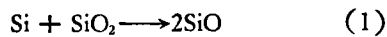


直拉硅单晶中的氧沉淀

钱家骏 崔树范

(中国科学院半导体研究所) (中国科学院物理研究所)

目前世界上硅单晶材料中, 90% 是用直拉 (CZ) 方法生长的。在这种方法中, 固相的石英坩埚与熔融的硅经历下列反应:



虽然在一般晶体生长温度 ($\sim 1420^\circ\text{C}$) 下, SiO 是挥发的, 但是仍然会有相当多的氧保留在熔硅里, 并通过固液界面进入晶体。通常的 CZ 硅中含有 $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 的氧 (较 FZ 硅高 1—2 数量级)。作为硅中的杂质, 如果说碳的作用是在晶体生长阶段有助于微缺陷的形成, 那么氧的行为更多地表现在晶体生长以后的热处理中。氧在集成电路的制造工艺的热循环中, 会因过饱和而发生沉淀。由于氧沉淀和由它引起的其它缺陷, 对器件产生很大影响 (有利的和有害的), 因此 CZ 硅中的氧沉淀问题, 是近年来受到十分重视的研究课题^[1,2]。

1. 氧沉淀的成核及成核速率

早在 1964 年, Patel^[3] 就注意到由于硅-氧固溶体分解, 引起 SiO_2 沉淀的可能性。后来, Batavina^[4] 发表了 1000°C 下硅中氧浓度和热处理时间关系的结果, 表明在经历一个大约十小时的潜伏期后, 发生氧的沉淀。潜伏期随退火温度的升高而缩短。Batavina 没有认定成核过程是非均匀的还是均匀的。后来 Freeland 等人^[5] 的研究表明, 高温下 ($\sim 1200^\circ\text{C}$) 无位错硅中氧沉淀成核过程, 需要一个低于氧的平衡饱和温度 (即溶解度) 大约 80°C 的过冷度, 才能获得沉淀的成核中心。由于均匀成核需要较大的过冷度, 因此认为是均匀成核。大坂次郎等人^[6] 认为, 硅中的氧沉淀物应分为两类: (a) 由原生晶体中的微沉淀物长大的; (b) 由退火期间形成的核心长成的。他们从沉淀物中区分出退火期间成核的沉淀物, 并计算出 750°C 下的成核率

大约为 $10^7/\text{cm}^3\text{s}$ 。他们认为 Freeland 等人所观察到的沉淀物是原生晶体中微沉淀物长大的, 因而不是真正的均匀成核过程。井上直久等人^[7] 按经典成核理论得出的成核过冷度约为 300°C , 并且沉淀物-基体的界面能是 $430\text{erg}/\text{cm}^2$ 。

在经典的均匀成核理论中^[8], 成核过程的机制是, 一个氧原子撞击在临界核上并被吸收, 于是临界核成为稳定的。成核率 J 表示为

$$J = n^* Z W^*, \quad (2)$$

其中 n^* 为平衡临界核密度, Z 为非平衡分布的 Zeldovich 因子 (~ 0.01), W^* 为氧原子合并到一个临界核上的频率。

当胚核为球形, 并且成核过程中的应力的影响可以忽略时, n^* 和 W^* 由下式给出:

$$n^* = n_1 \exp[-\Delta G^*(r^*)/kT], \quad (3)$$

$$\text{其中 } \Delta G^*(r^*) = \frac{4}{3} \pi (r^*)^3 \Delta G_v + 4\pi (r^*)^2 \sigma; \quad (4)$$

$$\begin{aligned} W^* &= 4\pi (r^*)^2 n_1 d P \nu \exp(-E/kT), \\ &= 4\pi (r^*)^2 n_1 D/d, \end{aligned} \quad (5)$$

