

杂质锗对 CZ-Si 性能的影响*

张维连 刘彩池 王志军 冀志江

(河北工学院材料研究中心 天津 300130)

摘要 CZ-Si 中掺入等价元素 Ge 后能有效地抑制氧施主的形成速率和降低氧施主最大浓度, 提高硅片的机械强度. 对其机理进行了简要的探讨.

PACC: 8140, 6170R, 8170

1 引言

CZ-Si 单晶是集成电路用的基础材料之一. CZ-Si 中包含的高浓度氧对硅单晶性能的影响一直是人们关注的课题. 当 CZ-Si 中掺入一定浓度的等价元素 Ge 杂质时, 不仅不会影响硅的基本电学性能, 还可以改变硅中点缺陷的浓度, 影响硅中杂质氧的扩散与沉淀^[1]. 目前, 对硅锗应变层超晶格的研究极为活跃, 但体硅中掺锗材料(掺锗量为杂质级)的研究近年来未见报道, 因此, 本文研究了 Ge 掺入 CZ-Si 中对热施主、新施主和硅片机械强度的影响.

2 实验

样品为 $\Phi 63.5\text{mm}$, N(111) 无位错生长的 CZ-Si, 掺 Ge 量为 0.6%、0.3%、0.1%, 为了比较也在相同的生长条件下制备了不掺 Ge 的 CZ-Si. 晶体的基本参数如表 1.

表 1 实验用晶体的基本参数

编 号	掺 Ge 量 原子比%	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	型 号	[Oi] ($\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)	[Cs] ($\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)
1	0.6	33	N	1.20	2.0
2	0.3	33	N	1.20	3.0
3	0.1	34	N	1.20	2.5
4	0	32	N	1.20	2.1
5	0.6	10	N	1.20	2.5
6	0.3	10	N	1.10	3.0
7	0.1	10	N	1.00	3.0
8	0	10	N	1.20	2.0

* 国家自然科学基金资助课题(NSFC), 天津市 21 世纪青年科学基金资助课题

张维连 男, 1943 年生, 副教授, 主要从事半导体材料(硅)中杂质与缺陷的相互作用方面的科研和教学工作
1993 年 11 月 17 日收到初稿, 1994 年 2 月 20 日收到修改稿

电阻率测试采用标准的四探针法,样品厚 3mm,表面研磨平整.退火温度 450℃,1—30h;720℃,1—30h,保护气氛为氩气.

硅片机械强度测试:

(1)冲击法:样品制备成 $\Phi 40\text{mm}$,厚 0.5mm 圆片,消除机械损伤后,清洗处理,在扩散炉干氧气氛 1100℃ 处理 2h,然后经研磨化学抛光($\text{HF}:\text{HNO}_3=1:5$)成镜面.

(2)三点弯曲法:样品制备成 $30\times 2\times 7\text{mm}$ 条形,经消除机械损伤,清洗处理和 1100℃,2h 干氧气氛退火后,研磨和化学抛光.

[O], [Cs] 测试采用 ASTM F121-83 标准.

3 结果和讨论

Ge 掺入 CZ-Si 中对热施主的影响如图 1(a,b)所示,对新施主的影响如图 2 所示.

