

热处理 CZ-Si 中新施主与 氧沉淀产物的对应关系

李家全¹⁾ 肖治纲 柯 俊

北京科技大学材料物理系

1988 年 9 月 2 日收到

本文利用霍尔测量、红外测量及透射电子显微镜等手段,对热处理 CZ-Si 中的新施主及氧沉淀进行了研究. 常规电子显微镜 (TEM) 结果表明,经 650—750°C 热处理 CZ-Si 中主要形成点状及杆状缺陷. 新施主的形成与点状缺陷关系密切. 根据高分辨电子显微镜 (HREM) 观察,这些点状缺陷相当于晶体结构为 β -方石英的片状 SiO_2 晶态沉淀,它们与硅基体界面上有半数硅原子处于失配状态,失配原子的悬挂键可以成为新施主的来源. 新施主的产生受控于 β -方石英沉淀物的形核、长大及其结构变化.

一、引 言

自 1977 年 Capper 等人发现新施主以来^[1],人们对新施主进行了大量研究,并提出许多设想和模型,企图揭示新施主的来源及本质. Fuller 及 Doleiden^[2] 假设了一种氧-受主相互作用模型来解释 P 型和未掺杂材料中载流子浓度的差异. Grinshtein^[4] 认为新施主是由于形式为 SiO_n ($n > 4$) 的硅-氧复合体在电学上的分解所引起的. Cazcarra 等人^[5]认为新施主的形成与形成氧沉淀核心的氧聚合体有关; Kung 等人^[6]估计新施主与硅中的杆状缺陷有关,并且提出^[3]杆状缺陷吸附受主硼的机制; Bergholz^[7] 认为新施主与硅中形成的盘状缺陷有关; Holzlein 等人^[8]认为新施主的电活性来自 Si/SiO₂ 界面上的陷阱; Zhong 等人^[9]认为新施主来源于 Si/SiO₂ 界面上悬挂键的离化; Xiao 等人^[10]提出 β -方石英型 SiO_2 沉淀物的界面可成为新施主的来源. Ohsawa 等人^[11]根据氧沉淀与新施主分布的一致性,认为新施主与氧沉淀有关; Lin^[12] 认为 650°C 退火形成的新施主与原生硅中的微缺陷有关; 许振嘉等人^[13]提出新施主是在一些类似于形核中心的络合物的基础上发展起来的. 由上述看出,新施主本质问题相当复杂,新施主与硅体内缺陷关系的问题也不十分清楚. 鉴于过去的工作多是单独研究新施主或晶体结构的变化,本文准备把热处理过程中新施主的变化及相应的晶体结构变化结合起来进行研究,这对于了解新施主与氧沉淀的关系将是十分有利的.

1) 现在工作单位: 南京轧钢总厂经济发展部.

二、实验与结果

实验所用材料为直径 50 mm、掺硼、P 型、晶向〈100〉的 CZ-Si。原始间隙氧和代位碳的浓度分别为 $1.67 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ($K = 4.81 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), $< 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率为 $8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。单晶切成 (110) 薄片, 用于红外及霍耳测量的样品厚度为 2.5 mm, 用于电子显微镜观察的样品厚度为 0.5 mm。

样品在 650, 750°C 两个温度退火 0—144 h 以形成新施主, 其中 650°C 处理的片子对应三种不同的预处理条件, 即 450°C 30h, 原生, 1000°C 5h; 750°C 处理的片子也经过 450°C 30h 预处理。

对上述样品进行了红外、霍耳测量和透射电子显微镜观察。

红外及霍耳测量结果见图 1 和图 2。由于预处理条件不同, 650°C 退火硅中间隙氧浓度和新施主浓度表现出不同的变化规律, 图 1 曲线 c, 图 2 曲线 a 表明, 450°C 30h 预处理不仅促进 650°C 退火时沉淀物的形成, 而且促进新施主的产生; 而 1000°C 5h 的高温预处理造成相反的结果(图 1 曲线 a, 图 2 曲线 d), 在初始 0—48 h 时间内间隙氧浓度及新施主浓度变化的最大值 ($t = 144 \text{ h}$) 也比 450°C 30h 预处理的样品低得多。对应于 450°C 30h, 原生, 1000°C 5h 三种不同的预处理条件, 650°C 144h 退火后, 硅中间隙氧浓度的变化值分别为 1.19×10^{18} , 0.69×10^{18} , $0.41 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 形成的新施主浓度分别为 5.40×10^{15} , 2.15×10^{15} , $0.97 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

