

# 直拉硅单晶原生漩涡缺陷的研究

段 沛 高 萍 唐基友

(湖南省分析测试研究所)

1986 年 8 月 30 日收到

## 提 要

本文用化学腐蚀方法,从含有漩涡缺陷的原生 CZ 硅单晶中分离出尺寸在 1000—6000 Å 间的氧沉淀,制成萃取复型样品,用 TEM 对氧沉淀作微区电子衍射分析.同时,观察硅薄膜中漩涡缺陷的 TEM 象,确定了二者的对应关系.结果表明,构成漩涡缺陷的氧沉淀主要是呈方形片的热液石英 (keatite, silica  $k$ ) 及少量呈六角片的  $\alpha$  方英石 ( $\alpha$ -cristobalite), 沉淀片周边沿  $\langle 110 \rangle$  方向,惯习面前者的为  $\{100\}$ , 后者的为  $\{111\}$ . 样品的红外吸收光谱表明,方片状热液石英沉淀可能与  $1224\text{cm}^{-1}$  吸收峰相对应.

## 一、引 言

原生直拉 (CZ) 无位错硅单晶,有的经化学腐蚀后,在其横截面上显示出类似于区熔单晶漩涡缺陷花纹的图形,并称之为 CZ 硅单晶原生漩涡缺陷,以区别 CZ 硅中由退火处理引起的漩涡状分布的缺陷.含有原生漩涡缺陷的硅片,在一定的热工艺中会诱导出各种二次缺陷,从而影响大规模集成电路的成品率、稳定性和可靠性.因此,CZ 硅单晶原生漩涡缺陷的研究受到广泛重视.

CZ 硅单晶在生长过程中,引入了大量杂质,特别是氧,一般到  $10^{18}\text{atom}/\text{cm}^3$  水平,使 CZ 硅中漩涡缺陷的形成过程较区熔单晶的复杂.同时,研究者的具体生长工艺常相互存在着差别.这导致了观察和研究工作的多种结果. de Kock 等人<sup>[1]</sup>认为 CZ 硅中也形成有些类似于区熔单晶的 A 型(填隙型位错环)、B 型(空位型沉淀粒子)和 C 型(结构不明)的漩涡缺陷,虽研究材料中含高浓度的氧,但未见氧沉淀. Daido 等人<sup>[2]</sup>观察到 CZ 硅原生漩涡缺陷花纹由处于位错环中心的氧沉淀构成. Inoue 等人<sup>[3]</sup>和 Wada 等人<sup>[4]</sup>在原生 CZ 硅单晶中先后观察到尺寸在  $100\text{Å}$  以下的小类氧沉淀和数千埃方片状的大类氧沉淀.新近,钱家骏等人<sup>[5]</sup>报道了原生 CZ 硅的漩涡缺陷由主要呈六边形板片状的氧沉淀及少量填隙型位错环和层错构成.但是,对于作为漩涡缺陷主要部分的氧沉淀的结构和性质,一直缺乏直接鉴定.钱家骏等人<sup>[5]</sup>企图在透射电子显微镜 (TEM) 中对硅薄膜内的氧沉淀进行微区电子衍射分析,以确定其结构和性质,但未获得与硅基体衍射斑不同的附加斑点.在此以前, Maher 等人<sup>[6]</sup>和 Tan 等人<sup>[7]</sup>在研究 CZ 硅经热处理产生的氧沉淀的结构时,曾做过同样的尝试,也因没有氧沉淀自身的衍射斑而未达目的. Tempelhoff 等人<sup>[8]</sup>则采用另一方法:将含有氧沉淀的硅单晶的红外吸收光谱与已知的各种晶态和非

