

硅中硼扩散运动对氧化层错的影响*

鲍希茂 嵇福权 黄信凡

(南京大学物理系)

提 要

本文讨论了硼在硅中的扩散运动对氧化层错生长和收缩动力学的影响。一方面,硼的扩散运动降低氧化层错的激活能,使层错的生长速度增加;另一方面,却又抑制层错的产生和促使层错消失,使氧化层错的密度减小。在推填子扩散模型中,硼原子的扩散增强了过剩硅间隙原子的扩散,从而促进了层错的生长;而硼扩散引入的失配位错,在生长过程中抑制了某些层错的产生;在退火过程中又促使某些层错断裂和消失,从而降低了层错的密度。

一、引 言

硅在热氧化过程中产生一种缺陷——氧化层错^[1]。它是在 $\{111\}$ 面上由 $1/3\{111\}$ Frank 半位错包围的非本征层错^[2,3]。氧化层错对半导体器件和集成电路的性能有明显的影响^[4]。但是,关于氧化层错生长和收缩的动力学问题至今尚未完全搞清。因此出现了各种模型^[2,5-10]。其中 S. M. Hu 提出的氧化过剩间隙原子与表面再生长模型^[9]和 Sanders-Dobson 提出的空位发射模型^[10]是目前最受重视的模型。

扩入硅中的杂质可以消除氧化层错^[11,12],并且已成为一种实际生产中消除氧化层错的方法。而杂质的扩散运动对氧化层错的生长有显著的影响^[13,14]。在集成电路制备中,氧化层错的生长与收缩过程往往伴随着杂质扩散过程,所以,研究杂质的扩散运动对氧化层错生长动力学的影响,不仅可以为氧化层错生长动力学研究提供一些新的线索,而且还具有实际意义。

本文的目的就是研究硼及其扩散运动对氧化层错生长和收缩过程的影响。

二、实验结果

实验使用的样品是经过铬离子抛光的 $8-10\Omega \cdot \text{cm}$ 掺锑N型(111)单晶硅片。实验分三部分:生长实验,退火实验和层错跟踪观察。

1. 生长实验——硼及其扩散运动对氧化层错生长的影响。这一部分又包括定时生长和定温生长两类实验。

(1) 定时生长 研究不同扩硼量的情况下,氧化层错长度 l 随氧化温度 T 的变化。

* 1979年11月4日收到。

实验方法: 首先将样品分批在 920°C 淀积硼, 各批的淀积时间不同。然后, 从各批中抽出数片合成一组。将各组样品在不同温度下进行湿氧化, 时间均为 4 小时。经过以上处理的样品, 去掉氧化层后用 Sirtl 腐蚀液显示氧化层错, 并用金相显微镜测量氧化层错的长度和密度。

实验结果示于图 1。从图中可以看出, 对各种扩硼量的样品, 氧化层错的生长仍符合下列关系式:

$$l = At^n \exp[-E/kT]. \quad (1)$$

式中 t 是氧化时间, n 是时间 t 的幂方, E 是层错生长激活能, k 是波尔兹曼常数。在其它条件相同的情况下, 随着扩硼量的增加, 氧化层错的平均生长速度增加, 氧化层错生长激活能减小。对应不同扩硼量的激活能数值列入表 1。

表 1 层错激活能随硼淀积层薄层电阻的变化

$R_s(Q/\square)$	无硼淀积	104	72	67	49
层错生长激活能 $E(\text{eV})$	2.5	2.4	2.4	2.3	2.0

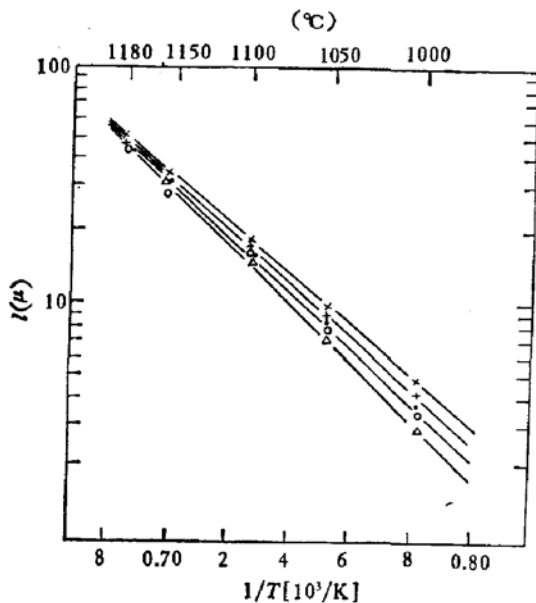


图 1 氧化层错长度随氧化温度的变化
 $R_s(Q/\square)$ 未掺硼 Δ 104 $\bullet$ 72 $\circ$
67 + 49 $\times$

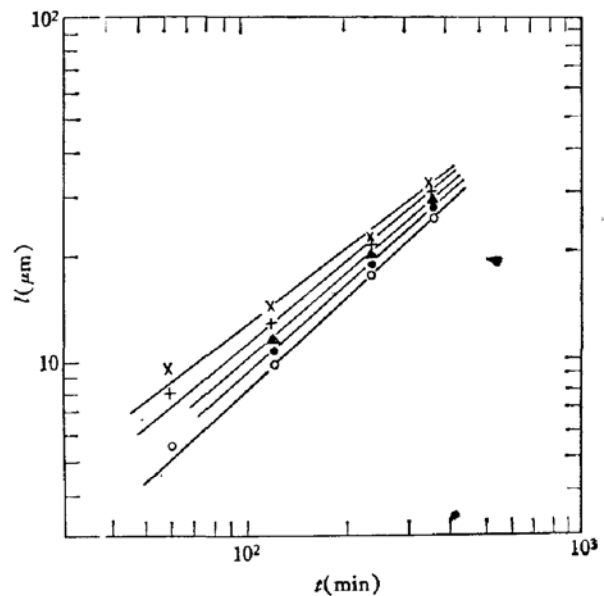


图 2 氧化层错长度随氧化时间的变化
 $R_s(Q/\square)$ 未掺硼 $\circ$ 95 $\bullet$ 75 Δ
30 + 18 $\times$

(2) 定温生长 以不同硼淀积量为参量, 观察氧化层错随氧化时间的变化。实验结果示于图 2。

各批样品的生长规律也都符合式 (1) 所表示的关系。在这里同样看到氧化层错的生长速度随扩硼量的增加而增加。值得注意的是, 随着扩硼量的增加, 幂方 n 逐渐减小。其值列入表 2。

在定温生长实验中, 还观察了不同扩硼量样品氧化层错的密度随氧化时间的变化, 结果列入表 3。

表 2 幂方 n 随硼淀积层薄层电阻的变化

$R_s(Q/\square)$	未 掺 硼	95	75	30	18
n	0.90	0.87	0.85	0.80	0.74

表 3 氧化层错密度与氧化时间及扩硼量之间的关系. $N_0 = (1.5 - 2.6) \times 10^6/\text{cm}^2$

N_B/N_0 \ 时间 (分)	30	60	120	240	360
$R_s(Q/\square)$					
104	0.44	0.48	0.44	0.47	0.48
72	0.26	0.12	0.07	0.11	0.13
70	0.14	0.06	0.03	0.03	0.11
67	0.06	0.05	0.04	0.02	0.06

表中层错密度是用各样品的实际层错密度 N_B 与未扩硼陪片上层错密度 N_0 的比值来表示的. 从表 3 中可以看出, 在给定的条件下, 对同一种扩硼量的样品, 层错密度随氧化时间没有明显的变化. 但是, 随着扩硼量的增加, 层错密度却显著下降.

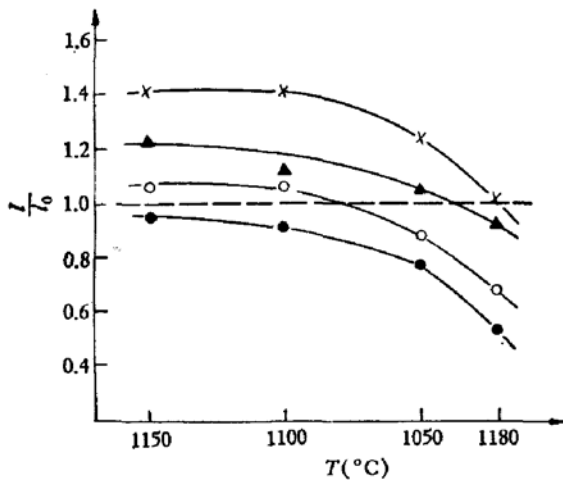


图 3 氧化层错长度随退火温度的变化
 $R_s(Q/\square)$ 未掺硼 ● 104 ○ 67 △ 49 ×

的层错长度和密度随退火温度的变化. 结果示于图 3.

图中纵座标是退火后层错长度 l 与退火前同一样品上层错长度 l_0 之比. 从图中可以看到, 未扩硼的样品, 层错长度随退火温度的升高而不断变短. 而扩散过硼的样品, 随着退火温度的升高, 层错的长度则要经过一个增加的过程, 而且扩硼量越多, 层错长度增加得也越大. 在退火温度超过 1100°C 时, 层错收缩的趋势不断增加.

氧化层错密度随退火温度的变化示于表 4.

结果表明, 在扩硼量较多时, 层错密度不仅随退火温度升高而减小, 在较高的退火温度下, 还随着扩硼量的增加而迅速下降.

图 3 和表 4 结合起来, 结果是, 从层错长度来看, 硼的扩散运动促使氧化层错增长; 但从层错密度来看, 却又加速层错的收缩和消失.

把图 2 和表 3 结合起来, 结果是, 随扩硼量的增加, 氧化层错的平均生长速度增加, 但是, 层错的密度却显著下降.

2. 退火实验——硼及其扩散运动对氧化层错的收缩和消除过程的影响.

首先把同样的硅片在 1150°C 湿氧氧化 4 小时, 引入长度为 $l_0 = 33\mu\text{m}$, 密度为 $N_0 = (2 - 4) \times 10^6/\text{cm}^2$ 的氧化层错. 和第一部分相似, 把样品分批淀积不同量的硼, 再抽片合成组. 各组在不同的温度下, 在高纯干燥的氮气中退火 2 小时. 退火过程同时也是硼的再扩散过程. 腐蚀后, 观察不同扩硼量样品的

表 4 不同扩硼量的样品, 层错程度随退火温度的变化

N_B/N_0 $R_s(\square/\square)$	温 度			
	1050℃	1100℃	1150℃	1180℃
104	0.88	0.84	0.86	0.78
72	0.72	0.77	0.74	0.66
70	1.00	0.75	0.76	0.05
67	0.55	0.52	0.42	0.01
49	0.56	0.32	0.005	<0.001

3. 层错跟踪观察 在氧化过的样品上选定一些层错或层错群, 进行退火—层错显示—再退火—再显示的方法跟踪观察。因为已显示出来的层错如果在退火中消失或收缩, 再腐蚀时, 原来的腐蚀坑只留下一个模糊的痕迹, 而未消失的层错, 其腐蚀坑依然清晰。

将未扩硼的样品在 1150℃ 湿氧氧化 4 小时, 去掉氧化层, 经 Sirtl 腐蚀液腐蚀 15 秒钟显示出层错, 然后在 1180℃ 纯氮中退火 10 分钟, 再用 Sirtl 腐蚀液显示, 结果示于图版 I 的图 4(a)*。可以看到层错开始收缩, 两端出现虚坑。将此样品再在同样的条件下退火 10 分钟, 层错进一步收缩(见图版 I, 图 4(b))。在未扩硼的情况下, 层错收缩的特点是, 大部分层错都以大体相同的速度从两端均匀地收缩。

图 5 表示了经过硼扩散的样品的退火过程。可以看出, 在 1180℃ 退火 10 分钟后, 选定的一组层错群中, 有些完全消失或大幅度收缩。而且收缩往往是不均匀的; 另一些则完全没有收缩(见图版 I, 图 5(a))。将样品在同样的条件下再退火 10 分钟, 又有一些层错消失和收缩(见图版 I, 图 5(b))。扩硼样品退火过程中, 氧化层错的收缩和消失表现了很大的随机性和不均匀性。

在扩硼样品的退火过程中还可以看到层错断裂的现象。如图 6 所示(见图版 I)。

图 7 表示了层错断裂和收缩的过程, 一个完整的层错在退火中开始断裂(见图版 II, 图 7(a)), 再经过 1180℃ 10 分钟的氮气退火, 这个层错进一步断裂和收缩(见图版 II, 图 7(b))。在同样条件下进行第三次退火, 层错完全消失。随着腐蚀时间的加长, 原来的腐蚀坑也逐渐模糊和消失。并在原层错腐蚀坑的位置上出现了一些三角形腐蚀坑, 并且随腐蚀时间的增长而逐渐扩大, 具有位错腐蚀坑的特点, 最后变成图 7(c) 表示的样子(见图版 II)。

三、讨 论

氧化层错是在 {111} 面上, 由 $1/3[111]$ Frank 半位错包围的非本征层错。在氧化气氛中进行热处理时, 层错通过吸收间隙硅原子^[9]或发射空位^[10]不断攀移生长, 在惰性气氛中退火, 则通过其反过程而收缩。

本文在氧化层错的生长和收缩过程中, 引入了一个新的因素——硼的扩散运动。

硼扩散运动对氧化层错的生长和收缩过程带来了一系列的影响。

首先, 硼扩散运动促进氧化层错增长。这一点从图 1、图 2 和图 3 中都可以看到。而

且这是一种普遍的、均匀的影响。这个问题是与扩散机理密切相关的。而硼在硅中的扩散模型尚未完全确定,看来可能是空位式和推填子式的混合模型^[9,15]。S. M. Hu 正是用这一模型说明了氧化时硼的增强扩散^[9]。在推填子式的扩散中,硅间隙原子和硼是互相促进的。硼的增强扩散是氧化时产生的过剩硅间隙原子对硼扩散的促进作用。那么,硼扩散过程中氧化层错的增长,可以看作是硼扩散运动对硅间隙原子扩散运动的促进作用。

应当说明,硼扩散对氧化层错生长的促进作用,同样也可以用空位发射模型来说明。因为硼原子进入硅中之后,将占据硅晶格位置,从而使扩散区的空位浓度下降,这将增加层错附近和界面之间的空位浓度梯度,增强空位由层错向界面扩散,加快层错生长。

实验中还看到氧化层错的生长激活能随着扩硼量的增加而有所下降。这也是一个与扩散模型相关的问题。出现这个现象的原因,可能一方面因为硼的离子半径 ($0.75 \text{ \AA}$) 小于硅的离子半径 ($1.17 \text{ \AA}$), 在推填子模型中,根据弹性理论,这样一种具有较小离子半径的杂质存在,对硅和硼的扩散运动在能量上都是有利的^[15,16]。另一方面,因为间隙硅原子是一个施主,而硼原子是一个受主,两者的库仑作用力也将降低它们的激活能^[15,16]。

幂方 n 是反映氧化层错生长动力学过程的重要参数。但是决定这个参数的物理模型至今还不清楚。本文观察到,随扩硼量的增加, n 有下降的趋势,这对认识 n 的物理意义是有益的。

对氧化层错的抑制和消除作用: 根据退火跟踪观察的结果,再考虑到层错消失过程中的非均匀性和随机性,造成层错消失的原因可能是硼扩散失配位错的作用。硼或磷扩散失配位错是可以吸收氧化层错的^[11]。在位错附近的层错成核中心,作为点缺陷被吸收,从而抑制层错的产生和生长;而已生成的层错,则通过攀移运动被吸收而消失。正是由于失配位错的随机分布,决定了层错消失的随机性和不均匀性。

失配位错吸收层错的现象,在 (100) 硅单晶片上可以更明显地看到。图 8 表示 (100) 硅单晶上生成了高密度的氧化层错,然后在样品的左半部扩散硼,层错完全消失,代之出现的是均匀整齐的位错网络(见图版 V)。

四、结 束 语

在氧化层错的生长和收缩的过程中,引入一个新的因素——硼的扩散运动。

硼扩散运动,一方面可以促使氧化层错生长,另一方面,又对层错有抑制和消除作用。

硼在硅中通过推填子模型扩散,氧化时过剩硅间隙原子与硼原子在扩散过程中互相增强。硼的增强扩散反应了硅间隙原子对硼扩散的增强作用,而本文所观察到的硼扩散对氧化层错生长的促进作用,说明了问题的另一方面,即硼原子的扩散对硅间隙原子扩散的增强作用。而硼扩散引入的失配位错,又抑制了层错的产生和促使层错断裂和消失。

参 考 文 献

- [1] Thomas, D. J. D., *Phys. Stat. Sol.* **3**, 2261 (1963).
- [2] Booker, G. R. and Tunstall, W. J., *Phil. Mag.* **13**, 71 (1966).
- [3] Jaecodine, R. J. and Drum, C. M., *Appl. Phys. Lett.* **8**, 29 (1966).

- [4] Varker, C. J. and Ravi, K. V., *J. Appl. Phys.* **45**, 372(1974).
- [5] Ravi, K. V., *Phil. Mag.* **30**, 1081(1974).
- [6] Hsieh, C. M. and Maher, D. M., *J. Appl. Phys.* **44**, 1302(1973).
- [7] Mahajan, S., Rozyonyi, G. A. and Brasen, D., *Appl. Phys. Lett.* **30**, 73(1977).
- [8] Patel, J. R., Jackson, K. A. and Reiss, H., *J. Appl. Phys.* **48**, 5279(1977).
- [9] Hu, S. M., *J. Appl. Phys.* **45**, 1567(1974).
- [10] Sanders, I. R. and Dobson, P. S., *Phil. Mag.* **20**, 381(1969).
- [11] Rozyonyi, G. A., Petroff, P. M. and Read, M. H., *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1725(1975).
- [12] Hashimoto, H., Shibayama, H. and Ishikawa, H., *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1899(1976).
- [13] Ravi, K. V., *Met. Trans.* **30**, 681(1973).
- [14] Claeys, C. L., Declercq, G. J. and Van Overs traeten, R. J., *Rev. Phys. Appl.* **13**, 797(1978).
- [15] Seeger, A. and Chik, K. P., *Phys. Stat. Sol.* **29**, 455(1968).
- [16] Болтакс Б. И., Диффузия в полупроводниках. Физматгиз. (1961).

INFLUENCE OF BORON DIFFUSION ON THE OXIDATION-INDUCED STACKING FAULTS IN SILICON

Bao Ximao, Ji Fuquan and Huang Xinfan

(Department of Physics, Nanjing University)

Abstract

The influence of B diffusion on the growth and shrinkage kinetics of oxidation-induced stacking faults (OSF) in silicon has been studied. On the one hand the B diffusion reduces the activation energy and increases the growth rate of OSF, on the other hand it reduces the density of OSF. The diffusion of boron atoms via interstitial mechanism enhances the diffusion of excess silicon interstitials and promotes the growth of OSF. The misfit dislocation, induced by B diffusion, suppresses the generation of some OSF and makes some OSF break and disappear during annealing, therefore, the density of OSF is reduced.