

微氮硅单晶中的空洞型原生缺陷*

余学功 杨德仁 马向阳 李立本 阚端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 研究了掺氮和不掺氮直拉硅单晶中, 空洞型原生缺陷(voids)的分布行为和其退火性质。从两种晶体不同位置取样, 观察与大尺寸 voids 相关的流水花样缺陷(FPD)沿晶体轴向的分布, 然后在 1050~1250°C 下 Ar 气中退火不同时间。实验结果表明在掺氮直拉硅中与较大尺寸 voids 相关的 FPD 缺陷的密度大量减少, 其体内这种 FPD 缺陷的退火行为与不掺氮直拉硅一样, 在高温下才能被有效的消除。这表明在直拉硅中掺氮可以抑制大尺寸的 voids 的产生, 而且掺氮硅中 voids 的内壁也有氧化膜存在。

关键词: 直拉硅; 掺氮; 空洞型缺陷

PACC: 7280C; 6170Q; 6170T

中图分类号: TN 304. 1⁺ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)12-1286-05

1 引言

随着大规模集成电路的发展, 线宽越来越小, 硅单晶中的空洞型原生缺陷(voids)越来越成为影响半导体器件成品率的主要因素。因为它导致器件 GOI 降低^[1,2], 使集成电路短路失效, 所以控制 voids 缺陷已经成为目前国际硅材料界研究的热点之一。

Voids 一般都是由{111}面构成的八面体结构, 尺寸在 100~200nm 左右, 它是在晶体生长过程中, 由空位聚集而成的, 与晶体生长条件密切相关^[3,4]。同时 voids 的密度很低, 一般在 10⁵~10⁶/cm³ 左右。正是由于 voids 的密度低, 体积小, 所以目前还没有一个测试工具能对它进行直接研究, 通常采用一些间接的手段来研究它。根据测量方法不同可把 voids 命名为晶体原生粒子(COP), 流水花样缺陷(FPD), 光层析散射缺陷(LSTD)。COP 是在 SC1 液 (NH₄OH : H₂O₂ : H₂O = 1 : 1 : 5) 腐蚀后由激光计数器观察到的^[5], FPD 是在 secco 液 (0.15mol/L K₂Cr₂O₇ : HF = 1 : 2) 择优腐蚀后观察到的^[6], LSTD 是由光散射层析摄影法(LST)观察到的^[7]。

大量的实验已经证实在高温下退火可以使 FPD 缺陷密度减少^[8,9], 同时降低晶体生长速率也可以抑制 voids 的产生, 使 FPD 缺陷密度大量减少, 但这大大降低了生产率^[10]。

在直拉硅中, 掺氮有两个主要效应, 即减少 voids^[11,12] 和促进氧沉淀^[13~15], 促进氧沉淀可以提高硅片的内吸杂能力。目前为了降低硅片的成本, 提高拉速是必不可少的, 这就必然会增加 voids 的密度。虽然在直拉硅中掺氮被认为可以抑制 voids 的生成, 但这方面研究还很少, 特别是氮抑制 voids 的机理和掺氮直拉硅中 voids 的退火性质还未见报道。

本文主要研究了在以空位方式生长的掺氮直拉硅单晶和不掺氮直拉硅单晶中原生 FPD 缺陷沿晶体轴向不同位置的分布行为及其退火性质, 分析讨论了掺氮直拉硅中氮对原生 voids 及其退火性质的影响及机理。

2 实验

为了研究掺氮对 voids 的影响, 我们生长了两

* 国家自然科学基金重点资助项目(批准号: 50032010)

