

Ham 理论的验证及其应用

栾 洪 发

清华大学微电子学研究所, 北京 100084

肖 治 刚 柯 俊

北京科技大学材料物理系, 北京 100083

(1993 年 2 月 22 日收到; 1993 年 6 月 14 日收到修改稿)

利用直拉硅单晶中氧化物沉淀的生长, 选择两步热处理制度, 验证了 Ham 有关扩散控制沉淀生长理论, 并尝试应用 Ham 理论对氧化物沉淀的形核进行处理。

PACC: 6475; 6170; 6480

一、引 言

1958 年 Ham^[1] 发展了扩散控制沉淀生长理论, 通过系统组分变化, 有可能利用这一理论直接求得沉淀数目。鉴于硅单晶具有纯度高、缺陷少等特点, 因此利用直拉硅单晶中氧化物沉淀的研究来验证 Ham 理论具有其它材料所无法比拟的优点。

本文采用氧化物沉淀低温形核和高温长大二步热处理制度, 利用光学显微镜、透射电子显微镜和红外吸收光谱法对氧化物沉淀的密度、结构和大小进行了研究。并与 Ham 理论求得的结果进行对比, 理论与实验符合得较好, 从而验证了 Ham 理论的正确性。

通过 Ham 理论, 由氧化物沉淀长大的研究结果来推算氧化物沉淀的形核, 本文进行了尝试。所得形核速率随形核温度和时间的变化规律与 Inoue 等人^[2]的结果定性相符, 但形核数量的计算结果却明显偏低, 文中对可能的原因进行了讨论。

二、实 验

实验所用样品直径为 53 mm, 晶向为 $\langle 100 \rangle$, 电阻率约为 $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$, 导电型号为 P 型, 间隙氧杂质浓度为 $[\text{O}_i]_0 = (8.8 \pm 0.1) \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 替位碳杂质浓度低于 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 厚度为 1.5 mm 的单晶片。热处理是在双层扩散炉中进行的, 选择氧气作保护气氛。

热处理采用低温形核和高温长大两步制度, 具体热处理制度和相应样品编号示于图 1。A 类样品用以研究氧化物沉淀形核速率与形核温度的关系; B 类样品研究氧化物沉淀粒子数密度随热处理时间的变化。其中 A_2 与 B_1 为同一样品。

每步热处理后, 进行红外测量以获得热处理引起的间隙氧杂质浓度的变化。测量采用 $[\text{O}_i] = 2.45 \times 10^{17} \alpha (\text{cm}^{-3})$ 标准, 测量温度为室温, 测量数据的标准偏差为 $0.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。利用光学显微镜观察、测量沉淀密度, 先将处理后的样品表面磨掉约 200 μm ,

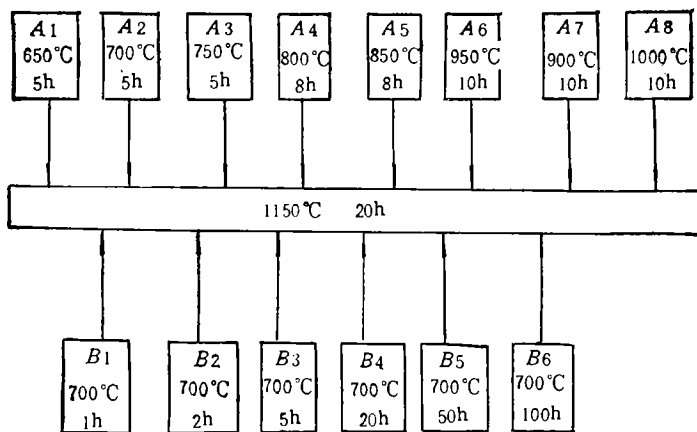


图1 样品编号及热处理制度

以排除表面影响,经抛光后,用 wright 腐蚀液浸蚀 5 min, 之后进行观察. 利用透射电子显微镜 (TEM) 观察沉淀的结构,测定沉淀的大小,所用电子显微镜为 JEOL-100CX,样品制备同文献[4].

