

直拉硅单晶原生微缺陷的观察

麦振洪 崔树范 傅全贵

(中国科学院物理研究所)

林汝淦 张金福

(中国科学院半导体研究所)

1982年3月2日收到

提 要

对沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的p型和沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的n型宏观无位错直拉硅单晶,用铜缀饰X射线形貌术和腐蚀法观察到两种不同类型的微缺陷,对n型硅单晶还观察到一种特殊组态的微缺陷,对观察到的微缺陷的分布、组态进行了初步的分析。

本文首次采用X射线透射投影和截面形貌术对硅单晶原生微缺陷进行直接观察,获得了相应的微缺陷图。所观察到的微缺陷的组态、尺度、分布等与铜缀饰X射线透射形貌图所示结果一致。

一、前 言

宏观无位错硅单晶从熔体中生长期间,过剩热点缺陷(自间隙、空位)的凝聚形成微缺陷,其存在严重地影响半导体材料和器件的性能,已成为当前硅材料研究中的一个突出问题。区熔硅单晶中的这类现象已得到广泛的研究^[1-3],近年来,由于集成电路的发展,直拉硅单晶中的微缺陷已引起人们的关注^[4,5]。目前,对直拉硅单晶中微缺陷的观察方法有多种,如择优腐蚀法、X射线形貌术(结合铜、锂缀饰技术),EBIC模式的扫描电子显微术、透射电子显微术等。但上述方法的一个共同缺点是破坏性检验。近来,也有人用特殊的X射线双晶形貌方法,探索对硅单晶原生微缺陷的观察^[6,7],但其设备复杂,实验周期长。本文简略报道实验观察到的沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的p型和沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的n型直拉硅单晶中微缺陷的组态;首次用X射线透射投影形貌术和截面形貌术对硅单晶原生微缺陷进行直接观察,并获得了相应的微缺陷X射线形貌图。

二、样 品

实验所用的样品为宏观无位错的直拉硅单晶,p型样品掺硼,沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长;n型样品掺磷,沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长¹⁾。两者的提拉速度为1—2mm/min,直径为30—40mm,电

1) 部分n型样品由上海半导体材料厂提供。

阻率 $\rho \sim 10\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

样品经切、磨、抛工艺制成晶片. 分别用择优腐蚀法、X射线形貌术和扫描电子显微镜等方法对各种晶体的横向、纵向切片中的微缺陷进行观察. 择优腐蚀在常温下 6—10min. 铜缀饰采用体或片缀饰工艺, 950℃ 缀铜一小时. 这种方法在缀铜期间额外造成的缺陷(即由氧沉淀造成的)可以忽略^[8]. 为了比较直接观察法的可靠性, 所用样品是从同一块硅锭中同一部位纵剖方向切下三片, 其中一片进行择优腐蚀; 另一片缀铜后进行 X 射线形貌观察; 第三片(一般是厚样品, 厚度约为 2mm) 直接进行 X 射线形貌观察. X 射线形貌图用 Mo 靶辐射、(220)衍射拍摄.

三、微缺陷的观察

实验发现, 微缺陷的宏观分布与温场、晶体拉速和转速、坩埚位置和转速等生长条件密切相关. 在我们的实验条件下, 对 P 型样品可能呈漩涡状、云状或圆环状分布, 而对 n 型样品多呈漩涡状或圆环状. 从图 1(见图版 I) 可以清楚地看到 P 型和 n 型样品中都存在着两种不同组态的微缺陷. 图 1(b) 是 (a) 周边 A 处的放大图, 可看到尺度较大的微缺陷主要分布在样品中部, 密度约为 $2.7 \times 10^5 \text{cm}^{-3}$; 而尺度较小的微缺陷主要分布在周边, 密度约为 $6.4 \times 10^5 \text{cm}^{-3}$. 图 1(d) 为 (c) A 处的放大图. 同样可以看到两类微缺陷.