由图 1 看出, 750°C 退火时, 间隙氧浓度的变化比 650°C 退火快, 经过 144 h 处理, 间隙氧浓度的变化为 $1.41 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 间隙氧的初

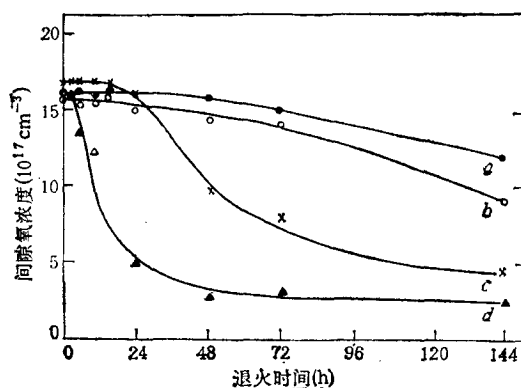


图 1 不同预处理条件下, 650, 750°C 退火硅中间隙氧浓度的变化

× 为 450°C 30h
 o 为原生
 ● 为 1000°C 5h
 ▲ 为 450°C 30h → 750°C,

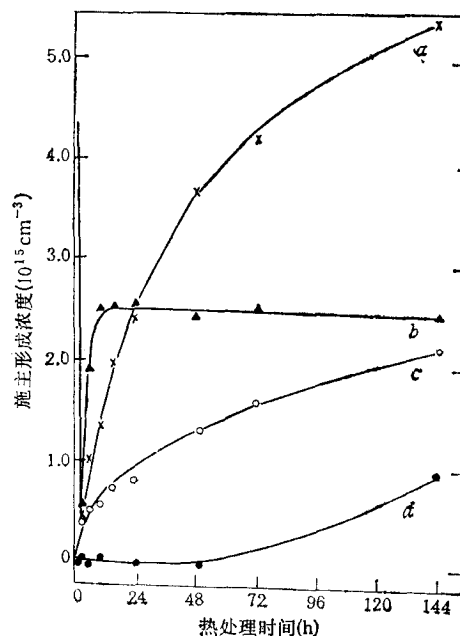


图 2 不同预处理条件下, 650—750°C 退火硅中新施主浓度的变化 图注同图 1

始沉淀率也比 650℃ 处理高得多, 但从图 2 曲线 *b* 看出, 相应热处理阶段所形成的施主浓度却比 650℃ 处理低(图 2 曲线 *a*), 其值只有 $2.53 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

为了深入了解新施主与硅体内缺陷的关系, 对经过上述各种热处理的样品进行了透射电子显微镜 (TEM) 观察.

根据 TEM 衍射象观察, 在 650—750℃ 温度退火, 硅中主要形成杆状及点状缺陷, 如图 3. (见图版 I) 经确定, 杆状缺陷沿 Si $\langle 100 \rangle$ 择优生长, 伯格矢量 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 型, 均为间隙型. 点状缺陷在衍射条件下没有得到更多的信息.

表 1 不同热处理制度下, 产生的新施主浓度 ΔN_d 点状缺陷密度 ρ_p 及杆状缺陷密度 ρ_r

热处理序号	热处理制度	ΔN_d (10^{15} cm^{-3})	ρ_p (cm^{-3})	ρ_r
4#-8	450℃30h + 650℃144h	5.4	6×10^{15}	高
4#-3	450℃30h + 650℃10h	1.4	3×10^{14}	(未发现)
5#-8	原生 → 650℃144h	2.2	2×10^{15}	高
6#-8	1000℃5h + 650℃144h	1.0	1×10^{14}	(未发现)
7#-8	450℃30h + 750℃144h	2.5	3×10^{15}	最高
7#-3	450℃30h + 750℃10h	2.5	3×10^{14}	一般

为了探讨新施主与体内缺陷的关系, 对各种热处理条件下硅体内所形成的杆状缺陷的密度 ρ_r , 点状缺陷的密度 ρ_p 进行了测定, 结果见表 1. 在表 1 中还同时列出相应热处理条件下硅内所形成的新施主浓度 ΔN_d .

用 TEM-200CX 高分辨电子显微镜对经 450℃ 30h 预处理的 650℃ 退火样品中的点状缺陷进行了高分辨观察, 发现点状缺陷有两种类型:

1) 缺陷平面垂直于观察面状态 (end-on 状态) 的晶态沉淀.

图 4 (见图版 I) 给出一个 end-on 条件下片状沉淀的高分辨象. 由于热处理温度较低, 基体点阵只发生了一定的扭转, 还没有最终形成沉淀相结构, 沉淀位于 Si (100) 面内, 长约 100 Å, 厚约 2—3 个原子层.