晶态  $\text{SiO}_2$  的红外吸收光谱相比较,确定了各种温度范围生成的氧沉淀的结构。认为有  $1222, 1125$  和  $489\text{cm}^{-1}$  吸收峰的方片状氧沉淀为  $\alpha$  方石英。实际上,这二者的吸收光谱存在一定的分歧。本文用适当的化学腐蚀方法,将原生漩涡缺陷中的氧沉淀沉积在硅单晶表面上,制成萃取复型样品,在 TEM 中对氧沉淀作微区电子衍射,得到了其自身的衍射斑点,从而确定了原生漩涡缺陷中氧沉淀的结构和性质。同时,结合硅薄膜中漩涡缺陷的 TEM 象和样品的红外吸收光谱,建立了它们之间的对应关系。

## 二、实 验

仔细观察用 Sirtl 腐蚀液显示硅单晶漩涡花纹的过程可以发现:硅片在腐蚀过程中,首先在氧沉淀周围形成蚀丘,随后蚀丘逐渐降低,氧沉淀逐渐暴露,继之被蚀掉,留下小坑,其间存在一个氧沉淀不断暴露又不断被腐蚀的连续交替过程。在此过程中取出样品的一时刻里,其上总留下数量不多的氧沉淀。若各种条件配合恰当,样品表面可出现成片蚀丘,再腐蚀几分钟则有较多氧沉淀暴露并保留下来。图 1 [见图版 I] 是在最好情况下得到显示此过程的一组照片,注意图 1(c) 中方形片沉淀旁的同形状小坑。但是,这有一定随机性,难于控制。

为了稳定地将漩涡缺陷中的氧沉淀从硅基体中分离出来,必须寻求一种对硅有适当腐蚀速率,对氧沉淀不溶解的腐蚀剂。在一定条件下,氢氧化钠溶液可部分满足这一要求。氢氧化钠溶液与硅的化学反应产生晶态的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  及非晶态的  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  和氢气,其中固态生成物皆溶于水,氢气以小气泡形式逸出<sup>[9]</sup>。用称重法测得氢氧化钠溶液对硅的腐蚀速率如图 2。结果表明,在试验温度( $30-45^\circ\text{C}$ )和浓度(重量  $10-40\%$ )范围内,无搅拌条件下,腐蚀速率随氢氧化钠溶液浓度的增加而减小,其对数随温度线性增加。此外,腐蚀速率与样品形状及放置方式也有一定关系。样品竖直表面因气泡易上浮,较水平表面有较大的腐蚀速率。实验样品为  $\langle 111 \rangle$  取向,厚约  $4\text{mm}$ ,直径  $30-40\text{mm}$  的无位错 CZ 硅单晶片,水平放置。

