

硅单晶制备技术译文集

(三)

上海电子材料一厂
技 术 科

一九八二年四月

直拉硅单晶中的微缺陷和残存杂质的热处理行为

(日) Seigo.Kishino; Masaru.Kanamori; 等

我们用 X 射线衍射和红外吸收技术研究了直拉硅单晶中微缺陷和残存杂质的热行为。在 450℃ 到 1250℃ 温度范围内, 对不同厂商供应的数十片硅片进行热处理, 然后进行研究。结果我们发现这些硅片可以分成两类, 在一些硅片中(第一类)经过 650℃ 到 800℃ 之间热处理后, 间隙氧浓度显著减少, 而在 1050℃ 左右高温热处理后氧含量的减少和诱生的微缺陷都较少。可以通过适当的予退火, 使第 I 类硅片转化为第 II 类硅片, 或从第 II 类硅片转化为第 I 类硅片, 硅片的分类依赖于氧, 碳浓度和单晶的热历史。

CZ 硅单晶中的微缺陷, 包括旋涡和氧化诱生堆垛层错影响器件的电学性质。〔1, 2〕如一些文章中报导的那样, ³⁻⁷ 无微缺陷或微缺陷太小以致不能检测出的硅片, 热处理后, 又产生了微缺陷。这与硅单晶中过饱和间隙氧所产生的氧沉淀有关。高氧浓度的硅片中会产生高密度的微缺陷。

目前, 由于拉晶技术的改进, 使热诱生微缺陷减少了, 但还不能控制。在高温退火后不论氧含量如何, 有些硅片中诱生出高密度的微缺陷, 而有些硅中却不产生。

根据这些数据, 本文讨论影响硅单晶体内热诱生微缺陷的主要因素的研究结果。在研究过程中, 我们特别注意残存杂质与微缺陷的相互关系, 此外, 我们不仅注意了残存杂质的作用, 也注意了影响单晶质量的单晶热历史的作用。

用从 $\varnothing 76\text{ mm}$ 掺硼 ($1-2\ \Omega\text{ cm}$) CZ 硅单晶锭上平行于

(100)面切下的五组不同厂商提供的硅片进行热处理。这些硅片厚 400μ ，与通常半导体工艺中所用的硅片相似。每个样品组从每个厂商所提供的 100~300 片硅片中任选三片硅片所构成，残存杂质（间隙氧和代位碳）浓度与通常 CZ 硅片相同。见表 1。氧和碳浓度由 1107 和 607 cm^{-1} 红外吸收来确定，它们分别是按照 Patrick⁹ 和 Newman 和 Wills¹⁰ 所确定的程序来测定的。五个厂商提供的硅片氧浓度的差别相当小。

表 1 热处理前后硅片中间隙氧浓度和初始硅片中代位碳浓度

硅片组	$O(\text{C} \times 10^{17}\text{cm}^{-3})$	热处理后 ($1050^\circ\text{C} 64\text{h}$) $O(\times 10^{17}\text{cm}^{-3})$	$(\text{C} \times 10^{17}\text{cm}^{-3})$ (初始硅片)
A	8.4—9.1	7.2	<0.2
B	11.2—12.0	4.5—8.0	0.6
C	11.4—11.8	2.7	0.4
D	8.8—9.4	3.1	1.7
E	8.5—10.5	6.8—7.1	<0.2

这些硅片按下列条件进行热处理。(a) 在干氧气分中， 450°C 到 1250°C 温度范围内进行等时退火 64 h。(b) 在干氧气分中 650°C 或 800°C 等温予退火 1—64 h，然后在干氧气分中 1050°C 退火 64 h。退火时间取 64 h 是因为热处理后已足以诱生出微缺陷了。所有的热处理都在通常的开管炉中进行。热处理后，硅片从炉中 0.16 cm/sec 速率从炉中迅速拉出。

