

中子嬗变掺杂直拉硅的内吸除效应*

张维连 徐岳生 李养贤

(河北工学院,天津)

摘要 中子嬗变掺杂直拉硅的内吸除机理与直拉硅不同,它是辐照缺陷与硅中氧杂质相互作用的结果。在1100℃、热退火4h即可完成中子嬗变掺杂直拉硅的内吸除处理。

关键词 直拉硅;中子嬗变掺杂直拉硅;内吸除效应

1. 前言

自从 Tan^[1]报道了直拉硅(Czochralski Si, 简称为 CZSi) 中氧的内吸除效应(Intrinsic Gettering effect, IG 效应)以来,国内外对 CZSi 的 IG 效应进行了大量研究,提出了多种工艺,对其机理的研究日趋完善^[2,3]。CZSi 的 IG 效应主要是利用几步不同温度的热处理使硅片表面一定深度内形成无缺陷区(洁净区)、体内形成高密度缺陷区(吸杂区)来实现的。由于 CZSi 的 IG 效应受硅片中氧含量的高低、分布均匀性和原生热历史的制约,因此其重复性、稳定性都很差,一般要采用两步(高温-低温)、三步(高温-低温-高温)或多步退火处理、累计时间长达 30—50h 才能完成。

把不掺杂控制的高阻 CZSi 进行中子嬗变掺杂(Neutron Transmutation Doping, 简称为 NTD)得到的中子嬗变掺杂直拉硅单晶(NTDCZSi),其纯度高、电阻率均匀性好,已在器件生产中批量使用。利用辐照缺陷与硅中氧在高温退火中的相互作用和表面氧的外扩散,可以在短时间(4h左右)一步退火就获得 NTDCZSi 的 IG 效应,实现了 NTD 技术与 IG 技术相结合。NTDCZSi 的 IG 效应的稳定性、重复性、规范性都好,其机理的研究未见公开报道。我们根据实验结果,探讨了 NTDCZSi 的 IG 效应的机理。

2. 实验方法

表1列出了实验样品和退火条件。样品均双面研磨、单面抛光(SiO₂胶体抛光),表面质量和清洁处理均按半导体工业标准控制,IG退火前样品不作预退火处理。IG退火后,采用Wright腐蚀剂腐蚀2min,用金相显微镜观察样品表面缺陷和纵断面上洁清区和吸杂区的状况,用扩展电阻仪(ASR-100 C)测量氧的纵向分布^[4],用FTIR法按ASTM-79标准测量[O₂],ASTM-81标准测量[C₂]。退火在L4.513H-12/2M型直径120mm双管扩散炉中进行。中子辐照在中国原子能研究院反应堆中进行。

为研究退火温度对 NTDCZSi 的 IG 效应的影响,对1号样品进行了900℃—1150℃、每个温度恒温4h的试验。

3. 结果和讨论

1990年2月26日收到,1990年6月27日修改定稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

表 1 实验样品和条件

样品号	样品类型	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		氧碳含量 (cm^{-3})		热中子通量 (n/cm^2) <辐比 10>	热处理条件	实验目的
		中照前	目标值	$[\text{O}_i]$	$[\text{C}_i]$			
1	直径 76.2mm 厚 0.45mm<100> 无位错 NTDCZSi	n 型 $\sim 1 \times 10^3$	7—8	1.2×10^{18}	$< 1 \times 10^{16}$	2.41×10^{18}	1100°C, 4h 高纯氧加 HCl 气氛	研究 NTDCZSi 的 IG 效应
2	直径 76.2mm 厚 0.45mm<111> 无位错 NTDCZSi	$\sim 1 \times 10^4$	100	1.2×10^{18}	$< 1 \times 10^{16}$	3.52×10^{17}	1100°C, 4h 高纯氧加 HCl 气氛	研究 NTDCZSi 的 IG 效应和晶向及辐 照通量对其影响
3	直径 76.2mm 厚 0.45mm<100> 无位错 CZSi	n 型 8.2	/	1.2×10^{18}	$< 1 \times 10^{16}$	/	1100°C, 4h 高纯氧加 HCl 气氛	与 NTDCZSi 的 IG 效应对比
4	直径 76.2mm 厚 0.45mm<100> 无位错 NTDCZSi	n 型 $\sim 1 \times 10^3$	7—8	1.2×10^{18}	$< 1 \times 10^{16}$	7.15×10^{16}	1100°C, 4h 高纯氧加 HCl 气氛	研究辐照通量对 IG 效应的影响
5	直径 76.2mm 厚 0.45mm<100> 无位错 NTDCZSi	n 型 $\sim 1 \times 10^3$	7—8	1.2×10^{18}	$< 1 \times 10^{16}$	3.42×10^{16}	1100°C, 4h 高纯氧加 HCl 气氛	研究辐照通量对 IG 效应的影响

