是与它垂直的 $\{110\}$ 面上的沉淀物所形成的,浅蚀沟是与它成 35.3° 的 $\{110\}$ 面上的沉淀所形成的.在(110)面上观察到品种类型的蚀沟,其中深蚀沟是与观察面相垂直的 $\{110\}$ 面上的沉淀所形成的,较浅的蚀沟是与观察面成 60° 的 $\{110\}$ 面上的沉淀所形成的.在(100)面上观察到两种类型的蚀沟,其中深蚀沟是与观察面成 90° 的 $\{110\}$ 面上的沉淀形成的,浅蚀沟是与观察面成 45° 的 $\{110\}$ 面上的沉淀形成的.在(112)面上存在四种不同类型的蚀沟,其中与该面垂直的 $\{110\}$ 面上的

表 4

观察面		(1 $\bar{1}$ 0)	(01 $\bar{1}$)	(10 $\bar{1}$)	(110)	(011)	(101)
(111)	交线取向	[11 $\bar{2}$]	[$\bar{2}$ 11]	[1 $\bar{2}$ 1]	[1 $\bar{1}$ 0]	[01 $\bar{1}$]	[$\bar{1}$ 01]
	交 角	90°	90°	90°	35.3°	35.3°	35.3°
(110)	交线取向	[001]	[$\bar{1}$ 11]	[1 $\bar{1}$ 1]	平行	[1 $\bar{1}$ 1]	[$\bar{1}$ 11]
	交 角	90°	60°	60°		60°	60°
(100)	交线取向	[001]	[011]	[010]	[001]	[0 $\bar{1}$ 1]	[010]
	交 角	45°	90°	45°	45°	90°	45°
(112)	交线取向	[11 $\bar{1}$]	[311]	[$\bar{1}$ 31]	[1 $\bar{1}$ 0]	[11 $\bar{1}$]	[11 $\bar{1}$]
	交 角	90°	73.2°	73.2°	54.7°	30°	30°

沉淀所形成的蚀沟和与它成 30° 的 {110} 面上的沉淀所形成的蚀沟是同一方向, 都是 [11 $\bar{1}$]. 在图 3 (d) 中能够清楚地看到, 在 [11 $\bar{1}$] 方向有深浅两种蚀沟. 其它两种蚀沟是与观察面成 54.7° 和 73.2° 的 {110} 面上的沉淀形成的. 由此得出, 在同样浸蚀条件下, 与观察面垂直的沉淀所形成的蚀沟最深, 而随着交角的减小, 蚀沟变浅.

硅单晶中铜的沉淀物是在 6 个 {110} 面上的片状沉淀. 从这一点出发能够很好地解释用红外显微镜观察到的各种形态的沉淀物. 在图 2 中, 针状沉淀物是与观察面垂直的 {110} 面上的片状沉淀, 云雾状的沉淀物是与观察面倾斜的 {110} 面上的片状沉淀. 在同一方向, 可能观察到各种各样的沉淀物, 它们是不同的 {110} 面上的片状沉淀按不同方式聚集在一起的. 在样品的不同方向观察到不同形态的沉淀物是由于观察面与 {110} 面的取向不同造成的.

五、结 论

本文利用红外显微镜和浸蚀的方法, 研究了硅单晶中铜沉淀物的几何形态, 得出:

1. 经浸蚀后, 在铜缀饰的硅单晶表面上出现各种各样的蚀沟, 它们是铜沉淀物与观察面的交线所在处, 它们的方向与 {110} 面和观察面的交线是一致的.
2. 硅单晶中铜沉淀物是 {110} 面上的片状沉淀. 利用红外显微镜观察到的各种形态的沉淀物都是 {110} 面上的片状沉淀按不同方式组合而成的.
3. 样品的性质对沉淀物的形态没有什么影响.

电子探针实验是由徐乐英同志帮助作的, 作者表示感谢.

参 考 文 献

- [1] R. N. Hall, J. H. Racette, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 379.
- [2] J. D. Struthers, *J. Appl. Phys.*, **27**(1956), 1560.
- [3] W. C. Dash, *J. Appl. Phys.*, **27**(1956), 1193; *Ibid.*, **29**(1958), 705.
- [4] W. C. Dash, "Dislocations and Mechanical Properties of Crystals", (Wiley, New York, 1957), p. 57.
- [5] G. H. Schwutke, *J. Electrochem. Soc.*, **108**(1961), 163.

- [6] В. Л. Инденбом, В. И. Никитенко, Л. С. Мильвский, Д. А. Н. СССР, **141** (1961), 1360.
- [7] D. J. D. Thomas, *Phys. Status Solid.*, **3**(1963), 2261.
- [8] H. Rieger, *Phys. Status Solid.*, **7**(1964), 685.
- [9] L. Fiermans, J. Vannik, *Phys. Status Solid.*, **12**(1965), 277; *Ibid.*, **22**(1967), 463.
- [10] J. E. Lawrence, *Trans. AIME*, **242**(1968), 484.
- [11] S. M. Hu, M. P. Poponiak, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 2067.
- [12] E. Nes, G. Lunde, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 1835; *Ibid.*, **44**(1973), 488.
- [13] E. Nes, J. Washburn, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 2005.
- [14] Gobinda Das, *J. Appl. Phys.*, **44**(1973), 4457.

MORPHOLOGY OF THE COPPER PRECIPITATES IN SILICON SINGLE CRYSTALS

BA TU HE YI-ZHEN

(*Institute of Metal Research, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this article, infra-red microscopy and etching method were used to study the morphology of the copper precipitates in silicon crystals. It was found that a variety of copper precipitates observed by ir microscopy consists of precipitated disks laying in {110} planes and their morphology bears no relation to the properties of the sample.