图 5 (见图版 I) 中的沉淀相结构已经较为明显, 与基体中菱形衬度图形不同, 沉淀相区域部分地明显表现出方形点阵 (见图 5 中黑色方框所示四个阵点). 分析^[10]指出, 这种晶态沉淀相是晶体结构为 β -方石英^[14]的 SiO_2 片状沉淀. 它们和硅基体的取向关系为

$$\text{Si}(100) // \text{方石英}(100) \quad \text{Si}[011] // \text{方石英}[010].$$

2) 缺陷平面倾斜于观察面状态 (非 end-on 状态) 的片状应力区效应.

点状缺陷高分辨象的另一类如图 6 (见图版 I), 它们可能是晶态片状沉淀处于非 end-on 状态下的情况, 由于厚度很薄, 当它们倾斜于样品表面时, 上下两侧硅基体与沉淀物引起的畸变同时作用, 引起所观察到的衬度.

三、讨 论

TEM 观察结果表明, 650—750℃ 范围内热处理硅中形成杆状及点状 (高倍下为片

状)缺陷,由于同时测量了相伴产生的新施主,所以可以进一步探讨它们之间的关系。

由表 1, 样品 4[#]-8 中产生的施主浓度约为样品 5[#]-8 中的 2.5 倍, 两者分别为 5.40×10^{15} , $2.20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. 两样品中杆状缺陷密度没有明显差异, 而点状缺陷密度 4[#]-8 约为 5[#]-8 的 3 倍, 分别为 6×10^{15} , $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 与新施主浓度的变化大致相对应。

在 1000°C 5h 预处理, 650°C 144h 长时间退火的样品 6[#]-8 中, 硅体内只发现少量点状缺陷, 其密度约为 $0.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 同时硅体内形成了约 $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 浓度的新施主, 但没有发现杆状缺陷. 与之相似, 650°C 10h 短时间退火的样品 4[#]-3 中, 也没有形成杆状缺陷, 只发现少量点状缺陷, 密度约为 $0.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 而此时硅体内已产生 $1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 浓度的新施主。

7[#]-3, 7[#]-8 样品中点状缺陷密度差别不大, 但 7[#]-8 样品中杆状缺陷密度明显高于样品 7[#]-3。

由以上几个方面的比较, 可以看出, 新施主的形成与热处理时硅体内产生的点状缺陷密切相关, 而与杆状缺陷没有明显联系。

我们已经得出新施主的形成与硅体内的点状缺陷有关, 根据高分辨电子显微镜观察结果的分析可知, 它们是 β -方石英片状晶态沉淀, 与硅基体在共同的 (100) 界面上成共格关系. 在界面上, 有一半与这些片状沉淀相联系的基体硅原子处于失配状态产生悬挂键, 悬挂键在一定的热激活条件下产生离化而产生自由电子, 这些自由电子可能成为新施主的来源。

假设片状缺陷密度为 $\rho_p(\text{cm}^{-2})$, 平均直径为 $\bar{R}(\text{cm})$, 单位 Si/SiO₂ 界面上所有悬挂键提供的总电子数为 $n_e(\text{cm}^{-2})$, 这些电子的离化百分率设为 f , 根据上述关于新施主来源的设想及 Si/SiO₂ 界面的共格关系, 设新施主的浓度为 $\Delta N_d(\text{cm}^{-3})$, 则

$$(\Delta N_d)_{\text{理论}} = \frac{\pi}{2} \rho_p \bar{R}^2 n_e f (\text{cm}^{-3}). \quad (1)$$

以经过 450°C 30h + 650°C 144h 处理的 4[#]-8 样品为例, ρ_p 约为 10^{15} cm^{-2} , $\bar{R}$ 约为 100 Å 或 10^{-6} cm , 由 β -方石英与硅基体的界面结构, 得到 n_e 约为 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 取离化百分比 f 为 $10^{-9[9]}$. 将上述各参量代入 (1) 式得到

$$(\Delta N_d)_{\text{理论}} \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}.$$

与实验结果

$$(\Delta N_d)_{\text{实验}} = 5.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

相当接近, 保持数量级上的一致。

由图 2 看出, 经 450°C 预处理再经 650°C 退火的样品, 新施主浓度在 0—144 h 内一直保持稳定增长的趋势, 而预处理条件相同但经 750°C 退火的样品, 新施主初始形成速率增大, 浓度很快接近饱和 (约 15h), 但所能达到的最大值较低。