用 X 射线衍射技术研究硅单晶内微缺陷。使用 X 射线透射束积分强度和剖面形貌图。前者, X 射线异常透射^[3]对检测微缺陷是有用的, 其详细技术参考别处的报导。

在热处理 (1050 °C, 64 h) 前、后, 用 $A_g K_{\alpha 1}$ 的 (444) 不对称衍射进行 X 射线强度的测量, 如图 1 所示。这里每个强度用初始硅片的强度归一化。对于初始硅片, 硅片与硅片之间, 不同厂商间的硅片, 其强度变化非常小。但是, 在热处理后, 其强度与硅片组密切相关 (即与供应厂商有关)。这里, 硅片组 A 和 E 为第 II 类, B、C、D 为第 I 类。

等时退火后间隙氧浓度的变化如图 2 所示。第 II 类硅片随着退火温度的增加, 氧浓度稍微减少, 以后其氧浓度随退火温度的增加稍微增加。在退火后, 用红外吸收法, 在第 I 类硅片中, 也检测到氧复杂的形成物, 如图 2 (b) 所示。红外吸收数据证明分别是无定形 SiO_2 (1040 cm^{-1})^[11] 和方石英 (1125 和 1220 cm^{-1})^[12]

从 X 射线和红外吸收测量的比较, 在第 I 类硅片中导入了高密度的微缺陷, 并且由于退火, 氧浓度大量减少。在第 II 类硅片中, 氧浓度稍微减少, 微缺陷密度也较低。参照表 1, 我们可知碳对

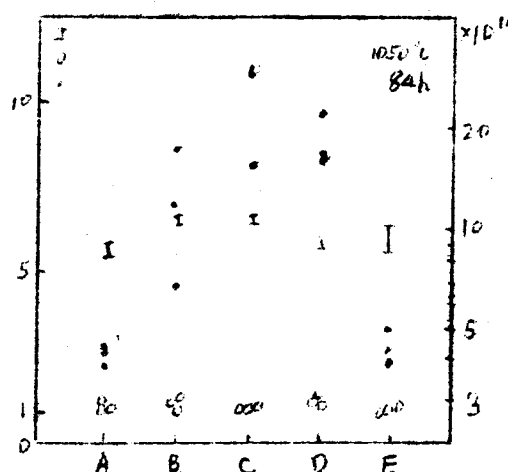


图 1 相对 X 射线衍射强度和五组硅片中氧浓度 (O_i) 的变化, 五组硅片是不同厂商提供的。

热处理微缺陷的热行为起主要作用。但是,从这些硅片中所观察到热处理行为的差别中可发现还有其它重要因素起作用。这是因为碳浓度的变化和微缺陷密度的变化不能严格相对应。有理由设想每组硅片,在单晶生长期间热历史有差别,这是因为每个厂商的单晶生产工艺不同。

为了研究单晶热历史对热诱生微缺陷的影响,在 1050°C 热处理前,进行二类予处理:

第一;对二种类型硅片在 650°C 或 800°C 干氧气分中等温予退火 1—64 h, 然后,在 1050°C 热处理 64 h。用剖面形貌图观察微缺陷。对于第 I 类硅片,不管予处理与否,诱生缺陷密度依然很高(见图 5

(a)), 而第 II 类硅片,微缺陷密度随退火时间变化而变化,如图 3 (a)—3 (d) 所示。在这些形貌图中,用的是 $\text{M}_0\text{K}_\alpha$ (444) 不对称散射,予退火 16 h 或 16 h 以上,诱出微缺陷密度增加。对第 I 类硅片当予退火温度增加到 800°C 时,高温退火 (1050°C

