

锗对重掺硼直拉硅中氧沉淀的影响*

江慧华 杨德仁 田达晰 马向阳 李立本 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 通过单步长时间退火(650 ~ 1150 / 64h)和低高两步退火(650 / 16h + 1000 / 16h 和 800 / 4 ~ 128h + 1000 / 16h), 研究锗对重掺硼硅(HB-Si)中氧沉淀的影响. 实验结果表明, 经过退火后, 掺锗的重掺硼硅中与氧沉淀相关的体微缺陷密度要远远低于一般的重掺硼硅, 这表明锗的掺入抑制了重掺硼硅中氧沉淀的生成, 并对相关的机制做了初步探讨.

关键词: 重掺硼直拉硅; 锗; 氧沉淀

PACC: 7820C; 6170T; 6710Q

中图分类号: TN304. 1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)11-2107-04

1 引言

氧是大规模集成电路制造使用的直拉(CZ)硅单晶中的最主要杂质. 热处理过程中, 过饱和的氧杂质将聚集形成氧沉淀, 氧沉淀在器件制作工艺过程中的作用至关重要. 因此, 前人对直拉硅的氧沉淀进行了大量的研究工作^[1~4]. 近年来, 掺锗直拉硅单晶引起了人们广泛的兴趣. 锗掺入硅单晶中不会提供载流子而影响硅单晶的导电性能, 但微量的锗能够抑制轻掺硼直拉硅中的 void 缺陷^[5]和热施主^[6]的生成, 而促进了新施主和氧沉淀的形成^[6,7]. 锗对轻掺硼直拉硅的氧沉淀行为的影响前人已经做了很多的研究工作, 张维连等人认为锗不能作为氧沉淀的核心^[8]. 最新的研究结果却表明, 800 ~ 1000 单步长时间热处理时, 掺入硅中的锗原子将与空位以及间隙氧原子反应生成相关的复合体 $Ge-V_m$ 和 $Ge-V_m-O_n$ ($m, n \geq 1$), 这些复合体将成为氧沉淀的异质形核中心^[9]. 氧沉淀形核、长大时, 由于轻掺硼硅单晶的晶格畸变很小, 应力效应可以忽略, 而在重掺硼硅样品中应力效应很显著.

在 p/p^+ 外延硅片中, 由于使用了重掺硼的硅衬底, 经常会出现由于晶格失配引起的失配位错. 若在

p^+ 硅衬底中掺入适量的锗(原子半径比硅大)不但可以减小重掺硼硅衬底的晶格畸变^[10], 而且还可以钉杂硅晶体中的位错, 提高硅片的机械强度^[11]. 然而, 到目前为止, 还没有研究涉及锗对重掺硼直拉硅中氧沉淀行为的影响.

本文研究了掺锗的重掺硼硅(Ge codoped HB-Si)和一般的重掺硼硅(HB-Si)分别在长时间单步退火(650 ~ 1150 / 64h)和低高两步退火(650 / 16h + 1000 / 16h 和 800 / 4 ~ 128h + 1000 / 16h)过程中的氧沉淀行为, 从而揭示了锗对重掺硼直拉硅的氧沉淀行为的影响.

2 实验

在相同的生长条件下拉制了两根 100mm 重掺硼的 p 型 111 直拉硅单晶, 其中一根硅单晶中还另外掺入锗. 按照文献中报道的工艺^[12], 在 HAMCO CG3000 单晶炉中, 装料 13kg, 拉速为 5 ~ 10cm/h, 锅转 9r/min, 晶转 15r/min. 在硅熔体中, 硼的掺杂浓度均为 $[B] = 2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. 对于掺锗的单晶来说, 熔体中锗的掺杂浓度为 $[Ge] = 1.48 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. 实验样品选自两根硅单晶头部的相同部位, 电阻率为 $6 \sim 6.5 \text{m} \cdot \text{cm}$, 经计算掺锗样品中的锗浓度约为

*国家自然科学基金(批准号:60225010, 90207024)和国家高技术研究发展计划(批准号:2004AA3Z1142)资助项目

江慧华 男, 1981 年出生, 硕士研究生, 现从事硅材料杂质及缺陷的研究.

