

直拉硅单晶中原生氧沉淀的透射电镜研究*

徐 进^{1)†} 李福龙¹⁾ 杨德仁²⁾

1) 厦门大学化学化工学院材料科学与工程系, 厦门 361005)

2) 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2006 年 11 月 10 日收到, 2006 年 12 月 15 日收到修改稿)

利用透射电镜对掺氮(NCZ)和普通(CZ)直拉硅单晶中的原生氧沉淀进行研究. 研究表明, 在 NCZ 样品中, 有高密度、粒径为 5 nm 的氧沉淀生成, 而在 CZ 样品中, 没有观察到这种氧沉淀. 初步认为, 这种细小的氧沉淀是以 650°C 低温下形成的 N-O 复合体为核心在随后的冷却过程中形成.

关键词: 直拉硅, 透射电镜, 氧沉淀

PACC: 7280C, 6116D, 8130M

1. 引 言

氧是直拉硅单晶中最重要的杂质, 它是在单晶拉制过程中, 熔融硅与石英坩埚相互作用而引入的. 一般认为, 在硅的熔融温度(1414°C)时, 引入间隙氧原子的平衡浓度约为 $2.75 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ^[1]. 在晶体生长完成后的冷却过程中, 处于过饱和状态的间隙氧会随着固溶度的降低而析出, 形成氧沉淀^[2], 并可能诱发位错、层错等二次缺陷. 另外, 随着超大规模集成电路(VLSI)的发展, 硅单晶的直径也不断增加. 在大直径晶体的生长过程中, 在熔点温度附近引入的主要点缺陷是空位. 研究表明, 点缺陷的存在可以导致多种复合体的形成, 并在很大程度上改变硅单晶体内缺陷的生成过程^[3]. 在硅晶体生长完成后的冷却过程中, 空位缺陷呈过饱和, 会聚集在一起形成 Void 缺陷, Void 缺陷的尺寸大约为 100 nm, 它的存在会破坏栅氧化物的完整性(gate oxide integrity, GOI), 进而导致器件失效^[4]. Void 的消除方法主要有以下三种: 高温氢气氛下退火、外延工艺和掺氮^[5, 6]. 前两种方法都可以有效地消除 Void 缺陷对晶体质量的影响, 但它们都要用到高温热处理工艺, 这将导致原生氧沉淀在单晶体内的溶解, 降低其本征吸杂性能^[7], 不利于对器件生产过程中金属玷污的控制, 导致产率的降低.

因此, 目前掺氮工艺得到了越来越多的关注. 研究表明, 在 NCZ 的生长过程中, 通过氮原子与空位结合, 形成 $\text{N}_2\text{-V}_2$ 复合体, 消耗一部分空位, 从而降低晶体硅样品中的空位浓度. 根据 Voronkov 的理论^[8], 空位浓度的降低会导致更高密度、小尺寸的 Void 缺陷的生成, 这些小尺寸的 Void 缺陷在随后的热处理工艺过程中更容易被消除^[9]. 实验业已证实, 氮可以促进氧沉淀的产生. 金扩散实验研究表明, 在相同间隙氧浓度和热处理条件下, NCZ 样品中的自间隙硅原子浓度高于 CZ 样品, 这也表明氮可以促进氧沉淀, 或者加速空位的消除^[6, 10]. 研究还发现, 即使在高温热处理过程中, NCZ 单晶样品中也有高密度的氧沉淀产生. 氮对氧沉淀的促进作用, 有利于在随后的高-低-高洁净区形成热处理过程中, 在硅片体内生成高密度的氧沉淀及其诱生缺陷, 增强硅片的吸杂能力, 提高器件的产率^[11, 12]. 基于以上优点, 目前 NCZ 样品中氮杂质行为的研究得到了越来越多的关注^[13, 14], NCZ 单晶也在国际上得到了广泛地应用. 因此, 通过透射电镜研究氮杂质对 NCZ 样品中原生氧沉淀形态的影响, 对更好地理解 NCZ 样品中氮杂质对间隙氧原子行为的影响, 实现后续热处理过程中的氧沉淀可控生成具有重要的理论意义.

本文通过选取 NCZ 和工艺条件相近的 CZ 样品做对比, 利用透射电镜, 结合 EDS 能谱分析, 对 NCZ

* 厦门大学科研启动经费(批准号: 0000-X07157)、国家自然科学基金(批准号: 50572094)和福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划(批准号: 0000-X07201)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xujinmse@xmu.edu.cn

和 CZ 样品中原生氧沉淀的形态进行了研究.

2. 实 验

实验选取在氮气保护气氛下生长的直径 15 cm, 100 晶向 NCZ 硅单晶和氩气保护气氛下生长的 100 晶向 CZ 硅单晶为样品. 样品的拉制工艺基本相同, 具有相近的热历史和间隙氧原子的浓度. 通过室温傅里叶红外吸收光谱可测得样品的间隙氧原子浓度为 $8.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 左右, 红外校正因子为 $3.14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 另外, NCZ 样品中的氮浓度在红外吸收光谱的检测极限以下. 选取厚度为 3 mm 的 NCZ 和 CZ 样品, 解理后, 利用慢速金刚锯, 切取 (110) 晶面薄片. 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

透射电镜研究表明, 在 NCZ 样品中, 有高密度的原生氧沉淀生成, 沉淀的尺寸非常小, 只有几个纳米, 如图 1 所示. 图 2 是图 1 所示 NCZ 样品中小直径氧沉淀的高分辨透射电镜照片, 可以清楚地看到这些氧沉淀的粒径在 5 nm 左右. 入射电子束方向为 [110], 图中高分辨像的面间距大约为 0.31 nm, 相应于硅的 {111} 面. 研究还发现, 这些小直径的氧沉淀在 110 方向的二维投影接近正方形, 且一边平行于 $[1\bar{1}1]$ 方向. 这种在 NCZ 样品中产生的小尺寸的氧沉淀形态以前未见报道.

图 3 是图 2 所示氧沉淀的 EDX 能谱分析, 其中图 3(a) 是对缺陷处的能谱分析 (b) 是对硅基体的能谱分析. 可以看出, 在缺陷处的能谱分析图中有氧峰出现, 而在基体处只有硅峰出现, 这就从化学成分的组成上表明了该缺陷是氧沉淀. 由于硅中缺陷处的氮浓度太低, 以及受到能谱分析灵敏度的限制, 没有明显的氮峰出现.

根据古典形核理论, 在不同的温度下氧沉淀的生长都有一个临界形核半径, 大于临界形核半径的氧沉淀长大, 小于临界形核半径的氧沉淀将收缩, 直至最后消失^[2]. 通过改变 NCZ 和 CZ 样品的起始热处理温度 (从 650°C 到 1050°C), 然后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热到 1050°C 并保温 16 h, 让氧沉淀充分长大. 通过 Sirtl 液腐蚀得到热处理后体微缺陷的密

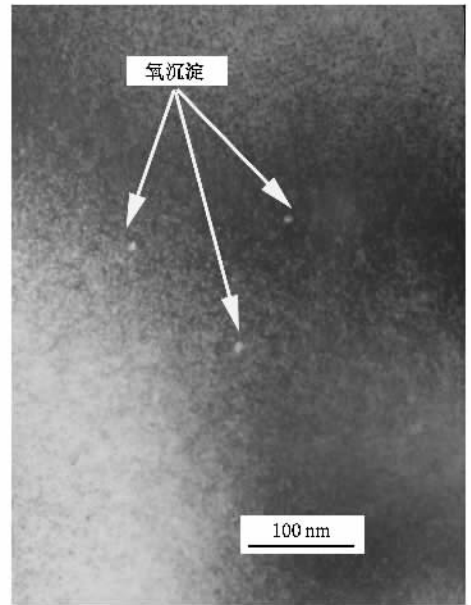


图 1 NCZ 样品中产生的高密度小尺寸原生氧沉淀

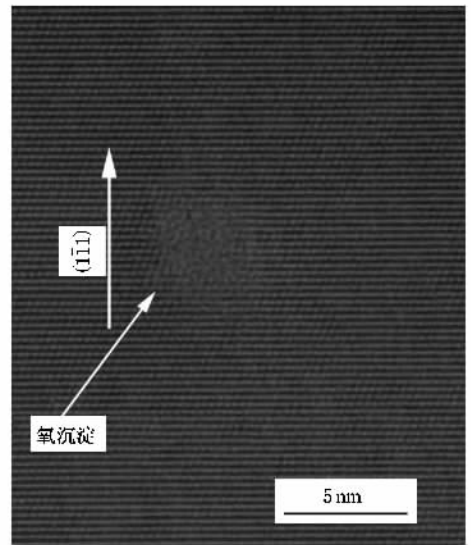


图 2 NCZ 样品中产生的高密度小尺寸原生氧沉淀高分辨像

度, 可以推知热处理前 NCZ 和 CZ 样品中原生氧沉淀的密度, 进而研究氮杂质对 NCZ 样品中氧沉淀生成的影响^[6].

根据 Voronkov 理论^[8], 对于 CZ 硅单晶, 在晶体生长的冷却过程中, 当温度降低到 1070°C 左右, 此时空位聚集生成 Void 缺陷; 硅晶体冷却到 $900\text{--}650^\circ\text{C}$ 温度范围, 若空位浓度高于临界空位浓度 ($8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), 由于高浓度空位的存在有利于消除氧沉淀生长过程中对基体产生的应力, 因此极大地促进氧沉淀的形成^[6]; 在更低的温度下, 氧沉淀的形成不

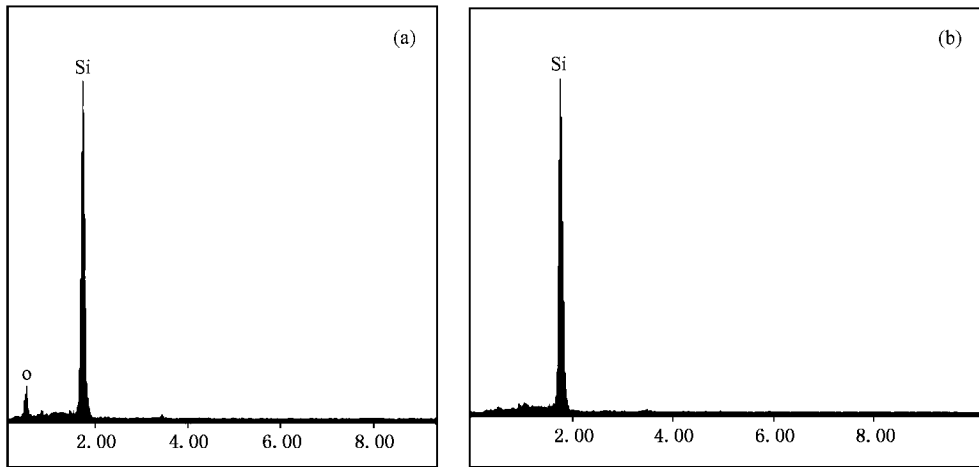


图3 图2所示氧沉淀的EDX分析 (a)缺陷;(b)硅基体

再显著,而主要是形成氧原子团簇(Cluster),如氧相关热施主(TD)等,而这些原子团簇在TEM中是观察不到的。

然而,在NCZ样品中,当晶体冷却到1150—1100℃温度范围时,氮杂质首先和点缺陷空位结合,通过形成 $N_2-V_2-O_x$ 复合体来促进氧沉淀的形成,在这个过程中消耗了一部分空位^[6,13,15,16]。随着温度的降低,在1070℃左右,进入Void生成的温度区域。此时,一部分空位通过聚集形成Void缺陷,进一步地降低了样品中的空位浓度。随着温度的继续降低,在900℃左右,根据Voronkov的理论^[8,17],要进入空位促进氧沉淀的温度区域。但是,如前所述,在NCZ样品中,由于高温(1150—1100℃)阶段对氧沉淀的促进作用以及Void缺陷的形成都消耗了大量的空位,导致此时硅基体中的空位浓度低于临界空位浓度($8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$),这就导致了在900℃左右温度区间没有显著的氧沉淀产生,因此很多间隙氧原子得以保存在硅基体内。随着温度的继续降低,在650℃时,此时氮杂质和间隙氧原子强烈形成高密度的N-O复合体^[18],在随后的冷却过程中,这些复合体做为氧沉淀的异质形核中心,与保存在硅基体内的高浓度间隙氧原子作用,有利于高密度氧沉淀的生成。但是,由于温度低并且保温时间短,所以氧沉淀的尺寸很小,这可以从图1、图2的透射电镜观察结果得到证实。

研究发现^[19],在NCZ样品中,经过700℃/4 h + 1050℃/16 h低-高两步热处理后,有新形态的氧沉淀生成。该氧沉淀是由4个{110}晶面和2个{100}晶面所构成的立方体氧沉淀,沉淀边长为40 nm左右,

这种类型的氧沉淀在CZ样品中从来没有被报道过,这也进一步证实了氮杂质的存在会显著影响氧沉淀的生成。因此,对于NCZ样品来说,可以推断原生氧沉淀形态以及经过低-高两步热处理形成氧沉淀的形态都与氮原子的存在有密切关系,氮杂质通过改变氧沉淀的自由能从而改变氧沉淀的形态。我们认为,在NCZ样品中生成的高密度、小尺寸原生氧沉淀会在随后的低-高两步热处理过程中作为晶体硅样品中间隙氧原子的择优沉淀位置,促进氧沉淀的形核、生长。在700℃/4 h热处理后,小尺寸氧沉淀进一步长大。在随后的1050℃/16 h热处理过程中,由于间隙氧原子的扩散速率迅速提高,氧沉淀迅速长大,形成边长为40 nm左右的立方体氧沉淀。因此,由于低温热处理过程中生成的氧沉淀核心形态的差异,导致低-高两步热处理后在NCZ样品与CZ样品中生成的氧沉淀形态有很大差异。

应该指出的是,TEM作为一种微区分析仪器,无论是在CZ还是在NCZ硅单晶中,只有当氧沉淀的密度达到一定范围(10^6 — $10^8/\text{cm}^3$)时,才能进行有效的观察。因此,可以推出,NCZ样品中原生小尺寸氧沉淀的密度是相当高的,通过热处理以及Sirtl液腐蚀可以得出氧沉淀的密度大约为 $2.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ^[6]。表明氮杂质对原生氧沉淀形态的影响普遍存在,这也可以从图1得到证实。

4. 结 论

本文利用透射电镜对NCZ和CZ直拉硅单晶中的原生氧沉淀进行研究。研究表明,在NCZ样品中,

有高密度、粒径为 5 nm 左右,在 110 方向二维投影接近正方形,且一边平行于 $[1\bar{1}1]$ 的氧沉淀生成.而在 CZ 样品中,没有观察到这种氧沉淀.初步分析认为,NCZ 中的小尺寸氧沉淀是在晶体硅生长完成后

的冷却过程中,在 650°C 低温区域,通过氮和间隙氧原子结合,生成 N-O 复合体,作为氧沉淀的异质形核中心而引起的.

- [1] Nozaki T 1973 *J. Electrochem Soc.* **120** 975
- [2] Borghesi A, Pivac B, Sassella A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 14
- [3] Ma Q Y, Li Y X, Chen G F, Yang S, Liu L L, Niu P J, Chen D F, Li H T 2005 *Chin. Phys.* **14** 1882
- [4] Park J G, Lee G S, Kwack K D, Mark J 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 197
- [5] Ammon W, Holz R, Virbulis J, Dornberger E, Schmolke R, Graf D 2001 *J. Cryst. Growth.* **226** 19
- [6] Yu X G, Yang D R, Ma X Y, Yang J S, Li L B, Que D L 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 188
- [7] Tan T Y, Gardner E E, Tice W K 1977 *Appl. Phys. Lett.* **30** 175
- [8] Voronkov V V, Falster R 1998 *J. Cryst. Growth.* **194** 76
- [9] Park B M, Seo G H, Kim G 2001 *J. Cryst. Growth.* **222** 74
- [10] Parakhonsky A L, Yakimov E B, Yang D R 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 3642
- [11] Aihara K, Takeno H, Hayamizu Y, Tamatsuka M, Masui T 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3705
- [12] Shimura F, Hockett R S 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 224
- [13] Sawada H, Kawakami K 2000 *Physical Review B* **62** 1851
- [14] Nakai K, Inoue Y, Yokota H, Ikari A, Takahashi J, Tachikawa A, Kitahara K, Ohta Y, Ohashi W 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4301
- [15] Xu J, Yang D R, Chu J, Ma X Y, Que D L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 550 (in Chinese) [徐进、杨德仁、储佳、马向阳、阙端麟 2004 物理学报 **53** 550]
- [16] Sueoka K, Ikeda N, Yamamoto T 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1686
- [17] Voronkov V V, Falster R 1999 *J. Cryst. Growth* **204** 462
- [18] Yang D R, Fan R X, Li L B, Que D L, Sumino K 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 487
- [19] Li L B, Yang D R 2001 *Microelectronic Engineering* **56** 205

Grown-in oxygen precipitates in czochralski silicon investigated by transmission electron microscopy^{*}

Xu Jin^{1)†} Li Fu-Long¹⁾ Yang De-Ren²⁾

1) *Department of Material Science and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*

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

(Received 10 November 2006 ; revised manuscript received 15 December 2006)

Abstract

The grown-in oxygen precipitates in conventional Czochralski (CZ) silicon and nitrogen-doped Czochralski (NCZ) silicon have been investigated by means of transmission electron microscopy (TEM). Tiny oxygen precipitates about 5 nm in size were observed in the NCZ specimens. It is believed that the oxygen precipitates may have grown from the heterogeneous nuclei of nitrogen-related complexes formed at a low temperature of 650°C.

Keywords : silicon, transmission electron microscopy, oxygen precipitate

PACC : 7280C, 6116D, 8130M

^{*} Projecte supported by the Scientific Research Foundation for the Scholars, Xiamen University (Grant No. 0000-X07157), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50572094) and Program for New Century Excellent Talents in Fujian Province University (Grant No. 0000-X07201).

[†] E-mail : xujinmse@xmu.edu.cn