三、实验结果

1. 红外测量结果

所有样品在每步热处理后均进行红外测量,结果列于表 1, 其中 $[O_i]_1$ 和 $[O_i]_2$ 分别代表第一步和第二步处理后样品中间隙氧杂质浓度.

表1 $[O_i]_1$ 和 $[O_i]_2$ 数据

样 品	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1	B2	B3	B4	B5	B6
$[O_i]_1 / 10^{17} \text{cm}^{-3}$	7.5	8.7	9.3	8.2	7.9	7.9	8.7	7.2	7.6	8.5	8.7	9.3	7.0	4.0
$[O_i]_2 / 10^{17} \text{cm}^{-3}$	7.3	7.8	7.4	4.3	4.4	6.2	7.2	6.7	7.4	7.6	7.8	6.4	5.3	3.7

注意到 $[O_i]_1 - [O_i]_2$ 只与第一步热处理过程中形成的较大氧化物沉淀核心相关,尽管 $[O_i]_1$ 变化无规律,但 $\{[O_i]_1 - [O_i]_2\}/t_1$ 的变化是有规律的,如图 2 所示. 而 $\{[O_i]_1 - [O_i]_2\}/t_1$ 可表征第一步热处理的形核速率,这里的 t_1 为第一步热处理时间.

2. 光学显微镜结果

在光学显微镜下,对 A 类和 B 类样品进行观察,显示的主要缺陷为体层错和形貌为点状的微缺陷,由于在未经热处理的样品中未观察到这种微缺陷,因而这种微缺陷对应于热处理形成的氧化物沉淀及其诱生的各种位错环等二次缺陷,如图 3 所示.

由于微缺陷代表氧化物沉淀及其诱生的位错环等,因此其密度大体应与氧化物沉淀的密度在同一数量级但较氧化物沉淀密度高. 本文对部分样品的微缺陷密度进行了测量,结果列于表 2. 由于缺陷分布不均匀,测量的相对误差为 100%.

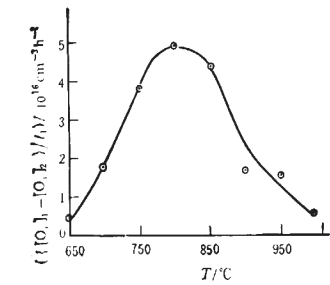


图 2 $\{[O_i]_h - [O_i]_i\} / \xi_i$ 与温度 T_i 的关系



图 3 光学显微镜观察到的点状和层错形貌

表 2 实验测得的微缺陷密度 N^*

样 品	A7	A8	B1
$N^*/10^6\text{cm}^{-2}$	4.0	1.8	5.2

3. TEM 观察结果

由于沉淀粒子数密度较低,直接由 TEM 测量沉淀密度较为困难,但可以利用 TEM 观察沉淀粒子形貌,测量沉淀尺寸。

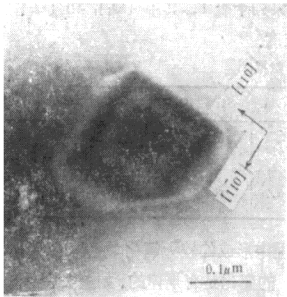


图 4 回字形形貌沉淀物
 $B(001) \ g[220]$ 明场

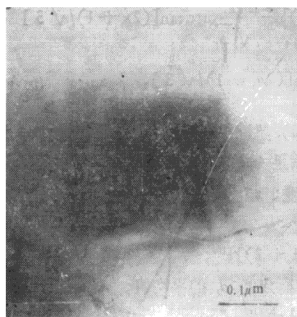
图 4 为在 A3 样品中观察到的具有回字形形貌的沉淀物,热处理制度为 $750^{\circ}\text{C}, 5\text{ h} + 1150^{\circ}\text{C}, 20\text{ h}$ 。由相应衍射谱可定出回字形的边沿 $\langle 110 \rangle$ 方向。

