

## 掺锗直拉硅片三步退火本征吸除清洁区形成的研究<sup>1</sup>

冀志江 张维连\* 王志军\*

(河北建筑工程学院物理实验室 张家口 075024)

\*(河北工学院材料研究中心 天津 300130)

**摘要** 运用高温-低温-高温三步退火的本征吸除工艺研究了锗的存在对硅片清洁区形成的影响。发现直拉硅中杂质锗的存在可促进氧的外扩散,抑制氧沉淀的发生并可形成较宽的清洁区。

**关键词** 半导体, 硅, 锗, 内吸除, 清洁区, 三步退火

**中图分类号** TN305.2

### 1 引言

锗作为硅的同价元素,与硅具有相似的性质,但又有区别。锗与硅具有相同的外围价电子数,掺在硅中的锗可产生等电子势阱作用,对点缺陷和硅中杂质行为均有影响。国外这方面工作早已开展,在我国近几年来亦成为诸多学者所关心的课题。实验证明<sup>[1,2]</sup>直拉硅(CZSi)中掺入一定量的锗可抑制氧施主的形成,并能提高硅片的机械强度,可见其理论和实践意义。但掺锗硅片的内吸除实验国内外未见报道。内吸除是缺陷工程中的一个重要内容,对VLSI和ULSI的发展曾起过极大的推动和促进作用。基于掺锗硅的上述研究结果和意义,本文对不同掺锗量的直拉硅单晶进行典型三步退火内吸除清洁区和氧沉淀研究。

### 2 实验

样品从n型直径为5cm左右的直拉硅单晶前段相同部位切下的厚0.5cm圆片。掺锗样品及其对比样品生产条件相同。经研磨, SiO<sub>2</sub>胶体抛光后,硅片厚度为0.47mm。间隙氧和替位碳由FTIR(ASTM79)测得,其具体参数见表1。热处理均在L4513II-12/2M型直径120mm双管扩散炉里进行。保护气氛均为含1% HCl的氧气。样品进炉前经标准的半导体清洗工艺清洗。完成退火测氧含量前经HF剥去氧化层。三步退火完成后进行解理,在Wright腐蚀剂中腐蚀15min,然后在金相显微镜下观察其氧沉淀和清洁区并拍照。

样品A-1, B-1, C-1, D-1经1100°C/5h+750°C/8h+1050°C/4h退火;样品A-2, B-2, D-2经1100°C/7h+750°C/8h+1050°C/6h退火。

### 3 结果和讨论

经1100°C/5h+750°C/8h+1050°C/4h退火和经1100°C/7h+750°C/8h+1050°C/6h退火的样品清洁区和氧沉淀情况分别见图1,图2。A-2, B-2, D-2样品的清洁区照片见图3。

<sup>1</sup> 1994-07-16收到, 1995-04-12定稿  
国家自然科学基金资助课题

表 1 样品的原始参数

样品	A-1	B-1	C-1	D-1	A-2	B-2	D-2
掺锆量 (%)	0.1	0.06	0.01	0	0.1	0.06	0
电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	9.5	5.0	58	11	8.0	4.5	15
间隙氧 ( $\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )	1.64	1.54	1.44	1.74	1.56	1.48	1.59
替位碳 ( $\times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ )	2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	1.0	1.0

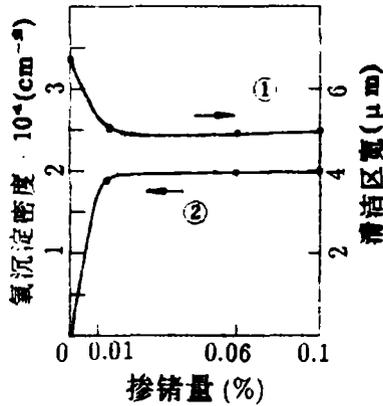


图 1 样品 A-1, B-1, C-1, D-1 经  $1100^\circ\text{C}/5\text{h}+750^\circ\text{C}/8\text{h}+1050^\circ\text{C}/4\text{h}$  退火的清洁区和氧沉淀密度情况  
①为沉淀密度曲线  
②为清洁区宽度曲线

