

重掺杂直拉硅单晶氧沉淀及其诱发二次缺陷^{*}

黄笑容 杨德仁 沈益军 王飞尧 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: 研究了重掺杂直拉硅单晶中掺杂元素硼、磷、砷、锑对氧沉淀及其诱发二次缺陷行为的影响。实验结果表明: 重掺 p 型(硼)硅片氧沉淀被促进, 氧沉淀密度高但无诱发二次缺陷; 重掺 n 型(磷、砷、锑)硅片氧沉淀受抑制, 氧沉淀密度低却诱发出层错; 不同掺杂元素及浓度对重掺 n 型硅片氧沉淀抑制程度不同, 并对氧沉淀诱发层错的形态产生影响。讨论了重掺杂硅单晶中掺杂元素影响氧沉淀及其诱发二次缺陷的机理, 并利用掺杂元素-本征点缺陷作用模型和原子半径效应模型对实验结果进行了解释。

关键词: 重掺杂直拉硅; 氧沉淀; 缺陷

PACC: 6280C; 6170

中图分类号: TN304. 1⁺ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)06-0662-06

1 引言

直拉硅单晶中的氧是硅中的重要杂质。一方面, 由于集成电路设计线宽进入深亚微米领域, 氧沉淀及其诱发二次缺陷对器件特性及成品率的影响越来越大; 另一方面, 可以利用氧沉淀及其诱发二次缺陷的本征吸杂效应使硅片表面形成洁净区, 有效消除器件工艺中引入的重金属沾污及表面缺陷。因此, 氧沉淀及其诱发二次缺陷的研究在硅单晶领域一直是个重要的课题。到目前为止, 轻掺杂硅单晶氧沉淀及其诱发二次缺陷的表现行为得到了广泛、深入的研究^[1,2]; 对于重掺杂硅单晶而言, 由于大量掺杂剂的加入, 导致硅晶体结构的改变, 使硅的能带弯曲、禁带变窄, 费米能级发生变化, 重掺杂硅单晶表现出与轻掺杂硅单晶不同的特点。已有研究表明^[3~6]: 重掺杂硅单晶氧沉淀行为明显不同于轻掺杂硅单晶; 较轻掺而言, n 型重掺锑(Sb)抑制氧沉淀, 而 p 型重掺硼(B)促进氧沉淀。

但是, 重掺杂硅单晶氧沉淀相关的诱发二次缺陷

研究工作开展很少, 尤其是对重掺 n 型氧沉淀诱发二次缺陷的研究未见文献报道, 对重掺 n 型氧沉淀行为的研究也主要侧重于掺 Sb 硅单晶。由于重掺杂硅单晶中高浓度自由载流子强吸收干扰, 被广泛应用于轻掺杂硅单晶间隙氧及氧沉淀研究的红外光谱(FTIR)常规分析方法变得无法测量, 这也是重掺杂硅单晶氧沉淀及其诱发二次缺陷行为研究难以深入开展的主要原因。目前应用于重掺杂硅单晶氧浓度测量方法中, 除利用辐照技术引入缺陷以捕获自由载流子和利用低温红外技术抑制样品中自由载流子强吸收进而应用 FTIR 方法测量重掺杂硅单晶氧浓度外^[7,8], 气相熔融分析法(GFA)^[9]、荷电粒子活化分析法(CPAA)^[10]、二次离子质谱法(SIMS)也在研究中得到使用。

本文应用 GFA 测定并选取了一组具有不同氧浓度的各类重掺杂硅片, 掺杂剂是硼(B)、磷(P)、砷(As)、锑(Sb), 采用以 Ramping 方法改进的二步退火, 并以轻掺杂硅片作参比, 首次系统地研究了重掺 p 型(B)和重掺 n 型((P, As, Sb)硅单晶氧沉淀及其诱发二次缺陷的行为。

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

黄笑容 男, 1972 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。

2003-05-30 收到, 2003-07-26 定稿

©2004 中国电子学会

2 实验

实验样品是从不同掺杂元素及掺杂浓度生长的Φ100mm<111>型直拉硅单晶上取出的2mm样片, 硅片电阻率和初始氧浓度见表1(氧浓度换算按ASTM F723-79标准: $[O_i] = 4.81 \times 10^{17} a_{max} (1107\text{cm}^{-1})$)。其中硅片电阻率使用型号为Napson RG-8四探针电阻率仪测定, 轻掺硅片氧浓度使用型号为Nicolet Impact 410红外光谱仪FTIR测定, 重掺硅片氧浓度使用型号为Leco RO-416氧测定仪GFA测定^[9]。实验样品先进行表面预处理, 即对硅片表面进行两次化学抛光(化抛液: 1份HF+3份HNO₃)去除切片残留损伤, 随后采用RCA方法进一步清洗硅片表面。

表1 实验所用样品

Table 1 Samples used in this study

样品编号	电阻率/(Ω·cm)	初始氧浓度/ 10^{18}cm^{-3}
As ⁺ -1	0.0039	1.6
As ⁺ -2	0.0032	1.3
As ⁺ -3	0.0036	1.1
Sb ⁺ -1	0.0153	1.4
Sb ⁺ -2	0.0153	1.3
P ⁺ -1	0.0019	1.7
P ⁺ -2	0.0015	1.6
P ⁺ -3	0.0012	1.2
B ⁺ -1	0.0205	1.7
B ⁺ -2	0.0243	1.6
B ⁺ -3	0.0183	1.4
B ⁺ -4	0.0154	1.3
B-1	19.4	1.8
B-2	13.2	1.7
B-3	13.1	1.6
B-4	8.7	1.5
P-1	46.8	1.7
P-2	50.3	1.6
P-3	39.6	1.4
P-4	40.0	1.2

实验样品采用以Ramping方法改进的二步退火, 与常规方法不同, 通过在低温氧沉淀形核阶段实施连续慢速升温(Ramping)方法替代等温长时间退火, 可以更有效形成氧沉淀核心, 从而有利于硅片形成氧沉淀^[11, 12]。硅片热处理以氮气保护, 具体步骤如下:(1)低温600~900℃, 先在600℃稳定10min, 然后以0.5℃/min连续慢速升温至900℃, 以形成氧沉淀核心;(2)高温1100℃热处理6h, 使氧沉淀充分长大, 形成稳定的氧沉淀及其诱发二次缺陷。

热处理后样品先进行化学抛光除去约50μm的表面层, 然后用Schimmel择优腐蚀4min(其中重掺B硅片腐蚀2min), 硅片表面择优腐蚀深度为6μm, 最后用光学显微镜观察硅片体缺陷。对于其中的轻掺硅片, 同时应用FTIR测量氧沉淀量。

3 结果与讨论

热处理后(600~900℃, 0.5℃/min+1100℃, 6h)的轻掺样品, 用FTIR测定其氧沉淀量。图1为轻掺硅片氧沉淀量与初始氧浓度的关系, 表明轻掺硅片氧沉淀量与初始氧浓度密切相关, 而与掺杂元素(P或B)及掺杂浓度无关。

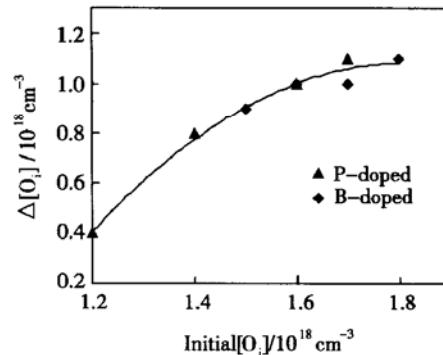


图1 热处理(600~900℃, 0.5℃/min+1100℃, 6h)后轻掺硅片氧沉淀 $\Delta[O_i]$ 与初始氧浓度 $[O_i]$ 关系

Fig. 1 Oxygen precipitation $\Delta[O_i]$ as a function of the initial oxygen $[O_i]$ for lightly doped silicon after the heat treatment(600~900℃, 0.5℃/min+1100℃, 6h)