其中

$$r^* = -2\sigma/\Delta G_v. \quad (6)$$

(3) 和 (4) 式中的 n_1 为成核中心密度 (或均匀成核情况下的氧浓度), ΔG^* 为形成临界核的自由能, ΔG_v 为沉淀物的体自由能的降低, σ 为沉淀物与基体间的界面自由能, r^* 为临界核半径, d 为典型的原子间距 (2.35 \AA), P 为氧原子碰撞在一个临界核上的几率, ν 为氧的振动频率, E 为氧的扩散激活能 ($\sim 2.4\text{eV}$), D 为氧的扩散系数。体自由能的降低 ΔG_v 可以写成

$$\Delta G_v = \Delta H_v (T_c - T)/T_c, \quad (7)$$

ΔH_v 为溶解热焓 ($\sim 6.67 \times 10^{10}\text{erg}/\text{cm}^3$), T_c

为氧的饱和温度。把(3)到(7)式代入(2)式得出均匀成核速率公式:

$$J = n_1 4\pi [2\sigma T_c / \Delta H_v (T_c - T)]^2 d (D/d^2) Z \times n_1 \exp[-16\pi\sigma^3 T_c^2 / 3\Delta H_v^2 (T_c - T)^2 kT]. \quad (8)$$

最近, Shimura 等人的工作提供了支持非均匀成核机理的实验结果^[9]。他们将样品预先经过高温退火(例如 1230℃, 2h), 然后进行低温退火, 这时没有发现氧沉淀。这说明高温退火可溶解氧沉淀核心, 使得以后的低温退火中不再发生氧沉淀。他们认为氧沉淀核心是在晶体生长过程中就已形成的潜在 SiO₂ (方英石) 微沉淀, 而微沉淀的原始核心是凝聚的热点缺陷(填隙和空位), 或是杂质团(例如碳的络合物)。

硅中氧沉淀的成核总是伴随晶格畸变(因为比容 $V_{\text{SiO}_2}/V_{\text{Si}} \approx 2$), 它增加均匀同质成核的激活能; 另一方面, 新相的非均匀异质成核可以降低畸变应力, 因为非均匀成核通常是在原子半径较基体原子小的杂质富区发生, 使沉淀激活能降低。因此, 非均匀成核过程有利于氧沉淀的形成。这同 A 缺陷和 B 缺陷的成核过程一样。也正是由于氧沉淀可能是以晶格中的热点缺陷或杂质的某种凝聚组态作为成核地点, 所以, 氧沉淀也通常呈旋涡状分布。

2. 氧沉淀的形态、结构和生长动力学

Tempelhoff 等人^[10]研究了经 400—1100℃ 退火处理的硅中氧的沉淀, 结果表明, 在较低的温度范围(400—750℃)内, 在红外光(IR)谱上出现展宽的吸收谱带, 它的峰值位于 1110 cm⁻¹ 处, 这是由于非晶态的 SiO 转变为非晶态的 SiO₂ 引起的。在中等温度范围(750—950℃)内, 则在 IR 谱上, 相应于填隙氧的 1106 cm⁻¹ 谱带降低, 而在 1125 和 1222 cm⁻¹ 处出现两个谱带。在低频范围有个 489 cm⁻¹ 的弱峰, 这标志着低温变态(α 态)的方英石(SiO₂)的生成。TEM 观察发现板片形沉淀, 它的惯态面位于 {001} 面上, 边平行于 <110> 方向^[10-12], 长度为几百 Å 至数千 Å, 厚度为数十 Å^[13]。虽然从沉淀物的上述外形和结构判断它应是一种晶态物质, 但是选区电子衍射未发现硅基体以外的附

加斑点。若在较高温度范围(950—1100℃)内退火, 则高频谱的双峰强度降低, 1110 cm⁻¹ 峰强度升高, 低频谱 472 cm⁻¹ 峰值增加。这标志 α 态方英石转变为非晶态的 SiO₂。TEM 观察到非晶态的 SiO₂ 的形态是一种由 {111} 围成的正八面体^[14]。