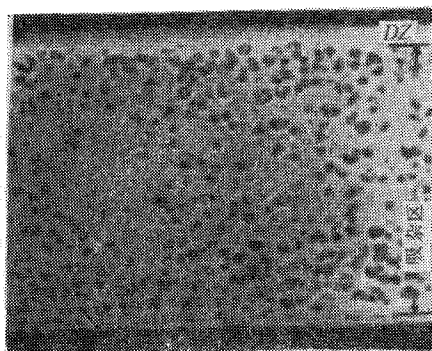


图 1 NTDCZSi 经 IG 退火的结果
(放大 100 倍, 洁净区 (DZ) 宽约 35
 μm (1100°C, 4h))

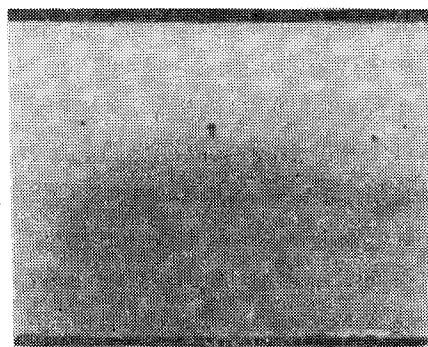


图 2 CZSi 经 1100°C, 4h 退火的结果
(放大 100 倍), 无洁净区和吸杂区
形成

IG 退火后 NTDCZSi 和 CZSi 片洁净区与吸杂区状况如图 1 和图 2 所示。对 NTDCZSi, 晶向和大辐照通量(大于 $1 \times 10^{17} \text{n}/\text{cm}^2$)对 IG 效应无明显差异。

从图 1 和图 2 可见, NTDCZSi (大辐照通量) 一步高温退火就形成了较宽的洁净区(约 $35 \mu\text{m}$)和高密度缺陷和氧沉淀的吸杂区, 而 CZSi 在同样条件下则不能形成洁净区和吸杂区。实验也发现, NTDCZSi 洁净区形成后, 再延长退火时间(8h, 10h), 其宽度也没有明显变化, 而 CZSi 片中仍没有洁净区和吸杂区。扩展电阻测量 NTDCZSi 片中 $[\text{O}_i]$ 的纵向分布表明, 在洁净区内氧浓度有一最高值, 如图 3 所示。它表明洁净区宽度大于氧外扩散形成的低氧区厚度 (CZSi 洁净区的形成主要靠高温退火时氧外散效应)。

辐照通量和退火温度对洁净区宽度的影响如图 4 和图 5 所示。当辐照通量小于 $1 \times$

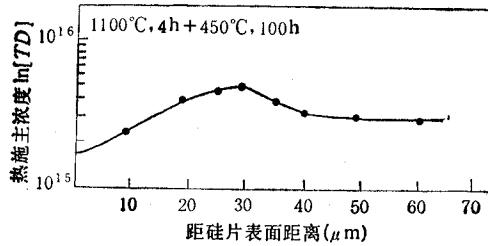
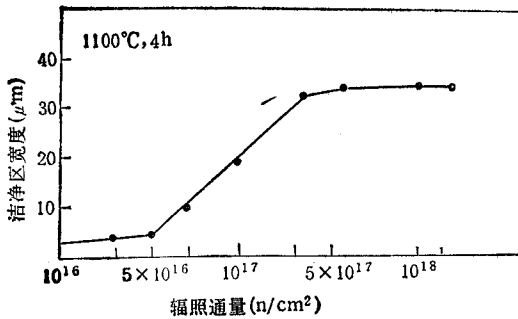
图3 NTDCZSi 经 IG 退火后 $[O_i]$ 的纵向分布