杨德仁 男, 1964 年出生, 教授, 现从事硅材料、太阳能电池和纳米材料的研究. Email: mseyang@zju.edu.cn

2005-03-29 收到, 2005-06-17 定稿

[Ge] 10^{20}cm^{-3} (锗在掺锗的重掺硼直拉硅单晶中的有效分凝系数为 0.68^[12], 远远高于其在一般掺锗的轻掺硼直拉硅单晶中的有效分凝系数 0.33). 两种重掺硼硅片的初始氧浓度使用型号为 Leco RO2416 氧测定仪 GFA 测定, 为 $9.6 \times 10^{17} / \text{cm}^{-3}$ 左右.

所有的样品经化学抛光后, 都在高纯氩气氛中进行 1150 °C 下 30min 的常规退火作均一化的处理 (均一化处理后所有样品中的热历史可以认为基本一致)^[13], 然后在氩气氛下进行如下三种条件的退火: (1) 不同温度 (650 ~ 1150 °C) 单步长时间退火 64h; (2) 在 800 °C 退火 4 ~ 128h, 使氧沉淀形核, 然后在 1000 °C 下退火 16h 使氧沉淀充分长大; (3) 650 °C / 16h + 1000 °C / 16h. 最后将退火后的样品用 $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 3 : 1$ 的化学腐蚀液腐蚀掉表面层几

十 μm , 再用 Sirtl 液腐蚀 5min, 在光学显微镜下观察与氧沉淀相关的体微缺陷. 为方便起见, 样品体微缺陷的密度用面密度表示.

3 结果和讨论

图 1 给出了掺锗的重掺硼硅 (Ge codoped HB-Si) 和一般的重掺硼硅 (HB-Si) 分别经过 650, 800, 950, 1050 和 1150 °C, 64h 单步热处理, 再经 Sirtl 液腐蚀后的光学显微镜照片. 可以看出, 在经过 800 ~ 1050 °C 处理的掺锗重掺硼硅样品中几乎没有与氧沉淀相关的体微缺陷 (BMD), 而经过同样热处理的重掺硼硅样品中却有较密的微缺陷. 这说明在 800 ~ 1050 °C 热处理过程中, 锗抑制了重掺硼硅中的氧沉淀的生成.

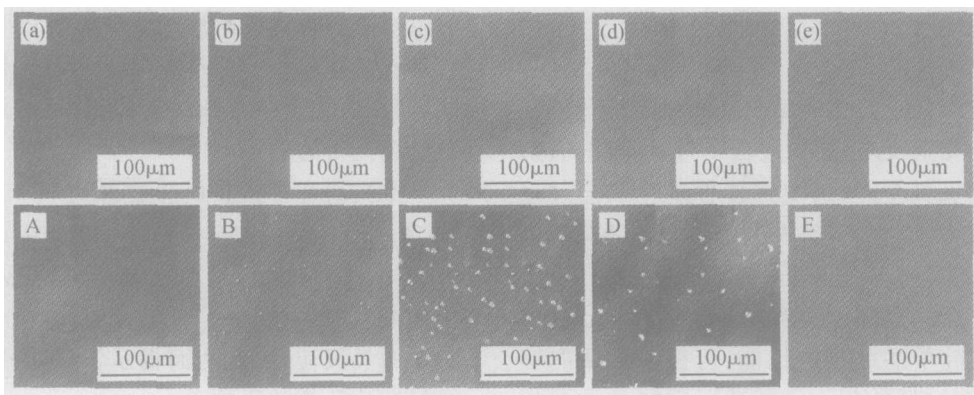
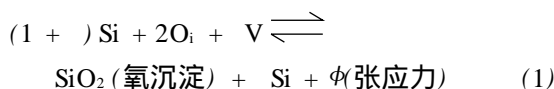


图 1 掺锗的重掺硼硅和一般的重掺硼硅样品分别在 650 ~ 1150 °C 退火 64h 后 BMD 分布的光学显微镜照片

Fig. 1 Optical images of BMDs in Ge codoped HB-Si and HB-Si subjected to anneal at 650 ~ 1150 °C for 64h

研究表明, 直拉硅中氧沉淀的生成可由以下反应式^[14]表示:



其中 ϕ 是氧沉淀发射的自间隙硅原子数; V 是生成 SiO_2 所消耗的空位 (V) 数; ϕ 是产生的张应力. 由于 SiO_2 的体积为硅原子的 2.25 倍, 因此, 氧沉淀会对硅基体造成张应力, 通过吸收空位或发射自间隙硅原子, 使应力得到释放.