余学功 男, 1978 年出生, 博士研究生, 现从事大直径直拉硅单晶中微缺陷的研究。

杨德仁 男, 1964 年出生, 教授, 长江学者, 现从事硅材料、太阳能电池和纳米材料的研究。

2002-03-02 收到, 2002-04-25 定稿

©2002 中国电子学会

根不同的单晶,一根是在 N_2 保护气氛下生长的 NCZ 硅单晶,另一根是在 Ar 保护气氛下生长的 CZ 硅单晶。两根单晶都是 p 型(111),直径 125mm,平均拉速 1.2mm/min,在这样的拉速下,晶体中的点缺陷主要是空位,两根晶体的其它生长参数几乎相同,然后分别在两根单晶相对应的四个不同位置取样,样品厚度为 0.7mm。两根晶体中间隙氧($[O_i]$)的含量几乎相同, $[O_i]$ 是由室温傅里叶红外仪(FTIR)测得,其转换因子为 $3.14 \times 10^{17}/cm^2$ 。将原生样品化学抛光后,在 secco 液中腐蚀 30min 后,用光学显微镜观察 FPD 缺陷的分布,FPD 缺陷的体密度是由观察到的面密度除以被腐蚀掉的硅片的厚度得到。然后在两根单晶中取 FPD 密度相近的原生样品在 Ar 气中不同条件下退火:(1) $1050\sim1250^\circ C$, 2h; (2) $1050^\circ C$, 0~8h, 退火后的样品上的 FPD 缺陷的密度也是按上述方法确定的。

3 实验结果

3.1 FPD 缺陷的分布

在 CZ 和 NCZ 两种单晶从头到尾四个不同位置取样观察了 FPD 缺陷的密度变化情况,结果如图 1 所示。由图可知 NCZ 硅中沿轴向任何部位 FPD 缺陷的密度都远远小于 CZ 硅中相对应位置。由于两根单晶的生长参数和热历史相同,所以我们认为 NCZ 硅中由于氮的掺入使与 voids 相关的 FPD 缺陷的密度大量减少,这说明氮能抑制 voids 生成。然而最近的研究已经证实在直拉硅中掺 N 增加了 voids 的密度,减少它的尺寸,这似乎与我们的实验结果相矛盾,但经过分析,不难得出这两者事实上是一致的。我们知道通过 FPD 缺陷来研究 voids,有一点必须指出的是在 secco 液里腐蚀得到的与 voids 相关的 FPD 的密度通常要比用其他方法(如 COP, LSTD)得到的密度要小一些。由此有理由相信在 secco 液腐蚀过程中并不是所有的 voids 都能表现为 FPD 缺陷的形式,仅仅那些尺寸大于某个临界值的 voids 能产生 FPD 缺陷。图 1 充分说明在直拉硅中掺 N 仅仅是减少大尺寸的 voids,而 NCZ 硅中更多的小尺寸的 voids 并没有通过 FPD 缺陷表现出来,所以在直拉硅中掺 N 能抑制大尺寸 voids 的产生,但是却增加了小尺寸 voids 的密度。最近我们的实验已经证实了这一点,详细的结果将另文报道。图

2 显示了在两种单晶相同部位 FPD 缺陷分布的光学显微镜的照片,可以看出 NCZ 硅中 FPD 缺陷的密度要远远小于 CZ 硅。

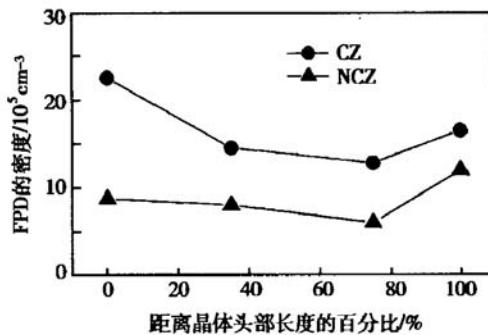
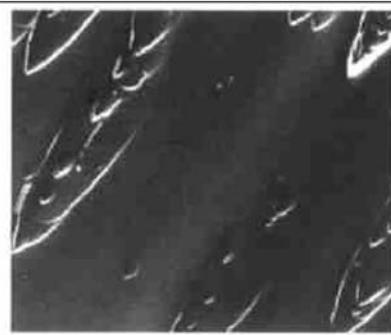


图 1 在两种单晶不同部位 FPD 缺陷密度的分布变化
Fig. 1 Density distribution of FPD along axis direction in both kinds of crystals



(a) CZ



(b) NCZ

图 2 在两种单晶相同部位 FPD 缺陷的密度分布 放大倍数为 100 倍
Fig. 2 Optical microscope photos of FPD density in both kinds of crystals. The magnification is 100.

