

微氮直拉硅单晶中氧化诱生层错透射电镜研究^{*}

徐 进 杨德仁[†] 储 佳 马向阳 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2002 年 12 月 13 日收到 2003 年 4 月 11 日收到修改稿)

利用透射电镜研究了热氧化过程中含氮(NCZ)和不含氮(CZ)直拉硅单晶的氧化诱生缺陷. 研究表明, NCZ 中的氧化诱生层错的尺寸随着湿氧化时间的延长而减小, 并有冲出型位错产生. 而在 CZ 中, 生成了大量的多面体氧沉淀, 并且随着热氧化时间的延长, 层错的尺寸逐渐增大.

关键词: 直拉硅, 透射电镜, 氧化诱生层错

PACC: 6170P, 7280C, 0780

1. 引 言

氧化诱生层错(OSF)是直拉硅单晶中一种重要的工艺过程诱生缺陷, 它能在很大程度上造成器件的失效, 从而降低成品率^[1,2]. 研究发现, 晶体的取向和掺杂剂对 OSF 的生成有很大的影响. 在现代的大直径硅晶体生长工艺中, OSF 的产生与晶体的生长参数有密切的关系, 通过热氧化, 可以揭示出 OSF 环在晶体上的位置, 这也是工艺上判断单晶质量的一个重要手段. 在 OSF 环内部, 是空位的富集区, 这个区域中的空位点缺陷很容易在单晶冷却过程或随后的热处理过程聚集起来, 生成空位(Void)等缺陷. 在 OSF 环外部, 是自间隙硅原子的富集区, 在这个区域, 自间隙硅原子容易形成位错环等间隙型缺陷. 高能离子注入实验也表明, 在离子注入过程中产生的自间隙硅原子与硅基体内的二次缺陷的形成有密切的关系^[3]. Voronkov 的研究表明, OSF 环在晶体中的位置受拉晶速度和温度梯度的影响^[4].

随着硅单晶尺寸的不断增大, 空位型缺陷的产生逐渐占主导地位, 从而产生大量的 Void 型缺陷. 研究指出, Void 会影响栅氧化物的完整性(GOI). Void 的消除主要是使用以下三种方法: 高温氢气气氛下退火、外延工艺和氮掺杂. 前两种方法都可以有效地消除 Void 对晶体质量的影响, 但是它们都要用到

高温热处理工艺, 这将导致氧沉淀在单晶体内的溶解, 从而降低其本征吸杂性能, 导致器件质量的恶化, 降低器件的产率. 因此目前掺氮工艺得到了越来越多的关注^[5,6]. 研究表明, 氮可以抑制 Void 缺陷的生成^[7], 并且氮杂质的掺入可以大大增强硅片的机械强度^[8,9], 防止在随后的器件过程中硅片发生翘曲, 降低硅片的光刻工艺精度, 从而导致器件质量恶化. 另外, 氮还可以抑制氧相关施主的生成, 从而稳定硅片及随后器件的电学性能. 氮可以促进氧沉淀的形核^[10,11], 这可以在很大程度上影响随后的氧沉淀的生成, 对层错的生成情况也会有很大的影响. 但是, 到目前为止, 国际上掺氮硅单晶中的氧化诱生层错的研究还很少.

本文通过选取和 NCZ 工艺条件相近的普通直拉硅样品(CZ)做对比, 系统地研究了不同的热氧化时间对 NCZ 和 CZ 硅单晶体内层错的影响, 并且利用透射电镜, 研究了经过 750°C/16h + 1100°C/8h + 1150°C/湿氧化 300min 热处理后, 在 NCZ 和 CZ 样品中缺陷的生成情况.

2. 实 验

实验选取在氮气保护气氛下生长的 <111> 晶向直拉硅单晶(NCZ)和氩气保护气氛下生长的 <111> 晶向直拉硅(CZ)为样品, 电阻率为 6—9 Ω·

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50032010)和国家 863 项目(批准号 2002AA31)资助的课题.