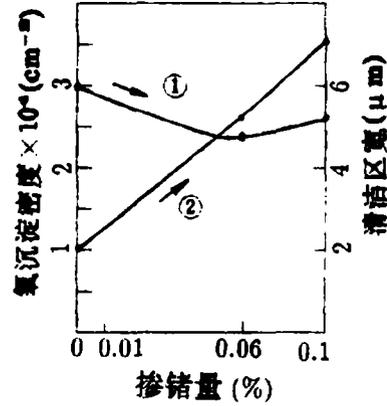


图 2 样品 A-2, B-2, D-2 经  $1100^\circ\text{C}/7\text{h}+750^\circ\text{C}/0\text{h}+1050^\circ\text{C}/6\text{h}$  退火的清洁区和氧沉淀密度情况  
①为沉淀密度曲线  
②为清洁区宽度曲线

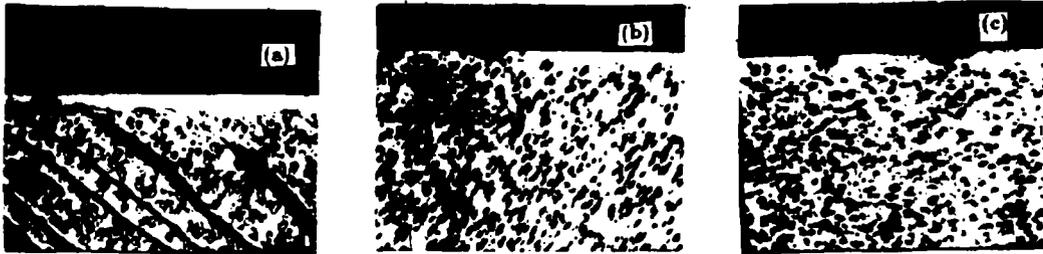


图 3 样品 A-2, B-2, D-2 清洁区及氧沉淀照片,  $\times 400$   
(a) 样品 A-2 掺锆 0.1%, (b) 样品 B-2 掺锆 0.06%, (c) 样品 D-2 无锆

由图 1 可看出, 掺锆样品均出现了清洁区, 而无锆样品, 则无清洁区出现。由图 2 和图 3 可见, 掺锆样品的清洁区与锆掺量有关, 沉淀密度亦不同。经三步退火样品 A-2, B-2, D-2 的间隙氧下降量分别为 55%、49%、60%。归结起来有下列现象:

- (1) 掺锆样品与无锆样品经相同的工艺条件处理, 掺锆样品氧沉淀密度低且间隙氧下降量也较低。
- (2) 掺锆硅片沉淀分布均匀其体积大小相近而对比样品则不然。另外, 沉淀蚀坑为三角形或椭圆形。无位错环和层错出现。

(3) 经短时间的氧外扩散和核长大退火, 掺锗硅片出现了清洁区而无锗样品则不然。延长两步高温退火的时间后, 清洁区的宽度与掺锗量的大小呈规律性变化, 掺锗量越大清洁区越宽, 残留沉淀越少。

在本实验中, 样品的碳含量基本在影响氧沉淀的临界浓度之下。较新的研究成果认为碳的复合体和碳化硅不会成为异质成核的中心<sup>[3]</sup>。所以碳不会改变氧沉淀密度, 分析时不考虑碳的影响。另外, 锗和碳为等电子杂质, 两者处于替位的可能性较大。锗比碳浓度高三个数量级极有可能补偿碳产生的应力中心而抑制碳对硅中氧沉淀的影响。