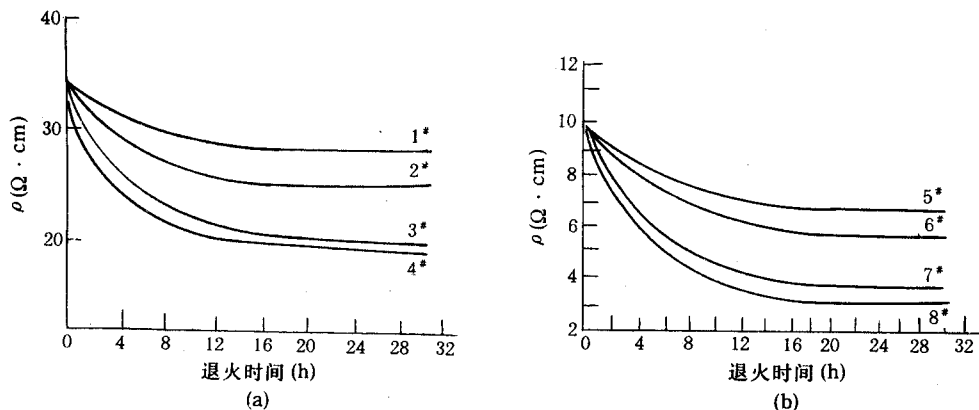


图 1 450℃退火时不同掺锗量样品电阻率随退火时间的变化

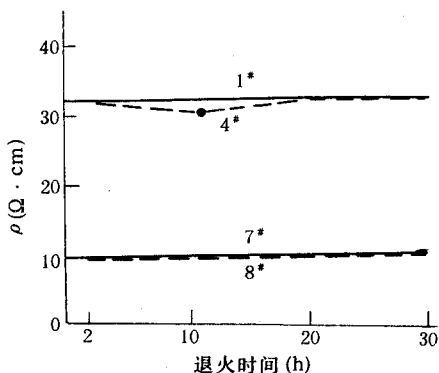


图 2 720℃退火时样品中新施主变化状况

从图 1 和图 2 可以看出,Ge 的掺入对 CZ-Si 中热施主和新施主的产生速率、最大浓度均有抑制作用,掺 Ge 量越高,这种抑制效应越明显.

热施主的形成,比较一致的观点认为是在 450℃ 左右退火时形成的 $[\text{SiO}_x]$ 复合体所致^[2]. Ge 引入 CZ-Si 中能增大氧的固溶度^[3],由于 Ge 与氧的相互作用(Ge-O 复合体)以及晶格中 Ge 的存在,降低了 $[\text{SiO}_x]$ 复合体的形成几率,从而降低了热施主的产生速率和最大浓度.

新施主的产生速度和最大浓度随硅中间隙氧浓度增加而升高^[2]. 新施主的形成,产生两种消耗间隙气的缺陷,即点状缺陷和杆状缺陷^[4],这些缺陷的形成将向外发射间隙硅原子. 由于 Ge 的引入,使硅自间隙浓度增加,氧的固溶度增大,空位浓度降低,因此使氧微沉淀形成的几率下降,从而也就降低了新施主形成速率和最大浓度.

掺 Ge 降低了硅中氧施主的形成速率和最大浓度,我们认为,不是 Ge 影响了氧施主本身的结构,如果 Ge 参与氧热施主的组成而使其失去电活性,那么 Ge 的浓度为 10^{19}cm^{-3} 水平时,应当没有任何氧施主的产生. Ge 对氧施主的影响,一是 Ge 的引入提高了硅中氧的固溶度,二是通过杂质和缺陷的某种相互作用间接地抑制了氧施主的产生. 由于 Ge 与空位的相互作用形成 Ge-O 复合体,则在掺锗硅中本征点缺陷以硅自间隙为主. 一般认为^[2],热施主电活性来源于硅氧集团,氧原子数可在一定范围内变化,因此构成热施主的硅氧集团在尺寸大小上有区别,可以同时存在,但其最小尺寸受硅氧团成核的临界半径限制. 硅自间隙浓度的提高不利于硅氧集团的形成,即增大了 SiO_x 团形成^[5]:

$$r_c \approx \frac{\sigma \Omega_{\text{OX}}}{kT \ln[(C_0/C_0^{\text{eq}})(C_r^{\text{eq}}/C_r)]^{1/2}}$$

式中 σ 为氧沉淀单位面积的界面能, Ω_{OX} 为一个 SiO_x 单元的体积, C_0 为间隙氧浓度, C_0^{eq} 为其固溶度, C_r 为自间隙原子浓度, C_r^{eq} 为其热平衡浓度.

对普通 CZ-Si 来说,由于硅自间隙的扩散很快,热施主形成过程中,可以认为硅氧团周围的自间隙浓度与远离硅氧团的自间隙浓度相等,即自间隙浓度基本不改变,而保持在热平衡浓度值上. 掺 Ge 硅中,由于自间隙浓度增加,形成 SiO_x 的临界半径增加,则尺寸较小的具有施主活性的 SiO_x 团不能稳定存在,只有含有较多氧原子的较大的 SiO_x 施主种类才能稳定存在并达到一定浓度. 因此热施主初始形成速率和最大浓度降低了. 能稳定存在的热施主复合体均已包含了较多的氧原子,所以当长时间退火时,超过临界半径的硅氧团长大过程中较快达到并超过最大的显示热施主种类的硅氧团尺寸而形成微沉淀,使其失去电活性. 所以掺 Ge 硅中,热施主浓度在 450°C 长时间退火时比无 Ge 样品中达到最大值时间短. 由以上分析可见,掺入 Ge 的浓度不同,对自间隙浓度影响也不同,所以对热施主的影响也不会相同.