图2为热处理轻掺硅片经Schimmel择优腐蚀所显现体缺陷的光学显微镜照片, 其氧沉淀诱发二次缺陷表现为层错, 且初始氧浓度高($[O_i] = 1.7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)的P-1样品其层错密度高但尺寸小; 而初始氧浓度低($[O_i] = 1.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)的P-4样品其层错密度低但尺寸大。

以轻掺P硅片P-2作参比, 图3比较了实验样品中初始氧浓度均为 $1.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的重掺硅片(B⁺-2, P⁺-2, As⁺-1)的体缺陷密度。从图3可知, 重掺B样品B⁺-2缺陷密度大大高于轻掺P样品P-2, 而重掺n型样品P⁺-2和As⁺-1缺陷密度明显低于轻掺P样品P-2。由于重掺Sb实验样品氧浓度相对较低, 通过比较初始氧浓度均为 $1.4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的重掺Sb样品Sb⁺-1与轻掺P样品P-3体缺陷密度, 亦表明重掺Sb样品缺陷密度明显低于轻掺P样品。此

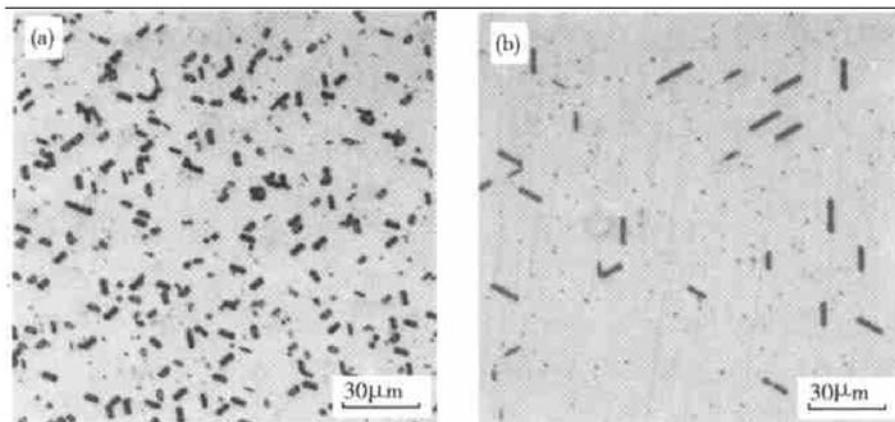


图 2 不同初始氧浓度的轻掺 P 硅片热处理后 Schimmel 择优腐蚀的光学显微镜照片 (a) P-1, $[O_i] = 1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; (b) P-4, $[O_i] = 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Fig. 2 Optical micrograph of lightly phosphorous-doped silicon samples having different initial oxygen concentration after the heat treatment along with Schimmel preferential etching

外, 对重掺 As 样品 $\text{As}^+ - 2$ 和 $\text{As}^+ - 3$ 择优腐蚀未能观察到缺陷, 表明当重掺 As 样品初始氧浓度降至 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 后已很难形成氧沉淀及其诱发二次缺陷; 较轻掺 P 样品 P-4 而言, 重掺 As 硅片对热处理形成氧沉淀及其诱发二次缺陷需要更高初始氧浓度阈值。

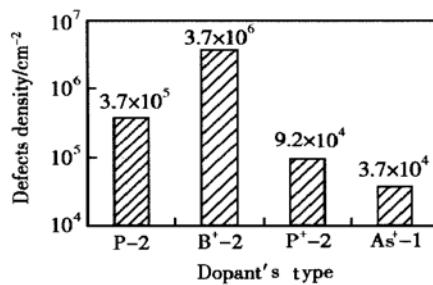


图 3 相同初始氧浓度的轻掺和重掺硅片热处理后 Schimmel 择优腐蚀体缺陷密度比较

Fig. 3 BMD density (assessed by schimmle preferential etching after the heat-treatment) of lightly-doped and heavily doped silicon wafers with same initial oxygen

实验样品热处理后进行 Schimmel 择优腐蚀, 对于体缺陷腐蚀特征, 轻掺硅片与重掺硅片以及不同掺杂元素重掺硅片表现出不同的特点: 轻掺硅片 (P, B) 氧沉淀诱发二次缺陷为层错, 层错密度与氧沉淀量(由 FTIR 测定)成正比, 层错大小与氧沉淀量成反比, 如图 2 样品 P-1 和 P-4 所示; 重掺 Sb 硅片氧沉淀诱发二次缺陷为层错, 层错密度低而尺寸大, 如图 4 样品 $\text{Sb}^+ - 1$ 所示; 重掺 P 硅片氧沉淀诱发二次缺陷为层错, 缺陷密度低而尺寸大, 如图 4 样品 $\text{P}^+ -$

2 所示; 重掺 As 硅片氧沉淀诱发二次缺陷为层错, 缺陷密度很低且尺寸小, 如图 4 样品 $\text{As}^+ - 1$ 所示; 重掺 B 硅片氧沉淀密度高, 但无诱发二次缺陷, 如图 4 样品 $\text{B}^+ - 2$ 所示。

综合上述分析, 我们可以得出实验结果: 重掺 P 型(B)硅片氧沉淀被促进, 氧沉淀缺陷密度高但无诱发二次缺陷; 重掺 n 型(P, As, Sb)硅片氧沉淀受抑制, 氧沉淀缺陷密度低却诱发出层错; 不同掺杂元素及浓度对重掺 n 型硅片氧沉淀抑制程度不同, 并对氧沉淀诱发层错的形态产生影响。以下我们对几种曾用于解释重掺 B 硅单晶氧沉淀被促进以及重掺 Sb 硅单晶氧沉淀被抑制的模型^[5]逐一说明, 并结合我们实验结果进行讨论。

(1) 掺杂元素-本征点缺陷作用模型

该模型认为硅单晶氧沉淀为异质成核, 本征点缺陷是氧沉淀的形核中心。随着硅单晶掺杂浓度的提高, 费米能级从禁带中央向导带(或价带)移动, 从而改变了点缺陷浓度。掺 B 硅单晶中, V^+ , I^- 占主导地位; 掺 Sb 硅单晶中, V^- , I^- 占主导地位。重掺杂硅单晶中由于带电掺杂原子与本征点缺陷间库仑作用, 点缺陷浓度发生变化, 因而氧沉淀的行为也相应改变。

(2) 原子半径效应模型

由于硅中氧沉淀形核生长时体积增大, 形成应力场; 故重掺杂原子有效半径小于硅原子时将有利于氧沉淀形核生长, 而原子有效半径大于硅原子时则相反。

(3) 自由电子效应模型

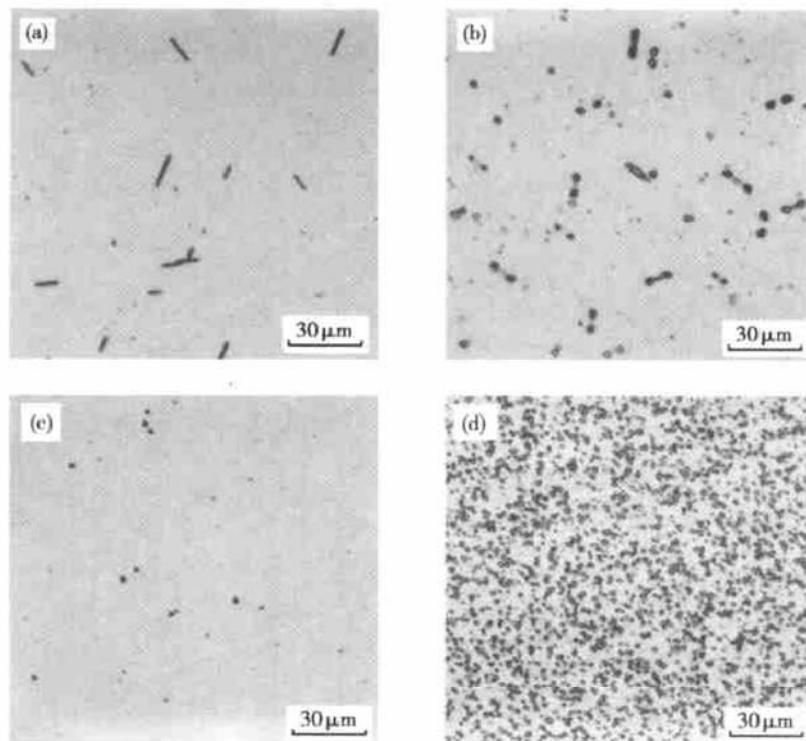


图4 不同掺杂元素重掺硅片热处理后 Schimmel 择优腐蚀体缺陷的光学显微镜照片 (a) $\text{Sb}^+ - 1$, $[\text{O}_i] = 1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; $\text{P}^+ - 2$, $[\text{O}_i] = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; (c) $\text{As}^+ - 1$, $[\text{O}_i] = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; (d) $\text{B}^+ - 2$, $[\text{O}_i] = 1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Fig. 4 Optical micrograph of BMD of different heavily doped silicon wafers after the heat-treatment along with Schimmel preferential etching

该模型认为硅单晶中氧沉淀不经热施主阶段不能同质成核。根据热施主(TD)形成动力学可知TD生成的最大浓度及生成速率与自由电子浓度具有平方倒数关系, 故当重掺硅单晶掺杂剂浓度大于本征载流子浓度时, 对于 p 型硅单晶氧沉淀成核几率上升, 对于 n 型硅单晶氧沉淀成核几率下降。

(4) 掺杂元素-氧聚团模型

该模型认为 p 型重掺硅单晶中有相当一部分氧以 B-O 形式结合而存在, 这些 B-O 聚团是氧沉淀的有效成核中心, 从而促进了氧沉淀成核。对于轻掺硼硅单晶, 由于 $[\text{B}] < [\text{O}]$, 因而 B-O 聚团效应可以忽略。

上述模型中, 模型(4)只能用以解释重掺 p 型(B)硅单晶氧沉淀被促进而无法解释重掺 n 型(P, As, Sb)硅单晶氧沉淀受抑制。模型(3)虽然可以同时解释重掺 p 型(B)硅片氧沉淀被促进和重掺 n 型(P, As, Sb)硅片氧沉淀受抑制, 但无法进一步解释 p 型重掺 B 氧沉淀密度高但无诱发二次缺陷而重掺 n 型(P, As, Sb)氧沉淀密度低却诱发出层错。因为氧沉淀成核和长大过程会释放自间隙硅原子, 氧沉淀密度

高则对应产生的自间隙硅原子过饱和度大, 而层错作为氧沉淀诱发二次缺陷成核于氧沉淀处, 其反应驱动力为自间隙硅原子过饱和度, 所以氧沉淀密度高的 p 型重掺 B 硅单晶应较氧沉淀密度低的 n 型重掺硅单晶应该更易诱发出层错, 而我们的实验事实不是如此。

模型(1)可以解释我们重掺 n 型(P, As, Sb)硅单晶氧沉淀受抑制和重掺 p 型(B)硅单晶氧沉淀被促进的实验结果, 可以认为空位点缺陷是氧沉淀的成核中心, 而且在重掺硅单晶中存在以下反应: $\text{V}^- + \text{P}^+ (\text{As}^+, \text{Sb}^+) \rightarrow \text{P}^+ (\text{As}^+, \text{Sb}^+) \text{V}^-$; $\text{B}^- + \text{I}^+ \rightarrow \text{I}^+ \text{B}^-$, 在重掺 n 型(P, As, Sb)硅单晶中, 由于空位与 $\text{P}^+ (\text{As}^+, \text{Sb}^+)$ 结合使空位浓度下降, 因而氧沉淀成核中心减少; 而在重掺 p 型硅单晶中, 由于 I^+ 与 B^- 结合, 自间隙原子浓度下降, 导致空位浓度相应提高, 增加了氧沉淀成核中心, 故氧沉淀增强。模型(1)同时也可合理地解释重掺硅单晶氧沉淀诱发二次缺陷行为, 虽然 p 型重掺 B 硅片氧沉淀密度高, 氧沉淀形核和长大过程所释放出的自间隙硅原子多, 而 n 型重掺(P, As, Sb)硅片则相反; 但是影响层错形成

的是自间隙硅原子过饱和度,由于重掺杂效应改变了硅单晶中点缺陷浓度(p 型重掺B导致自间隙硅原子浓度下降, n 型重掺(P,As,Sb)引起自间隙硅原子浓度增高),从而使氧沉淀所释放自间隙硅原子对过饱和度几乎不产生影响,而取决于重掺杂元素(B,P,As,Sb)对它的影响.

对于通过比较重掺 n 型(P,As,Sb)硅片氧沉淀诱发二次缺陷密度和形态所得到的实验结果“不同掺杂元素及浓度对重掺 n 型硅片氧沉淀抑制程度不同,并对氧沉淀诱发层错的形态产生一定影响”,则可进一步结合模型(2)即原子半径效应模型分析.虽然仅以模型(2)无法解释 n 型重掺(P,As,Sb)硅单晶氧沉淀均受到抑制作用的实验结果,因为根据掺杂元素原子有效半径相对大小: B(0.75) < P(0.94) < Si(1.00) < As(1.01) < Sb(1.16), n 型重掺P应表现出与 p 型重掺B相同的氧沉淀行为,即氧沉淀被促进;但在掺杂元素-本征点缺陷作用影响氧沉淀起决定作用的前提下,重掺杂元素的原子半径效应仍在一定程度上影响氧沉淀,从而使重掺浓度相当且初始氧浓度相同的样品 P^{+} -2缺陷密度高于 As^{+} -1.而不同重掺杂原子(P,As,Sb)半径效应对氧沉淀应力场所起作用不同,又直接影响了氧沉淀诱发层错的形态.

4 结论

以轻掺硅片(B,P)为参比,研究了重掺硅片(B,P,As,Sb)热处理氧沉淀及其诱发二次缺陷行为,发现重掺杂直拉硅单晶中掺杂元素(B,P,As,Sb)影响硅片氧沉淀及其诱发二次缺陷行为.实验结果表明:重掺 p 型(B)硅片氧沉淀被促进,氧沉淀缺陷密度高但无诱发二次缺陷;重掺 n 型(P,As,Sb)硅片氧沉淀受抑制,氧沉淀缺陷密度低却诱发出层错;不同掺杂元素及浓度对重掺 n 型硅片氧沉淀抑制程度不同,并对氧沉淀诱发层错的形态产生影响.这是因为重掺硅单晶中掺杂元素与本征点缺陷作用,重掺B

使硅单晶空位浓度增加,重掺P,As,Sb使硅单晶自间隙原子浓度增加,从而影响氧沉淀的形核与长大,最终使 p 型和 n 型表现出不同的氧沉淀及其诱发二次缺陷行为;同时由于掺杂元素的原子半径效应,使不同掺杂元素及浓度对重掺 n 型硅片氧沉淀抑制程度不同,并对氧沉淀诱发层错的形态产生影响.

参考文献

- [1] Shimura F. Oxygen in silicon. San Diego: Academic Press, 1994: 9
- [2] Borghesi A, Pivac B, Sassella A, et al. Oxygen precipitation in silicon. J Appl Phys, 1995, 77(9): 4169
- [3] De Kock A J R, Van de Wijert W M. The effect of doping on the formation of swirl defects in dislocation free CZ-grown silicon crystals. J Cryst Growth, 1980, 49: 718
- [4] Hideki T, Yojiro K, Masaru K. Behaviours of thermally induced microdefects in heavily doped silicon wafers. Jpn J Appl Phys, 1983, 22(1): L16
- [5] Bains S K, Griffiths D P, Wilkes J G. Oxygen precipitation in heavily doped silicon. J Electrochem Soc, 1990, 137(2): 647
- [6] Gupta S, Messoloras S, Schneldor J R, et al. Oxygen precipitation in antimony-doped silicon. Semicond Sci Technol, 1992, 7: 443
- [7] Wang Qiyuan, Ma Zhenyu, Cai Tianhai, et al. Neutron irradiation infrared based measurement method for interstitial oxygen in heavily boron-doped silicon. Semicond Sci Technol, 1999, 14: 74
- [8] Gryse O D, Clauws P, Rossouw L, et al. Accurate infrared absorption measurement of interstitial and precipitated oxygen in p^+ silicon wafers. Microelectron Eng, 1999, 45: 277
- [9] Liu Peidong, Huang Xiaorong, Shen Yijun, et al. Determination of oxygen in heavily doped CZ-silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(10): 1284 (in Chinese) [刘培东, 黄笑容, 沈益军, 等. 重掺硅中氧的测定. 半导体学报, 2001, 22(10): 1284]
- [10] Pearce C W, Jaccodine R J, Filo A J, et al. Oxygen content of heavily doped silicon. Appl Phys Lett, 1985, 46(9): 887
- [11] Wang Qiyuan, Wang Jun, Han Xiufeng, et al. Enhanced oxygen precipitation in CZ heavily Si₃N₄ doped silicon during ramping thermal annealing. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(6): 458 (in Chinese) [王启元, 王俊, 韩秀峰, 等. Ramping 热退火直拉重掺氮硅衬底片的增强氧沉淀. 半导体学报, 1999, 20(6): 458]
- [12] Kissinger G, Vanhellemont J, Lambert U, et al. Uniform precipitation of oxygen in large diameter wafers. Microelectron Eng, 1999, 45: 155

Oxygen Precipitation and Induced Defects in Heavily Doped Czochralski Silicon^{*}

Huang Xiaorong, Yang Deren, Shen Yijun, Wang Feiyao, Ma Xiangyang,
Li Liben and Que Duanlin

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

Abstract: The effect of dopants on oxygen precipitation and induced defects in heavily doped Czochralski (CZ) silicon is investigated. It is found that oxygen precipitation is enhanced in p type (B) heavily doped silicon, but no induced defects are detected. However, oxygen precipitation is retarded in n type heavily doped silicon and stacking faults are also observed. Furthermore, the oxygen precipitation and induced stacking faults are affected by the type and concentration of dopants (P, As, Sb). Based on these facts, the effect mechanism of dopants on oxygen precipitation and induced defects in heavily doped silicon are discussed. Dopant intrinsic point defect interaction and covalent radii effect of dopant are plausible explanation of the results.

Key words: heavily doped Czochralski silicon; oxygen precipitates; defects

PACC: 6280C; 6170

Article ID: 0253-4177(2004)06-0662-06

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

Huang Xiaorong male, was born in 1972, postgraduate for MSc. He is engaged in the research on impurity and defect in silicon materials.

Yang Deren male, was born in 1964, professor. He is engaged in the research on silicon material, solar cell, and nanometer material.

Received 30 May 2003, revised manuscript received 26 July 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics