

硅片表面热诱导微缺陷的行为 及其主要来源

张一心 程美乔

(中国科学院半导体研究所)

1984年3月20日收到

本文分析了表面热诱导微缺陷与体缺陷的相互作用，确定了表面热诱导微缺陷的主要来源，提出了消除的方法及其在检测漩涡缺陷方面的应用。

一、引言

硅片表面的热诱导微缺陷，是无位错无漩涡 $\langle 111 \rangle$ 硅单晶片经过氧化工艺以后经常出现的一类微缺陷。特别是低氧CZ单晶和FZ单晶更为常见。它的显微腐蚀形态，一般为高密度的小三角形浅坑；而外观上看，由于光的漫散射作用象是蒙上的一层“雾”，因此又常称为“氧化雾”。

热迁移率高，对晶格应力状态的敏感性强，是该类缺陷的显著特点^[1]。另外尺寸小，密度大，在器件工艺中易于演变成其它缺陷，也是其明显特征。

有关“氧化雾”的研究，从七十年代初期开始，陆续报道了低氧CZ单晶和FZ单晶所形成的“氧化雾”^[2-4]。近年来集中研究了它的形成原因，得到的结果，在金属种类上虽有差别，但是总的看来，是过渡族金属杂质的聚集^[5,6]。而这些金属杂质是来源于单晶体内还是硅片加工过程，却没有进行详细地研究。

本报告针对高氧单晶阐述“氧化雾”的行为，主要来源，与漩涡缺陷的相互作用及其消除方法。以便在工艺中控制该类缺陷对半导体器件和集成电路的影响。

二、实验

实验用的材料为 $\phi 38\text{mm}$ 的P型 $\langle 111 \rangle$ 直拉硅单晶片，电阻率 $\rho \approx 8-12\Omega \cdot \text{cm}$ ；间隙氧含量 $[\text{O}_i] \geq 1.20 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ；替代碳含量 $[\text{C}_i] < 5 \times 10^6\text{cm}^{-3}$ 。样品分类、加工方法及热处理条件见表1，表中A类样品和B类样品主要研究“氧化雾”的来源；C类样品用来考察“氧化雾”的热处理行为，E类样品和F类样品用来研究“氧化雾”和漩涡缺陷的相互作用。样品热处理以后，采用腐蚀法和透射电子显微镜进行分析。

表 1 样品分类加工制备方法及热处理条件

样品完整性	样品分类	样品制备及加工方法		热处理条件
P<111>硅片,无位错,无漩涡,体缺陷密度 $d < 10^3 \text{ cm}^{-3}$	A类片	双磨硅片分为两半	一半单面抛光	1150°C 干氧 10 分钟 + 湿氧 30 分钟 + 干氧 10 分钟
			一半双面抛光	
	B类片	双磨硅片分为两半	一半单面抛光	
			一半化学腐蚀后单面抛光	
	C类片	双磨单抛已形成“氧化雾”的硅片分为两半	一半留下	不再处理
			一半进行两步处理	750°C N ₂ 气 8 小时 + 1100°C 干氧 1 小时
P<111>硅片有强漩涡	E类片	双磨硅片	单面抛光	1150°C 干氧 10 分钟 + 湿氧 30 分钟
P型<111>硅片有弱漩涡	F类片	双磨硅片	单面抛光	+ 干氧 10 分钟

三、实验结果

将加工好的各类硅片,按照规定的条件,分类进行热氧化处理。出炉后用氢氟酸剥掉 SiO₂,然后在同一个容器内用 Wright 腐蚀液同时腐蚀五分钟,再用去离子水将片子冲洗干净,进行外观和显微观察,其结果如下:

1. 双面研磨单面抛光的半片(A与B),外观上有严重的“氧化雾”,而在显微镜下观察有高密度的浅蚀坑。而双面研磨双面抛光的半片和双面研磨化学腐蚀后单面抛光的半片,除了边缘以外,基本上消除了“氧化雾”,图1示出了观察结果(见图版I)。
2. 图2示出了C类片的结果(见图版I)。该硅片本来是全“雾”片,划半片进行低温加高温处理,“氧化雾”全部消除。
3. 图3示出了漩涡缺陷和“氧化雾”相互作用的结果(见图版I)。圈数较多的强漩涡不形成“氧化雾”;而具有弱漩涡的硅片,漩涡缺陷和“氧化雾”成互补图形。
4. 本实验用的高氧硅片,如果硅片本身的整体性比较好,也和低氧单晶一样,双磨单抛的硅片,同样可以形成“氧化雾”。

四、讨 论

1. 从A类片和B类片的实验结果可以明显看出:“氧化雾”的形成及其轻重程度与硅单晶本身的关系不大,而与硅片的加工方法有很密切的关系。由此可以断定,形成“氧化雾”的金属杂质不是来源于硅单晶体内,而主要来源于硅片加工时的沾污。边缘残留“氧化雾”的问题,可能是磨片时边缘损伤沾污的杂质或者是抛光不充分所引起的。