和田一实等人^[15]利用高压透射电子显微镜(HVEM)研究了 CZ 硅中氧沉淀的生长机制。他们发现, 方形板片沉淀物是按二维生长的; 在 750—1050℃ 退火期间, 惯态面平行于 {001}、边平行于 <110> 方向的方片状沉淀物, 其厚度基本保持不变(约 40 Å 左右), 但对角线长度可以从一百 Å 至几千 Å 之间变化, 只是在板片尺寸足够大(例如超出 1 μm)时, 其厚度才稍有增加。

在上述温度范围内, 沉淀物的线度正比于氧在硅中扩散系数和退火时间乘积的 3/4 方。如果假定在沉淀物周围的一个球形扩散场中, 氧的扩散速度是沉淀物生长的限制因素时, 应用 Johnson-Mehl 方程^[8], 分析沉淀物生长动力学, 并以方板片对角线长度 L 表示其体积, 则可以得到如下关系式:

$$L = (8\sqrt{2\pi/3})^{1/2} \{(C_a - C_e)/(C_p - C_e)\}^{3/4} \cdot (2d)^{-1/2} (Dt)^{3/4}, \quad (9)$$

其中 C_a 为样品原始氧浓度, C_e 为退火温度下的平衡氧浓度, C_p 为沉淀物中的氧浓度 ($\sim 4.2 \times 10^{22}/\text{cm}^3$), d 为板片厚度 (~ 40 Å), D 为氧的扩散系数, t 为退火时间。(9) 式与实验结果符合很好。由此可见, 沉淀物生长确实为氧的扩散所制约。Yang 等人^[15]研究了 1100℃ 下八面体沉淀物的生长, 结果也表明是由氧的扩散所决定。

3. SiO₂/位错络合物(PDC)的形成

Patel^[9]首先提出在 SiO₂ 沉淀物上产生位错的可能性, 后来 Tan 和 Tice^[12]以及 Maher^[11]给出了氧沉淀物-硅基体界面上的导生位错的性质。样品在 1000—1050℃ 温度范围退火数十小时(在 N 或 H₂ 气氛下), 产生了正方形片状沉淀物 SiO₂。沉淀物引起各向异性的压缩性应力场, 从而以棱柱印压方式产生位错环阵列。

TEM 观察到,一个在(001)面上的片状沉淀物,在 [011], [101] [0 $\bar{1}$ 1] 和 [$\bar{1}$ 01] 方面上产生位错环;而沉淀物所在的 (001) 面上的 [110] 和 [$\bar{1}$ 10] 方向,则不产生位错环.位错环平面为 {110},其形状和大小是沉淀物在 {110} 面上的投影(图 1).位错环是在由 {111} 面围成的棱柱面上滑移,环线段方向为 $\langle 112 \rangle$.位错环是具有伯格矢量 $\mathbf{b} = a/2\langle 110 \rangle$ 的纯刃型位错,性质是填隙型的.

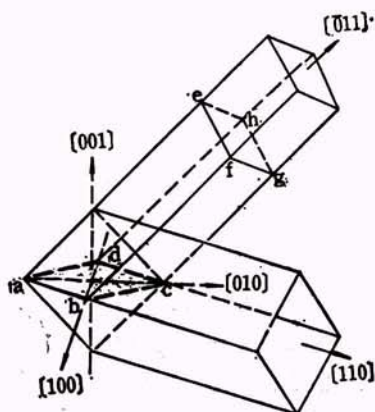


图 1 沉淀物-位错环几何形态
由方片沉淀物 abcd, 沿 [011] 方向产生位错环 efgh,
而沿 [110] 方向不产生位错环

棱柱印压产生位错环阵列的机制: 在一个完全是内部应力场的系统中(例如硅中 SiO_2 沉淀的情况),位错环源首先成核,而且为了达到有效地缓和错配应力,环源还必须多次成核,以产生位错环阵列. Weatherby^[46] 指出,对于 fcc 晶体,环源应是剪型的,它成核在沉淀物-硅基体界面上,并在一个滑移面上向外扩展和运动成半圆型.当环段的螺型位错部分位于交叉滑移平面时,会发生交叉滑移,从而使相反方向的位错线段成为菱形的棱柱位错环, Tan 和 Tice^[42] 以及 Maher^[41] 等人的 TEM 观察证实了上述位错环形成的机制.

