

## 单晶硅中可能出现的各种缺陷

缺陷，是对于晶体的周期性对称的破坏，使得实际的晶体偏离了理想晶体的晶体结构。在各种缺陷之中，有着多种分类方式，如果按照缺陷的维度，可以分为以下几种缺陷：

**点缺陷：**在晶体学中，点缺陷是指在三维尺度上都很小的，不超过几个原子直径的缺陷。其在三维尺寸均很小，只在某些位置发生，只影响邻近几个原子，有被称为零维缺陷。

**线缺陷：**线缺陷指二维尺度很小而第三维尺度很大的缺陷，也就是位错。我们可以通过电镜等来对其进行观测。

**面缺陷：**面缺陷经常发生在两个不同相的界面上，或者同一晶体内部不同晶畴之间。界面两边都是周期排列点阵结构，而在界面处则出现了格点的错位。我们可以用光学显微镜观察面缺陷。

**体缺陷：**所谓体缺陷，是指在晶体中较大的尺寸范围内的晶格排列的不规则，比如包裹体、气泡、空洞等。

### 一、点缺陷

点缺陷包括空位、间隙原子和微缺陷等。

#### 1、空位、间隙原子

点缺陷包括热点缺陷（本征点缺陷）和杂质点缺陷（非本征点缺陷）。

##### 1.1 热点缺陷

其中热点缺陷有两种基本形式：弗仑克尔缺陷和肖特基缺陷。单晶中空位和间隙原子在热平衡时的浓度与温度有关。温度愈高，平衡浓度愈大。高温生长的硅单晶，在冷却过程中过饱和的间隙原子和空位要消失，其消失的途径是：空位和间隙原子相遇使复合消失；扩散到晶体表面消失；或扩散到位错区消失并引起位错攀移。间隙原子和空位目前尚无法观察。

##### 1.2 杂质点缺陷

A、替位杂质点缺陷，如硅晶体中的磷、硼、碳等杂质原子

B、间隙杂质点缺陷，如硅晶体中的氧等

##### 1.3 点缺陷之间相互作用

一个空位和一个间隙原子结合使空位和间隙原子同时湮灭（复合），两个空位形成双空位或空位团，间隙原子聚成团，热点缺陷和杂质点缺陷相互作用形成复杂的点缺陷复合体等。

### 2、微缺陷

#### 2.1 产生原因

如果晶体生长过程中冷却速度较快，饱和热点缺陷聚集或者他们与杂质的络

合物凝聚而成间隙型位错环、位错环团及层错等。Cz 硅单晶中的微缺陷，多数是各种形态的氧化物沉淀，它们是氧和碳等杂质，在晶体冷却过程中，通过均质成核和异质成核机理形成。

## 2.2 微缺陷观察方法

### 1) 择优化学腐蚀:

择优化学腐蚀后在横断面上呈均匀分布或组成各种形态的宏观漩涡花纹(漩涡缺陷)。宏观上，为一系列同心环或螺旋状的腐蚀图形，在显微镜下微缺陷的微观腐蚀形态为浅底腐蚀坑或腐蚀小丘(蝶形蚀坑)。在硅单晶的纵剖面上，微缺陷通常呈层状分布。

### 2) 热氧化处理:

由于 CZ 硅单晶中的微缺陷，其应力场太小，往往需热氧化处理，使微缺陷缀饰长大或转化为氧化层错或小位错环后，才可用择优腐蚀方法显示。

### 3) 扫描电子显微技术，X 射线形貌技术，红外显微技术等方法。

## 2.3 微缺陷结构

直拉单晶中微缺陷比较复杂。TEM 观察到在原生直拉硅单晶中，存在着间隙位错环，位错团和小的堆垛层错等构成的微缺陷，以及板片状 SiO<sub>2</sub> 沉积物，退火 Cz 硅单晶中的微缺陷为体层错、氧沉淀物及沉淀物-位错-络合物等。

Cz 硅中的原生缺陷分别是根据不同的测量方法而命名，有三种：1. 使用激光散射层析摄影仪检测到的红外(IR)散射中心(LSTD)；2. 经一号清洗液腐蚀后，在激光颗粒计数器下检测为微小颗粒的缺陷(COP)；3. 流型缺陷(FPD)，它是在 Secco 腐蚀液择优腐蚀后，用光学显微镜观察到的形如楔形或抛物线形的流动图样的缺陷，在其端部存在有很小的腐蚀坑。控制 CZ 硅单晶中原生缺陷的途径是选择合适的晶体生长参数和原生晶体的热历史。要调节的主要生长参数是拉速、固液界面的轴向温度梯度  $G(r)$  (含合适的  $v/G(r)$  比值)、冷却速率等。另外通过适宜的退火处理可减少或消除原生缺陷。

## 二、线缺陷

位错：包括螺位错和刃位错

### 1、产生原因

- 1) 籽晶中位错的延伸；
- 2) 晶体生长过程中，固液界面附近落入不溶固态颗粒，引入位错；
- 3) 温度梯度较大，在晶体中产生较大的热应力时，更容易产生位错并增殖。

### 2、位错形态及分布

#### 1) 择优化学腐蚀:

位错蚀坑在{100}面上呈方形，但其形态还与位错线走向、晶向偏离度、腐

蚀剂种类、腐蚀时间、腐蚀液的温度等因素有关。

硅单晶横断面位错蚀坑的**宏观分布**可能组态：

A、位错均匀分布

B、位错排是位错蚀坑的某一边排列在一条直线上的一种位错组态，它是硅单晶在应力作用下，位错滑移、增殖和堆积的结果。位错排沿 $\langle 110 \rangle$ 方向排列。

C、星形结构式由一系列位错排沿 $\langle 110 \rangle$ 方向密集排列而成的。在 $\{100\}$ 面上，星形结构呈井字形组态。

2) 红外显微镜和 X 射线形貌技术

### 3、无位错硅晶体的生长

1) 缩颈

2) 调节热场，选择合理的晶体生长参数，维持稳定的固液界面形状

3) 防止不溶固态颗粒落入固液界面

## 三、面缺陷

面缺陷主要有同种晶体内的晶界，小角晶界，层错，以及异种晶体间的相界等。

平移界面：晶格中的一部分沿着某一面网相对于另一部分滑动(平移)。

堆垛层错：晶体结构中周期性的互相平行的堆垛层有其固有的顺序。如果堆垛层偏离了原来固有的顺序，周期性改变，则视为产生了堆垛层错。

晶界：是指同种晶体内部结晶方位不同的两晶格间的界面，或说是不同晶粒之间的界面。按结晶方位差异的大小可将晶界分为小角晶界和大角晶界等。小角晶界一般指的是两晶格间结晶方位差小于 10 度的晶界。偏离角度大于 10 度就成了孪晶。

相界：结构或化学成分不同的晶粒间的界面称为相界。

### 1、小角晶界：

硅晶体中相邻区域取向差别在几分之一秒到一分(弧度)的晶粒间界称为小角度晶界。在 $\{100\}$ 面上，位错蚀坑则以角顶底方式直线排列。

### 2、层错：

指晶体内原子平面的堆垛次序错乱形成的。硅单晶的层错面为 $\{111\}$ 面。

#### 2.1 层错产生原因：

在目前工艺条件下，原生硅单晶中的层错是不多见的。一般认为，在单晶生长过程中，固态颗粒进入固液界面，单晶体内存在较大热应力，固液界面附近熔体过冷度较大，以及机械振动等都可能成为产生层错的原因。

#### 2.2 层错的腐蚀形态

应用化学腐蚀方法显示硅单晶中的层错时，有时可以观察到沿 $\langle 110 \rangle$ 方向腐

蚀沟槽，它是层错面与观察表面的交线。在{111}面上，层错线互相平行或成  $60^\circ$ ， $120^\circ$  分布，{100}面上的层错线互相平行或者垂直，在层错线两端为偏位错蚀坑。层错可以贯穿到晶体表面，也可以终止于晶体内的半位错或晶粒间界处。

### 2.3 氧化诱生层错

形成的根本原因：

热氧化时硅二氧化硅界面处产生自间隙硅原子，这些自间隙硅原子扩散至张应力或晶格缺陷(成核中心)处而形成 OSF 并长大。

一般认为，OSF 主要成核于硅片表面的机械损伤处、金属沾污严重处，其它诸如表面或体内的旋涡缺陷、氧沉淀也是 OSF 的成核中心它与外延层错相区别也与由体内应力引起的体层错(bulk stacking faults)相区别。通常 OSF 有两种：表面的和体内的。表面的 OSF 一般以机械损伤，金属沾污、微缺陷(如氧沉淀等)在表面的显露处等作为成核中心；体内的 B-OSF(Bulk OSF)则一般成核于氧沉淀。

20 世纪 70 年代末，研究者发现硅晶体中的 OSF 常常呈环状分布特征(ring-OSF)后人的研究表明，这与晶体生长时由生长参数(生长速度、固液界面处的温度梯度)决定的点缺陷的径向分布相关联由于空位和自间隙的相互作用，进而引起氧的异常沉淀，从而引发 OSF。

## 3 孪晶

### 3.1 孪晶的构成

孪晶是由两部分取向不同，但具有一个共同晶面的双晶体组成。它们共用的晶面称为孪生面，两部分晶体的取向以孪生面为镜面对称，且两部分晶体取向夹角具有特定的值。硅晶体的孪生面为{111}面。

### 3.2 孪晶生成原因

晶体生长过程中，固液界面处引入固态小颗粒，成为新的结晶中心，并不断长大形成孪晶。此外，机械振动、拉晶速度过快或拉速突变也可促使孪晶的形成。

## 四、体缺陷

所谓体缺陷，是指在晶体中三维尺度上出现的周期性排列的紊乱，也就是在较大的尺寸范围内的晶格排列的不规则。这些缺陷的区域基本上可以和晶体或者晶粒的尺寸相比拟，属于宏观的缺陷，较大的体缺陷可以用肉眼就能够清晰观察。

体缺陷有很多种类，常见的有包裹体、气泡、空洞、微沉淀等。这些缺陷区域在宏观上与晶体其他位置的晶格结构、晶格常数、材料密度、化学成分以及物理性质有所不同，好像是在整个晶体中的独立王国。

### 1 嵌晶

硅晶体内部存在与基体取向不同的小晶体(晶粒)称为嵌晶。嵌晶可为单

晶或多晶。在一般拉晶工艺下，嵌晶很少见。

## 2 夹杂物

由外界或多晶引入熔硅中的固态颗粒，在拉晶时被夹带到晶体中形成第二相称为夹杂物。应用电子探针和扫描电子显微镜观察到直拉或者区熔硅单晶中，存在  $\alpha$ -SiC 和  $\beta$ -SiC 颗粒，其尺寸由几个微米到十几个微米。

## 3 孔洞

硅单晶中存在的近于圆柱形或球形的空洞。在硅单晶机械加工时，硅片上所见到圆形孔洞，大的孔洞直径有几毫米。

# 五、条纹

在宏观上为一系列同心环状或螺旋状的腐蚀图形，在 100 倍或者更高放大倍数下是连续的表面凹凸状条纹。

杂质条纹是硅单晶中一种常见的宏观缺陷，它表征硅单晶中，不同区域杂质浓度存在明显的差异。

### 1、杂质条纹的形态和特征

杂质条纹在垂直生长轴方向的横断面上，杂质条纹多呈环状或条纹状分布，在平行与生长轴方向的纵剖面上，杂质条纹呈层状分布。杂质条纹的形状反映了固液前沿形状。

### 2、杂质条纹产生的原因

晶体生长时，由于种种原因，或引起固液界面附近的温度发生微小的变化，由此导致晶体微观生长速率的起伏，或者引起杂质边界层厚度起伏，以及小平面效应等，均使晶体和熔体之间的杂质有效分凝系数产生波动，引起晶体中的杂质浓度分布发生相应的变化，从而形成了杂质条纹。

### 3、杂质条纹的消除与抑制

调整热场，使之具有良好的轴对称性，并使晶体的旋转轴尽量与热场中心轴同轴，抑制和减弱熔体热对流，可以使晶体杂质趋于均匀分布。