

氮对重掺锑直拉硅中氧沉淀的影响*

余学功 张 媛 马向阳 杨德仁

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 通过在不同条件下退火, 研究氮杂质对重掺锑硅(HSb-Si)中氧沉淀的影响。实验结果表明, 在高温单步退火(1000~1150℃)和低高两步退火(650℃+1050℃)后, 掺氮 HSb-Si 中与氧沉淀相关的体微缺陷的密度都要远远高于一般的 HSb-Si。这说明在 HSb-Si 中, 氮能分别在高温和低温下促进氧沉淀的生成。因此, 可以认为与轻掺直拉硅一样, 在 HSb-Si 中, 氮氧复合体同样能够生成, 因而促进了氧沉淀的形核。实验结果还表明氮的掺入不影响 HSb 硅中氧沉淀的延迟行为。

关键词: 直拉硅; 重掺锑; 氧沉淀

PACC: 7280C; 6170T; 8140G

中图分类号: TN 304. 1⁺ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)03-0284-04

1 引言

在硅单晶的掺杂元素中, 锑具有很小的扩散系数, 能大大降低外延衬底中的元素向外延层的反扩散, 具有较窄的过渡区, 表现出梯度陡的优点。因此, 重掺锑硅单晶是制作 N/N⁺ 硅外延片的最佳衬底。然而有实验表明, 重掺锑硅单晶中氧含量较普通直拉硅普遍低约 40% 且随着掺锑浓度增加而下降。目前, 对普通重掺锑硅单晶中氧含量下降机理的研究尚无定论。Nozaki^[1]等人通过热力学计算认为 HSb-Si 中的氧以 SiO 而非 Sb₂O₃ 的形式挥发, 而 Huang^[2,3]等人认为锑氧化物的挥发才是氧含量降低的主要原因。刘彩池^[4]等人认为原子半径较大的锑的掺入, 降低了氧在硅中的固溶度, 从而氧以 SiO 形式挥发。氧含量的降低必然导致在器件热循环过程中无法形成足够高密度的具有内吸杂能力的氧沉淀, 从而无法有效吸除硅片表面的有害金属杂质, 提高器件的成品率。所以如何提高重掺锑硅片的内吸杂能力一直是目前硅材料界研究的热点之一。

我们以前的研究已经表明在一般直拉硅中掺氮

能在不同的温度范围有效地促进氧沉淀的形核。在高温范围, 氮能与空位和氧结合形成复合体; 在低温范围氮能直接和氧结合形成氮氧复合体, 这些复合体都能促进氧沉淀的形核^[5~9]。然而在重掺直拉硅中, 氮对氧沉淀的影响至今还未见报道。本文主要研究了氮杂质对 HSb 硅单晶中氧沉淀的影响。通过不同条件下退火, 发现氮也能明显地促进重掺锑硅单晶中氧沉淀的形核, 因而能有效增加重掺锑硅片的内吸杂能力。

2 实验

在相同条件下生长两根重掺锑硅单晶, 晶向为 {111}, 直径为 75mm。一根是普通重掺锑(HSb)直拉硅单晶, 在 Ar 保护气氛下生长的; 另一根是在 N₂ 保护气氛下生长的含氮重掺锑(N-HSb)直拉硅单晶。在两根单晶的尾部相同部位取样, 两种样品的电阻率都为 0.011Ω·cm 左右。HSb 和 N-HSb 样品的氧含量用气熔法(GFA)测得总氧含量均为 1×10¹⁸ cm⁻³。样品经化学抛光后, 在氩气氛下, 进行两种条件的退火。(1) 高温不同温度(1000~1150℃)退火 4

* 国家自然科学基金(批准号: 50032010, 60225010)和国家高技术研究发展计划(No. 2002AA3Z1111)资助项目

余学功 男, 1978 年出生, 博士研究生, 现从事大直径直拉硅单晶中微缺陷的研究。

马向阳 男, 1969 年出生, 副教授, 目前主要从事硅单晶的生长和杂质及缺陷的研究工作。

2003-01-10 收到, 2003-10-20 定稿

© 2004 中国电子学会

~32h; (2) 低温650℃下退火2~16h, 使氧沉淀形核, 然后在1050℃下退火16h使氧沉淀充分长大。最后将退火的样品解理后在Sirtl液($\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{HF} = 1000\text{g} : 2000\text{ml} : 2000\text{ml}$)中腐蚀8min, 在光学显微镜下观察与氧沉淀相关的体微缺陷的密度。样品体缺陷的密度是通过面密度除以腐蚀厚度得到的。