[†] Email: Mseyang@ dial. zju. edu. cn

cm. 样品的拉制工艺相同,具有相近的热历史和间隙氧原子的浓度.通过室温红外变换可测得样品的间隙氧原子浓度为 $8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 左右,校正因子为 $3.14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. NCZ 中的氮浓度为 10^{14} cm^{-3} . 样品首先在 White 腐蚀液 ($\text{HNO}_3 : \text{HF} = 3 : 1$) 中进行化学抛光,去除表面的机械损伤.然后在 RCA-1 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$) 和 RCA-2 ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$) 清洗液中清洗,去除有机物和金属杂质.

样品在氮气保护气氛下进行两步热处理:首先在 750°C 下热处理 16h,使氧沉淀核心充分长大,然后在 1100°C 下热处理 8h.最后在湿氧氧化气氛下分别处理 30, 60, 100, 180, 300min.

热处理好的样品首先用 HF 酸把表面的氧化膜去掉,然后在 Schimmel 择优腐蚀液中腐蚀 2min,并去除了厚度约 $2\mu\text{m}$ 的硅,最后通过 Olympus MX 50 光学显微镜观察硅单晶的体内氧化诱生层错,及层错尺寸随热氧化时间的变化.

然后选取 $750^\circ\text{C}/16\text{h} + 1100^\circ\text{C}/8\text{h} + 1150^\circ\text{C}/\text{湿氧氧化 } 300\text{min}$ 的 NCZ 和 CZ 样品,先机械减薄至 $40\mu\text{m}$,然后用离子减薄,直至中心穿孔得到可观察区域,进行透射电镜分析 (Philips, CM200, 装备有 EDS 能谱附件).

3. 结果和讨论

通过光学显微镜的观察可以发现,在 NCZ 样品中,随着热氧化时间的延长,OSF 的尺寸减小,但是 CZ 样品的情况刚好相反,随着热氧化时间的延长,OSF 的尺寸却逐渐增长,如图 1 所示.从中可以看到,在刚开始热氧化的时候,NCZ 样品中氧化诱生层错的尺寸远大于 CZ 样品中的层错尺寸,但是随着热氧化时间的增加,NCZ 样品中的层错尺寸开始减小,而 CZ 样品中的层错迅速长大.

Hu 的研究发现,热氧化可以在硅片表面产生大量的自间隙硅原子 $\text{Si}_i^{[1]}$.一方面,这些自间隙硅原子会在硅晶体的表面缺陷处沉积,形成表面氧化诱生层错;另一方面,在浓度梯度的作用下, Si_i 向内部扩散,处于过饱和状态,在体内缺陷处聚积,形成体内二次缺陷(层错和位错).

在我们的实验中,样品首先进行了低—高两步热处理,在样品的体内形成大量的氧沉淀和二次缺陷,此时一般认为生成的缺陷是层错.在双束条件下观察其衍射像,此二维缺陷显示堆垛层错产生的条

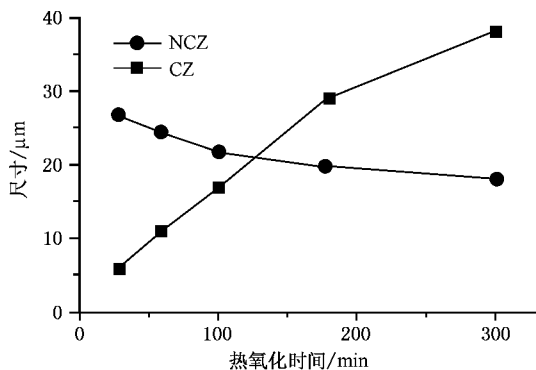


图 1 经过 $750^\circ\text{C}/16\text{h} + 1100^\circ\text{C}/8\text{h}$ 热处理后的 NCZ 和 CZ 样品中氧化诱生层错尺寸与 1150°C 下湿氧氧化时间的关系

纹衬度.选区电子衍射实验未发现有孪晶的迹象.这些实验结果说明它们并不是微孪晶层,而是堆垛层错.一般而言,当硅片中存在氧沉淀的时候,由于氧沉淀的尺寸比硅晶格的尺寸要大,大约为 2.25 倍^[12],在硅晶格周围产生很强的应力场,此时自间隙硅原子容易在这个应力场周围聚集,生成层错^[1].在热氧化时,随着热氧化时间的延长,对 CZ 硅单晶而言,原先存在的层错会不断地吸收扩散到硅片内部的 Si_i 而长大,也就是说层错的尺寸应该随着热氧化时间的延长而增大,如图 1 所示.

但是在 NCZ 样品中,体内层错的尺寸却随热氧化时间的增长而减小(图 1).这就意味着在 NCZ 硅片内部产生了新的 Si_i 沉积点.透射电镜观察的结果表明,在 NCZ 硅片的内部生成了大量的位错,并且有冲出型位错产生,如图 2,图 3 所示.因此可以推断,NCZ 样品,在低—高预热处理的过程中,在氧沉淀产生的同时,硅片体内同时产生层错和位错.随着热氧化的进行,位错不断增殖,密度和尺寸都在增加,消耗了大量的 Si_i .在这个过程中,NCZ 中的 N 起了很重要的作用.研究指出, N 可以促进氧沉淀的生成,在 NCZ 硅片热处理过程中生成的氧沉淀多于 CZ 硅片中的氧沉淀,产生更多的应力场作为层错的形核中心^[13].并且氮能参与氧沉淀的形核过程,从而影响氧沉淀的形态,进而对 NCZ 中的诱生缺陷产生很大的影响^[14]. Yang^[15] 的研究也指出, N 会促进氧化诱生层错的生成.因此,在热氧化过程刚开始的阶段,也就是经过 $750^\circ\text{C}/16\text{h} + 1100^\circ\text{C}/8\text{h}$ 热处理后, NCZ 样品中层错的尺寸要大于 CZ 中层错的尺寸.然而,在随后 1150°C 下湿氧氧化过程中,由于 Si_i 主要扩散到位错处,使位错长大,消耗了大量的 Si_i ,因

此 NCZ 样品中的层错尺寸随着热氧化时间的延长不断缩小. Leroy^[16]和 Lin^[17]的研究表明,在高温下长

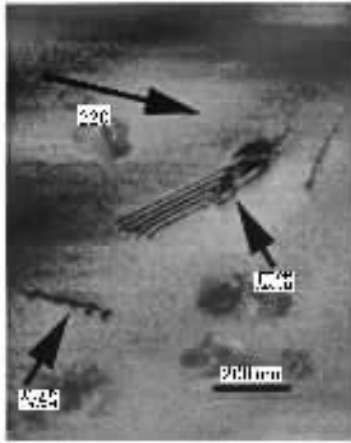


图 2 经过 750°C/16h + 1100°C/8h + 1150°C/湿氧化 300min 热处理后在 NCZ 硅片体内产生了大量的位错

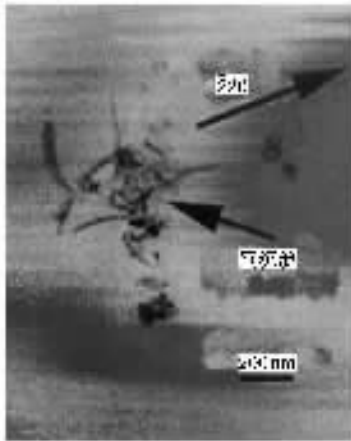


图 3 经过 750°C/16h + 1100°C/8h + 1150°C/湿氧化 300min 热处理后在 NCZ 硅片体内产生的冲出型位错

时间退火时,自间隙硅原子很难始终维持在过饱和,自间隙的浓度将逐渐接近平衡浓度,导致层错的收缩.另外,Nakaf^[18]和 Cristiano^[19]的研究表明,自间隙硅原子可以通过聚集形成位错.因此,硅片中层错和位错的形成是一个竞争的过程,这与我们的实验观察结果符合得很好,如图 2 所示,NCZ 样品中,在 1150°C 湿氧化 300min 后,在层错附近产生了高密度的位错.而在 CZ 中,由于层错是体内惟一的 Si_i 沉积点,在热氧化过程中生成的 Si_i 都扩散到层错上,因此层错随着热氧化时间的延长不断长大.透射电镜观察表明,当热氧化时间延长到 300min 时,CZ

硅片体内的层错尺寸非常大,如图 4 所示.透射电镜研究也表明,经过 750°C/16h + 1100°C/8h + 1150°C/湿氧化 300min 热处理后,CZ 样品中的层错尺寸远大于 NCZ 样品中的,如图 2,图 4 所示.

透射电镜观察表明,在 CZ 硅片中,主要的缺陷是层错和多面体氧沉淀,如图 4,图 5 所示.EDS 分析表明,图 5 所示的缺陷是氧沉淀,如图 6 所示.透射电镜研究表明,这种多面体氧沉淀位于(111)晶面,并且氧沉淀的面平行于[220]晶向.因此,从 CZ 样品与 NCZ 样品中生成的缺陷不同,表明微氮硅单晶中的氮杂质对氧沉淀和诱发缺陷的形态和种类有很大的影响.

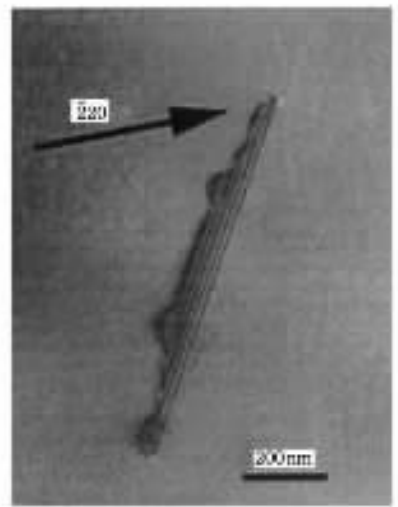


图 4 经过 750°C/16h + 1100°C/8h + 1150°C/湿氧化 300min 热处理后在 CZ 硅片体内产生的层错

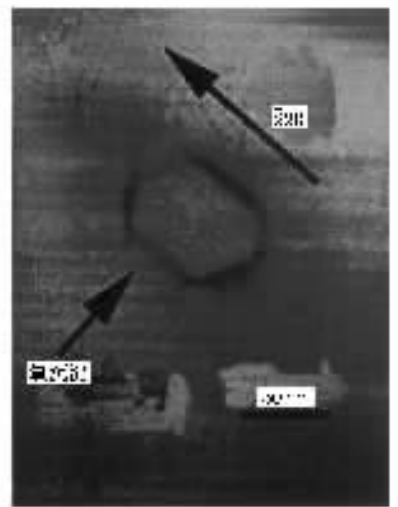


图 5 经过 750°C/16h + 1100°C/8h + 1150°C/湿氧化 300min 热处理后在 CZ 硅片体内产生的多面体氧沉淀

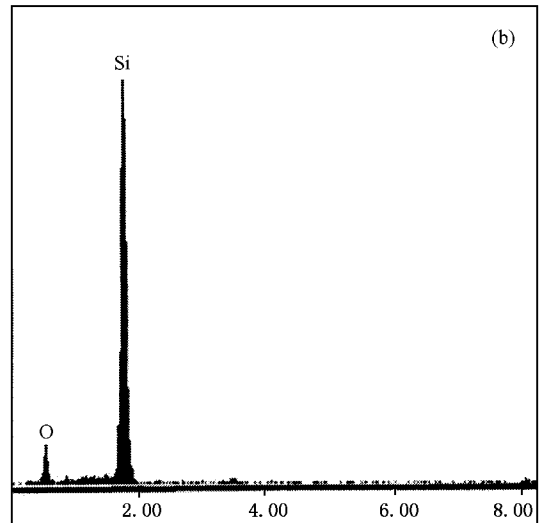
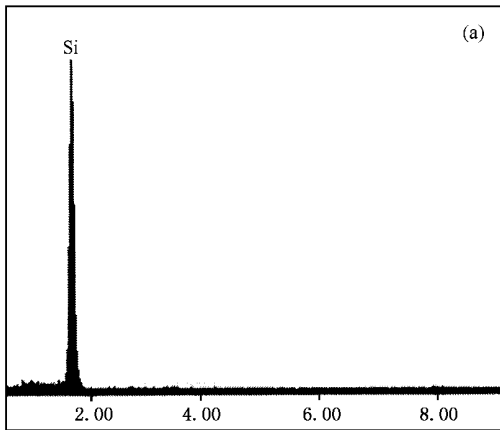


图 6 经过 750°C/16h + 1100°C/8h + 1150°C/湿氧化 300min 热处理后在 CZ 硅片体内产生的多面体氧沉淀的 EDS 分析 (a) 硅基体 (b) 氧沉淀

4. 结 论

本文通过透射电镜研究微氮 NCZ 和普通 CZ 直拉硅单晶经过 750°C/16h + 1100°C/8h 热处理后,再在湿氧化气氛下热处理不同时间后氧化诱生层错的变化情况.研究发现,NCZ 样品中有大量的位错产

生,这些缺陷的产生消耗了大量的自间隙硅原子.因此,随着热氧化时间的增长,层错的尺寸不断减小.在 CZ 中,随着热氧化的进行,在浓度梯度作用下从表面向硅片体内扩散的 Si_i 扩散到层错上,导致层错尺寸随着热氧化时间的增长而增加.这与 NCZ 中的氮杂质对氧沉淀形核和随后形态的影响有很大的关系.

- [1] Hu S M 1975 *Appl. Phys. Lett.* **27** 165
- [2] William A. Tiller 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 689
- [3] Tian R H *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 952 (in Chinese) 田人和等 1998 物理学报 **47** 952]
- [4] Voronkov V V 1982 *J. Cryst. Growth.* **59** 625
- [5] Sawada H and Kawakami K 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1851
- [6] Aihara K, Takeno H, Hayamizu Y, Tamatsuka M and Masui T 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3705
- [7] Abe T, Harada H and Chikawa J 1983 *Defects in Semiconductor II* (J. W. Corbett, MRS, Boston, MA) 1
- [8] Sumino K, Yonenaga I, Imai M and Abe T 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 5016
- [9] Li D S, Yang D R and Que D L 1999 *Physica. B* **273** 308
- [10] Nakai K, Inoue Y, Yokota H, Ikari A, Takahashi J, Tachikawa A, Kitahara K, Ohta Y and Ohashi W 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4301
- [11] Yang D R, Ma X Y, Fan R X, Zhang J X, Li L B and Que D L 1999 *Physica B* **273** 553
- [12] Koji Sueoka, Naoki Ikeda, Toshiro Yamamoto and Sumio Kobayashi 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 1507
- [13] Yu X G, Yang D R, Ma X Y, Yang J S, Li L B and Que D L 2002 *J. Appl. Phys.* **92** (1) 188
- [14] Li L B and Yang D R 2001 *Microelectronic Engineering* **56** 205
- [15] Yang D R, Chu J, Ma X Y, Li L B and Que D L 2002 *Electrochemical Society Proceedings* (Philadelphia, USA, ECS) 273
- [16] Leroy B 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 7996
- [17] Lin A M, Dutton R W, Antoniadis D A and Tiller W A 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 1121
- [18] Nakai K, Hasebe M, Ohta K and Ohashi W 2000 *J. Cryst. Growth.* **210** 20
- [19] Cristiano F, Grisolia J, Colombeau B, Omri M, de Mauduit B, Claverie A, Giles L F and Cowern N E B 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 8420

Oxidation-induced stacking faults in nitrogen-doped czochralski silicon investigated by transmission electron microscope^{*}

Xu Jin Yang De-Ren[†] Chu Jia Ma Xiang-Yang Que Duan-Lin

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

(Received 13 December 2002; revised manuscript received 11 April 2003)

Abstract

The extended-defects generated during oxidation in both of nitrogen-doped Czochralski (NCZ) silicon and common Czochralski (CZ) silicon have been investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM). It is found that the size of the oxidation-induced stacking faults (OSFs) decreases with the increase of oxidation time in NCZ silicon, and punched-out dislocations could also be observed. While in CZ silicon, there are many polyhedral oxygen precipitates generated, and the size of OSFs increases with increasing oxidation time.

Keywords : silicon, TEM, OSF

PACC : 6170P, 7280C, 0780

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50032010) and by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA31).

[†] Corresponding author E-mail : Mseyang@ dial. zju. edu. cn