图 2(a) (见图版 II) 为 P 型样品纵切片 X 射线形貌图. 可以清晰地看到周期分布的缺陷条纹, 它们都是由颗粒状微缺陷组成, 这是由于生长条件的波动引起生长率的变化, 从而引起杂质、微缺陷分布的变化而形成. 尺度较小的微缺陷其周期与提拉速度、晶体和坩埚转速等因素有关, 类似于生长条纹, 其间隔约为 $150\mu\text{m}$, 尺度较大的微缺陷主要分布在中部, 其周期除与上述因素有关外, 还与温场、热对流和掺杂浓度等因素有关, 情况比较复杂. 但随生长条件的变化呈一定的周期性, 其间隔约为 $600\mu\text{m}$. 图 3 (见图版 II) 为 n 型样品纵切片 X 射线形貌图. 可看到缺陷条纹分布在样品大部分区域, 而在周边区域, 微缺陷分布趋于均匀.

对 n 型 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的单晶, 我们还观察到一种特殊组态的微缺陷 [图 4 (见图版 III)]. 它们在 (111) 面呈“苯环”状的平行六边形或“雪花”状, 每边分别平行于 $\langle 110 \rangle$ 簇方向, 它们也是由微粒状缺陷组成. 在 (112) 面, 这些缺陷的主要衍衬沿 $\langle 110 \rangle$ 方向, 有些缺陷在另两组 $\langle 110 \rangle$ 方向也有弱衍衬, 形成“雪花”状缺陷, 由这些缺陷组合成缺陷条纹.

四、原生微缺陷的直接观察

我们采用 X 射线透射投影和截面形貌术对硅单晶原生微缺陷进行直接观察. 图 5(a) (见图版 III) 揭示出两类不同组态的微缺陷. 尺度较小的一类主要分布在周边附近; 尺度较大的一类主要分布在中部. 从图 5(b) (见图版 III) 和 (c) (见图版 IV) 也观察到同样的结果, 并测得晶体中部的微缺陷密度约为 $5.2 \times 10^5 \text{cm}^{-3}$. 图 5(d) 和 (e) (见图版 IV) 分别为 (a) 中 A 和 B 处的截面形貌图. 除了加工损伤和位错的衍衬外, 还可以清晰地看到投影形貌图中周期性分布的缺陷条纹是由颗粒状微缺陷组成, 其尺度为 $10-50\mu\text{m}$.

晶体中部密度较大,约为 $6.9 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$. 此值略小于缀铜样品所测得的微缺陷密度. 这是由于铜缀饰能使微缺陷的应力场增大,从而使一部分不缀饰观察不到的小微缺陷被“缀饰”而显示出来. 同时,直接观察常采用厚样品,厚度引起的微缺陷衍衬象叠加也是引起这一差异的原因. 对比较完整的硅单晶,三种方法都观察不到明显的微缺陷条纹.

为了提高直接观察法所得图象的清晰度,对所得的图象利用光学方法对模糊象进行图象增强处理^[9],使图象噪音背景降低,微缺陷信息增强. 处理结果提高了图象信噪比,显示出微缺陷的颗粒状结构. 图 6 (见图版 V) 为图 5(a) 的光学处理图. 与图 5(b) 一样,可以清楚地看到缺陷条纹是微颗粒组成的. 有关光学处理方法,我们已另文介绍^[9].

五、讨 论

我们用缀饰 X 射线形貌术观察到 n 型和 p 型硅单晶中的两类不同组态的微缺陷. 为了进一步对它们进行验证,我们作了化学腐蚀和扫描电子显微术等实验. 图 7 (见图版 V) 为 p 型样品 X 射线形貌图与择优腐蚀图比较. 可以看到,对尺度较大的微缺陷, X 射线形貌术与择优腐蚀法所显示的分布图形是一致的,在该样品中它们呈圆环状. 同时,还可以看到在圆环状微缺陷之间,还存在着尺度较小的、均匀分布的微缺陷,但这类微缺陷不容易被择优腐蚀所显示 [见图 7(b)],说明它们是两种不同类型的微缺陷. 图 8 (见图版 VI) 为 n 型样品的 X 射线形貌图与氧化腐蚀图比较. 同样,周边附近的小尺度微缺陷也不容易被氧化腐蚀法所显示. 有关 n 型和 p 型硅单晶中存在的两类微缺陷的类别、性质,它们之间的关系等有待进一步研究.

图 9 (见图版 VI) 是图 3 周边 D 区域的放大图. 可以看到,最外缘约 $400 \mu\text{m}$ 的 A 区域是一个无微缺陷的清洁区,这是由于在生长过程中点缺陷热扩散至晶体表面而在晶体外缘形成点缺陷的低浓度区; B 区域约为 3mm ,存在两种不同组态、均匀分布的微缺陷; C 区域是样品的中部,微缺陷呈条纹分布. 上述结果与文献 [10] 给出的结果一致. 图 10 (见图版 VII) 为微缺陷的扫描电子显微镜二次电子显微图. 可以看到两种不同组态的微缺陷,大缺陷呈杆状或哑铃状 [图 10(a) 和 (b)],而小缺陷呈球状 [图 10(c)]. 表明它们是两类不同的微缺陷. 透射电子显微镜观察表明,小缺陷的尺度约为 $1000 \text{\AA}$ 量级.

综上所述,实验观察到宏观无位错的直拉硅单晶中存在两类以上不同类型的微缺陷,其密度和分布与生长条件、掺杂等因素有关,可能具有各自的缺陷模型和形成机理. 它们是否是 de Kock 所描述的 A, B, C 缺陷^[10],还有待于进一步实验证实. 实验还观察到 n 型 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的硅单晶中一种特殊组态的微缺陷. 有关这些缺陷的类别、性质、形成机理等方面的研究正在进行.

实验还直接观察到硅单晶原生微缺陷,其组态、尺度和分布等与铜缀饰 X 射线形貌图以及择优腐蚀图所得结果一致. 目前,未经光学处理的原生微缺陷形貌图的分辨率较之铜缀饰的形貌图分辨率低一些,但它却真实地反映了硅单晶中原生微缺陷的体状态,而且实验方法简单,样品制备方便. 此方法的进一步改进和提高,可望为硅单晶原生微缺陷的观察提供一种新的方法.

参 考 文 献

- [1] A. J. R. de Kock, In *Crystal Growth and Materials*, Eds E. Kaldis and H. J. Scheel, North-Holland, Amsterdam, (1977), 622.
- [2] H. Föll and B. O. Kolbesen, *Appl. Phys.*, 8(1975), 319.
- [3] J. R. Patel, *Semiconductor Silicon*, (1977), Eds. H. R. Huff and E. Sirtl (Electrochem. Soc., Princeton, N-Y. 1977), 521.
- [4] 井上直久, 晶体结晶学会誌, 21 (1979), 11.
- [5] S. E. Bradshaw, *J. Crystal Growth*, 48(1980), 514.
- [6] M. Renninger, *J. Appl. Cryst.*, 9(1976), 178.
- [7] R. Kholer *et al.*, *Phys. Status Solidi A*, 53(1979), 509.
- [8] E. Sirtl, *J. Vac. Sci Tech.*, 14(1977), 1.
- [9] 郑师海、麦振洪, 科学通报, 27 (1982), 1231.
- [10] A. J. R. de Kock, *J. Crystal Growth*, 49(1980), 718.

OBSERVATION ON "AS GROWN" MICRODEFECTS IN CZ SILICON SINGLE CRYSTAL

MAI ZHEN-HONG CUI SHU-FAN FU QUAN-GUI

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

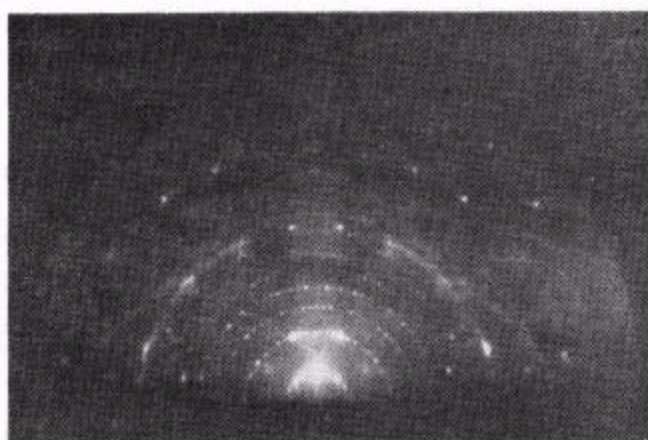
LIN RU-GAN ZHANG JIN-FU

(*Institute of Semiconductor, Academia Sinica*)

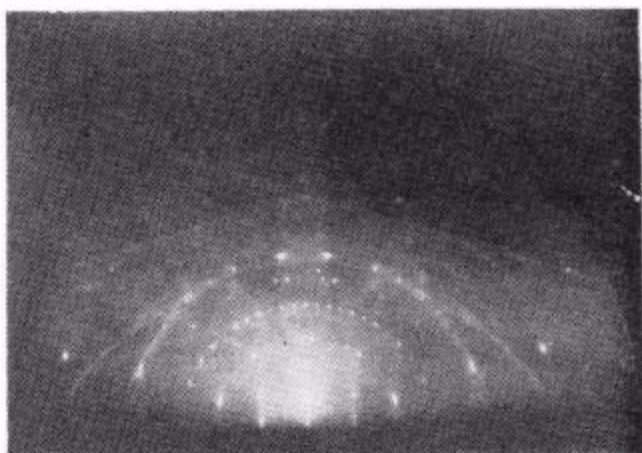
ABSTRACT

Two different type of microdefects have been observed by means of Cu-decorating X-ray topography and etching method in p-type silicon single crystal grown along $\langle 100 \rangle$ and/or n-type ones grown along $\langle 111 \rangle$ direction. A kind of defects with special configuration has also been found in n-type silicon single crystal. The distribution and configuration of these defects are discussed preliminarily.

It was the first time to investigate the "as grown" microdefects in silicon single crystal grown by Czochraski method directly by means of X-ray transmission projection and/or section topography. X-ray topographs of microdefects in CZ silicon crystal were obtained. The configuration, size and distribution of the microdefects observed were in agreement with that obtained by Cu-decorating X-ray topography quite well.



(a) Si(111)7×7

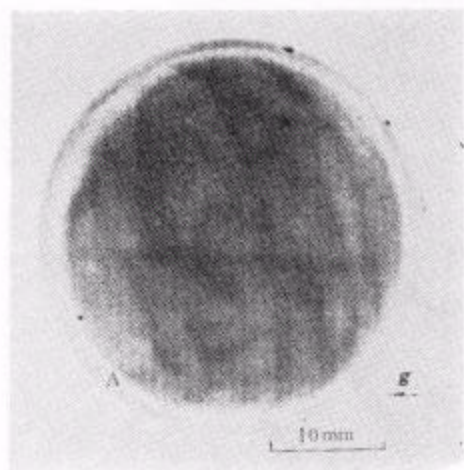


(b) Si(111)4×1-In

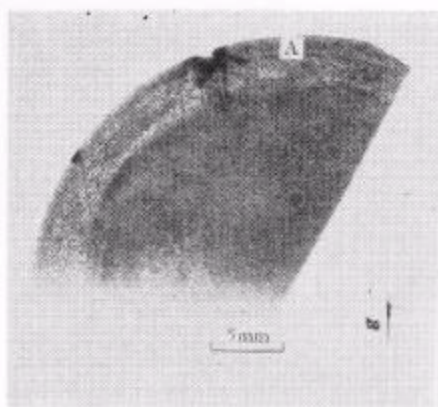


(c) Si(111)1×1-In

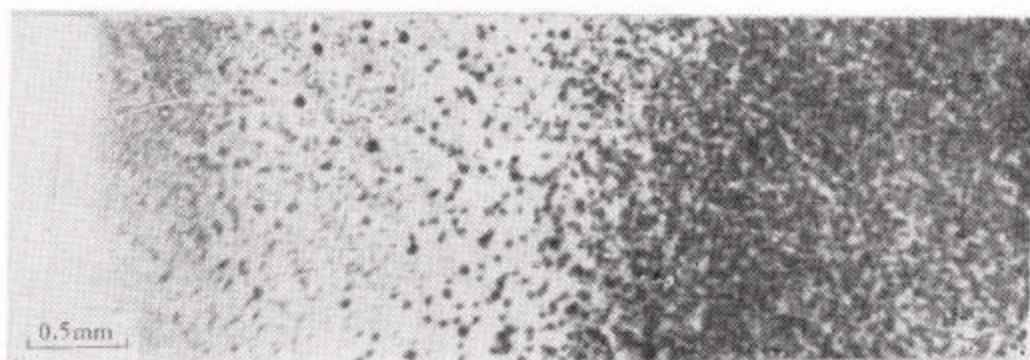
图4 电子束从 $\langle\bar{2}11\rangle$ 方位入射时的反射高能电子衍射照片



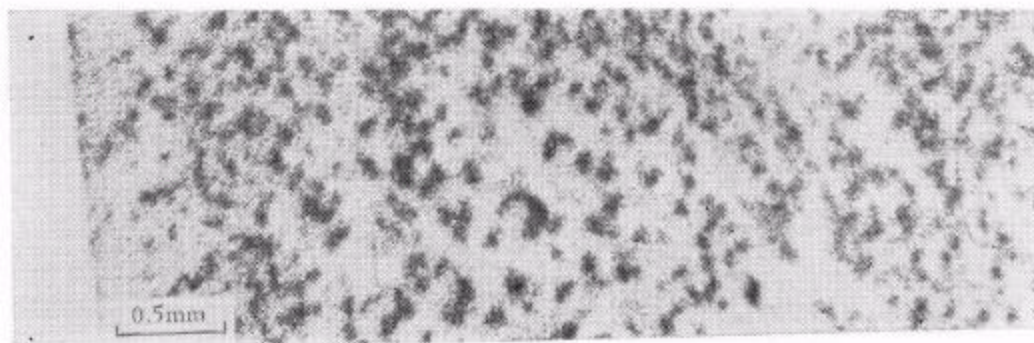
(a) p 型硅



(c) n 型硅



(b) (a) 中 A 处的放大图



(d) (c) 中 A 处的放大图

图1 直拉硅单晶微缺陷X射线形貌图 $M_0K_{\alpha_1}$ 辐射 220 衍射(下同)

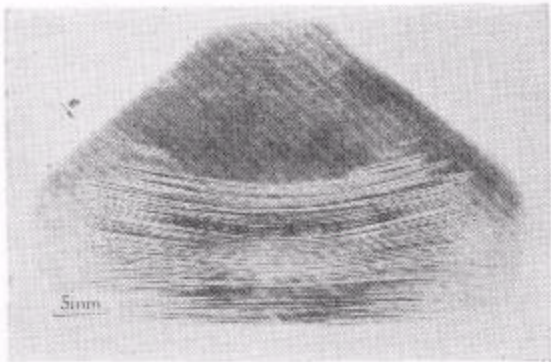


图2 P型样品纵切片X射线形貌图

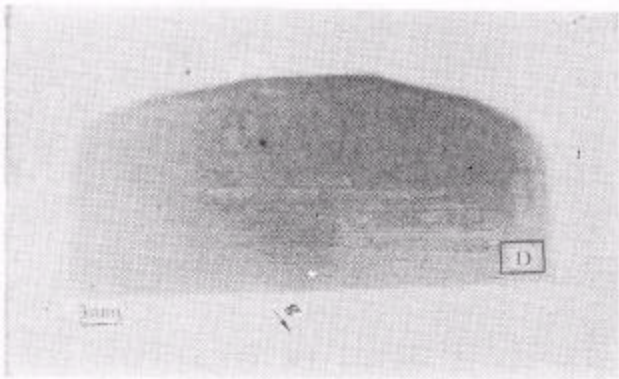
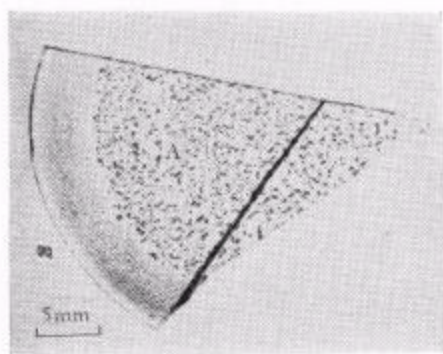
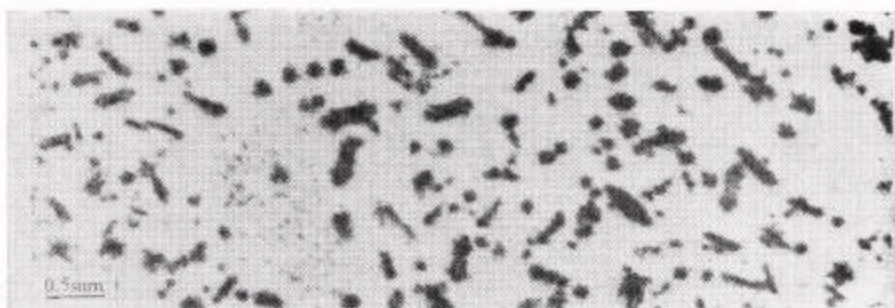


图3 n型样品纵切片X射线形貌图

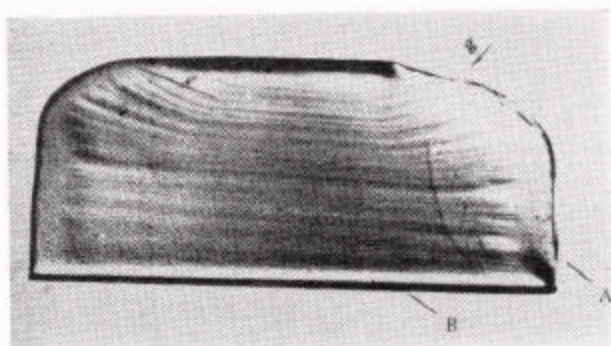


(a) n 型样品中一种特殊组合的微缺陷



(b) (a) 中 A 处放大图

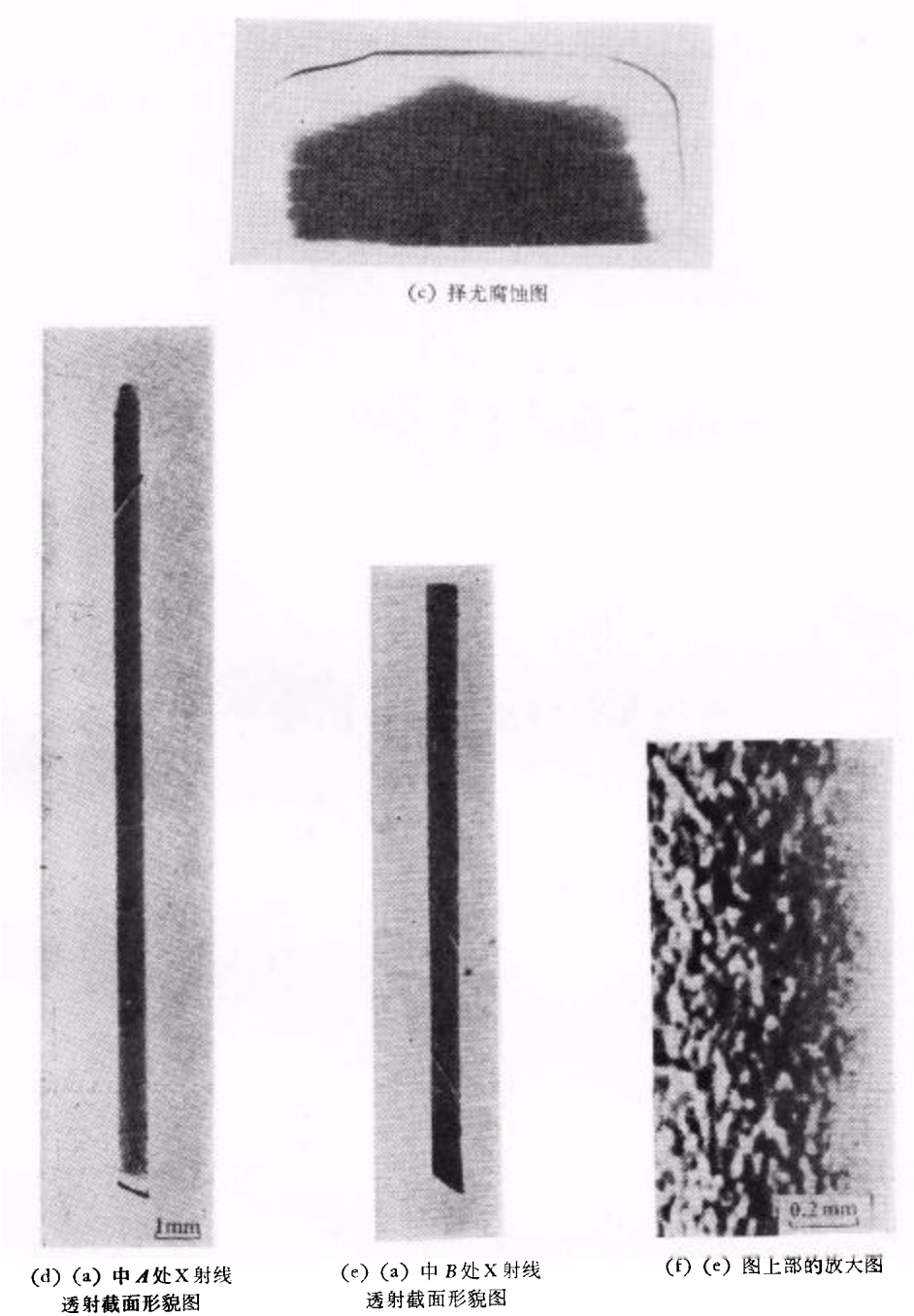
图 4



(a) 不掺杂样品 X 射线透射投影形貌图



(b) 铜掺杂样品 X 射线透射投影形貌图



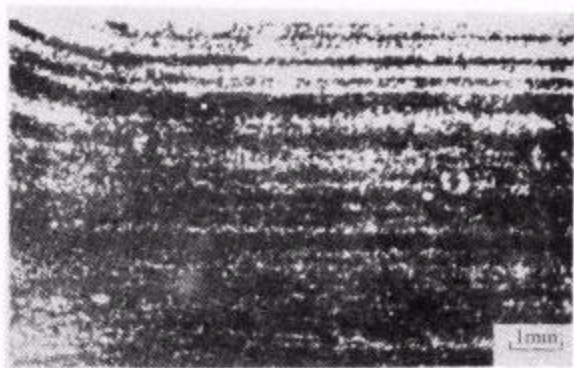
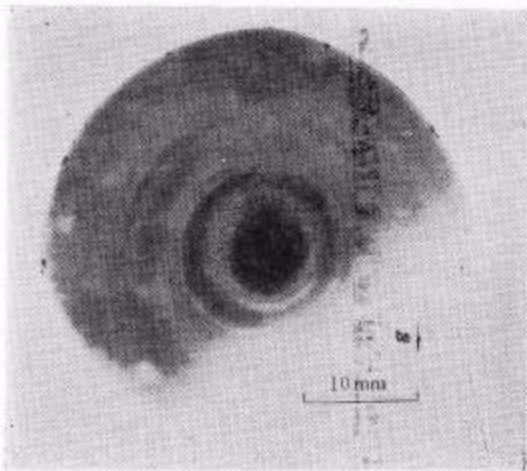
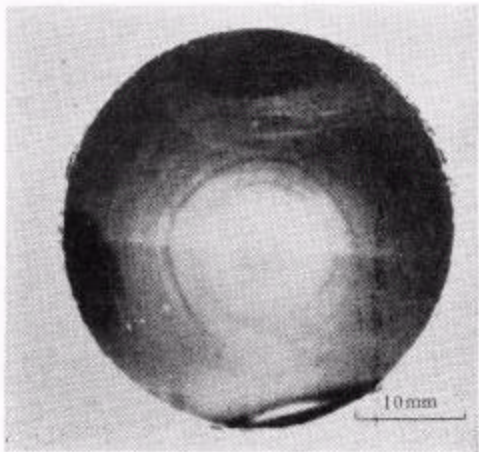


图 6 图 5(a) 的光学处理图

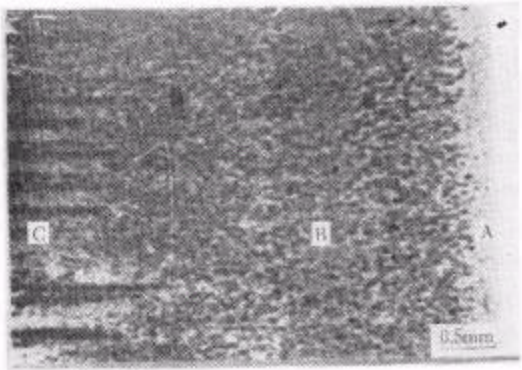
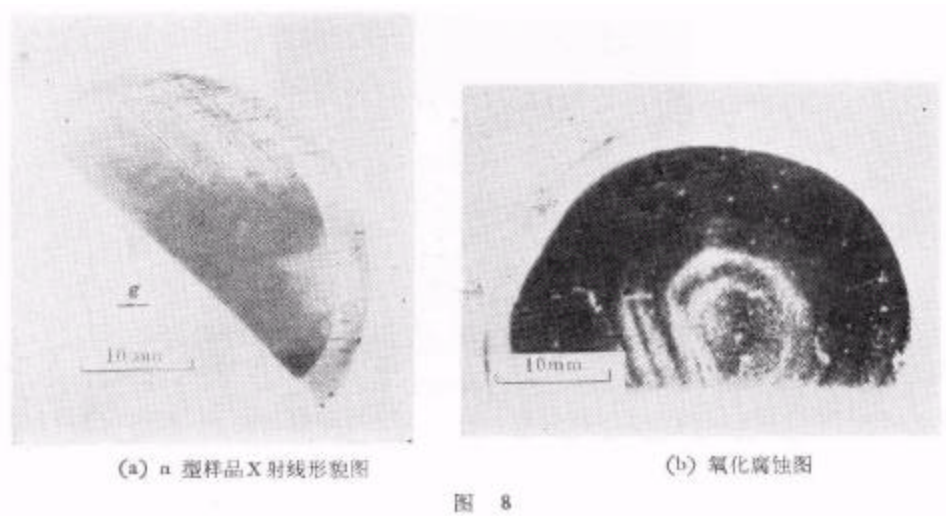


(a) p 型样品 X 射线形貌图



(b) 择优腐蚀图

图 7





(a) 大缺陷



(b) 大缺陷



(c) 小缺陷

图 10 扫描电子显微镜二次电子显微图
(试样为轻度择优腐蚀的未经缀饰的抛光片)