业已表明, 重掺硼硅在 800 ~ 1050 °C 的温度范围退火时会形成 B-O 复合体^[15~17], 上述实验结果再次证明了这个观点. 对于重掺硼硅来说, 由于硼的原子半径比硅小, 大量硼的掺入给硅基体带来了压应力, 而 B-O 复合体的形成通过应力补偿可以缓解

压应力 (B-O 复合体的体积比硼原子大), 因此在 800 ~ 1050 °C 温度范围退火时, 在重掺硼硅中会形成大量的 B-O 复合体, 这些复合体作为氧沉淀的形核中心, 在长时间退火后形成氧沉淀. 而对于掺锗的重掺硼硅来说, 锗的原子半径大于硅, 在这种情形下, 无需通过形成 B-O 复合体来补偿掺硼导致的压应力. 因此掺锗的重掺硼硅样品经过 800 ~ 1050 °C 退火时, B-O 复合体较难形成, 由于缺乏氧沉淀核心, 即使在上述温度下长时间热处理, 亦很难形成氧沉淀, 这就是在掺锗的重掺硼硅样品中很难观察到 BMD 的原因.

从图 1 中可以推论, 在 650 °C 或 1150 °C 退火时, B-O 复合体很难生成, 这与以前文献中报道的一致. 在 650 °C 单步退火时, 氧沉淀的形核一般是以氧的

过饱和度所致的同质形核为主^[18],在 650 / 64h 处理过程中掺锗的重掺硼硅样品和重掺硼硅样品的氧沉淀行为几乎可以认为是相同的,只是因为氧沉淀太小,不能被择优腐蚀显现;在 1150 退火时,作为氧沉淀异质核心的 B-O 复合体在两种样品中都很难形成,因此氧沉淀密度都非常低。

当掺锗的重掺硼硅样品和一般的重掺硼硅样品经过 650 / 16h + 1000 / 16h 退火,氧沉淀已经得到充分长大. 与氧沉淀相关的 BMD 的光学显微镜照片如图 2 所示. 可以发现掺锗的重掺硼硅样品和重掺硼硅样品的 BMD 密度都相当高,但掺锗的重掺硼硅样品的 BMD 密度仍然低于重掺硼硅样品,这可能是由于锗掺入重掺硼硅中引入了张应力,根据 (1) 式,张应力不利于氧沉淀的长大.

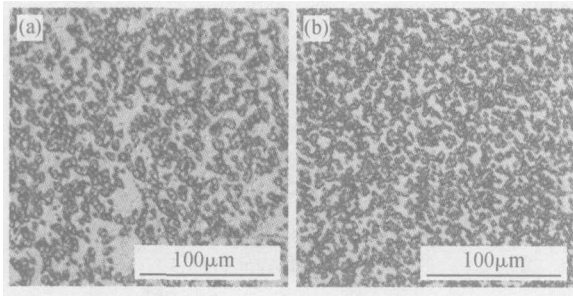


图 2 两种样品经 650 / 16h + 1000 / 16h 退火后 BMD 分布的光学显微镜照片 (a) 掺锗的重掺硼硅; (b) 重掺硼硅
Fig. 2 Optical images of BMDs in Ge codoped HB-Si and HB-Si subjected to 650 / 16h + 1000 / 16h annealing (a) Ge codoped HB-Si; (b) HB-Si

当掺锗的重掺硼硅样品和一般的重掺硼硅样品经 800 退火 4 ~ 128h,再经 1000 退火 16h 后,与氧沉淀相关的 BMD 面密度的变化如图 3 所示. 从图中可以看出,掺锗的重掺硼硅样品的 BMD 密度要比重掺硼硅低得多,这是由于,如上所述在 800 热处理时锗抑制了 B-O 复合体的形成,因而抑制了氧沉淀核心的形成.