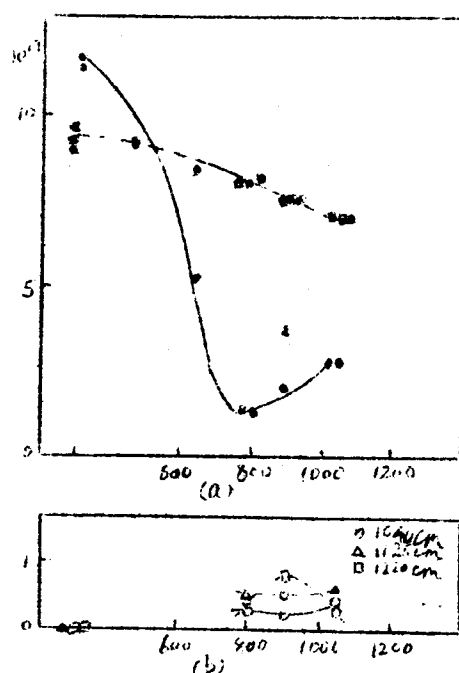
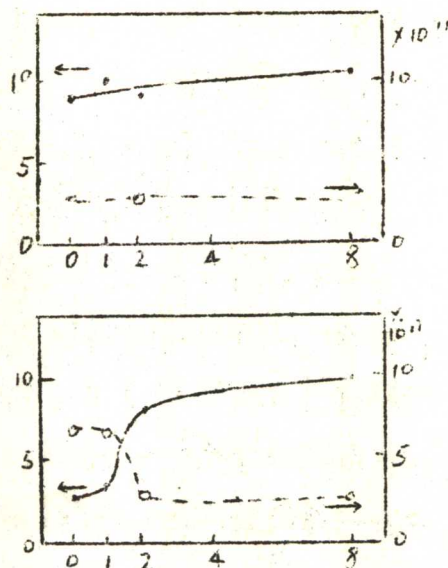


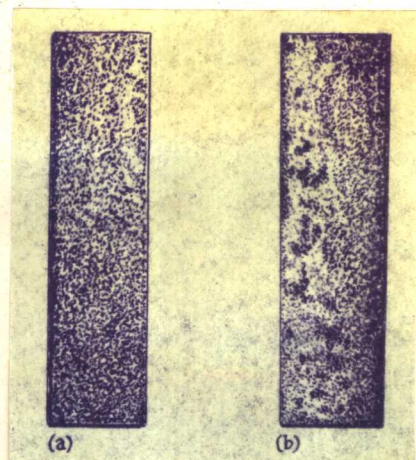
图 2 (a) 在第 I 类和第 II 类硅片中,作为退火温度的函数 1 间隙氧浓度的比较 (b) 第 I 类硅片中氧复杂形成物作为退火温度的函数的图线

面貌相图，这些硅片在 650°C
 $< (a) 1\text{h}, (b) 4\text{h} (c) 16\text{h}$
 和 $(d) 64\text{h}$ 予退火后经 1050°C
 64h 热处理。 (c) 、 (d) 中的虚
 线表示硅片表面的位置。



800°C和1050°C二步法退火后
间隙氧浓度的变化, 上部和下部
分别代表第Ⅰ类和第Ⅱ类硅片。

第二, 对第 I 类硅片在干氧气
 分中 1250°C 予退火 15 分钟, 同
 样, 在高温 1050°C 下, 退火 64 h
 然后进行 X 射线强度和氧浓度变化
 的测试。在这种情况下, X 射线强
 度的增量较小。同时氧浓度仅稍微
 减少, 如表二所示。这表明第 I 类
 硅片转变成了第 II 类硅片。这也可
 以从图 5 (a) 和图 5 (b) 所示第 I
 类硅片予退火与否的 X 射线剖面形
 貌图的比较可知。图 5 (b) 中微缺



陷密度可与图 3 (a) 中微缺陷密度
 相比较, 应注意到在这种情况下,
 硅片的冷却速率是很高的, 足以消
 除 微缺陷形成的热历史的影响。

从上面二种予退火实验可知,
 热诱生微缺陷密度如所予期的那
 样, 与硅片的热历史有关。实验结
 果表明单晶生长的条件控制单晶的
 质量。在生长条件中, 晶锭的冷却
 速率是控制热诱生体内微缺陷的最