新施主的这些不同的变化规律, 可以用产生新施主的 β -方石英沉淀的形核、长大过程的差异解释^[15]。

650°C 处理时, 温度较低、沉淀形核率低, 生长速度较慢, 因而新施主初始产生速率较慢, 但由于 650°C 下间隙氧过饱和度较大, 核心临界半径较小, 可以形成数量较多的 β -方石英沉淀核心, 并且可以稳定地长大, 使得新施主浓度随退火时间的延长持续地增加。

当退火温度为 750℃ 时, 由于温度高, 沉淀形核率比 650℃ 大^[16], 长大速度也较快, 但是其间隙氧的过饱和度较低, 导致沉淀临界形核半径较大、形核总数比 650℃ 的要少, 因此, 随热处理时间的延长, 新施主浓度的变化表现为初始形成速率快, 达到饱和的时间短, 而最大施主浓度值较低。

把经过 650℃ 退火的样品再进行了 825℃ 和 1050℃ 的高温处理, 发现在 825℃ 热处理时新施主消除速率比 1050℃ 处理慢得多^[20], 我们认为, 这是形成施主的 β -方石英沉淀在高温下结构变化和聚集速度受温度控制的结果, 高温退火后的 CZ-Si 中, 非晶态沉淀已被众多的作者所发现^[17-19], 我们的实验表明, 非晶态沉淀的前驱为 β -方石英, 随着 β -方石英向非晶态的转化和聚集, 沉淀物界面上悬挂键数量不断减少, 温度越高, 悬挂键消失速度越快, 新施主浓度则表现为更快速地下降。

四、结 论

含氧较高的 CZ-Si 在 650—750℃ 退火时, 伴随着固溶氧浓度的降低, 产生新施主同时形成点状及杆状缺陷, 新施主的形成与点状缺陷有明显的对应关系, 而与杆状缺陷没有直接联系。点状缺陷与硅基体成 Si (100)//方石英 (100) Si [011]//方石英 [010] 取向关系, 其为片状 β -方石英晶态 SiO₂ 沉淀。新施主可能来源于此类沉淀物界面上失配硅原子悬挂键的离化效应。新施主浓度的变化可以从晶态 β -方石英沉淀的形核、长大过程及其结构的变化得到解释。

- [1] P. Capper *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 1646.
- [2] C. S. Fuller *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **2**(1958), 1264.
- [3] C. Y. Kung, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 2817.
- [4] P. M. Grinshtein, *Sov. Phys. Semicond.*, **12**(1978), 68.
- [5] V. Cazcarra *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 4206.
- [6] C. Y. Kung *et al.*, in *VLSI Sci. and Technol.*, (1985) p. 446.
- [7] W. Bergholz, in *VLSI Sci. and Technol.* (1986), p. 876.
- [8] K. Hölzlein *et al.*, *Appl. Phys.*, **A34**(1984), 155.
- [9] L. Zhong *et al.*, in *VLSI Sci. and Technol.* (1986), p. 813.
- [10] Z. G. Xiao *et al.*, *Mater. Sci. and Eng.*, **92**(1987), 19.
- [11] A. Ohsawa *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 5733.
- [12] L. Y. Lin *et al.*, *Semiconductor and Integrated Circuit Technology*, Ed. by X. Y. Wang, B. X. Mo, World Scientific, Singapore, (1986), p. 111.
- [13] 许振嘉, 电子学报, **11**(1982), 16.
- [14] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure*, Second Edition Interscience Publication, New York, Vol. 1, p. 318.
- [15] A. Ourmazd *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **56**(1984), 1670.
- [16] N. Inoue *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982), 2780.
- [17] H. Bender, *Phys. stat. Sol. (a)*, **86**(1984), 245.
- [18] H. L. Tsai, *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), 3775.
- [19] H. L. Tsai, in *VLSI Sci. and Technol.*, (1986), p. 790.
- [20] 李家全, 北京科技大学硕士学位论文, (1988).

RELATIONSHIP BETWEEN NEW DONOR AND OXIDE PRECIPITATES IN ANNEALED CZ-SILICON

LI JIA-QUAN XIAO ZHI-GANG KE JUN

Department of Material Physics,

Beijing University of Science and Technology

(Received 2 September 1988)

ABSTRACT

New donor and oxygen precipitate in CZ-silicon are studied by means of Hall measurement, IR measurement and TEM observation. Two types of defect are observed in specimens annealed at 650—750°C, that is, rod-like defects and plate-like defects. New donor generation is mainly related to the plate-like defects, which are identified as β -cristobalite according to the HREM results. It is suggested that the new donor originates from the ionization of dangling bonds of silicon atoms on precipitates/matrix interfaces and is controlled by the nucleation and growth of β -cristobalite precipitates.