

掺锗 CZSi 原生晶体中氧的微沉淀*

张维连 李嘉席 陈洪建 孙军生 张建新 张恩怀 赵红生

(河北工业大学材料学院 半导体材料研究所, 天津 300130)

摘要: 利用锗硅单晶(锗浓度约为 10^{19} cm^{-3})切制而成的籽晶和一般无位错硅单晶生长的缩细颈工艺以及从晶体头部至尾部平稳降低拉速的工艺, 生长了直径为 60、50 和 40mm, 掺锗量为 0.1% 和 0.5% (锗硅重量比) 的锗硅单晶。利用化学腐蚀-金相显微镜法、扫描电子显微镜(SEM)能谱分析和 X 射线双晶衍射等方法观测了掺锗硅的原生晶体中缺陷及氧的沉淀的状况。发现用 CZ 法生长的锗硅原生晶体与常规工艺生长的 CZSi 晶体不同, 体内存在着较高密度的氧微沉淀。在晶体尾部, 由于锗的分凝使熔体中锗高度富集, 出现了“组分过冷”现象, 在晶粒间界应力较大处有锗的析出并出现了枝状结晶生长。晶体中高密度氧的微沉淀经过 1250℃热处理 1h 后会溶解消失。

关键词: 掺锗直拉硅; 氧沉淀; 分凝; 晶体缺陷

EEACC: 2550B

中图分类号: TN305.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)10-1073-05

1 引言

$\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ 合金晶体是光电器件和微电子器件常用的一种重要材料。由于发展新型功能器件的需要, 最近几年国内外在这个领域的研究与开发都作了大量努力, 特别是在新型的带隙工程(band gap engineering)和晶格参数工程(lattice parameter engineering)用材料领域更具有潜在的开发前景^[1]。其目的主要是用于制作军事领域和空间领域使用的特种光电器件。作为光子探测器(photo-detector)和 X 射线及中子探测用的单色仪和单色光镜、高效太阳电池、晶格匹配衬底(lattice-matched substrate)都已进入了实质性开发阶段^[2]。Si(Ge) 单晶体另一最广泛的用途是热电转换材料, 这种单晶体热电转换材料在美国等国目前已大量采用, 其中最成功的是在功率发生器在深空间领域的探测器(deep space probe)方面^[1~3]的应用。在通讯领域中, 硅锗材料也显示出了诱人的应用前景, 2002 年 2 月 26 日, IBM 公司宣布它们使用硅锗新型材料研制出了世界上速度最快、高达 110

千兆赫的微芯片, 其耗电量远远低于普通芯片, 为速度更快的计算机网络铺平了道路。

由于 GeSi 单晶的潜在用途很广, 最近关于 GeSi 体单晶生长技术和质量控制的报道文章很多^[1~9]。

CZ 法生长 GeSi 单晶体时, 由于使用了石英坩埚, 晶体中氧浓度较高, 氧在器件热工艺过程中行为又十分复杂, 控氧、降氧、利用氧的有益作用制约其有害行为, 特别是在超大规模集成电路用硅中, 氧的微沉淀生成和氧在器件工艺热过程中的动态行为的某些问题, 至今仍是人们研究的热点课题之一。

在晶体生长过程中, 不同的生长工艺条件使得氧在晶体中分布形式、存在状态也不尽相同, 这也给器件工艺对原始材料的质量控制带来了一系列困难。因此, 研究不同工艺条件下生长的晶体中氧的存在状态、分布形式是十分重要的。

本文对不同工艺条件下不同掺锗浓度的 CZSi 中氧的浓度和存在状态进行了观察, 发现了一些与不掺锗常规方法制备的 CZSi 中不同的现象, 如原生晶体中高密度氧微沉淀、锗的析出和枝状结晶生长等。

* 河北省自然科学基金(批准号: 500016) 及国家自然科学基金(批准号: 59772037) 资助项目

张维连 男, 1943 年出生, 教授, 主要从事半导体材料的教学和研究工作。

2001-11-22 收到, 2002-03-12 定稿

©2002 中国电子学会

2 实验方法

采用 CZ 法生长掺锗硅单晶, 晶体生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向。籽晶使用掺锗浓度约为 10^{19} cm^{-3} 的锗硅单晶切割而成。生长晶体直径为 $\Phi 60\text{mm}$ 、 $\Phi 50\text{mm}$ 和 $\Phi 40\text{mm}$ 。掺锗浓度(锗硅质量比)为 0.1%、0.5%。在氩气气氛下拉晶, 晶体生长速率一般控制在 0.1~0.8mm/min, 晶转 15r/min, 坎转 3~5r/min 与晶转反向。将生长后的晶体从头部(凝固分数 $g = 15\%$)、中部($g = 50\%$)和尾部($g = 80\%$)各取一样片(厚度 0.6mm), 为进行对比和尽量减少测试误差, 又在每一大样片中心和 1/2 半径处套割出两个 $\Phi 10\text{mm}$ 的小样片, 经研磨和化学机械抛光成镜面, 用扫描电镜(SEM)结合能谱分析(PHILIPS XL30W/TMP SEM 和 EDA XPIIOPENIX 能谱仪), 观察样片表面缺陷与沉淀状况。每次观察后再用机械化学抛光法将样片表面去除 2~3μm, 重新观察, 记录每次观察结果, 以便获得比较准确的信息。

为尽量减少 Ge 的挥发, 拉晶时生长炉内压力保持 $(1 \sim 5) \times 10^4 \text{ Pa}$ 左右的正压力, 氩气流动采用尾气管排放方式, 约 $1 \sim 1.5 \text{ L/h}$ 。为了控制 Ge 在 Si 中的纵向分布均匀性, 晶体提拉速度采用开始等经时为 0.6mm/min, 随着晶体生长长度的增加, 逐渐降低拉速, 到尾部等经时为 0.1mm/min。

晶体生长时, 为了控制位错产生, 采用硅单晶常用的缩细颈工艺(拉速为 0.8mm/min), 以尽量保证生长出的晶体绝大部分为无位错生长。

采用 X 射线双晶衍射法(PHILPS X' PERT MPD)、化学腐蚀法(wright 腐蚀剂室温 5min)和扫描电镜能谱分析等手段对样片的氧沉淀和晶体缺陷进行了观察。样品中锗的含量使用 SIMS 和 SEM 能谱分析两种方法进行测量, 以获得比较可靠的结果。

3 实验结果和讨论

生长出的掺锗硅单晶大部分($2/3$ 长度)具有无位错硅单晶的特征, X 射线和化学腐蚀 SEM 观察的结果均未发现位错缺陷的产生, 但却观察到大量微小的氧沉淀(见图 1.2.3.5)。到 $g = 85\%$ 附近, 由于 Ge 在熔硅中浓度过高(因分凝造成), 开始出现多晶生长。此时观察到了 Ge 在晶界处析出, 且有的呈枝状生长, 这是“组分过冷”造成的, 与拉制重掺锑硅单晶时出现的组分过冷现象相似(见图 4)。



图 1 晶体头部的氧微沉淀 $g = 15\%, 0.5\% \text{ Ge}$
Fig. 1 Oxygen micro precipitation in crystal $g = 15\%, 0.5\% \text{ Ge}$

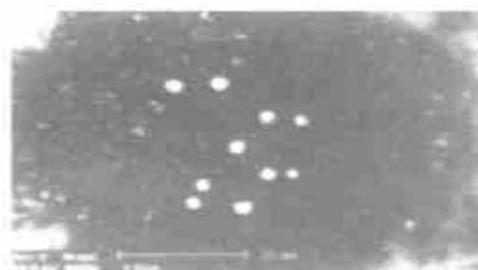


图 2 晶体中部的氧微沉淀 $g = 50\%, 0.5\% \text{ Ge}$
Fig. 2 Oxygen micro precipitation in crystal $g = 50\%, 0.5\% \text{ Ge}$



图 3 晶体尾部的氧微沉淀 $g = 70\%, 0.5\% \text{ Ge}$
Fig. 3 Oxygen micro precipitation in crystal $g = 70\%, 0.5\% \text{ Ge}$

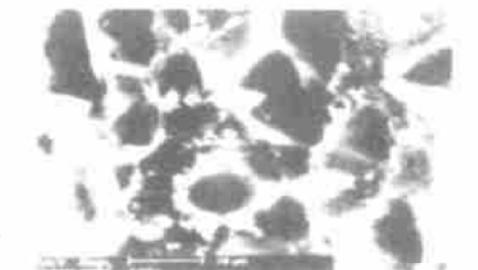


图 4 尾部枝状生长和锗的析出状况 $g = 85\%, 0.5\% \text{ Ge}$
Fig. 4 Oxygen micro precipitation in crystal $g = 85\%, 0.5\% \text{ Ge}$

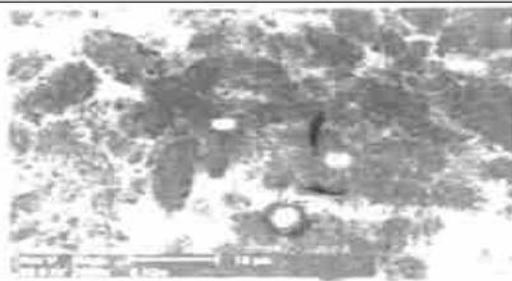


图 5 掺 0.1% 锗晶体中部氧微沉淀 $g = 50\%$, 0.1% Ge
Fig. 5 Oxygen micro precipitation in crystal doped 0.1% Ge $g = 50\%$

对无位错部分的 $g = 15\%$ 、 50% 、 70% 处切取的样片, 用 FTIR 法测量了氧的浓度并观察了氧沉淀的吸收峰(波数 $12.25 \mu\text{m}$ 较明显), 其结果(按标准 ASTM F42-87)如表 1 所示.

表 1 样品中氧浓度的测量结果

Table 1 Measured results of oxygen concentration in samples

样 品	$[\text{O}_i] / 10^{17} \text{cm}^{-3}$			直径/mm
	$g = 15\%$	$g = 50\%$	$g = 70\%$	
1#	8.5	7.2	6.0	40
2#	9.0	7.3	6.7	50
3#	10.0	7.5	6.5	60

实验发现, 掺锗 CZSi 中存在着较高密度的氧微沉淀. 有些沉淀呈无定形态, 有些则呈方形. 余思明^[10]认为, 950~1300 °C 热处理后氧沉淀呈无定形多面体形态, 700~950 °C 热处理后氧沉淀呈无定形态, 不过它是躺在 {100} 面上的周边沿 {110} 晶向边缘可薄到一个原子层的、中心无定形、边上结晶形的片状沉淀. 本文观察到的缺陷形态与文献[10]论述的氧沉淀形态有相似之处, 但具体这些氧沉淀的形态和性质如何仍有待于进一步用高分辨率的 TEM 观察研究才能确定. 本文观察到的缺陷形态见图 1~3.

晶体中氧过饱和沉淀成核所需要的临界半径 R^* 可表示为:

$$R^* = (2r/H)[T_s/(T_s - T)]$$

式中 T_s 为基体中氧含量所对应的固溶度的温度; H 为形成沉淀的体积自由焓; r 为界面能; T 为实际温度. 由于 CZ 法生长时要使用石英坩埚, 因此生长后晶体中的氧处于过饱和状态, 晶体冷却过程中过饱和的氧会发生沉淀. 只要沉淀的半径能大于或等于此温度下的临界半径, 沉淀就有可能稳定存在下

来和长大, 而小于临界半径的沉淀就会溶解消失. 当晶体在大于或等于 1250 °C 热处理时, 氧的溶解度较大, 过饱和度较低, 很难有大于临界半径的沉淀核心生成. 因此, 众多的小于临界半径的氧沉淀可以溶解消失. 公认的氧沉淀的长大过程受氧扩散过程的限制, 可以用扩散限制球形沉淀生长的标准方程进行分析, 然后将球形沉淀转化为同体积的平板状, 即可得到^[10]:

$$L = 2^{1/4} (8\pi/3)^{1/2} \{ (C_i - C_E)/(C_S - C_E) \}^{3/4} \times (2d)^{-2/3} (Dt)^{3/4}$$

式中 L 为片状沉淀的半对角线长度; d 为沉淀厚度; C_i 为间隙氧浓度; C_S 为沉淀中氧浓度; C_E 为退火温度下氧的固熔度; D 为硅中氧的扩散系数; t 为退火时间. 可见在一定的退火温度下, 氧沉淀的大小与时间 t 成正比.

这类氧沉淀在普通 CZSi 原生晶体中很难观察到, 而在掺锗 CZSi 中却比较容易出现. 其根本原因在于掺锗 CZSi 生长速率较慢, 晶体离开固液生长界面后的缓慢冷却过程相当于使晶体受到了长时间的热处理, 晶体中过饱和的氧有足够的时间成核和长大而沉淀下来. 而常规生长不掺锗的 CZSi, 生长速度都比较高(一般在 1~2 mm/h), 晶体冷却过程中氧没有足够的时间成核沉淀, 因此很难观察这类原生缺陷. 同时, 由于大量的锗原子掺入硅中占据了晶格点阵上硅原子的位置, 造成了晶体中硅自间隙原子浓度的增加. 在氧沉淀形成过程中, 沉淀的 $\text{Si}-\text{O}_x$ 相体积大于硅晶格的体积而产生膨胀应力, 这种应力可以通过发射自间隙原子或接收空位来释放. 硅基体内硅自间隙原子浓度的增加, 不利于氧沉淀的发生, 使氧沉淀的核心不易长大. 而硅基体内硅自间隙原子浓度的增加也使得硅基体内氧可能形核的位置大大增加, 即形核的几率增加. 上述各种因素的综合效果导致了低拉速生长的锗硅单晶体中氧沉淀的体积很小(微小沉淀), 密度较大, 在高温 1250 °C 热处理时氧微沉淀容易收缩乃至消失.

晶体直径的大小对晶体中原生氧的微沉淀的密度和体积有较大的影响, 小直径(40mm) 晶体中比较难观察到明显的氧微沉淀, 大直径晶体中则比较容易检测出来. 这主要是由于小直径晶体生长过程中冷却速率比较大, 造成了二者之间的差异. X 射线双晶衍射的结果如图 6 所示(样品取自 $g = 50\%$ 处), 随着掺锗量提高, 衍射峰强度下降, 且有副峰出现, 这是由于锗引入到硅晶格格点位置, 因锗硅原子半径的差异造成的失配应力所致, 掺锗量越大晶格失

配现象越严重,X射线双晶衍射峰强度越低。SEM能谱分析显示,照片中白点和白方块处主要成分是氧

和硅,如图7所示。

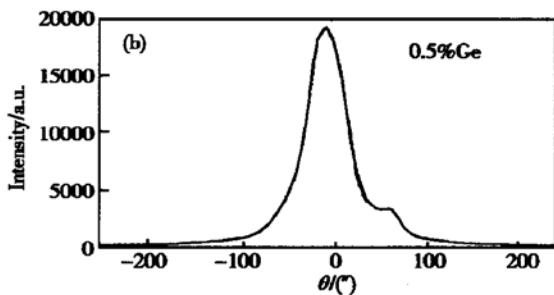
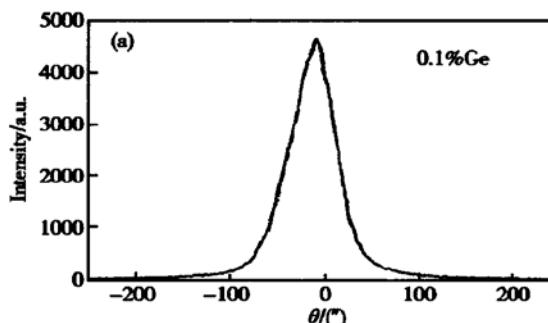


图6 X射线双晶衍射曲线 $g = 50\%$

Fig. 6 X-ray double crystal diffraction curve $g = 50\%$

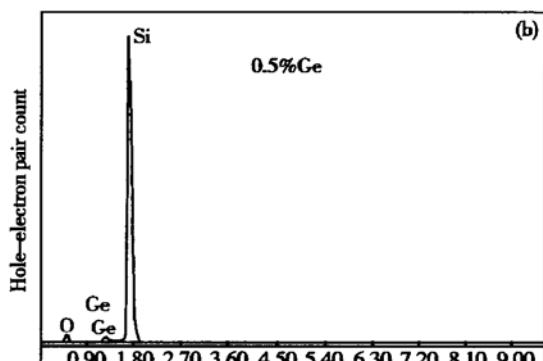
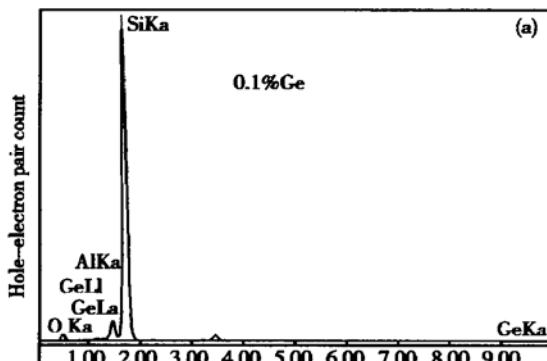


图7 氧微沉淀处的SEM能谱分析 $g = 50\%$

Fig. 7 SEM spectra of oxygen micro-precipitation $g = 50\%$

本工作中由于掺锗浓度较低,没有观察到文献[1~3]中观察到的晶体断面Ge的条纹状不均匀分布。

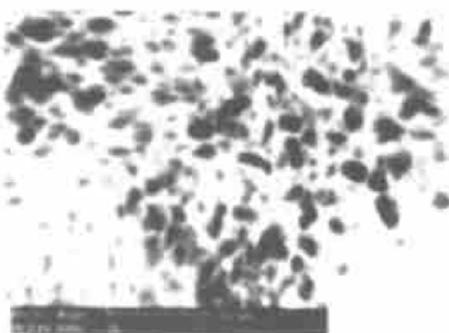


图8 热处理后氧微沉淀消失 $1250^{\circ}\text{C}, 1\text{h}$

Fig. 8 Oxygen micro-precipitation dissolved after annealing at $1250^{\circ}\text{C} 1\text{h}$

因此,在使用掺锗Si单晶作器件或作外延衬底基片时应先将其作一定温度的退火处理,使氧的微沉淀溶解,如图8所示,避免其在器件工艺中(或外延时)作为非均匀成核核心形成大的氧沉淀或(和)二次体缺陷,以免破坏器件和外延层质量。

4 结论

用直拉法生长了掺锗量为0.1%~0.5%的锗硅单晶。当采用缩细颈技术、低拉速变速拉晶(0.1~0.8mm/min)、氩气正压力环境时,生长出了大部分为无位错的晶体。用SEM等手段观察到了这种晶体中存在着大量氧的微沉淀。这是由于晶体生长过程中,生长速率很慢,使得生长后的晶体离开固液界面后在缓慢冷却过程中,过饱和的氧有足够的时间成

核析出而形成微沉淀。当对晶体进行1250℃热处理1h后，这些微沉淀会溶解消失，不会影响后续的器件使用。

由于锗在硅中的分凝系数小于1，晶体生长过程中熔体中锗的浓度不断增加，晶体尾部出现组分过冷现象和枝状结晶生长。为了避免这些现象发生，从工艺上还应当进行深入的研究，如进一步降低拉速并配合不断调整炉内压力、连续加入一定量的硅原料以保持合适的锗硅浓度比等。

参考文献

- [1] Yonenaga I. Czochralski growth of heavily impurity doped crystal of GeSi alloys. *J Cryst Growth*, 2001, 226: 47
- [2] Campbell T A, Schweizer M, Dold P, et al. Float zone growth and characterization of $Ge_{1-x}Si_x$ ($x = 10\text{at}\%$) single crystals. *J Cryst Growth*, 2001, 226: 231
- [3] Deitch R H, Jones S H, Digges T G Jr. Bulk single crystal growth of silicon germanium. *J Electron Mater*, 2000, 29(9): 1074
- [4] Azhdarov G Kh, Kucukomeroglu T, Varilei A, et al. Distribution of components in GeSi bulk single crystals grown under the continuous feeding of the melt with the second component (Si). *J Cryst Growth*, 2001, 226: 437
- [5] Segal A S, Yu S, Kar Pov, et al. Quasi-thermodynamic model of SiGe epitaxial growth. *J Cryst Growth*, 2001, 225: 268
- [6] Peng C S, Li Y K, Huang Q, et al. The formation of dislocation in the interface of GeSi low-temperature Si buffer Grown. *J Cryst growth*, 2001, 227~228: 744
- [7] Li K, Zhang J, Liu D, et al. MBE-based Si SiGe heterojunction multi-layer structure. *J Cryst Growth*, 2001, 227~228: 744
- [8] Ni W X, Lyutovich K, Alami J, et al. X-ray reciprocal space mapping studies of strain relaxation in thin SiGe layers (= 100nm) using a low temperature growth step. *J Cryst Growth*, 2001, 227~228: 756
- [9] Guo L, Li K, Liu D, et al. Reactive ion etching of Ge_xSi_{1-x} alloy with hydrogen bromide. *J Cryst Growth*, 2001, 227~228: 801
- [10] 余思明. 半导体硅材料学. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992: 402[She Siming. Semiconductor silicon. Changsha: Central South University of Technology Publishing House, 1992: 402]

Micro Precipitation of Oxygen in As-Grown CZSi of Doping Ge^{*}

Zhang Weilian, Li Jiaxi, Chen Hongjian, Sun Junsheng, Zhang Jianxin,
Zhang Enhuai and Zhao Hongsheng

(Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: A discussion is presented of the experiment results which CZSi single crystal of doping Ge up to 0.1~0.5% is grown using Czochralski technology. In order to control homogeneity of Ge distribution in Si, and ensure successfully growing of GeSi crystal, the crystal growth rate is lowered to less than 0.8mm/min. Crystal defects are observed by SEM and X-ray double-crystal diffraction, and oxygen content in the crystals are measured by FTIR. The results indicate that the density of oxygen micro-precipitation in the SiGe crystal bulk is very large, which is different from that of CZSi grown by conventional technique. The reason is that growth rate of SiGe crystal was lower than that of conventional CZSi (~2mm/min). Because of a high degree of concentration of Ge in Si melt (segregation coefficient of Ge in Si, $K_{Ge} < 1$), dendritic growth and constitutional super-cooling are observed in the tail of crystal.

Key words: CZSi-doped Ge; oxygen precipitation; segregation; crystal defect

EEACC: 2550B

Article ID: 0253-4177(2002)10-1073-05

* Project supported by Natural Science Foundation of Hebei Province(No. 594061), and National Natural Science Foundation of China(No. 59772037)

Zhang Weilian male, was born in 1943, professor. Main work is engaged in research and teaching of semiconductor materials.

Received 22 November 2001, revised manuscript received 12 March 2002

©2002 The Chinese Institute of Electronics