有理由的因素。这是因为, 在单晶生长期
 间所形成的微缺陷的核, 如果单晶冷
 却速率慢的话, 则在冷却过程中长大,
 但单晶冷却过程中长大, 但单晶冷却
 速率大的话, 则微缺陷的核减少。对
 于第 I 类

图 5 第 I 类硅片的 X 射线剖
 面形貌图。这类硅片经 1050°C
 64 h 的退火 (a) 未经予退,
 (b) 经 1250°C , 15 分予退
 火。注意到在 (a) 中有高出度
 的微缺陷, 而 (b) 中微缺陷的
 出度相对的低。干涉条纹一般
 在高质量的单晶中可见到, 在
 (b) 中隐约可见到。

片，其晶锭冷却速率相当慢，特别是在 1000°C 以下的温度范围，而第 II 类硅片冷却速率相当高。总之，控制热诱生微缺陷密度的因素是：氧浓度、碳浓度和冷却速率详细的讨论会在不久发表的一些文章中报导。

参考文献 (略)

闵靖 译自：《J. Appl. Phys. 50(12), December 1979》

表 II 第 I 类硅片中 X 射线强度的增量和氧浓度的减少的比较，这些硅片经和石经 1250°C 予退火后 1050°C 热处理

热处理	X 射线强度增量 (任意的)	氧浓度减少 ($\times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)
1050°C	5.5	7
1250°C 后 1050°C	2.0	2

无位错硅单晶中热点缺陷对氧沉淀的影响

A. J. R. de Kock and W. M. Van de Wijgert

已经用红外吸收光谱, 择优腐蚀和X射线透射照相研究了在正常生长, 原位淬火的无错位CZ硅单晶中的氧沉淀。此外, 也研究了受主或施主杂质对氧沉淀的影响。实验的结果表明, 当氧的过饱和率小于20时, 氧沉淀成核主要是非均相过程。在这个过程中, 点缺陷特别是硅的自间隙原子起了重要作用。

自从在CZ硅单晶中发现与氧沉淀有关的吸杂作用以来, 为了详细了解氧沉淀过程, 已经进行了许多研究。为了~~控制~~改善器件性能〔1-3〕起作用的所谓本征吸杂工艺, 特别需要了解包括化学杂质和结晶缺陷在内的氧沉淀究竟是均相成核还是非均相成核。Freeland〔4〕等人的结论是均相成核, 且其过饱和比 S 超过1.5。而Osaka〔5〕等人则认为 $S > 5$ 时也会成核。但de Kock〔6〕等人观察到沉淀速率和沉淀的分布强烈地依赖于单晶格的完整性。他们用沉淀的非均相成核来解释他们的实验。这些非均相过程所成的核是由热点缺陷(自间隙原子、空位), 氧和(或)碳所形成的, 已经发现碳在成核过程中起重要作用〔7〕。

至今对参与成核过程的热点缺陷的种类知道甚少。为了了解究竟是自间隙原子还是空位起主要作用, 用增加或减少自间隙原子或空位浓度的办法是有益的。正如最近的报导所指出, 这可用两种不同的方法达到。第一, 因为A旋涡使自间隙原子的凝聚〔8-10〕, 用原位淬火能扼制所谓A旋涡缺陷的形成, 这就增加了硅固熔体中自间隙原子。另一方面, 可在单晶生长过程中掺入浓度大于 10^{17}

cm^{-3} 的杂质^[8]减少热点缺陷。掺受主杂质能减少空位浓度,而掺施主杂质能减少自间隙原子,这主要是在热点缺陷和掺杂原子之间形成复杂的形成物所引起的。

本文报导了未掺杂和掺杂的 $\langle 111 \rangle$ 晶向正常生长或原位淬火CZ硅单晶中的氧沉淀。所用硅单晶的直径是1和2吋。用X射线透射貌^[11]相和择优腐蚀^[12]进行检测。在未掺杂硅单晶中间隙氧 $[O]$ 和代位碳 $[C]$ 的浓度用双光束红外吸收光谱进行测量并分别用Kaiser等人和Newman等人的数据进行计算。

当用拉速 V_0 为 1 mm/min 拉制的未掺杂CZ单晶,从熔融态淬火,在单晶下部大约超过 4.5 cm 长度部分A旋涡缺陷被扼制。在 1000°C 进行16小时退火在开始形成A旋涡的区域观察其纵剖面。图1是用X射线貌相显示氧沉淀形态,可以观察到自间隙原子的凝聚被扼制的区域会引起氧沉淀密度大量增加。用择优腐蚀去除了一定厚度的表面层后,计算腐蚀坑,其密度从区域A的 $2 \times 10^8\text{ cm}^{-3}$ 增加到B区 $3 \times 10^{10}\text{ cm}^{-3}$ 。这种陡增与单晶中原始的化学组分无关。因为在两个区域内氧的浓度近于 10^{18} cm^{-3} ,而碳浓度是 $6 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 。此外,(444)X射线透射貌相显示在两个区域中微观杂质分布(杂质条纹)差不多,图1(b)显示了 1000°C 退火后所测出的间隙氧浓度的减少。在无旋涡区B(图1(a))测得的沉淀速率大约比区域A大二个数量级。因为在 1000°C 硅中氧的溶解度近于 $2 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ^[16],我们可知,在两个区域中起始过饱和率 $S \approx 5$ 。当退火温度低于 1000°C 时,沉淀行为的差异逐渐减少。在 800°C ($S \approx 20$)退火,在区域A和B中氧沉淀的浓度近于相等。当长期退火(300h)后均等于

10^{11} cm^{-3} 。

当同样的淬火试验在掺硼硅单晶 ($v_0 = 1 \text{ mm/min}$) 中进行时, 再次扼制了 A 旋涡缺陷。在 1000°C 下退火, 和在未掺杂单晶中所观察到的一样, 沉淀在增加。在 1000°C 下退火, 无旋涡区沉淀增加。当进行 $T \geq 1150^\circ\text{C}$ 予退火后, 那么再进行 1000°C 退火, 形成的沉淀下降到正常水平。在 $T \geq 1150^\circ\text{C}$ 时, 沉淀可忽略。

在掺杂 10^{17} cm^{-3} 以上 n 型硅单晶中, A 旋涡不会形成 [8]。为了对比未掺杂和掺硼的硅单晶, 淬火不应引起氧沉淀过程的转化。

当以 $\geq 2 \text{ mm/min}$ 拉速拉制未掺杂或掺硼单晶时, 自间隙原子的凝聚被扼制, 从而得到无 A 旋涡

的单晶。这是因为当消除了单晶生长时的回熔后, 减少了固液界面的自间隙原子的浓度的缘故。分析具有相同氧、碳含量的单晶, 我们发现对于拉速 $v_0 \geq 2 \text{ mm/min}$ 无旋涡的硅单晶, 在 1000°C 下退火其全部氧沉淀密度比有 A 旋涡

($v_0 \approx 1 \text{ mm/min}$) 单晶高一个数量级 (图 2)。对于 $v_0 = 2 \text{ mm/min}$ 淬火不引起沉淀的转化。当通过淬火 (图 1) 阻止了自间隙原子向 A 旋涡缺陷凝聚, 氧沉淀的密度增大二个