3 结果和分析

图1显示了在1050℃退火过程中两种样品中与氧沉淀相关的体微缺陷(BMD)密度随退火时间的变化关系。含氮HSb直拉硅中的BMD的密度要远远大于一般HSb直拉硅, 而且随着退火时间的延长, 其密度增加的速率要大于一般HSb直拉硅。图2

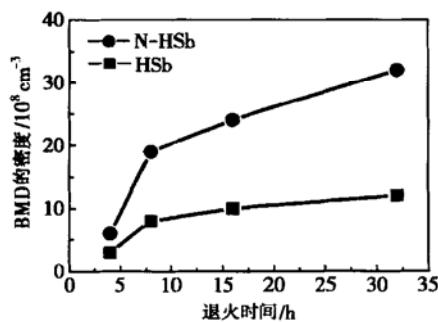


图1 N-HSb 和 HSb 直拉硅在 1050℃ 退火不同时间后 BMD 密度的变化

Fig. 1 Variation of BMD density with annealing time in N-HSb and HSb CZSi annealed at 1050°C in Ar ambient

显示了在1000~1150℃温度范围退火32h, BMD密度随退火温度的变化关系。在高温任何温度退火, 含氮HSb直拉硅中的BMD的密度要远高于一般HSb直拉硅。这充分说明了氮在高温退火过程中能促进HSb直拉硅中氧沉淀的形核。通常, 对于直拉硅片, 在高温下退火, 由于氧的过饱和度较小, 其体内氧沉淀的生成主要是由于氧的快速扩散导致的, 因而退火硅片体内的氧沉淀主要来源于硅晶体体内的原生氧沉淀, 它们是氧沉淀核心的前驱体, 在随后的热处理过程中吸收间隙氧原子和发射自间隙硅原子不断长大^[10], 所以这些原生氧沉淀的热稳定性决定了退火后硅片体内的氧沉淀密度。对于一般HSb硅, 由于具有这样高热稳定的原生氧沉淀较少, 因而在高温退火后其体内的氧沉淀的密度较小。而对于

含氮的HSb直拉硅, 由于氮掺入到硅晶体中, 首先以氮的形式存在于硅中, 一部分氮在高温下与氧和空位结合形成N-V-O复合体。这种复合体在晶体生长过程中促进了较大尺寸具有较高热稳定性的原生氧沉淀。因而在随后的高温退火过程中, 这些原生氧沉淀能够长大, 所以产生高密度的BMD。在图2中, 我们能看出两种样品中氧沉淀的密度随着退火温度的增加都稍微增大, 这似乎与前面的讨论相驳, 但经过仔细分析是合理的。事实上, 只有氧沉淀长到足够大, 超过某个临界值, 产生一定的应力, 才能被腐蚀形成BMD。而在氧沉淀核心密度一定的情况下, 氧沉淀的长大速率是由氧的扩散速率决定的。因而随着退火温度的升高, 氧的扩散速率越大, 超过这个临界尺寸的氧沉淀越多, 所以腐蚀后观察到BMD的密度随着退火温度的升高逐渐增加。

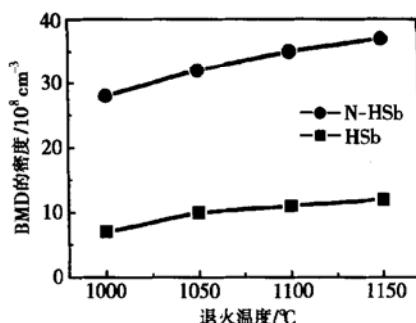


图2 N-HSb 和 HSb 直拉硅在 1000~1150℃ 退火 32h 后 BMD 的密度变化

Fig. 2 Variation of BMD density in N-HSb and HSb CZSi after annealing at 1000~1150°C for 32h in Ar ambient

当样品在650℃退火不同时间后, 再在1050℃退火16h, 与氧沉淀相关的BMD的密度随低温退火时间的变化关系如图3所示。可以看出在低温退火时间不是很长(<4h)的情况下, 含氮HSb硅中氧沉淀的密度比一般HSb硅要高, 而且随着时间的延长这种趋势越来越大, 这是与含氮直拉硅中氮氧复合体的生成规律是一样的。图4显示了两种样品在650℃/4h+1050℃/16h退火后, 其体内与氧沉淀相关的BMD分布的光学显微镜照片。可以明显地看出含氮HSb硅中BMD的密度比一般HSb硅要高。由此可以得出: 在低温退火的过程中, 含氮HSb硅中氮氧复合体能够生成, 促进氧沉淀的形核。然而, 随着低温退火时间的进一步延长(>8h), 两种样品中氧沉淀的密度都随之减小, 而且两种样品中氧沉

淀的密度几乎相同。大量的实验已经表明,当一般非重掺直拉硅在进行低高两步退火时,通常在低温退火的8~32h之间会出现氧沉淀的延迟现象。研究表明氧沉淀的形成遵从下面的定律^[11]



式中 Si 是处于晶格位置的硅原子; O_i 是自间隙氧原子; SiO_2 是氧沉淀的分子式; Si_i 是自间隙硅原子。由(1)式可以看出:当氧沉淀的量达到一定值的时候,其释放出的大量自间隙硅原子 Si_i 将会使反应方程向左边进行,使一部分氧沉淀消融,从而导致氧沉淀的密度大量减少,出现氧沉淀的延迟现象。图3充分说明了对于HSb硅,当进行低高两步退火时,氧沉淀的延迟现象也是存在的,而且氮的掺入,不会

影响HSb硅中氧沉淀的延迟行为。

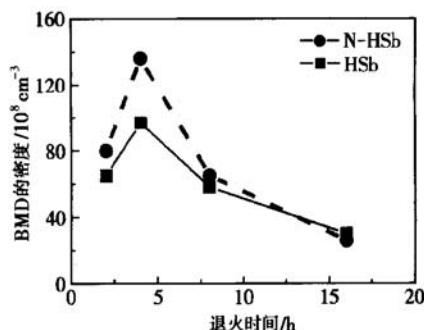


图3 两步退火时BMD密度随第一步退火时间的变化

Fig. 3 BMD density as a function of the annealing time in the first step of the heat treatment in the N-HSb and HSb silicon

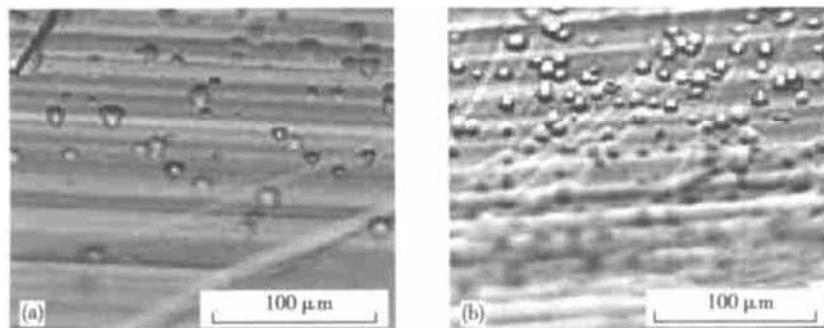


图4 两种样品在650°C/4h+1050°C/16h退火后BMD分布的光学显微镜照片 (a) CZ; (b) NCZ

Fig. 4 Optical photos of BMDs in N-HSb and HSb silicon after 650°C/4h+1050°C/16h annealing
(a) CZ; (b) NCZ

4 结论

本文通过在不同条件下对含氮和一般的HSb硅进行退火,详细研究了氮对HSb硅中氧沉淀的影响,可以得出以下结论:

(1) 在高温范围退火过程中,含氮HSb硅中与氧沉淀相关的BMD的密度要远远高于一般HSb硅,这是由于氮在HSb硅晶体生长过程高温阶段,与硅中的空位和氧结合形成了N-V-O复合体,促进大尺寸原生氧沉淀的生成,从而能在随后的高温退火过程中长大产生较高密度的BMD。

(2) 在短时间低温退火过程中,含氮HSb硅中的氧沉淀核心密度要大于一般HSb硅,这是由于氮在低温下促进了N-O复合体的形成,从而进一步促进了氧沉淀的形核。

(3) 在低高两步退火过程中,氧沉淀的延迟现

象在HSb硅中也是存在的,而且氮的掺入不会影响HSb硅中氧沉淀的延迟行为。

致谢 本文的工作得到浙江大学海纳股份公司的大力协助,在此谨表示感谢。

参考文献

- [1] Nozaki T, Itoh Y. Behavior of oxygen in the crystal formation and heat treatment of silicon heavily doped with antimony. *J Appl Phys*, 1986, 59(7): 2562
- [2] Izunome K, Huang X, Terashima K, et al. Evaluation of evaporated species from silicon melt surface during Sb-doped Czochralski silicon crystal growth. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34: 1635
- [3] Huang Xinming, Terashima K, Tokizaki E, et al. Analysis of deposits evaporated from Sb-doped Si melts. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33: 3305

- [4] Liu Caichi, Wang Hongmei, Li Yangxian, et al. Study on the oxygen concentration reduction in heavily Sb-doped silicon. *J Cryst Growth*, 1999, 196: 111
- [5] Yu Xuegong, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Grown-in defects in nitrogen-doped Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 2002, 92: 188
- [6] Ma Xiangyang, Yu Xuegong, Fan Ruixin, et al. Formation of pnp bipolar structure by thermal donors in nitrogen-containing p-type Czochralski silicon wafers. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 496
- [7] Yang Deren, Fan Ruixin, Li Liben, et al. Effect of nitrogen-oxygen complex on electrical properties of Czochralski silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 487
- [8] Yang Deren, Que Duanlin, Koji S. Nitrogen effects on thermal donor and shallow thermal donor in silicon. *J Appl Phys*, 1995, 77: 943
- [9] Yang Deren, Yao Hongnian, Que Duanlin. Oxygen precipitation in nitrogen-doped silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1994, 15(6): 422 (in Chinese) [杨德仁, 姚鸿年, 阙端麟. 微氮硅单晶中氧含量. 半导体学报, 1994, 15(6): 422]
- [10] Xu Jin, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Influence of high pressure heat treatment on nucleation of oxygen precipitation at low temperature in Czochralski silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(4): 394 (in Chinese) [徐进, 杨德仁, 马向阳, 等. 高压热处理对氧沉淀低温形核的影响. 半导体学报, 2002, 23(4): 394]
- [11] Sueoka K, Ikeda N, Yamamoto T, et al. Growth process of polyhedral oxide precipitates in Czochralski silicon crystals annealed at 1100°C. *Jpn J Appl Phys*, 1994, B33: 1507

Effects of Nitrogen on Oxygen Precipitation in Heavily Sb-Doped Czochralski Silicon^{*}

Yu Xuegong, Zhang Yuan, Ma Xiangyang and Yang Deren

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

Abstract: The nitrogen-doped Czochralski (NCZ) and nitrogen-free Czochralski (CZ) silicon that are heavily doped with antimony are investigated through different heat treatments. It is found that the density of BMDs relative to the concentration of oxygen precipitation becomes obviously more intensive in the NCZ silicon than in the CZ silicon after the one-step and the two-step heat treatments. It is suggested that nitrogen doping can also enhance the oxygen precipitation in the HSB-Si to engender both at the high and low temperature. As the lightly doped CZ silicon, the nitrogen-oxygen complex can form and enforce the oxygen precipitation in the heavily doped CZ silicon. The experiment results also show the nitrogen doping dose not influence on the retard of oxygen precipitation in the HSB-Si.

Key words: Czochralski silicon; heavily Sb-doped; oxygen precipitation

PACC: 7280C; 6170T; 8140G

Article ID: 0253-4177(2004)03-0284-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 50032010 and 60225010) and National High Technology Research and Development Program of China (No. 2002AA3Z1111)

Yu Xuegong male, was born in 1978, PhD candidate. He is engaged in the research on the impurity and microdefects in Czochralski silicon single crystal.

Ma Xiangyang male, was born in 1969, associated professor. He is engaged in the research on the growth of silicon crystals and the impurity and defects in silicon.