3.2 NCZ 硅中 FPD 缺陷的退火性质

为了研究 N 对 voids 的退火行为的影响,我们在两根单晶上选择了原生 FPD 缺陷密度近似的样

品, 然后在 Ar 气氛下, 1050~1250°C 退火不同时间, 观察 FPD 缺陷的密度变化。图 3 显示了在 1050~1250°C 下退火 2h 后 NCZ 和 CZ 硅中与 voids 相关的 FPD 缺陷的密度的变化情况。结果发现, 随着

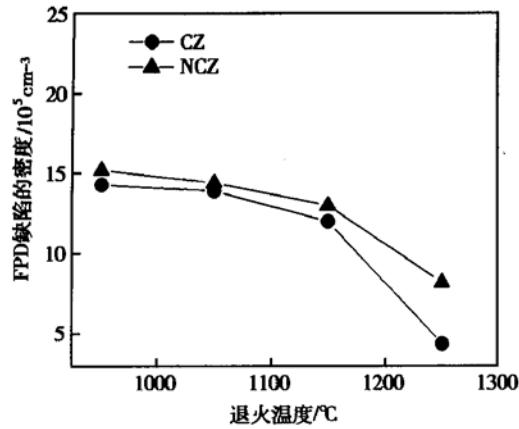


图 3 NCZ 和 CZ 硅在 1050~1250°C 退火 2h 后 FPD 密度的变化

Fig. 3 Variation of FPD density in NCZ and CZ silicon after annealing at 1050~1250°C for 2h in Ar ambient

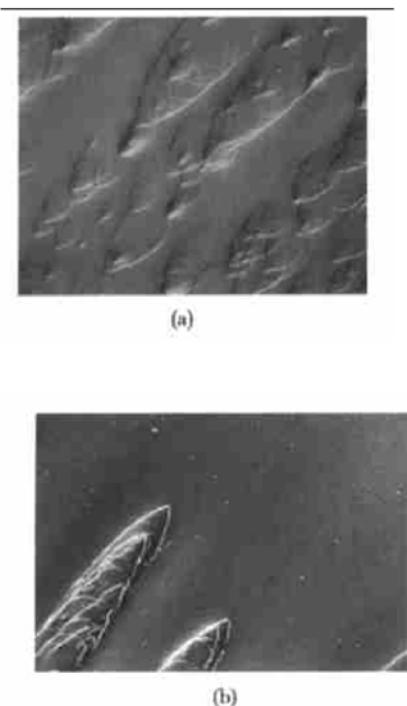


图 4 在 CZ 硅样品进行 1250°C 退火 2h 前后 FPD 缺陷的密度分布(放大倍数为 100 倍) (a) 原生; (b) 1250°C

Fig. 4 Optical microscope photos of FPD density in CZ crystals before and after 1250°C/2h annealing. The magnification is 100.

退火温度的增加, NCZ 和 CZ 硅中 FPD 缺陷的密度都在下降, 变化规律几乎相同, 当退火温度在 1250°C 时, FPD 的密度大量减少, 所以我们认为在 1250°C 下 Ar 气中退火可以消除 CZ 和 NCZ 硅中的 voids。图 4 显示了 CZ 硅样品在进行 1250°C 退火后 FPD 的光学显微镜照片。当两种样品在 1050°C 退火不同时间(0~8h), 其体内 FPD 缺陷密度的变化如图 5 所示。由图 5 可知, 两种晶体中 FPD 缺陷密度随退火时间的变化规律几乎相同, 当退火时间不是太长(不超过 2h), 两种晶体中 FPD 缺陷的密度变化都不大; 当退火时间继续增加, FPD 缺陷的密度随着时间的延长而逐渐减少, 当退火 8h 后, FPD 缺陷的密度显著减小。这说明直拉硅体内的 voids 的消除是个动力学过程, 这一点将在后面详细说明。

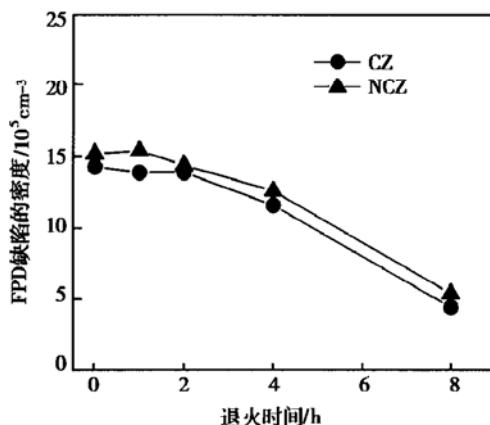


图 5 NCZ 和 CZ 硅在 1050°C 退火不同时间后 FPD 密度的变化

Fig. 5 Variation of FPD density in NCZ and CZ silicon with annealing time at 1050°C in Ar ambient