4 结论

本文通过研究掺锗的重掺硼硅 (Ge codoped HB-Si) 和一般的重掺硼硅 (HB-Si) 在单步和两步退火中的氧沉淀行为,得到以下结论:

(1) 在 650 单步长时间退火时,氧沉淀的形核一般是以氧的过饱和度所致的同质形核为主,但在该温度下形成的氧沉淀太小,不能被择优腐蚀显示;

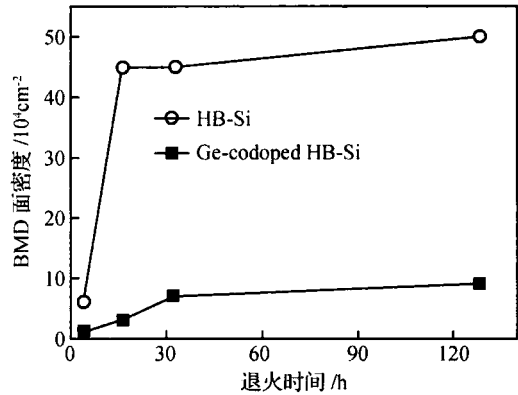


图 3 重掺硼硅和掺锗的重掺硼硅经 800 退火不同时间后,再经 1000 退火 16h 后的 BMD 面密度
Fig. 3 BMD planar density in HB-Si and Ge codoped HB-Si subjected to 800 / 4 ~ 128h + 1000 / 16h anneals

而经过低高两步退火 (650 / 16h + 1000 / 16h) 后,氧沉淀得到充分的长大,但锗掺入重掺硼硅中引入的张应力不利于氧沉淀的长大,因此掺锗的重掺硼硅样品中的体缺陷密度低于一般的重掺硼硅样品.

(2) 800 ~ 1050 是 B-O 复合体形成的温度范围,但锗的掺入给硅基体带来了张应力,抑制了可以作为氧沉淀异质形核中心的 B-O 复合体的形成,所以经过 800, 950 和 1050 单步退火以及低高两步退火 (800 / 4 ~ 128h + 1000 / 16h) 后,掺锗的重掺硼硅样品中体缺陷密度都远远低于一般的重掺硼硅样品.

参考文献

[1] Huang Xiaorong, Yang Deren, Shen Yijun, et al. Oxygen precipitation and induced defects in heavily doped Czochralski silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25 (6) : 662 (in Chinese) [黄笑容, 杨德仁, 沈益军, 等. 重掺杂直拉硅单晶氧沉淀及其诱生二次缺陷. 半导体学报, 2004, 25 (6) : 662]

[2] Cui Can, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Effect of nitrogen on oxygen precipitate profile in Czochralski silicon wafer. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25 (8) : 951 (in Chinese) [崔灿, 杨德仁, 马向阳, 等. 氮对直拉硅片中氧沉淀分布的影响. 半导体学报, 2004, 25 (8) : 951]

[3] Lin Lei, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Dissolution of oxygen precipitates in silicon treated by rapid thermal process. Chinese Journal of Semiconductors, 2004, 25 (10) : 1273 (in Chinese) [林磊, 杨德仁, 马向阳, 等. 高温快速热处理对氧沉淀消融的作用. 半导体学报, 2004, 25 (10) : 1273]

- [4] Liu Peidong ,Jiang Yiqun ,Huang Xiaorong ,et al. Two kinds of nucleation mechanisms for oxygen precipitation in CZ silicon with high carbon concentration. Chinese Journal of Semiconductors ,2005 ,26(5) :910(in Chinese)[刘培东,姜益群,黄笑容,等.高碳 CZ 硅中氧沉淀的两种成核长大机制.半导体学报,2005,26(5):910]
- [5] Yang Deren , Yu Xuegong ,Ma Xiangyang ,et al. Germanium effect on void defects in Czochralski silicon. J Cryst Growth , 2002 ,243 :371
- [6] Li Hong , Yang Deren , Yu Xuegong ,et al. The effect of germanium doping on oxygen donors in Czochralski-grown silicon. J Phys:Condens Matter ,2004 ,16 :5745
- [7] Yu Xuegong , Yang Deren ,Ma Xiangyang ,et al. Intrinsic gettering in germanium-doped Czochralski crystal silicon crystals. J Cryst Growth ,2003 ,250 :359
- [8] Zhang Weilian ,Li Jiayi ,Chen Hongjian ,et al. Micro-precipitation of oxygen in as-grown CZSi of doping Ge. Chinese Journal of Semiconductors ,2002 ,23(10) :1073 (in Chinese)[张维连,李嘉席,陈洪建,等.掺锗 CZSi 原生晶体中氧的微沉淀.半导体学报,2002,23(10):1073]
- [9] Li Hong , Yang Deren ,Ma Xiangyang ,et al. Germanium effect on oxygen precipitation in Czochralski silicon. J Appl Phys , 2004 ,96 :4161
- [10] Lin W , Hill D W , Paulnack C L ,et al. Defects in silicon . Bullis W M , Gosele U , Shimura F ,eds. Electrochem Soc Proc , 1991 :161
- [11] Huang Xinming ,Sato Tsuyoshi ,Nakaniski M ,et al. High strength Si wafers with heavy B and Ge codoping. Jpn J Appl Phys ,2003 ,42 :L1489
- [12] Rea S N ,Lawrence J K ,Anthony J M ,et al. Effective segregation coefficient of germanium in Czochralski silicon. J Electrochem Soc ,1987 ,134 :752
- [13] Kelton K F ,Falster R ,Gambaro D ,et al. Oxygen precipitation in silicon: Experimental studies and theoretical investigations within the classical theory of nucleation. J Appl Phys ,1999 , 85 :8097
- [14] Sueoka K ,Ikeda N , Yamamoto T ,et al. Growth process of polyhedral oxide precipitates in Czochralski silicon crystals annealed at 1100 . Jpn J Appl Phys ,1994 ,33 :L1507
- [15] Bulla D A P ,Catro W E Jr ,Stojanoff V ,et al. Effects of B concentration upon O precipitation in CZ silicon. J Cryst Growth ,1987 ,85 :91
- [16] Hahn S ,Ponce F A ,Tiller W A ,et al. Effects of heavily boron doping upon oxygen precipitation in Czochralski silicon. J Appl Phys ,1988 ,64 :4454
- [17] Gryse O D ,Clauws P ,Vanhellemont J ,et al. Characterization of oxide precipitates in heavily B-doped silicon by infrared spectroscopy. J Electrochem Soc ,2004 ,151 :G598
- [18] Wijaranakula W. Oxygen precipitation and defects in heavily doped Czochralski silicon. J Appl Phys ,1992 ,72 :2713

Effects of Germanium on Oxygen Precipitation in Heavily Boron-Doped Czochralski Silicon *

Jiang Huihua , Yang Deren , Tian Daxi , Ma Xiangyang , Li Liben , and Que Duanlin

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

Abstract : Oxygen precipitation in conventional heavily B-doped Czochralski (CZ) silicon (HB-Si) and heavily Ge-B codoped CZ silicon (Ge codoped HB-Si) subjected to single step annealing at 650 ~ 1150 for 64h or low-high two step annealing (650 / 16h + 1000 / 16h and 800 / 4 ~ 128h + 1000 / 16h) are comparatively investigated. It is found that the density of bulk micro-defects (BMDs) in Ge codoped HB-Si is much lower than that in HB-Si. The mechanism of which is preliminarily discussed.

Key words : heavily boron-doped Czochralski silicon; germanium; oxygen precipitation

PACC : 7820C; 6170T; 6710Q

Article ID : 0253-4177(2005)11-2107-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60225010, 90207024), the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2004AA3Z1142)

Jiang Huihua male, was born in 1981, master candidate. He is engaged in research on the impurity and defect in silicon materials.

Yang Deren male, was born in 1964, professor. He is engaged in research on the silicon material, solar cell, and nanometer material. Email: mseyang@zju.edu.cn

Received 29 March 2005, revised manuscript received 17 June 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics