

原生直拉无位错硅单晶中漩涡缺陷的观察

钱家骏 褚一鸣 范熨文 林兰英

(中国科学院半导体研究所)

1983年7月29日收到

本文用化学择优腐蚀显示、红外吸收光谱测量以及透射电子显微镜观察等方法,研究了原生无位错直拉(CZ)硅单晶中的漩涡缺陷。结果表明原生硅中存在有 I、II 两类漩涡缺陷, I 型漩涡缺陷是位错环、位错环团及堆垛层错等; II 型漩涡缺陷是一种沉淀物。实验表明这种沉淀物的结构是板片状 α -方石英(SiO_2)。在原生 CZ 硅中还观察到一种尺寸小于 100 埃的高密度(约 10^{12} — 10^{14} /厘米²) III 型缺陷。

一、引言

最近二十年来,随着集成电路技术的迅速发展,对硅单晶质量的要求越来越高,许多研究工作表明,硅单晶中尺度在微米或小于微米数量级的缺陷(简称微缺陷),对器件的性能、成品率等有很大影响。目前对这种微小尺度缺陷的研究,已成为材料工作者十分重视的课题。

宏观无位错硅单晶的微缺陷,是在晶体生长的冷却过程中,由过饱和的热点缺陷(间隙和空位)本身,或者它们与杂质的络合物凝聚形成的,因此与生长条件密切相关。通常,它们在晶体平行于生长轴方向的纵截面上呈条纹状分布,在垂直于生长轴的横截面上呈“漩涡”形状分布,因此人们又把它们称为“漩涡缺陷”。对区熔生长硅(FZ 硅)的漩涡缺陷,许多工作者^[1-6]进行了详细的研究,已经确定存在有若干种类的微缺陷。其中腐蚀坑(丘)呈“漩涡”花纹分布的,有大小不同的两类漩涡缺陷,一般把较大的称为 A 漩涡缺陷(A 团),较小的称为 B 漩涡缺陷(B 团)。高压透射电子显微镜观察表明^[3,4,5], A 漩涡缺陷是间隙型位错环或位错环团,单个位错环是沿 $\langle 110 \rangle$ 方向伸长,柏氏矢量为 $a/2\langle 110 \rangle$,大小在微米数量级。B 漩涡缺陷通常用透射电子显微镜(TEM)是检测不到的,只有经杂质缀饰之后,才会显现出可检测到的衬度。缺陷的尺度为数百埃,结构还无法确定。新近又发现了腐蚀坑呈均匀分布或随机分布的 C-和 D-缺陷^[7,8],它们的尺寸更小,密度在 10^9 — 10^{11} /厘米³,其结构和性质还不清楚。对直拉生长硅(CZ 硅)漩涡缺陷的研究,目前报道的还不多。^[2,9,10]由于在生长过程中从坩埚引进了大量的杂质(特别是氧),使漩涡缺陷的形成复杂化。对原生 CZ 硅中是否存在有漩涡缺陷,观点并未统一。de Kock^[12]认为 CZ 硅中也能形成与 FZ 硅相同的漩涡缺陷,即 A 团和 B 团,他和他的合作者们^[9,10]在 P 型掺杂的 CZ 硅中发现了类似于 FZ 硅的 A 漩涡缺陷和空位型的沉淀粒子,未能用 TEM 观察到 B 漩涡缺陷。此外,尽管他们所用材料中含有高浓度的氧($\sim 10^{18}$ 原子/厘米³),却

未能观察到氧的沉淀物。Huber 和 Sirtl^[11] 认为原生 CZ 硅单晶是完整的、无缺陷的, 在 850℃ 以上高温氧化产生的“漩涡”形状分布的缺陷, 是由热处理工艺引起的与氧有关缺陷, 它的出现完全取决于热处理的温度, 因此不同于“FZ”硅中的 A-和 B-漩涡缺陷。为了区别二者, 他们把 CZ 硅中由退火处理引起的“漩涡”形状分布的缺陷, 称之为“氧漩涡”。Series 等人^[12]报道了原生 CZ 硅中可以存在有呈“丘”形腐蚀图形的微缺陷, TEM 观察认为这种微缺陷是中心结合有小沉淀物 (~20 埃) 的位错环。和田一实等人^[13]在原生 CZ 硅中观察到 1000—5000 埃左右的方片状大氧化物沉淀。但[12]和[13]所报道的微缺陷, 能否直接与宏观上腐蚀图形呈“漩涡”形状分布的微缺陷相对应, 是不清楚的。通常认为器件工艺过程中的许多有害效应, 是与漩涡缺陷有关的, 因此明瞭 CZ 硅单晶中这种缺陷的本质, 对寻找提高 CZ 硅单晶质量的途径是十分必要的。在本文中, CZ 硅“漩涡缺陷”一词, 系指在未经热退火处理的原生硅单晶中, 宏观腐蚀图形呈“漩涡”形状分布的微缺陷。本工作对原生 CZ 硅漩涡缺陷进行 TEM 观察, 确定其结构和性质, 结合红外测量讨论其中一种漩涡缺陷的本质。

二、实 验

本工作所用硅单晶是用 CZ 方法生长的, 晶体直径在 40 毫米左右。P 型材料是掺硼的, N 型材料是掺磷的, 坩埚装料量在 400—1000 克左右。晶体中氧和碳杂质含量用红外光谱测量(氧含量用 1107 厘米⁻¹ 峰的吸收系数乘以 2.45×10^{17} 原子/厘米³, 碳含量用 607 厘米⁻¹ 峰吸收系数乘以 1.0×10^{17} 原子/厘米³ 计算)。晶体未经稳定电阻率的退火处理。典型材料的参数如表 1 所示。样品经切割、研磨和抛光之后, 按常规方法清洗, 用 Wright 腐蚀液^[14]显示漩涡缺陷, 以微分干涉相衬显微镜观察。选择有宏观“漩涡”花纹的样品供以下研究。

表 1 典型材料的参数

样品 \ 参数	型号	晶向	电阻率 $\Omega\text{-cm}$	[o]原子/厘米 ³	[c]原子/厘米 ³	缺陷类型
814028	P	[100]	6—10	9.2×10^{17}	1.4×10^{17}	籽晶端有 I、II、III 缺陷其 余部分 II 缺陷
81514	N	[111]	高阻	4.6×10^{17}	5.5×10^{16}	II 缺陷
82004	P	[100]	6—10	7.1×10^{17}	3.3×10^{16}	II 和 III 缺陷

TEM 观察所用样品, 先是化学-机械抛光到约 200 微米, 然后在常温下化学腐蚀显示缺陷, 保留样品上用光学显微镜观察到组成“漩涡”花纹的大“丘”及“小丘”区域, 从它的背面(样品的另外一个表面)用非择优腐蚀液化学减薄, 直至电子透明厚度为止。一般透明区域直径在 1—2 毫米左右。将样品薄膜粘在 TEM 样品铜网上后, 在光学显微镜中对薄膜区域拍照, 标记出要检验的“丘”的位置, 然后再在 EM-400 型、JEM-200CX 型或 JEM-1000 型透射电子显微镜(分别使用 120、200 和 1000 千伏的电子束加速电压)中, 根据样

品铜网的参考标记,重新找到光学显微镜中已经观察到的大“丘”或小“丘”,确保两种显微镜中分别观察到的“丘”与缺陷之间的一一对应关系.部分样品使用离子束研磨制备薄膜.应用标准的双束动力学条件和准运动学条件于缺陷的成像.样品的大角度倾转用做迹线分析,以确定缺陷的惯态面.

三、结 果

原生 CZ 硅单晶漩涡缺陷的腐蚀图形如图 1 和图 2 所示(见图版 I).从图 2 可以看出,宏观的漩涡花纹是由大小不同的 I 和 II 两类腐蚀“丘”构成.漩涡带上 I 型“丘”(1—5 微米左右)的典型密度为 10^6 — 10^7 /厘米²左右(按所观察表面的腐蚀深度估算的),II 型“丘”(<1 微米)的密度在 10^7 — 10^8 /厘米². I 型“丘”的外貌分为两种:其中 I_1 型为杆形, I_2 型为近于圆形(图 2).在靠近晶体的外表面边缘部分,只观察到 II 型“丘”,没有 I 型“丘”.

在所采用的样品红外吸收光谱中,除了观察到间隙氧的 1107 厘米⁻¹和 515 厘米⁻¹波数的吸收峰^[15]以外,还存在有 1225 厘米⁻¹波数吸收峰,没有观察到明显的碳化硅峰(830 厘米⁻¹).

用 TEM 对两种腐蚀“丘”做原位观察时,发现两种“丘”下面对应的缺陷是不同的.本文中把 I 和 II 型“丘”所对应的缺陷,分别称为 I 型漩涡缺陷和 II 型漩涡缺陷. TEM 的观察表明, I_1 型漩涡缺陷是沿 $\langle 110 \rangle_{\text{Si}}$ 方向伸长的位错环(图 3,见图版 I)从位错环的消象和 $g = \pm \langle 220 \rangle$ 时内衬和外衬的变化,并按文献[16]的分析方法可知,该位错环是刃型的,柏氏矢量为 $b = -\frac{a}{2} [110]$. I_2 型漩涡缺陷是位于 $\{111\}_{\text{Si}}$ 面上的堆垛层错(图

4,见图版 II)和位错环(图 5,见图版 II)以及位错环团(图 6,见图版 III)等.图 5 和

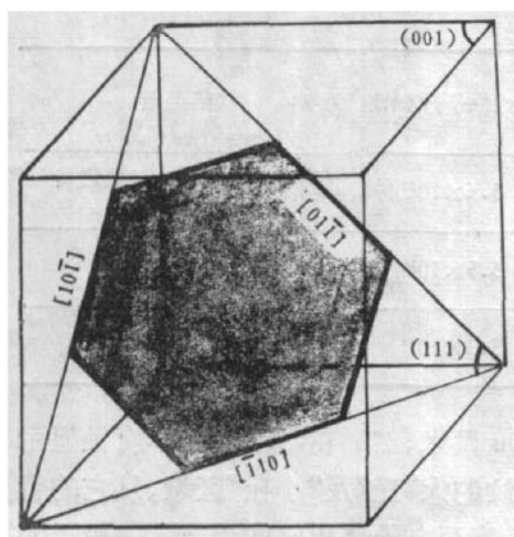


图 8 硅中 α -方石英 (SiO_2) 板片结构示意图

图 6 中的位错环比较复杂,可能在晶体生长中已经发生攀移了. I 型漩涡缺陷的尺度在微米数量级.从图 3(c)和图 5(b)可以看出, I 型漩涡缺陷的残余衬度十分微弱,说明缺陷没有被杂质明显缀饰.图 3(a)和图 4(a)中缺陷周围的等厚条纹证明, I 型漩涡缺陷确实是位于图 2 所示的腐蚀“丘”下面的.当采用离子束研磨减薄技术制备 TEM 样品时,缺陷周围没有这种厚度条纹.对堆垛层错进行的衍衬分析证明^[17],其性质是间隙型的. II 型漩涡缺陷如图 7(a), 7(b), 7(c) 所示(见图版 III).在明场象中,缺陷上的无衬度线是与 $g_{(220)}$ 垂直,其两边基本为黑-黑衬度.黑-黑衬度上的消光条纹,是由于在样品薄膜表面上保留了

择优腐蚀显示的“丘”引起的.在中心暗场象中(图 7(c)),厚度影响减小,基本为白-白衬象.在离子束减薄的样品中, II 型漩涡缺陷的黑-黑衬象上没有这种消光条纹.对这

种缺陷所做的衍衬和迹线分析表明, 它是一种板片状沉淀物, 尺寸在 500—4000 埃, 厚度小于 100 埃. 板片的惯态面平行于硅的 $\{111\}$ 面, 边界是平行于 $\langle 110 \rangle$ 方向的正六边形 (图 8). 利用 $\langle 220 \rangle$ 双束衍射条件成像, 在不同晶体的 II 型漩涡缺陷上均观察到叠栅条纹 (Moire Pattern), 条纹间距在 40—48 埃之间. TEM 的观察还表明, 不同晶体的 II 漩涡缺陷尺度是不同的. 在板片沉淀物上多次进行了微区衍射分析, 但均未能获得与周围基体硅衍射斑点不同的附加斑点. 此外, 在部分样品中 (表 1) 还观察到一种密度更高、尺度更小的 III 型缺陷, 从 TEM 观察估计它的密度在 10^{13} — 10^{14} /厘米³, 尺度小于 100 埃. 目前还难于确定这类缺陷的结构和性质.

四、讨 论

1. I 型漩涡缺陷

在原生 CZ 硅单晶中, I 型漩涡缺陷是不多见的. 本工作只在一个晶体的放肩以下部位上观察到这类缺陷. 从它们的密度、形态、尺度以及没有为杂质明显缀饰 [图 3(c) 和图 5(b)] 等特征来看, 十分类似于 Föll 等人^[3]和 Petroff 等人^[4]在 FZ 硅单晶中观察到的 A-漩涡缺陷. 体堆垛层错 (图 4) 性质也是间隙型的, 没有观察到退火 CZ 硅单晶体堆垛层错通常都具有的沉淀物核心^[18]. 因此 I 型漩涡缺陷应该是生长晶体中的一种结构缺陷. 另一方面, 在 FZ 单晶中 A-漩涡缺陷是普遍存在的, 而在我们的 CZ 单晶中, 只在个别单晶的个别部位上才能用 TEM 观察到 I 型漩涡缺陷, 目前还不清楚造成这种差异的原因. 为了与下面将讨论的 II 型漩涡缺陷相对应, 本文将这类缺陷称之 I 型漩涡缺陷, 待进一步研究之后, 再确定 I 与 A 是否完全相同.

2. II 型漩涡缺陷

本工作中把原生 CZ 硅宏观化学腐蚀“漩涡”花纹中尺度较小的一类“丘”所对应的缺陷, 称为 II 型漩涡缺陷 (图 2). 含有这类漩涡缺陷的 CZ 硅晶体较多, 不仅在籽晶端, 而且在晶体的尾部都能观察到 (表 1). 这种样品的红外吸收光谱中都有 1225 厘米⁻¹ 吸收峰. 按文献 [19] 该峰是属于 α -方英石 (SiO_2) 的吸收峰. S. M. Hu^[20] 的理论计算结果表明, LO 模式 (纵光学声子模式) 小板片状 SiO_2 的吸收峰在 1215 厘米⁻¹ 波数, 他认为该峰即是对应于实验观察到的 1230 厘米⁻¹ 波数 α -方英石 (SiO_2) 吸收峰. 从这些红外分析来看, 在有 II 型漩涡缺陷的样品中, 应该存在有 α -方英石结构的小板片 SiO_2 . 另一方面, 本工作所用硅单晶中主要杂质是氧 (10^{17} — 10^{18} 原子/厘米³) 和碳 (10^{16} — 10^{17} 原子/厘米³), 其它杂质含量均小于 10^{16} 原子/厘米³, 所以 TEM 观察到的板片状沉淀物, 即 II 型漩涡缺陷, 只可能是氧或碳这两种杂质的沉淀物, 不太可能是其它杂质的沉淀物. 在低碳样品 ($[c] \leq 3 \times 10^{16}$ 原子/厘米³) 中仍然可检测到板片状沉淀物, 而且红外光谱中也未观察到明显的碳化硅吸收峰, 因此它很可能主要是由硅的氧化物组成, 即某种形态的氧化硅沉淀. 从 $\langle 220 \rangle$ 双束衍射条件在沉淀物上观察到的叠栅条纹间距 D , 按公式^[21]

$$D = \frac{d_1 d_2}{|d_1 - d_2|}, \quad (1)$$

〔其中 d_1 代入硅的(220)面间距(1.919埃), d_2 为沉淀物(220)面间距〕, 可以计算出这种氧化硅(220)面间距, 如表 2 所示。此结果与目前 ASTM 卡片上全部十三种氧化硅(220)

表 2 按公式(1)计算的不同样品氧化硅(220)面间距

样 品	型 号	氧化硅(220)面间距 (Å)
814028	P	1.84
81514	N	1.83
82004	P	1.84

面间距比较, 只和 α -方英石(1.757 埃)值相近(相差 4—5%), 与其余十二种氧化硅相差较大(在 24—74% 之间)。因此, TEM 所观察到的 II 型漩涡缺陷, 最可能是红外光谱中 1225 厘米⁻¹波数吸收峰对应的 α -方英石 (SiO_2), 其形态是一种板片状结构。这与 S. M. Hu^[20] 从红外分析得出的结果是一致的。

3. I 和 II 型漩涡缺陷的形成

由于 CZ 硅中存在有大量的氧($\sim 10^{18}$ 原子/厘米³), II 型漩涡缺陷为氧的沉淀物, 而 I 型漩涡缺陷却没有被杂质明显缀饰, 周围也未观察到沉淀物, 因此 I 和 II 两种漩涡缺陷之间似乎没有直接的联系, 换句话说, 二者很可能是由两个独立的过程各自形成。从晶体的滑移和杂质的扩散、凝聚角度来看, I 可能在相对低的温度下形成, 而 II 则在较高温度下形成。至于它们成核中心的实质是什么, 则有待今后的进一步研究来揭示。

五、结 论

1. 原生 CZ 硅单晶中可存在 I、II 两类漩涡缺陷, I 型漩涡缺陷尺度在微米数量级, 密度约 10^7 /厘米³; II 型漩涡缺陷尺度在数百埃至数千埃数量级, 密度约 10^8 — 10^9 /厘米³。在晶体的边缘部分没有观察到 I 型漩涡缺陷。

2. I 型漩涡缺陷的结构是位错环、位错环团及堆垛层错等, II 型漩涡缺陷可能是正六边形板片状 α -方英石 (SiO_2) 沉淀物。

3. 原生 CZ 硅中还存在有一种密度更高、尺度小于 100 埃的 III 型微缺陷。

本工作得到我所一室梁骏吾同志的支持, 得到黄大定、汪光川、林汝淦等同志和理化室红外光谱组的帮助, 作者们在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] A. J. R. de Kock, *Philips Res. Rept.*, Suppl. No. 1 (1973).
- [2] A. J. R. de Kock, in «Semiconductor Silicon/1977», edited by H. R. Huff and E. Sirtl, Electrochem. Soc. Inc., Princeton, p. 508.
- [3] H. Föll and B. O. Kolbesen, *J. Appl. Phys.*, 8, 319 (1975).
- [4] P. M. Petroff and A. J. R. de Kock, *J. Crystal Growth*, 30, 117 (1975).
- [5] P. M. Petroff and A. J. R. de Kock, *J. Crystal Growth*, 36, 4 (1976).
- [6] S. M. Hu, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 17 (1977).

- [7] H. B. Веселовская и др. Рост и Легирование Полупроводниковых Кристаллов и Пленок, 1 Часть, стр. 284 (1977).
- [8] P. J. Roksnoer and M. M. B. Van den Poom, *J. Crystal Growth*, **53**, 563 (1981).
- [9] A. J. R. de Kock, W. T. Stacy and W. M. Van de Wijert, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 611 (1979).
- [10] A. J. R. de Kock and W. M. Van de Wijert, *J. Crystal Growth*, **49**, 718 (1980).
- [11] D. Huber and E. Sirtl, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, Suppl. 19-1, 615 (1980).
- [12] R. W. Series, K. G. Barraclough and W. Bardsley, in «Semiconductor Silicon/1981», edited by H. R. Huff, R. J. Kriegler and Y. Takeishi (Electrochem. Soc. Inc., Pennington). p. 304.
- [13] K. Wada, H. Nakanishi, H. Takaoka and N. Inoue, *J. Crystal Growth*, **57**, 535 (1982).
- [14] M. Wright, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 757 (1977).
- [15] W. Kaiser and P. H. Kock, *J. Appl. Phys.*, **28**, 882 (1957).
- [16] D. M. Maher and B. L. Eyre, *Philos. Mag.*, **23**, 409 (1971).
- [17] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, *Electro Microscopy of Thin Crystals*, (1977). p. 234.
- [18] D. M. Maher, A. Staudinger and J. R. Petal, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3813 (1976).
- [19] K. Tempelhoff, F. Spiegelberg, R. Gleichmann and D. Nruock, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **56**, 213 (1979).
- [20] S. M. Hu, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5945 (1980).
- [21] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, *Electro Microscopy of Thin Crystals*, (1977), p. 357.

Observations of Swirl Defects in As-Grown Dislocation-Free CZ Silicon Crystals

Qian Jiajun, Chu Yiming, Fan Tiwen and Lin Lanying
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The swirl defects in as-grown dislocation-free CZ silicon crystals have been studied through preferentially chemical etching, infrared absorption spectrum and transmission electron microscopy. It is proved that two types of swirl defects can be observed in unannealed as-grown silicon. The type I swirl defects are dislocation loops, clusters of dislocation loops and stacking faults, and the type II defects are precipitates. After extensive TEM observations combined with IR absorption spectrum analysis, it is believed that these precipitates are α -cristobalite plate (SiO_2). Another kind of microdefect, type III, with dimension less than 100 Å and with densities of 10^{13} — 10^{14} cm^{-3} , has been observed in some specimens.