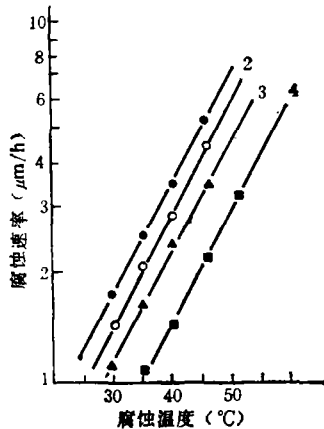


图 2 氢氧化钠溶液对无位错 CZ 硅单晶的腐蚀速率  
直线 1, 2, 3, 4 分别为在浓度 10, 20, 30, 40% 氢氧化钠溶液中的测定值

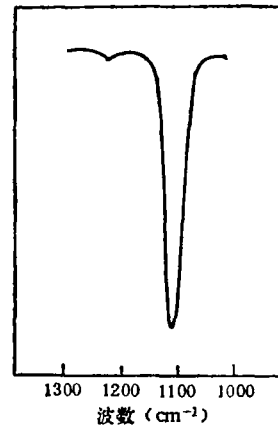


图 3 原生 CZ 硅样品的局部红外吸收光谱  
在  $1224\text{cm}^{-1}$  处有氧沉淀吸收峰

一些作者<sup>[3-5]</sup>观察到直拉硅单晶原生漩涡缺陷中的氧沉淀为晶态  $\text{SiO}_2$ , 故可用较易获得的人工  $\alpha$  石英代替晶态氧沉淀, 模拟其对氢氧化钠溶液的抗蚀能力. 实验用的  $\alpha$  石英为表面抛光的尺寸为  $28 \times 28 \times 5 \text{mm}^3$  的长方体, 各表面的晶面指数分别为 (0001), (11 $\bar{2}$ 0) 和 (01 $\bar{1}$ 0). 用感量为万分之一的分析天平对腐蚀前后的石英晶体称重, 在 1500 倍光学显微镜下观察石英样品腐蚀前后的表面形态. 结果表明, 在实验温度范围 (30—45℃) 和浓度范围 (10—40%) 内及常压下, 经过 120h 氢氧化钠溶液的腐蚀, 石英样品的重量不变, 表面无任何腐蚀痕迹. 由此得出, 在这些条件下, 氢氧化钠溶液只腐蚀硅基体, 不腐蚀其中的晶态氧沉淀.

CZ 硅样品经氢氧化钠溶液腐蚀一定量后, 晶态氧沉淀因有较大比重 (2.32—2.66g/cm<sup>3</sup>) 而沉积在向上的表面上, 此外还留有少量固态生成物及氢氧化钠残液. 将样品轻放入去离子水中浸泡几次, 可去净残液. 固态生成物在电子显微镜下呈数微米大小不规则的多角星形状, 于热去离子水中浸泡数小时, 可将其溶尽, 最后在样品表面仅留下氧沉淀. 由于样品在腐蚀、浸泡、换水过程中不可避免的震动, 氧沉淀有不同程度流失, 最终保留在样品表面上的氧沉淀则不很多. 但是, 使用本文附录的定位复型法, 则可在光学显微镜 (1500 倍) 中见沉淀粒子最多处制样, 且能在制样中最大限度保留氧沉淀, 从而得到足够电子衍射分析所需的数量.

实验中采用优级纯试剂, 高纯去离子水, 注意器皿及环境的洁净. 用高纯区熔单晶做背底试验: 经抛光、腐蚀、浸泡制成电子显微镜复型样品, 在 TEM 中未观察到可混淆结果的外来颗粒.

本工作正式样品选用经 Sirtl 腐蚀液常温显示漩涡花纹的 CZ 硅单晶, 由长沙半导体材料厂提供. 样品为 P 型, 电阻率 8—11 $\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\langle 111 \rangle$  取向, 直径 35mm 左右. 在同一单晶棒上依次截取厚度分别为 4, 2 和 0.5mm 的片子各两只. 将 2mm 厚的硅片双面研磨, 抛光成镜面, 用 PE580B 型红外光谱仪在室温下按照 ASTM 标准测得样品中的氧碳含量为  $[\text{O}_i] = 1.24 \times 10^{18} \text{atom/cm}^3$ ,  $[\text{C}_i] = 9.6 \times 10^{16} \text{atom/cm}^3$ . 此外, 在样品的红外吸收光谱中于  $1224 \text{cm}^{-1}$  处有明显的氧沉淀吸收峰 (图 3). 用厚 0.5mm 的片子, 按类似于 Kolbesen 等人<sup>[10]</sup>的方法, 制作 TEM 硅薄膜样品, 并在样品表面留有较多表征漩涡缺陷的蚀丘. 氧沉淀萃取复型用厚 4mm 的硅片制备. 将化学抛光后的硅片水平放入盛有 100ml 浓度为 23% 的氢氧化钠溶液的塑料杯内, 用恒温水浴保温在 30℃, 腐蚀 4h, 取出后如前所述进行清洗、浸泡, 制成萃取复型样品. 用 H-700 型电子显微镜 (操作电压 200 kV) 对复型样品中的沉淀粒子作微区电子衍射, 并应用标准双束动力学条件于硅薄膜中的漩涡缺陷成象. 样品作大角度倾转, 做迹线分析, 以确定氧沉淀的惯习面.