Tice 等人^[47] 做了含有大量 SiO_2 沉淀的硅样品中铜沉淀的研究. TEM 观察到,在 SiO_2 沉淀物-位错络合物 (SiO_2 PDC) 上沉积有小的 CuSi . 对于 Fe 和 Ni 也观察到类似行为.这是由于金属杂质沉淀物-缀饰位错的自由能,

要低于分散的金属原子加上未被缀饰的位错的总自由能的缘故.

利用 SiO_2 PDC 能起金属杂质沉淀中心的作用,最近发展了一种“内吸除”(intrinsic gettering) 技术^[48],即在器件作用区之外,产生高密度的 SiO_2 PDC,使其在器件工艺的热循环中,吸除金属杂质,使器件作用区变成“清洁区”,从而提高了器件的性能.

4. 氧化堆垛层错及其形成

经过高温热氧化处理的硅片,一般存在两种类型的氧化堆垛层错:表面型和体内型.表面型氧化堆垛层错通常是由机械损伤、化学杂质污染以及点缺陷的凝聚等因素引起的.这类缺陷用适当的非择优腐蚀去除损伤层,或用适当的吸收方法也能够有效地加以去除.体内型氧化堆垛层错通常在旋涡缺陷和氧沉淀上成核.两种类型氧化堆垛层错的性质都是填隙型的,其边界是 $a/3\langle 111 \rangle$ Frank 不全位错环^[41].

在由氧沉淀产生的体内型堆垛层错的中心,通常总是存在一个沉淀物或沉淀物的附属物,沉淀物上往往还结合有位错(图 2).首先氧沉淀在晶体中潜在核心上形成,同时伴随沉淀过程产生的压应力,在沉淀物和基体的界面上引起位错释放(图 3).然后,氧在一个大致是球形的扩散场中向沉淀粒子表面扩散生长.由于沉淀物生长引起的大体积变化,使硅原子从沉淀物和基体的界面离开,形成自填隙.过剩的自填隙不断地扩散离开并崩塌形成 Fr-

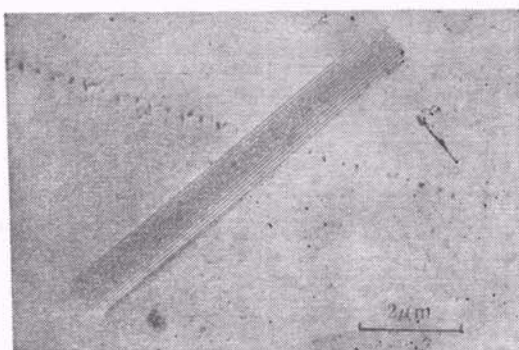


图 2 经过退火的 CZ 硅中堆垛层错电子显微象 (g_{110})
(存留在 TEM 样品薄膜中的堆垛层错,其余部分
已被腐蚀去掉)

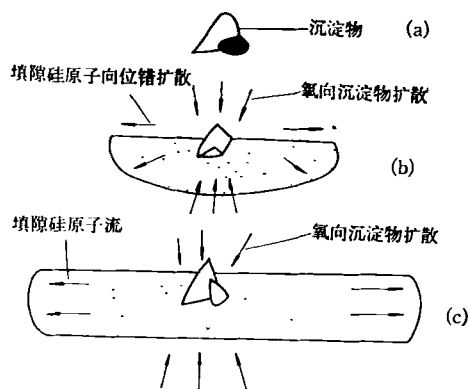
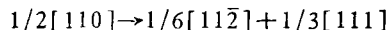


图3 由一个沉淀物产生 Frank 环的示意图^[19]

(a) 非共格沉淀物 (SiO₂); (b) 堆垛层错形成的初期阶段,高度缓饰; (c) 堆垛层错生长的后期阶段,未被缓饰

Frank 型非本征层错。也可能按 Hirsch 首先提出的位错分解反应:



形成一个 Shockley 不全位错和一个 Frank 不全位错。由于沉淀物应力的作用, Shockley 不全位错能够容易地滑移离开,因此在堆垛层错周围只剩下一个 Frank 不全位错。

根据 TEM 观察,还不能区别是由上述的崩塌机制,或是由位错分解机制产生的堆垛层错核心。但是不管怎样,只要核心一旦形成,其生长过程将是氧原子不断向沉淀物扩散,而填隙硅原子不断从沉淀-基体界面扩散离开,并为 Frank 不全位错吸收,使位错攀升[图 3(c)].因此,堆垛层错的生长速度的限制性步骤是自间隙原子的形成和扩散。在堆垛层错的生长同温度关系中,其激活能值为自扩散激活能的 3/4。

Mahajan 等人^[20]基于硅-氧团的概念,提出了另一种关于堆垛层错的形成模型:在一个堆垛层错的形成的初始阶段,是在{111}面上杂质不均匀处形成硅-氧团。然后,氧原子占据〈111〉方向上一对硅原子中间的位置,并在〈111〉晶向压迫相邻的硅基体。这种集团的结构可能类似于β方石英。为了使这些集团生长,自填隙必须发射进入近邻的晶格中去[图 4(a)].当集团长到一个足够尺度后,填隙硅原子的局部浓度达到一个临界水平,它们便能够凝聚进入一个非本征的 Frank 环(阶段 II),

硅-氧团在层错面上重复沉淀,或者是已存在的团从共格阶段生长到非共格阶段后,使堆垛层错进一步生长(阶段 III),Mahajan 等人以此模型解释了位错、构成旋涡花纹的点缺陷团以及应力损伤引起的应变在堆垛层错形成中的作用。

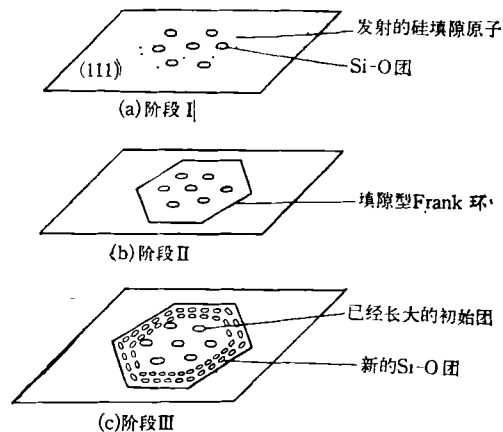


图4 非本征堆垛层错成核模型示意图

(a) 阶段 I: Si-O 团在 {111} 面上形成,沿〈111〉压缩近邻晶格; (b) 阶段 II: 形成 Si-O 团沉淀,产生硅填隙,形成一个堆垛层错胚核; (c) 阶段 III: 在层错面上, Si-O 团重复沉淀,使层错生长

氧沉淀的结构和形态已基本清楚。氧沉淀以及氧化堆垛层错的核心形成,还有待进一步研究。氧的扩散速度是氧沉淀以及氧化堆垛层错生长的限制性步骤。但氧沉淀形成时可能以碳等杂质或本征点缺陷作为非均匀成核中心。而且,有些人认为氧沉淀和旋涡缺陷的核心属于同一类点缺陷。如果是这样,就可以解释在晶体中高氧含量的部分旋涡缺陷减少的原因,还可以解释为什么透射电子显微镜在 CZ 硅中不容易观察到 A 旋涡缺陷,而容易观察到氧沉淀及其衍生缺陷。

参 考 文 献

- [1] Xu Zhenjia et al., in *Semiconductor Silicon*, Ed. H. R. Huff et al., Electrochem. Soc. Inc., N. J., (1981), 54; 许振嘉等, *半导体学报*, **3**(1982), 450.
- [2] F. Shimura and H. Tsuya, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982), 1063.
- [3] J. R. Petel, *Discuss Faraday Soc.*, **38**(1964), 201.
- [4] V. V. Batavin, *Sov. Phys. Crystallog.*, **15**(1970), 100.

(下转第 198 页)