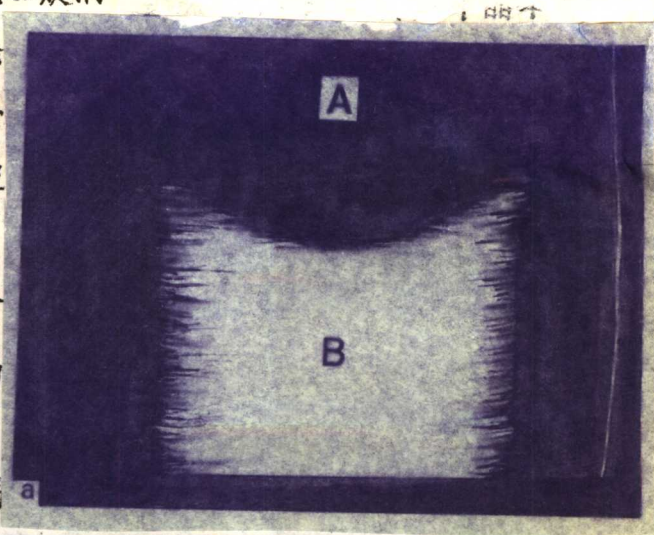


图 1

(a) 在 1000°C 下退火 16h 后, 以拉速 1 mm/min 拉制未掺杂淬火单晶纵剖面

(200) X 射线透视镜相。A 区有 A 旋涡, B 区无 A 旋涡。无旋涡区氧沉淀增加。(b) 自间隙氧浓度与 1000°C 下退火时间的函数关系图测出在 A 区和 B 区的晶体轴线上。

数量级。这表示这些热点缺陷对氧沉淀临界核的形成起重要作用。当进行 $T \geq 1150^\circ\text{C}$ 的予退火时，由于淬火，可动的自间隙原子向样品表面外扩散，所以样品再进行 1000°C 退火则沉淀的密度将减少。

在 $V_0 \approx 2 \text{ mm/min}$ 生长的单晶中氧沉淀的密度比在 $V_0 \approx 1 \text{ mm/min}$ 生长的单晶中高的原因如下：由于回熔被扼制〔8, 17, 18〕

所以生长的晶体固化后，

对于 $V_0 = 2 \text{ mm/min}$ 单晶，自间隙原子的浓度比

$V_0 = 1 \text{ mm/min}$ 的单晶中

自间隙原子浓度少。然而

单晶生长留在固熔液中的

自间隙原子， $V_0 = 2 \text{ mm/min}$ 的比 $V_0 = 1 \text{ mm/min}$ 的高。因为

对于 $V_0 = 1 \text{ mm/min}$ 大部分热点缺陷已通过凝聚而除去了。对于

$V_0 = 1 \text{ mm/min}$ 的单晶，若通过淬火扼制凝聚。则有比 $V_0 =$

2 mm/min 更多的自间隙原子留在固熔体中，氧沉淀的密度最高，

这与实验相符。



(a) $V_0 = 1.3 \text{ mm/min}$ ，沉淀密度 $3.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ (b) $V_0 = 2.5 \text{ mm/min}$ ，沉淀密度 10^{10} cm^{-3} 。

低温退火实验表明,当 $S > 20$ 时,自间隙原子对核化过程的贡献可忽略。

因为掺入施主杂质形成了复杂的生成物,相当于从固熔体中除去了自间隙原子从而减少了氧沉淀。但掺入受主杂质不影响自间隙原子的浓度从而对减少氧沉淀的影响甚少。为了研究在正常生长CZ单晶中掺杂对氧沉淀可能产生的影响。那么必须保持其它各种影响氧沉淀的参数诸如氧、碳含量和生产条件不变。我们先生长一定长度的未掺杂单晶,然后把一定量的掺杂剂掺入熔体中。在生长过程中必须使单晶保持无位错。最后在同一个单晶中的未掺杂与掺杂区交界面附近比较在 1000°C 下退火后的沉淀情况。掺杂剂用硼和锑,拉速取 2 和 3 mm/min 以利扼制自间隙原子的