图 5 和图 6 分别为此沉淀物在 $(001), (112)$ 面上的投影和在 $(001), (110)$ 面上的投影。考虑到沉淀为非晶结构,硅单晶相应于操作反射矢量 $g[220]$ 的消光距离为 $\xi_g = 75.7\text{ nm}$,若以等厚条纹解释照片上的条纹,则可推得此沉淀为底面在 (001) 面上的正四棱锥结构。考虑到硅单晶的对称性,可判定相应的氧化物沉淀为与基体硅单晶八个 $\{111\}$ 面相交的八面体沉淀。

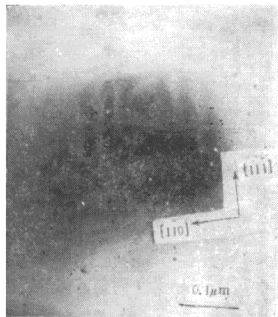
此沉淀在试样减薄过程中被截为正四棱锥。图 7 为八面体氧化物沉淀的结构示意图。同样的沉淀在其它样品中也被观察到,但未经热处理的样品中则未观察到这种沉淀物。

表 3 部分样品中八面体沉淀棱长 a^* 的实验结果

样 品	A3	A5	A6	B4
$a^*/\mu\text{m}$	0.23	0.10	0.25	0.15

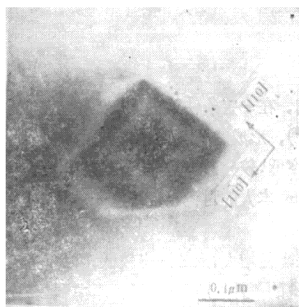


(a) $B(001)$



(b) $B(112)$

图5 八面体沉淀在(001)和(112)面上的投影



(a) $B(001)$ $g[220]$ 明场



(b) $B(011)$ $g[022]$ 明场

图6 八面体沉淀在(001)和(011)面上的投影

与前文分析相一致,沉淀密度较低,无法进行密度测量。同样,沉淀尺寸的统计分析也较困难,本文对部分样品中的八面体沉淀尺寸进行了随机测量,结果列于表3。由于实验测得的多为正四棱锥边长,因此测量的 a^* 值应较正八面体沉淀的边长小。

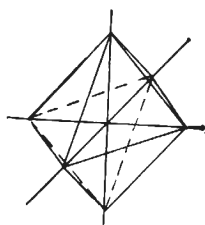


图7 八面体沉淀结构示意图

四、由 Ham 理论求氧化物沉淀粒子数密度

1. Ham 理论

1958 年 Ham^[1] 发展了扩散控制沉淀生长理论。作者在如下假定下,得出沉淀过程中,基体溶质浓度按下式变化:

$$D t [\rho_s (1+z)]^{1/3} / r_i^2 \rho_i^{1/3} = \frac{1}{6} \ln \{ (u^2 + u + 1)(u_0^2 - 2u_s + 1) / (u^2 - 2u + 1) \}$$

$$\cdot (u_0^2 + u_0 + 1)\} - \frac{1}{\sqrt{3}} \arctan[(2u + 1)/\sqrt{3}] + \frac{1}{\sqrt{3}} \arctan[(2u_0 + 1)/\sqrt{3}], \quad (1)$$

其中 $\rho_0 = \rho(0) - \rho_s$ 为初始基体溶质浓度 $\rho(0)$ 超过平衡浓度 ρ_s 的平均值; ρ_c 为沉淀中溶质浓度超过 ρ_s 的部分; t 为时间; r_s 满足 $4\pi r_s^3 N/3 = 1$ 为作者引入的一个沉淀粒子对应基体的等价球半径; N 为沉淀粒子数密度; $z = r_0^3(0)\rho_c/r_s^3\rho_0$ 为 $t = 0$ 时沉淀的溶质分数; $r_0(0)$ 为沉淀粒子的初始半径;

$$u = \{1 - \bar{\rho}(t)/[\rho_0(1 + z)]\}^{1/3}; \quad (2)$$

$\bar{\rho}(t) = \rho(t) - \rho_s$ 为 t 时刻基体溶质浓度超过平衡浓度 ρ_s 的平均值;

$$u_0 = [1 - 1/(1 + z)]^{1/3}. \quad (3)$$

假设条件为: 1) 沉淀粒子尺寸较沉淀粒子间距小很多; 2) $t = 0$ 时, 沉淀粒子规则排列, 其周围溶质分布是对称的; 3) 沉淀长大过程中沉淀粒子数保持不变; 4) 沉淀粒子为球形, 沉淀长大为溶质扩散控制过程。

2. 直拉硅单晶中氧化物沉淀的分析

由于直拉硅单晶中的间隙氧杂质是过饱和的, 在一定条件下进行热处理将形成氧化物沉淀, 考虑到间隙氧杂质浓度较低 ($\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$), 形成的沉淀尺寸较小, 因此 Ham 理论的假设条件 1) 很容易满足。由于沉淀粒子密度低, 较分散, 相互间干扰较弱, 因此引入 Ham 理论 2) 假设不会导致很大误差, 而且 Ham 本人的讨论也表明这一条件不是绝对的。

由于高温条件下, 样品过饱和度降低, 临界核半径增大, 形核速率较低, 因此在研究氧化物沉淀长大时可忽略形核作用, 因此 Ham 理论的条件 3) 可以接受。考虑到高温热处理, 直拉硅单晶中形成的氧化物沉淀多为八面体结构, 较接近于 Ham 理论要求的球状粒子, 而 Wada 等人^[3]已证实氧化物沉淀的生长为扩散控制过程, 因此 Ham 理论的条件 4) 也得到满足。从而可利用直拉硅单晶中氧化物沉淀的高温长大过程验证 Ham 理论的正确与否。

3. 利用 Ham 理论求氧化物沉淀的核心数密度

把 Ham 理论应用到氧化物沉淀的第二步高温长大过程, 可求得氧化物沉淀粒子数密度。本文取

$$z = ([O_i]_0 - [O_i]_1)/([O_i]_0 - [O_i]_{eq}), \quad (4)$$

其中 $[O_i]_0 = 8.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 为原始样品间隙氧杂质浓度, $[O_i]_{eq} = 3.6 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 为 1150°C 平衡间隙氧杂质浓度。

以 $\bar{\rho}(t) = [O_i]_2 - [O_i]_{eq}$ 和 $\rho_0 = [O_i]_1 - [O_i]_{eq}$ 代入(2)式得

$$u = \{1 - ([O_i]_2 - [O_i]_{eq})/([O_i]_1 - [O_i]_{eq})(1 + z)\}^{1/3}. \quad (5)$$

将表 1 的数据代入(4),(5)和(3)式可求得不同样品的 z , u 和 u_0 值, 结果列于表 4 对 $[O_i]_1 > [O_i]_0$ 的特殊情况, 取 $z = 0$ 。

表 4 计算得到的 z , u 和 u_0

样 品	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Z	0.25	0.019	0	0.12	0.17	0.17	0.019	0.31	0.23	0.058	0.019	0	0.35	0.92
u	0.63	0.58	0.69	0.95	0.94	0.79	0.68	0.70	0.61	0.62	0.58	0.30	0.36	0.95
u_0	0.58	0.26	0	0.47	0.52	0.52	0.26	0.62	0.57	0.38	0.26	0	0.64	0.78

考虑氧化物沉淀为 SiO_2 , 其比重为 2.32, mole 体积为 26 cm^3 , 而且 $[\text{O}_i]_{\text{eq}}$ 较 SiO_2 中氧原子浓度低很多, 因此取

$$\rho_c = 2 \times 6.02 \times 10^{23} / 26 = 4.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}.$$

在 1150°C , 直拉硅单晶中间隙氧杂质的扩散系数为 $D = 1.78 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 热处理时间为 $t = 20 \text{ h} = 7.2 \times 10^4 \text{ s}$.

将 ρ_c, ρ_0, D, t 和表 4 中数据代入(1)式, 可求得等价球半径 r_e , 进而由 $4\pi r_e^3 N / 3 = 1$ 求得氧化物沉淀粒子数密度 N , 结果列于表 5.

表 5 不同样品的 r_e 和 N 数据

样品	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	B1	B2	B3	B4	B5	B6
$r_e / 10^{-4} \text{ cm}$	26	14	10	6.1	6.4	10	11	19	31	14	14	8.5	9.4	5.6
$N / 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	10.13	0.93	2.2	10	8.9	2.1	1.9	0.33	0.083	0.84	0.93	3.9	2.8	14

对比表 5 中的数据 N 与表 2 中的 N^* , N 与 N^* 为同一数量级, 表明由 Ham 理论求得的氧化物沉淀粒子数密度 N 与实际情况是相近的.

结合红外测量数据和 N 值可以求出样品中相应沉淀的平均尺寸, 这样求得的 A3, A5, A6 和 B4 样品中八面体沉淀的平均棱长 a 数据列于表 6, 对比于表 3 中的实验值, a^* 均小于 a . 但两者相近, 表明计算得到的 a 值有一定可靠性, 从而进一步说明由 Ham 得到的沉淀粒子数密度 N 是与实验大致相符的. 这里需要说明的是尽管实验值是随机的, 可能引入较大误差, 但所有结果均能较好地与 a 相符, 因此仍能为以上分析提供有力的支持.

表 6 部分样品中八面体沉淀的棱长计算值

样 品	A3	A5	A6	B4
$a / \mu\text{m}$	0.31	0.28	0.38	0.30

五、由 Ham 理论推算氧化物沉淀的形核

上节求得的 N 为超过 1150°C 氧化物沉淀临界核心半径的氧化物沉淀粒子数密度, 由于低温临界核半径较小, 因此在高温处理时尚有部分较小的氧化物沉淀溶解, 所以 N 并不是低温形成核心的全部. 形核速率 $J_s = N/t_1$ 不能成立, 这里 t_1 为低温热处理时间.

本文引用有效热处理时间 t_{eff} , 其定义为

$$t_{\text{eff}} = t_1 - t_2, \quad (6)$$

t_2 为在低温下,由低温临界核半径 r_T^* 长到相应的高温临界核半径 r_T^* 所需时间。从而形核率为

$$J_s = N/t_{\text{eff}}. \quad (7)$$

近似取氧化物沉淀临界核心为球形,忽略畸变能,并认为 $\Delta G_v = (T_c - T)\Delta H_v/T_c$ 。在 $T_c - T$ 较大时也满足,则临界核半径 r_T^* 为

$$r_T^* = -2\sigma T_c / \Delta H_v (T_c - T), \quad (8)$$

其中 σ 为沉淀基体界面能, ΔH_v 为溶解热, T_c 为饱和温度。

Inoue 等人^[2]给出了相应数据, $\Delta H_v = 6.67 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3$, $\sigma = 430 \text{ erg/cm}^3$ 。本文取 $T_c = 1300^\circ\text{C}$, 代入(8)式可求得不同温度下的 r_T^* , 结果列于表 7。

表 7 r_T^* 数据

温度/ $^\circ\text{C}$	1150	1000	950	900	850	800	750	700	650
r_T^*/nm	1.3	0.67	0.57	0.50	0.44	0.40	0.37	0.34	0.31

氧化物沉淀由低温的 r_T^* 长到 r_{1150}^* 所需氧原子数目为

$$N_{O_1} = 4\pi\rho_c[r_{1150}^{*3} - r_T^{*3}]/3. \quad (9)$$

而 t_2 时间内间隙氧原子的扩散距离为 $(D_T t_2)^{1/2}$ 。假设沉淀周围 $(D_T t_2)^{1/2}$ 范围内多余氧原子的一半扩散到沉淀使其长大,则 t_2 时间内沉淀获得的氧原子数目为

$$N_{O_2} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{4\pi}{3} (D_T t_2)^{3/2} ([O_i]_0 - [O_i]_{\text{eq}}^T) \right\}, \quad (10)$$

其中 D_T 和 $[O_i]_{\text{eq}}^T$ 分别为温度 T 时,间隙氧杂质在硅单晶中的扩散系数和饱和浓度。

联立(9)和(10)式,可求得 t_2 为

$$t_2 = \frac{1}{D_T} \{ [2\rho_c(r_{1150}^{*3} - r_T^{*3}) / ([O_i]_0 - [O_i]_{\text{eq}}^T)] \}^{2/3}, \quad (11)$$

进而可由(6)式求得 t_{eff} , 由(7)式求得形核率 J_s , 所得结果列于表 8。

表 8 A 类样品的 t_2, t_{eff} 和 J_s 数据

样 品	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
第一步热处理	650 $^\circ\text{C}$ 5h	700 $^\circ\text{C}$ 5h	750 $^\circ\text{C}$ 5h	800 $^\circ\text{C}$ 8h	850 $^\circ\text{C}$ 8h	900 $^\circ\text{C}$ 10h	950 $^\circ\text{C}$ 10h	1000 $^\circ\text{C}$ 10h
t_2/h	4.4	0.87	0.2	5×10^{-2}	2×10^{-2}	5×10^{-3}	2×10^{-3}	4×10^{-4}
t_{eff}/h	0.6	4.1	4.8	8	8	10	10	10
$J_s/10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$	2.2	2.3	4.6	12	11	2.1	1.9	0.33

以表 8 中数据做 J_s-T 关系图,得图 8。由图 8 可见,氧化物沉淀最大形核速率对应的温度介于 800—850 $^\circ\text{C}$ 之间。

以表 5 中 B 类样品的数据,做 $N-t$ 关系图,得图 9。由图 9 可见,氧化物沉淀粒子数

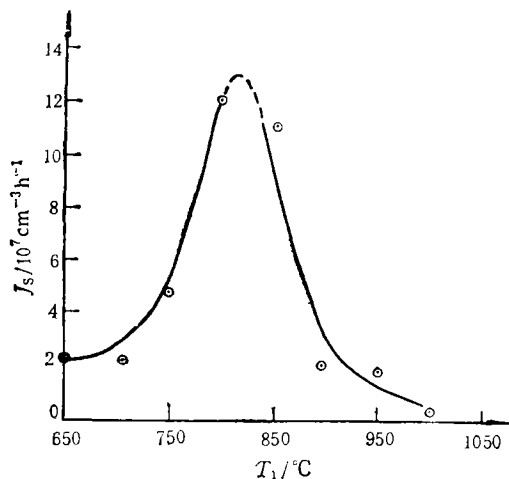


图8 氧化物沉淀形核速率与形核温度的关系

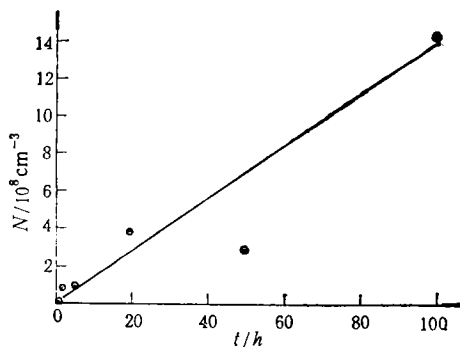


图9 700°C热处理形成的氧化物沉淀核心密度与热处理时间的关系

密度随热处理时间的变化与理论曲线定性相符,表明氧化物沉淀的形核孕育期较短,稳态形核期较长。

对比 Inoue 等人^[2]的结果,除 $T_{\max} \approx 800^\circ\text{C}$ 略高于 Inoue 等人的 750°C 的结果外,主要差别在于 J_s 的数值, Inoue 等人的数据约比本文的结果高两个数量级。作者^[4]对 850°C , 100 h 热处理样品中的氧化物沉淀密度进行了测量,结果为 10^{14}cm^{-3} 数量级,表明本文的 J_s 明显偏低。

本文利用光学显微镜和 TEM 分析了 A 类和 B 类样品中氧化物沉淀的密度和大小、结构等,分析表明由 Ham 理论求得的氧化物沉淀密度 N 与实验相符,因此导致 J_s 偏低的主要原因是 t_{eff} , 即 t_2 的估计偏差太大。

文献[3]给出了片状氧化物沉淀的长大公式

$$V_{\text{OP}} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \pi \{ ([\text{O}_i]_0 - [\text{O}_i]_{\text{eq}}) / \rho_c \}^{3/2} (D_T t)^{3/2}, \quad (12)$$

其中 V_{OP} 为氧化物沉淀体积,若按(12)式对 t_2 进行估计,可得 1000°C , $t_2 = 9.1 \times 10^{-3}\text{h}$; 650°C , $t_2 = 10\text{h}$, 总体来看引起 J_s 改进不大。若以 $\Delta G_v = -(RT/\tilde{V}_{\text{SiO}_2}) \ln \{ [\text{O}_i] / [\text{O}_i]_{\text{eq}} \}$ 进行分析,结果改善仍不大。其中 $\tilde{V}_{\text{SiO}_2}$ 为 SiO_2 mole 体积, R 为理想气体常数。

文献[4]测量了 650°C , 100h + 850°C , 10h 和 850°C , 100h 热处理样品中的氧化物沉淀粒子数密度,由此可估计 650 和 850°C 氧化物沉淀的形核速率分别为 1×10^{11} 和 $4 \times 10^{12}\text{cm}^{-3}\text{h}^{-1}$, 结合表 5 中 N 值,由公式(7)可求得 t_{eff} 分别为 1×10^{-4} 和 $2 \times 10^{-4}\text{h}$, 比表 8 中的计算值约低 4 到 5 个数量级。由经典形核理论出发, Inoue 等人^[5]对氧化物沉淀形核孕育期的估计也曾产生理论值较实验值低两个数量级的偏差。从理论上讲, t_{eff} 的估计会引入一定的误差,但产生几个数量级的偏差则对经典形核理论的适用性产生了疑问,即 t_{eff} 的引入是否合理?

尽管 t_{eff} 的估计导致 J_s 偏低,但由此得到的 J_s - T 关系与理论定性相符。

六、结 语

鉴于硅单晶具有高纯度,高完整性的优点,本文采用二步热处理制度,利用光学显微镜、透射电子显微镜和红外吸收光谱等方法研究了直拉硅单晶中的氧化物沉淀,所得结果与由 Ham 理论进行处理的结果相近,从而验证了 Ham 理论的正确性。由 Ham 理论推算沉淀形核的处理方法尚未见文献报道,本文对此进行了尝试。

北京科技大学材料物理系电子显微镜室和金相室对本文电子显微镜和金相工作给予了支持;北京有色金属研究总院402室和中国科学院半导体研究所一室给予了热情帮助。谨此一并致谢。

- [1] F.S.Ham, *J. Phys. Chem. Solids*, **6**(1958), 335.
- [2] N. Inoue, K. Wada and J. Osaka, *Semiconductor Silicon* (Electrochem. Soc. Princeton, New York, 1981), p. 254.
- [3] K. Wada, N. Inoue and K. Kohra, *J. Cryst. Growth*, **49**(1980), 749.
- [4] 栾洪发、肖治刚、柯俊, *半导体学报*, **14**(1993), 111.
- [5] N. Inoue, K. Watanabe, K. Wada and J. Osaka, *J. Cryst. Growth*, **24**(1987), 21.

DEMONSTRATION AND APPLICATION OF HAM'S THEORY

LUAN HONG-FA

Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084

XIAO ZHI-GANG KE JUN

University of Science and Technology, Beijing, Beijing 100083

(Received 22 February 1993; revised manuscript received 14 June 1993)

ABSTRACT

Ham's theory of precipitate growth controlled by diffusion is demonstrated by studying the growth of the oxygen precipitates at high temperature with two-step heat treatment. And the nucleation of the oxygen precipitates is discussed according to Ham's theory tentatively.

PACC: 6475; 6170; 6480