硅片机械强度测试结果如图 3(a、b)所示.

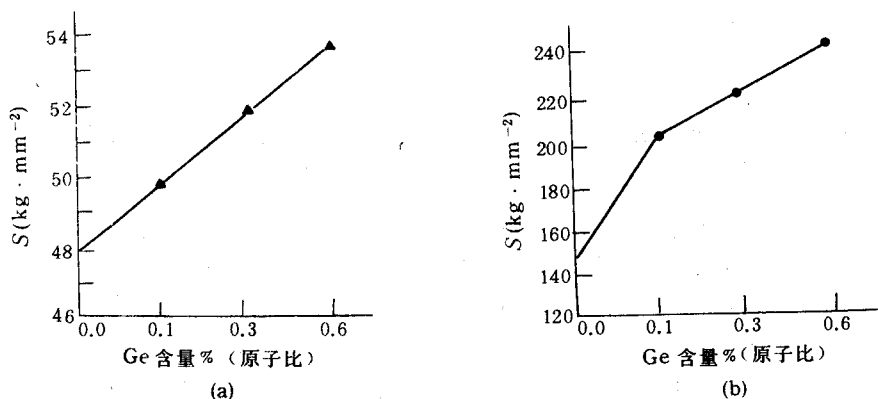


图 3 硅片机械强度测试结果

(a) 冲击法 (b) 三点弯曲法

实验结果表明,掺 Ge CZ-Si 的机械强度比不掺 Ge 的 CZ-Si 高,而且随 Ge 含量增加,机械强度也增加. 当掺 Ge 量 0.1% 时亦能有效地提高硅片机械强度. 实验中,掺 Ge 原子比为 0.1—0.6%,即在硅中 Ge 浓度约为 $10^{19}/\text{cm}^3$ (卢瑟福背散射法检测结果). 考虑到 Ge 及其氧化物的蒸发和分凝,硅中 Ge 浓度约为 10^{18} — $10^{19}/\text{cm}^3$,与硅中间隙氧浓度相当. 硅中氧和

氮的存在有利于提高硅片机械强度,被认为是由于氧、氮对位错和晶格滑移有钉扎作用. 硅中掺入 Ge 降低了空位浓度,增加了自间隙浓度,掺 Ge 硅能提高氧的固溶度;Ge-O 复合体结构对位错和晶格滑移具有钉扎作用;Ge 的引入降低了硅晶格的间隙率,Ge 浓度的提高,对减少硅中空位浓度,增大自间隙浓度和 Ge-O 复合体浓度及阻止晶格滑移作用的效果也越强,而且与 CZ-Si 相比,掺 Ge CZ-Si 在高温处理时体内氧沉淀密度较高,沉淀体积较小,分布均匀,使硅片由于氧沉淀而产生的内应力分布均匀. 上述诸因素造成了掺 Ge CZ-Si 机械强度比 CZ-Si 的明显增高,在硅片加工过程中也明显地观察到了这种差异.

4 结 论

CZ-Si 中掺入等价元素 Ge 能抑制氧施主的形成速率和最大浓度,提高硅片机械强度,这对提高 CZ-Si 材料质量是有利的. 等价元素在硅中行为、能带结构的变化以及对硅的力学、光学、热学特性的影响等问题有待于深入探讨.

致谢 对中南工业大学谢书银老师在硅片机械强度测试实验中给予的支持与指导深表谢意.

参 考 文 献

- [1] R. K. Watts, Point Defects in Crystals (John Wiley and Sons, 1977) 174.
- [2] 余思明著,半导体硅材料学,长沙:中南工业大学出版社,1992, 388.
- [3] K. Yasutake, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1982, **21**:28.
- [4] K. Sumuno, *et al.*, J. Appl. Phys., 1983, **54**:5016.
- [5] W. Wijaranakula, J. Appl. Phys., 1992, **72**(7):2716.

Influence of Impurity Germanium of Property of CZ-Si

Zhang Weilian, Liu Caichi, Wang Zhijun and Ji Zhijiang

(Material Research Center, Hebei Institute of Technology, Tianjin 300130)

Received 17 November 1993, revised manuscript received 2 February 1994

Abstract The isovalency element Ge doped into CZ-Si can effectively suppress the forming rate of oxygen donor and reduce its maximal concentration, and the mechanical strength of silicon wafers can be increased. The mechanism of above phenomena has been discussed.

PACC: 8140, 6170R, 8170