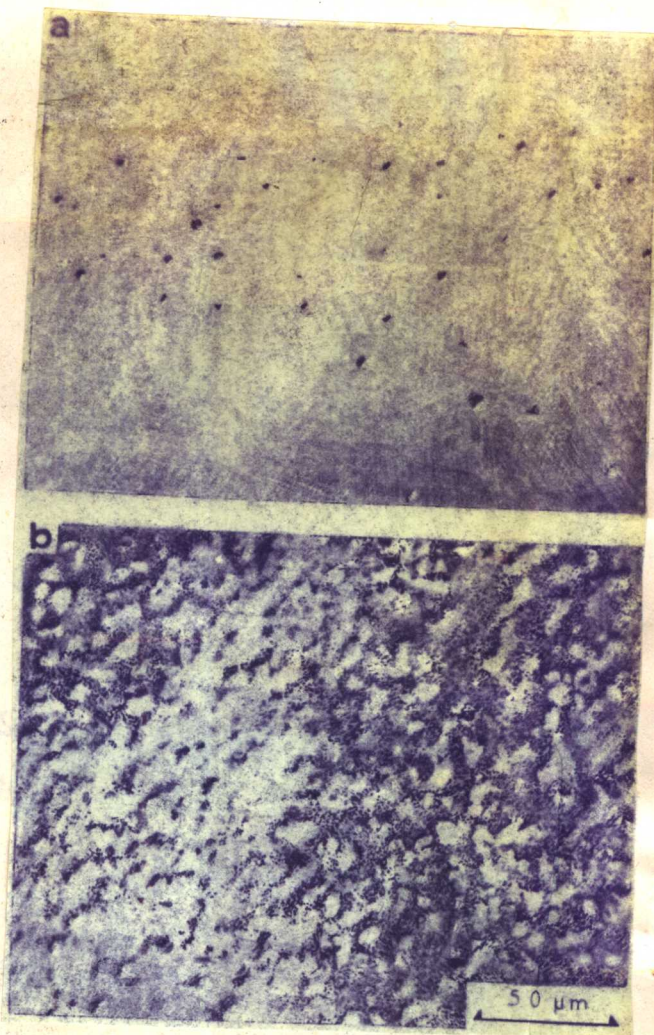


图3 掺锑 ($1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 的单晶中氧沉淀密度减少。 $V_0 = 2.2 \text{ mm/min}$ 掺杂与未掺杂交界区择优腐蚀后单晶纵剖面光学微观照片(干涉相衬), 显示出沉淀。

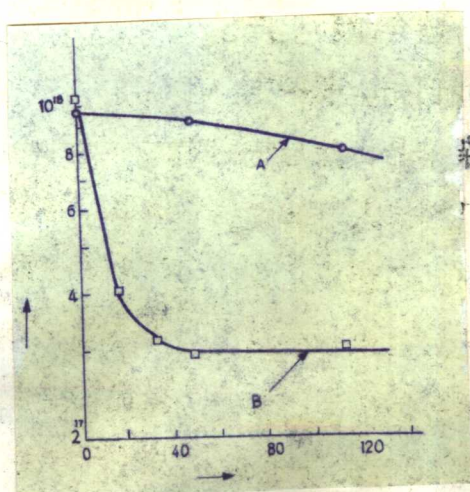
(a) 未掺杂区: 平均沉淀密度 10^{10} cm^{-3} (b) 掺锑区: 平均沉淀密度 $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ 。

凝聚。否则，在掺硼的区域会产生自间隙原子的凝聚。择优腐蚀显示掺硼单晶中沉淀密度不变。氧沉淀密度在未掺杂区和掺杂区大约平均为 10^{10} cm^{-3} ，但掺锑区别使平均沉淀密度从 10^{10} cm^{-3} [图 3 (a)] 减到 $8 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ [图 3 (b)]。

总之，当 $S \leq 5$ 时，硅中氧沉淀是非均相成核占优势，在这个过程中，自间隙原子起重要作用。当 $S > 5$ 时，自间隙原子在核化过程中的贡献减小，当 $S > 20$ 时，完全可忽略。

闵靖译自：

Appl. Phys. Lett. Vol. 38, No11.1 June 1981.



参考文献:

1. T.Y. Tan, E.E. Gardner, and W.K. Tice, Appl. Phys. Lett. 30,175 (1977)
2. K.H.Yang, H.F.Kappert, and G.H.Schwuttke, Phys.S Status Solidi (a) 50,221 (1978)
3. K.Yamaoto, S.Kishino, Y.Matsushita, and T.Lizuka, Appl. Phys. Lett 36,195 (1980)
4. D.E.Freeland, K.A.Jackson, C.W.Lowe, and J.R.Patel, Appl. Phys.Lett 30,31 (1977)
5. J.Osaka, N.Inoue, and K.Wada, Appl. Phys, Lett, 36,288 (1980)
6. A.J.R. de Kock and W.M.Van de Wijgert, In Extended Abstracts of the Spring Meeting of the Electrochemical Society, Vol, 79-1 (Electrochemical Society, Princeton, N.J. 1979) P.530
7. Y.Matsushita, S.Kishino, and M.Kanamori, Jpn. J. Appl. Phys 19, L 101 (1980)
8. A.J.R. de Kock and W.M. Van de Wijgert, J. Cvyst Growth 49,718 (1980)
9. H.Foll, U.Gosele. and B.O.Kolbesen. J.Cvyst. Growth 40,90 (1977)
10. S.M.Hu. J.Van Sci Technol. 14.17 (1977)
11. A.R.Lang, J.Appl. Phys. 30,1748 (1959)
12. M.Wright Jenkins, J.Electrochem. Soc. 124,757

(1975)

13. W.Kaiser and P.H.Zeck. J.Appl. Phys. 28,882

(1957)

14. R.C.Newman and J.B.Willis, J.Phys. Chem.
Solids 26,373 (1965)

15. A.J.R. de Kock. P.J.Roksnoer, and P.G.Boonen,
J.Cryst. Growth 28,125 (1975)

16. J.R.Patel, in Semiconductor Silicon 1977,
edited by H.R.Huff and E.Sirtl (Electrochemical Society,
Princeton, N.J. 1977),P.521

17. A.M.J.G.Van Run. JCryst Growth (to be published)

18. A.J.R. de Kock, Proceedings of the Annual
Meeting of the Materials Research Society, Boston
1980 (to be published)

本征吸杂技术在制备高集成
MOSLSI 时发挥了威力

东京芝浦电气半导体基础技术研究所:

东京芝浦集成电路研究所:

大塚英雄:

中村正克:

渡边正晴:

摘 要

「本文介绍了有关在制备 SiLSI 时, 如何应用本征吸杂技术。在制备工艺中经常会引起杂质沾污, 为解决这个问题, 我们将晶片内层做成缺陷区域, 而在器件形成区域即晶片表面做成无缺陷区域。构成晶片表面是无缺陷层, 中间层则是缺陷层的二层结构。使中间层具有吸附表面层因器件制备工艺中引进重金属杂质的沾污能力。另外, 具有表面层的载流子寿命长, 中间层的载流子寿命短的特性。若将这项技术应用于 RAM 的话, 可以延长刷新时间, 改善 RAM 的误动作。表面无缺陷层, 中间缺陷层结构仅用热处理工艺就可形成。所以, 这项技术可应用于多种类型的半导体器件。」

近年来, MOSLSI 的发展是令人可喜的。可以说, 处于研制竞争的焦点是动态 RAM, 64K 位已达到一定的产量, 目前正处于价格竞争阶段。不久 256K 位的时代即将到来。

对这样高集成度器件研制的状况来讲, 不仅要提高设计技术、工艺技术, 特别要提高结晶方面的技术。其原因是随着向器件的微