4 讨论

4.1 N 影响 voids 的机理

大量的实验已经证实 voids 是由空位聚集而形成的八面体结构的空位团, 其内壁有一层 2~4nm 厚的氧化硅。voids 的形成温度一般被认为在 1150~1080°C 之间。在 NCZ 硅晶体中与大尺寸 voids 相关的 FPD 缺陷密度大量的减少(图 1 和图 2), 充分说明了在直拉硅晶体中掺 N 可以抑制大尺寸 voids 的产生。关于 N 影响 voids 的原因目前还不清楚, 有

人^[16]通过理论计算认为氮能在 voids 的形成温度范围与空位形成稳定的 N₂-V₂ 复合体, 这些复合体的产生使得有效自由空位浓度降低, 从而抑制 voids 的生成, 但具体影响机制并未阐述。这里我们提出一个能较好解释实验现象的关于 N 影响 voids 的模型。这个模型建立在两个实验事实的基础上: (1) N 抑制直拉硅中大尺寸 voids 的产生, 但增加小尺寸的 voids 的密度; (2) N 能在高温下(voids 的形成温度以上)促进原生氧沉淀的生成, 关于这一点也已被我们其他的实验证实, 将另文详细阐述。在晶体生长过程中, 当 N 掺到直拉硅中以后, N 首先以 N-N 对形式存在于直拉硅中, 在晶体冷却到 1150℃, N-N 对将与空位反应生成 N₂-V₂ 复合体^[16], 这个反应方程如下:



其反应常数远小于 1. 由于氮在硅晶体中的分凝系数很小(0.0007), 所以溶进硅晶体内的氮(以 N-N 形式存在)浓度很低($\sim 10^{14}/\text{cm}^3$), 因此通过方程(1)反应得到的 N₂-V₂ 所消耗的空位浓度也很小, 它对 voids 的形成不会产生很大的影响。N₂-V₂ 将与氧结合进一步形成 N₂-O₂-V_n(> 1) 复合体, 这种复合体能成为氧沉淀的核心, 在晶体生长的高温阶段促进原生氧沉淀的生成。氧沉淀的生成由于体积膨胀必然要释放出大量的自由间隙硅原子, 与部分自由空位复合, 这样晶体中自由的空位浓度(C_0)大大降低。由于 voids 形核的驱动力是自由空位的过饱和度, 所以在 NCZ 硅中 voids 的成核温度要降低。当晶体冷却到 voids 的成核温度的时候, voids 的密度(N)和平均尺寸(R)与空位的浓度关系分别是由方程(2)和(3)决定的^[17]:

$$N = C_1 C_0^{-1/2} \quad (2)$$

$$R = C_2 C_0^{1/2} \quad (3)$$

C_1 和 C_2 在给定的温度下是常数。对于 NCZ 硅, 根据(2)和(3)式, C_0 的降低必然要导致其体内 voids 密度(N)的增加和平均尺寸(R)的减小。

4.2 N 对与 voids 相关的 FPD 缺陷退火性质的影响

由于 voids 的内壁有一层几个纳米厚的氧化膜, 这层氧化膜支撑着 voids 的八面体结构, 使 voids 在温度不太高的情况下退火很难被消除。当温度很高时(如 1250℃)或者在较低温度(如 1050℃)下长时间退火才能使 voids 消除(图 3 和图 4), 这说

明 voids 的消除是由扩散控制的动力学过程。我们认为 voids 消除要经历两个不可缺少的过程, 第一步是其内壁氧化层的崩塌, 而这个过程需要在高温下进行($\geq 1050^\circ\text{C}$ 以上), 使得氧化膜中氧由于浓度梯度充分扩散, 从而最终使氧化膜消除; 第二步是无内壁氧化膜的 voids 内部的空位扩散到表面而消失或者与晶体中自由间隙硅原子复合。由于 NCZ 和 CZ 硅单晶中与大尺寸 voids 相关的 FPD 缺陷的消除行为是相同的, 由此可以推测在 NCZ 硅晶体内的大尺寸 voids 的结构是与 CZ 硅晶体中的 voids 的结构相似, 其内壁也存在一层氧化膜, 从而使得两种晶体中的 voids 的消除规律差不多。

5 结论

对于 NCZ 硅中与 voids 相关的 FPD 缺陷的研究可得出以下几点结论:

(1) NCZ 硅中与 voids 相关的 FPD 缺陷密度大量减少, 这是由于 N 在晶体生长过程中能抑制大尺寸 voids 的生成, 我们认为 N 在高温下促进原生氧沉淀所释放的自由间隙硅原子与空位复合, 严重降低了空位的浓度, 使 voids 的形成温度降低, 最终导致了 voids 密度的增加, 尺寸的减小。

(2) NCZ 硅中 FPD 缺陷的退火行为与 CZ 硅几乎相同, 在 1250℃退火 2h, 或在 1050℃退火 8h 才能被明显消除。由此推测在 NCZ 硅单晶中的较大尺寸的 voids 的结构与 CZ 硅单晶的是相似的, 其内壁氧化膜的消除是这类缺陷消除的首要条件。

致谢 本文的工作得到浙江大学半导体厂的大力协助, 在此深表谢意。

参考文献

- [1] Park J G, Lee G S, Kwack K D, et al. Jpn J Appl Phys, 2000, 39: 197
- [2] Huth S, Breitenstein O, Huber A, et al. J Appl Phys, 2000, 88: 4000
- [3] Kato M, Yoshida T, Zkeda Y, et al. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: 5597
- [4] Bender H, Vanhellemont J, Schmolke R. Jpn J Appl Phys, 1997, 36: L1217
- [5] Ryuta J, Morria E, Tanaka T. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: L293
- [6] Yamagishi H, Fusegawa I, Fujimaki N. Semicond Sci Tech-

- nol, 1992, 7: A 135
- [7] Kato M, Yoshida T, Ikeda Y. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: 5597
- [8] Wijaranakula W. J Appl Phys, 1994, 75: 3678
- [9] Umeno S, Yanase Y, Hourai M, et al. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 5725
- [10] Itsumi M, Akiya H, Ueki T, et al. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: 812
- [11] Park B M, Seo G H, Kim G. J Cryst Growth, 2001, 222: 74
- [12] Ammon W, Holzl R, Virbulis J, et al. J Cryst Growth, 2001, 226: 19
- [13] Yang D, Ma D, Fan R, et al. Physica B, 1999, 308: 273
- [14] Sun Q, Yao K H, Gatos H C. J Appl Phys, 1992, 71: 3760
- [15] Aihara K, Takeno H, Hayamizu Y, et al. J Appl Phys, 2000, 88: 3705
- [16] Sawada H, Kawakami K. Phys Rev B, 2000, 62: 1851
- [17] Voronkov V V, Falster R. J Cryst Growth, 1999, 204: 462

Vacancy-Type Defects in Nitrogen-Doped Silicon^{*}

Yu Xuegong, Yang Deren, Ma Xiangyang, Li Liben and Que Duanlin

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

Abstract: The distribution and annealing behavior of vacancy-type grown-in defects in nitrogen-doped Czochralski silicon are presented. First, the distribution of FPDs relative to voids with larger size in both kinds of crystals along axis and radial directions is observed by an optical microscope and the concentration of oxygen ($[O_i]$) is measured by a Fourier transmission infrared spectrometer (FTIR) at room temperature at wave numbers of 1107cm^{-1} . After annealing between 1050°C and 1250°C in Ar ambient, FPDs on both kinds of samples are observed. It is found that the density of FPDs relative to voids with larger size in nitrogen-doped silicon is smaller than that in nitrogen-free silicon and the annealing behavior of voids in both kinds of samples is the same. It is suggested that nitrogen doping can suppress the formation of voids with larger size and there exists an oxide film inside voids in nitrogen-doped silicon as well as that in nitrogen-free silicon.

Key words: Czochralski silicon; nitrogen doping; vacancy-type defects

PACC: 7280C; 6170Q; 6170T

Article ID: 0253-4177(2002)12-1286-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50032010)

Yu Xuegong male, was born in 1978, PhD student. His research is major in the impurity and microdefects in Czochralski silicon single crystal.

Yang Deren male, was born in 1964, professor. His research is on silicon materials, solar cell and nano-silicon material.

Received 2 March 2002, revised manuscript received 24 April 2002

© 2002 The Chinese Institute of Electronics