### 三、实验结果

TEM 观察表明, 在用氢氧化钠溶液腐蚀的萃取复型样品上, 清楚显示了氧沉淀的形状和尺寸 [图 4(a) (见图版 I)]. 绝大多数沉淀粒子为方形片, 尺寸在 1000—6000 Å 间, 也观察到极少数同样尺寸范围的六角形片 [图 6(a) (见图版 II)]. 在萃取复型样品上所见粒子的形状、大小与硅薄膜中所见氧沉淀的 (图 4(b) (见图版 I) 和图 7 (见图版 II)) 相

同,这说明萃取型样品中的粒子为硅晶体所固有;而且,在硅薄膜中氧沉淀衍衬象周围显示了与蚀丘对应的等厚条纹(图7),表明这些氧沉淀构成宏观上的漩涡花纹。

在复型样品上分别选取三个孤立方形片和六角片粒子作微区电子衍射分析,对每个粒子拍摄3张不同晶带轴的电子衍射图。结果表明,方形片的电子衍射图可按筒四方点阵的热液石英结构标定,晶胞常数  $a = 7.46 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.61 \text{ \AA}$ ,图5[见图版I]为方形片的一组电子衍射图。六角片的电子衍射图可按筒四方点阵的 $\alpha$ 方石英结构标定,晶胞常数为  $a = 4.97 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.92 \text{ \AA}$ ,图6[见图版II]为六角片的一组电子衍射图。

为互相印证,也对用 Sirtl 腐蚀液得到的方形片粒子(图1(c))进行了电子衍射。标定结果为热液石英,与氢氧化钠溶液腐蚀所得结果一致。用 Sirtl 腐蚀液所得的萃取复型中,六角片粒子更少见;也见一些四角星形片,此为方形片沉淀被腐蚀而成。

用 TEM 对硅薄膜中漩涡缺陷观察表明,方形片沉淀占绝大多数(图4(b)),六角片沉淀数量很少(图7),总密度为  $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 。此外,方形片沉淀分布不均,有成丛趋势。迹线分析表明,两种氧沉淀的周边取向都为  $\langle 110 \rangle$ ,但惯习面不同,方形片氧沉淀的为  $\{100\}$ ,六角片氧沉淀的为  $\{111\}$ 。在所有硅薄膜样品中用双束及弱束暗场观察,均未发现位错环及层错;但用弱束成像条件观察到尺寸在  $100 \text{ \AA}$  以下,密度为  $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  的小沉淀物,此可能为 Inoue 等人<sup>[3]</sup>所见的小类氧沉淀。曾多次对硅薄膜中的沉淀物进行选区电子衍射,但均未得到异于基体衍射斑的附加斑点。

## 四、讨 论

1. 本工作观察到 CZ 硅单晶原生漩涡缺陷由氧沉淀构成。氧沉淀的主要形态呈方形片,与 Wada 等人<sup>[4]</sup>的结果一致;也观察到很少的六角片,同钱家骏等人<sup>[9]</sup>的部分结果。电子衍射分析结果表明,方形片沉淀是热液石英,六角片沉淀为 $\alpha$ 方石英。包含这些氧沉淀的硅样品显示了  $1224 \text{ cm}^{-1}$  的红外吸收峰;因方形片沉淀占氧沉淀的绝大多数,故可认为此吸收峰可能是热液石英产生的。Tempelhoff 等人<sup>[8]</sup>在经  $750 \sim 950^\circ\text{C}$  热处理 CZ 硅单晶样品中,观察到与本文类似的方形片氧沉淀,也有相同的红外吸收峰,认为是 $\alpha$ 方石英。但 $\alpha$ 方石英的主要红外吸收峰在  $1200, 1103$  及  $495 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup>, Tempelhoff 等人用光学失配和晶格应变变性地解释此吸收峰位置的移动。若考虑到热液石英与 $\alpha$ 方石英可能有很相近的红外吸收光谱时,则上述判断存在疑意。虽至今未作出热液石英的红外吸收谱,但它与 $\alpha$ 方石英都有筒四方晶胞,且空间群相同( $P4_12_12$  或  $P4_32_12$ <sup>[12]</sup>),故可期望二者有很相近的红外吸收谱。因此,当前企图用红外吸收光谱来区别硅单晶中这两种氧沉淀是困难的。