在硅中若氧沉淀以均匀成核为主, 氧沉淀的成核和生长受氧的扩散和自间隙原子浓度控制, 其成核半径可表示为<sup>[4]</sup>

$$r_p^c = \sigma \Omega_{\text{ox}} / \{kT \ln[(c_i/c_i^{\text{eq}})(c_I^{\text{eq}}/c_I)^{1/2}]\},$$

$\sigma$  为单位面积界面能,  $\Omega_{\text{ox}}$  为  $\text{SiO}_2$  单元体积,  $c_i$  为间隙氧浓度,  $c_i^{\text{eq}}$  为氧的固溶度,  $c_I$  为自间隙原子浓度,  $c_I^{\text{eq}}$  为热平衡自间隙原子浓度。据实验现象, 沉淀中无位错环和层错出现, 说明自间隙原子浓度并没有过饱和, 即锗的存在对自间隙原子影响较弱, 不妨设  $c_I^{\text{eq}}/c_I = 1$ , 这样有

$$r_p^c = \sigma \Omega_{\text{ox}} / [kT(\ln c_i - \ln c_i^{\text{eq}})].$$

实验中发现掺锗硅片经三步退火处理后, 氧沉淀量较少, 说明锗的存在增大了氧的固溶度。由上式可见  $c_i^{\text{eq}}$  增大将导致  $r_p^c$  的增大, 不利于氧沉淀的产生, 解释了实验现象 (1) 和 (2)。

清洁区的增宽其主要原因可能是在退火过程中, 表面的锗原子与氧作用生成  $\text{GeO}$  挥发掉, 而随着  $\text{GeO}$  的挥发硅片面会出现一定的应力层。这种应力层的出现会诱发表面较里层的氧进一步外扩, 所以清洁区的宽度同掺入锗的浓度有关且随掺锗量的增大而增宽。同时, 由于这种应力和大的成核半径的共同作用, 致使小于临界半径的亚稳沉淀的稳定性减弱而溶解, 清洁区内残留沉淀减少。这一点较好地解释了实验现象 (3)。

#### 4 结 论

(1) 在高温下, 掺锗硅中氧的固溶度增大, 致使三步退火本征吸除硅片内氧沉淀成核半径增大, 减少了沉淀密度。

(2) 高温下锗促进氧的外扩散, 因而掺锗直拉硅片经高温-低温-高温三步退火可得到较宽的清洁区。

#### 参 考 文 献

- [1] 刘 莉, 秦 福, 等. 92 年全国集成电路硅材料会议论文集. 杭州: 1992, 81-84.
- [2] Tetuo Fukuda, Akira Ohsawa. Appl. Phys. Lett., 1992, 60(10): 1184-1186.
- [3] Sun Q, Yao K H, et al. J. Appl. Phys, 1990, 67: 4313-4319.

[4] Goscl U. Appl. Phys. A, 1982, 28: 79-82.

## THE STUDY OF THE FORMATION OF DENUDED ZONE IN CZSi BY INTERNAL GETTERING THREE-STEP ANNEALING

Ji Zhijiang    Zhang Weilian\*    Wang Zhijun\*

(*Hebei Institute of Architecture Engineering, Zhangjiakou 075024*)

*\*(Hebei Institute of Technology, Tianjin 300130)*

**Abstract** The effect of Ge doped in CZSi on the precipitation and the defect-free zone (DFZ) formation in Ge-doped CZSi wafers after a three step gettering annealing was studied. It is found that Ge not only can promote the out-diffusion of oxygen and form wider DFZ in Ge-Doped CZSi wafer than that in the control sample, but also can suppress the formation of precipitation.

**Key words** Semiconductor, Silicon, Germanium, Internal gettering, Defect-free zone, Three step annealing

冀志江：男，1964年生，讲师，现从事物理教学和硅材料的研究工作。

张维连：男，1943年生，副教授，从事半导体材料 Ge, Si 的生产、科研和教学工作。现在主要研究半导体材料中杂质与缺陷的相互作用。

王志军：男，1961年生，工程师，现从事半导体材料方面的科研和生产工作。