为什么双磨单抛的硅片能形成氧化雾,而双磨双抛的硅片与双磨后化学腐蚀再单面抛光的硅片“氧化雾”大大减少呢?根据门马直弘^[7]报道的分析结果,磨料中含有多种金属杂质,这些金属杂质,可沿损伤裂纹深入硅内 15 μm,对这种浸入的杂质,用一般的清洗

方法是无效的。因此磨料中的金属杂质将是沾污的主要来源之一。在高温氧化时，由于硅和 SiO_2 的膨胀系数不同，因此在 SiO_2 和硅的交界面存在应力，侵入的杂质为了缓和应力扩散到 SiO_2 和硅的交界面而形成“氧化雾”。双磨双抛的硅片和双磨后化学腐蚀再单面抛光的硅片，由于去除了磨片造成的损伤层，沾污的金属杂质比较容易清洗，所以“氧化雾”大大减少。

关于“氧化雾”的显微结构，我们用透射电子显微镜进行了观察，没有看到小层错的特征，而是尺寸很小的黑-白瓣。这种黑-白瓣可能是微小的沉淀物，也可能是小位错环。图 4 示出了观察的结果（见图版 I）。

2. 从 C 类片的实验结果可以明显看出，“氧化雾”是不稳定的，只要在硅片内部造成大于界面应力的缺陷应力场，即可吸除“氧化雾”。所以本征吸除对该类缺陷是特别有效的，但是要求硅片有一定的氧含量。对于低碳单晶，间隙氧含量需大于 $1.20 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ；氧低于 $1.20 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，则不能形成本体缺陷，所以起不到应有的吸除效果。

3. 从 E 类片和 F 类片的结果可以看出，漩涡缺陷的强弱对“氧化雾”的形成有很大影响。以体层错为主组成的强漩涡，由于缺陷的应力场比较大，沾污的金属杂质，一般都沉淀在缺陷上，而不能富集于 SiO_2 和 Si 的界面上，因而不会形成“氧化雾”。

以微缺陷（浅蚀坑）组成的弱漩涡，因缺陷的应变场比较小，只能吸除附近的金属杂质，而对于漩涡花纹之间的区域，则仍有沾污的金属杂质扩散到 SiO_2 和 Si 的界面上，因而形成漩涡缺陷和“氧化雾”的互补图形。

4. 从“氧化雾”的形成机构上讲，它与硅片本身的间隙氧含量无关，即不仅低氧单晶可以形成“氧化雾”，高氧单晶也可以形成。本实验 A 类片和 B 类片的结果，完全证实了这一点。但是从现象上看，低氧单晶“氧化雾”出现的几率比高氧单晶大。这是因为低氧硅中的间隙氧含量的过饱和度低，氧基本上不发生沉淀，并且原生态的沉淀经过高温处理以后发生收缩^[8]。因此只能形成低密度的体缺陷，沾污的金属杂质富集于存在应力的界面形成“氧化雾”。而高氧单晶，由于硅中间隙氧的过饱和度高，氧容易发生沉淀，往往形成一定密度的体缺陷，沾污的金属杂质沉淀在缺陷上而不能富集于界面，所以不易形成“氧化雾”。当高氧硅单晶完整性比较好，体缺陷密度 $d < 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 时，在有金属杂质沾污的情况下，同样可以形成“氧化雾”。所以“氧化雾”能否形成，与硅片本身的间隙氧含量无关，而与氧沉淀有关。

五、结 论

1. “氧化雾”不是来自单晶体内，而主要来源于硅片加工的沾污。采用适当的加工方法，在一定程度上可以控制“氧化雾”的形成。

2. 全“雾”片无漩涡缺陷，“氧化雾”呈螺旋花纹状分布，则硅片有弱漩涡，强漩涡一般不会形成“氧化雾”，对于有“雾”硅片，从“雾”的宏观分布，可以直接判断漩涡的有无，而不需要采取去“雾”措施。

3. “氧化雾”的形成与硅中间隙氧含量无关。

参 考 文 献

- [1] D. Huber and E. Sirtl, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, suppl. 19-1, 615(1980).
- [2] D. I. Pomerantz, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 255(1972).
- [3] G. A. Rozgonyi, R. P. Deyshem and C. W. Pearce, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 1910(1976).
- [4] C. W. Pearce and R. G. McMachon, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, 40(1977).
- [5] W. T. Stacy, D. T. Allisan and T. C. Wu, *Semiconductor Silicon*, 345 (1981).
- [6] K. Graff, *Aggregation Phenomena of Point Defects in Silicon*, 121(1983).
- [7] 门馬直弘, 谷口博之, 相沢征好, 半导体集積回路技術-第七回ミンジウム-講演要旨集, p.103(1974款).
- [8] 张一心等, 半导体学报, **5**, 16(1984).

Behavior and Main Origin of Heat-Induced Microdefects at the Surface of Si Wafer

Zhang Yixin and Cheng Meiqiao

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

The interaction between heat-induced microdefects at the surface and bulk defects is analysed, and the main origin of heat-induced microdefects at the surface is determined. A method to eliminate these defects together with its application in defecting swirl defects is also presented.