2. CZ 硅的原生漩涡缺陷的微观结构主要为热液石英及少量 $\alpha$ 方石英,是由漩涡缺陷生成的特定环境决定的。Keat<sup>[13]</sup>于1954年首次用水热法生成热液石英。随后 Carr 等人<sup>[14]</sup>在研究非晶态  $\text{SiO}_2$  的晶化过程中也发现了热液石英。它们生成的温度在  $380 \sim 585^\circ\text{C}$  间,压力在  $350 \sim 3150 \text{ kg/cm}^2$  间,一定的温度和压力是生成热液石英的重要条件,类似的条件在漩涡缺陷生成过程中是存在的。Carr 等人<sup>[14]</sup>还发现非晶态  $\text{SiO}_2$  向晶态转变过程中热液石英与 $\alpha$ 方石英常同时并存。因此可得原生漩涡缺陷中氧沉淀生成的一种可能途

径: 在 CZ 硅单晶生长冷却过程中, 过饱和氧首先脱溶生成非晶态  $\text{SiO}_2$ , 随其长大所受失配应力增加, 当增大到一定程度时, 非晶态  $\text{SiO}_2$  转变成热液石英和  $\alpha$  方英石。

3. 在对硅薄膜中的氧沉淀进行电子衍射时, 因其太薄 (小于  $100 \text{ \AA}$ ), 微弱的衍射束被基体非弹性散射所掩盖, 故至今未在硅薄膜中得到氧沉淀的衍射斑点。萃取复型中的氧沉淀因消除了基体影响, 其衍射斑点得以显现。此法的基础是在一定条件, 氢氧化钠溶液对晶态  $\text{SiO}_2$  无腐蚀。但在同样条件下, 它对非晶态  $\text{SiO}_2$  显示微弱溶解。例如,  $30^\circ\text{C}$  时, 10% 氢氧化钠溶液对硅的热氧化膜有约  $5 \text{ \AA}/\text{min}$  的腐蚀速率<sup>[9]</sup>。其原因是结晶态比非晶态有较低的自由能和较大的化学稳定性。我们在萃取复型样品中极少见到小于  $100 \text{ \AA}$  的微沉淀, 其可能原因之一是此微沉淀为非晶态  $\text{SiO}_2$ , 它们在腐蚀过程中被氢氧化钠溶液所溶解。

## 五、结 论

在本实验条件下, CZ 硅单晶的原生漩涡缺陷由氧沉淀构成。氧沉淀同时存在方形片和六角片两种形态, 前者占大多数, 后者很少。其尺寸在千埃数量级, 密度为  $10^6-10^7 \text{ cm}^{-3}$ 。方形片沉淀为热液石英, 六角片沉淀为  $\alpha$  方英石。硅单晶的  $1224 \text{ cm}^{-1}$  红外吸收峰可能与方形片热液石英沉淀相对应。

本工作得到北京理化测试中心孟宪英同志及我所红外光谱室张良温同志的帮助, 在此谨致谢意。

## 附 录

### 定位背膜复型法

将表面附着氧沉淀的 CZ 硅样品, 浸入 0.4% 左右的 Formvar 氯仿溶液内数秒钟, 取出倾斜表面, 则在其上形成彩色 Formvar 膜。凉干数分钟后, 在膜上滴数滴约 5% 的火棉胶, 赶匀, 在预定位置处放电子显微镜铜网数个。干后于其上再做一层火棉胶膜, 使铜网包埋其内, 干燥后用胶带纸撕下整个复膜层。将接触样品的复膜面向上喷金, 作电子衍射内标。沿铜网剪下复膜, 使喷金面向上放入有孔的滤纸小舟内, 小舟浸入乙酸异戊酯中, 使铜网齐液面。一日后换乙酸异戊酯一次, 如此重复一次, 可溶尽火棉胶层, 最后氧沉淀照样品表面上的原位夹牢在金膜和 Formvar 膜间。取出凉干供观察。在我国南方湿度较大时, 火棉胶层难于干透, 复膜则撕不下。这时火棉胶层可用真空干燥器缓缓抽空干燥。

## 参 考 文 献

- [1] A. J. R. de Kock and W. M. Van de Wijgert, *J. Crystal Growth*, **49**(1980), 718.
- [2] K. Daido, S. Shinoyama and N. Inoue, *Rev. Electrical Commu. Labora.*, **27**(1979), 33.
- [3] N. Inoue, J. Osaka and K. Wada, Abstract of Electrochem. Soc. Fall Meeting, (1979), Abstract No. 542.
- [4] K. Wada, H. Nakanishi, H. Takaoka and N. Inoue, *J. Crystal Growth*, **57**(1982), 535.
- [5] 钱家骏、诸一鸣、范缙文、林兰英, *半导体学报*, **5**(1984), 368.
- [6] O. M. Maher, A. Staudinger and I. R. Paicel, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 3813.
- [7] T. Y. Tan and W. K. Tice, *Phil. Mag.*, **34**(1976), 615.
- [8] K. Tempelhoff, F. Spiegelberg, R. Gleichmann and D. Wruck, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **56**(1979), 213.
- [9] I. J. Pugacz-Murazkiewicz and B. R. Hammond, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1977), 49.
- [10] B. O. Kolbesen, K. Q. Mayer and G. E. Schuh, *J. Phys. E*, **8**(1975), 197.
- [11] I. Plyusnina, M. N. Maleyev and G. A. Yefimova, *Internat. Geology Rev.*, **13**(1971), 1750.

- [12] P. P. Keat and P. P. Vaughan, *Zeit. Krist.*, **112**(1959), 409.  
[13] P. P. Keat, *Science*, **120**(1954), 328.  
[14] R. M. Carr and W. S. Fufe, *The American Mineralogist*, **43**(1958), 908.

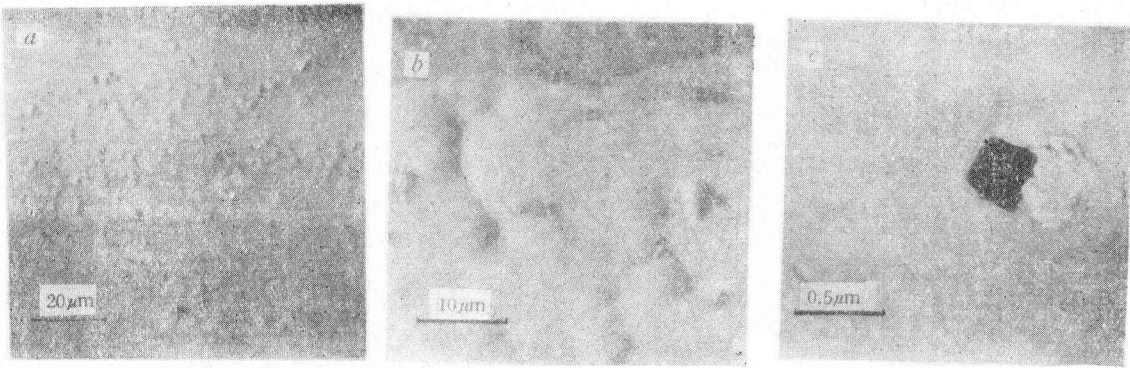
## A STUDY ON AS-GROWN SWIRL DEFECTS IN CZ SILICON CRYSTAL

DUAN PEI GAO PING TANG JI-YOU

(*Institute of Analysis & Measurement, Hunan Province, Changsha*)

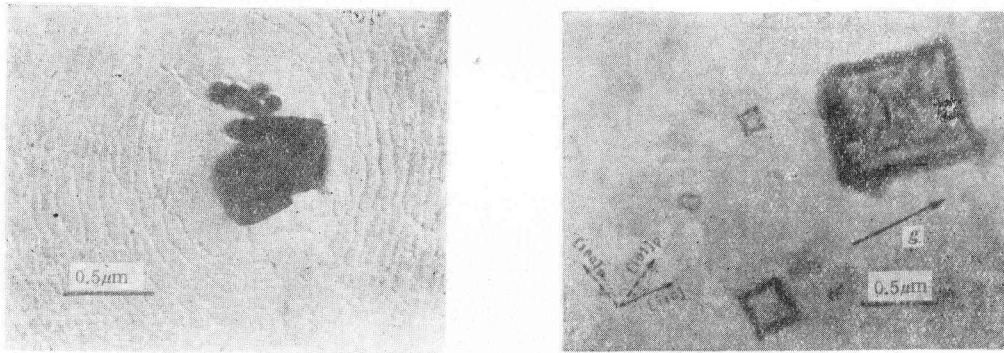
### ABSTRACT

The oxide precipitates (1000—6000 Å) were separated from as-grown CZ silicon crystal containing the swirl defects by means of chemical etching method. The selected-area electron diffraction analysis of the precipitates, which had been prepared into the extraction replica specimens, was carried out in TEM. Simultaneously, the morphology of the swirl defects in silicon thin foil specimens was observed with TEM. Thereby, the corresponding relation between the particles in the extraction replicas and the swirl defects in the silicon thin foils was established. It was concluded that a great number of the swirl defects are keatite (silica k) in the form of square-shaped platelets with {100} habit planes and sides in parallel with  $\langle 110 \rangle$  direction, and a small part of the swirl defects are  $\alpha$ -cristobalite in the form of hexagon-shaped platelets with {111} habit planes and sides in parallel with  $\langle 110 \rangle$ . IR absorption spectra of as-grown CZ silicon samples showed that the square plate-shaped keatite were probably associated with the absorptior band at  $1224 \text{ cm}^{-1}$ .



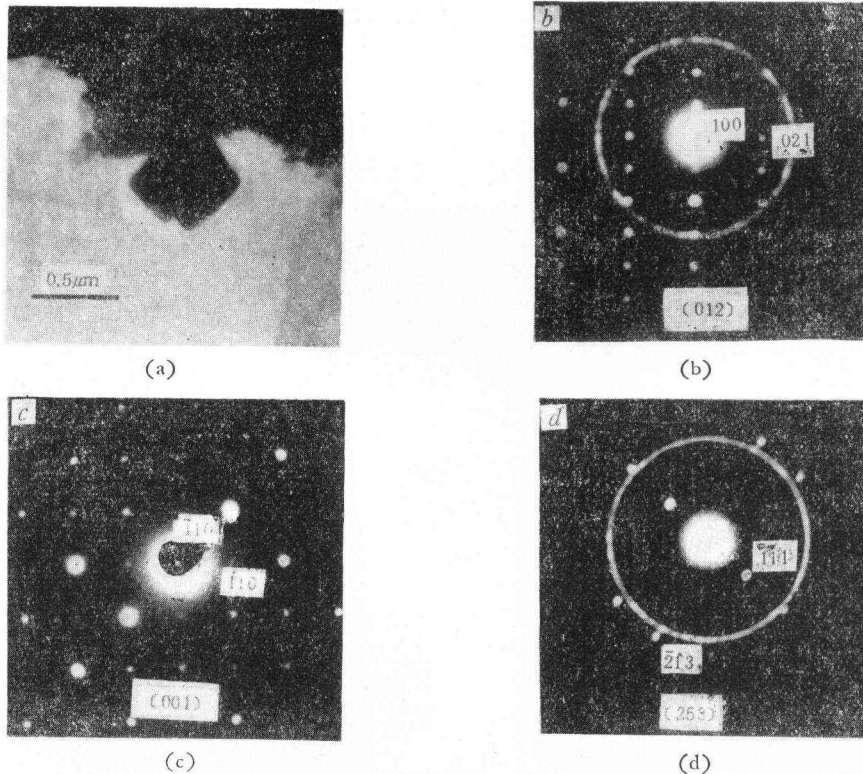
(a) 蚀丘的光学显微象 (b) 暴露的氧沉淀的光学显微象 (c) 萃取复型中方片氧沉淀的电子显微象

图 1 用 Sirtl 腐蚀液暴露漩涡缺陷中氧沉淀的过程



(a) 氢氧化钠溶液腐蚀的萃取复型象 (b) 硅薄膜明场衍衬象,  $\bar{g} = [\bar{2}20]$ ,  $s > 0$ ,  $\bar{B} = [111]$ ,

图 4 CZ 硅单晶原生漩涡缺陷中氧沉淀的电子显微象



(c) (d)

图 5 萃取复型中方片形热液石英沉淀及其一组电子衍射图

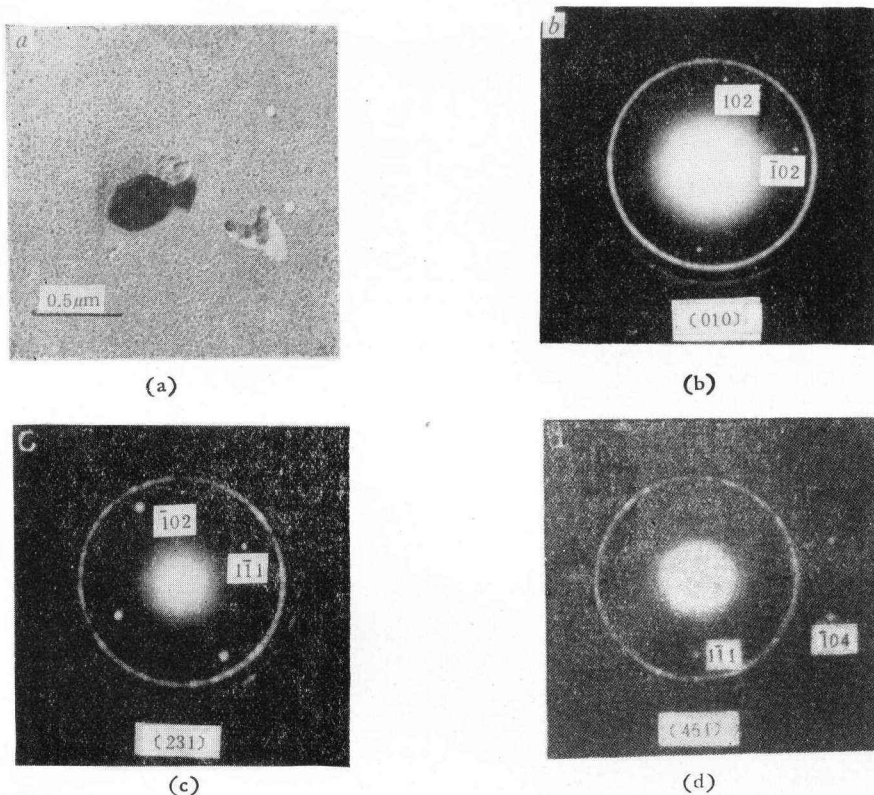


图6 萃取复型中六角片形 $\alpha$ 方英石沉淀及其一组电子衍射图

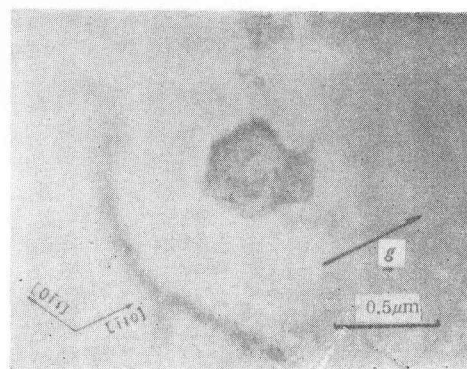


图7 硅薄膜中漩涡缺陷的六角片形 $\alpha$ 方英石的电子衍射象  $\bar{g} = [220]$ ,  $s > 0$ ,  $\bar{B} = [111]$