图4 洁净区宽度与辐照通量的关系

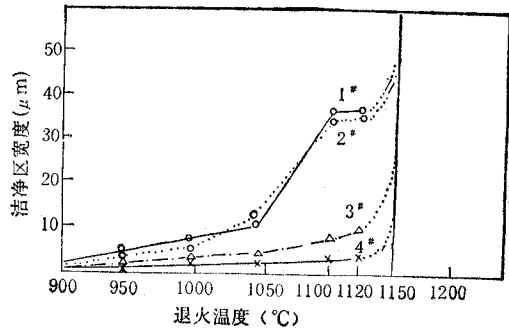


图5 洁净区宽度与退火温度的关系

$10^{17}n/cm^2$ 时, 洁净区和吸杂区形成的不好, 辐照通量大于 $1 \times 10^{17}n/cm^2$ 后, 一步高温退火即可形成理想的洁净区与吸杂区, 如图 4 所示。从图 5 可见, 随退火温度的升高, 洁净区宽度加宽, 在 $1100^\circ C$ 附近洁净区宽度已达 $30\mu m$ 以上。温度再升高(高于 $1150^\circ C$), 由于氧的过饱和度下降, 氧沉淀核心溶解, 从而难于形成吸杂区, 也就无所谓 IG 效应了。

实验结果表明, NTDCZSi 和 CZSi 的 IG 效应机理是不完全相同的。对此我们作如下解释:

众所周知, CZSi 的 IG 处理通常都必须进行两步、三步或多步退火, 时间长达几十小时才能造成氧的外扩散、氧过饱和沉淀成核、沉淀核长大并衍生出体层错、位错环等二次缺陷, 形成洁净区和吸杂区, 一步高温退火是不能获得 IG 效应的。

以不掺杂高阻 CZSi 为原始晶体的 NTDCZSi, 在 NTD 过程中会产生大量均匀分布的辐照缺陷——空位型和间隙型缺陷, 在退火时它们中有一部分彼此不是直接复合而是单独参与形成二次缺陷的各种反应^[5]。在 $1100^\circ C$ 退火时, 间隙原子只有少部分扩散到晶体表面, 而大部分会形成间隙型缺陷团, 并衍生出小位错环^[6]。实验中也观察到了间隙原子团衍生出的螺形缺陷、植入型位错环^[7]。此时, 空位型辐照缺陷和间隙氧也都发生扩散、复合和相互作用。硅片表面层过饱和氧会发生外扩散、体内过饱和氧会以间隙型缺陷团及其衍生出的缺陷为非均匀成核中心发生沉淀。氧的沉淀要消耗空位: $2Si + 2O_i + V \rightarrow SiO_2$ ^[8], V 表示空位, 大量辐照空位的存在加速了氧的过饱和沉淀速率。空位的外扩散抑制了硅片表面热氧化层错的产生, 故在同样加工条件下制备的 NTDCZSi 片表面热氧化层错密度比 CZSi 片的低^[9]。硅片表面层存在的空位除外扩散和复合掉间隙原子外, 也会发生内扩散以补充体内氧沉淀的需要。结果使得硅片表面一定厚度内没有可作为

氧沉淀非均匀成核的核心存在。在 1100°C 下,空位的扩散系数比间隙原子和 $[\text{O}_i]$ 大^[10,11]。上述这些效应作为一个系统考虑,其相互作用的综合结果就形成了硅片表面的洁净区和体内吸杂区,而实际的洁净区比单纯因氧的外扩散形成的洁净区要宽,速度要快。图 3 中洁净区内 $[\text{O}_i]$ 有一个浓度峰值也定性地说明,洁净区的形成受氧的外扩散和空位的内、外扩散和复合作用支配,厚度受空位和氧外扩散共同控制,而不象 CZSi 那样仅取决于氧外扩散。体内间隙型缺陷可作为过饱和氧沉淀核心使之直接进行非均匀成核和长大。大量辐照空位的存在有利于氧沉淀的发生。所以 NTDCZSi 不必象 CZSi 那样必须通过低温成核退火和高温沉淀长大的过程。从而使原始晶体的生长热历史的影响降到次要地位,故而一步高温退火就可以完成 NTDCZSi 的 IG 处理,且其重复性、稳定性、规范性和吸杂能力都比 CZSi 的好。用于器件效果亦较好^[12]。从图 4 可见,辐照通量对洁净区形成也有一定的影响。这是因为辐照缺陷浓度与辐照通量成正比。辐照通量较低(低于 $1 \times 10^{17}\text{n/cm}^2$),晶体中辐照损伤较少,缺陷的级联反应和较大的缺陷团较少,因而在高温(1100°C)退火时,大于该温度下的临界半径的缺陷团能够存活下来并继续长大到能作为氧过饱和沉淀非均匀成核的核心的极少;同样,能促进氧沉淀的空位也较少;因此,低通量辐照的 NTDCZSi 一步高温退火难于实现 IG 处理,而高通量辐照的硅片就易于形成洁净区和吸杂区。图 5 表示了退火温度对洁净区的影响。退火温度较低时,氧的外扩散、空位的外扩散速率都很慢。此时,非本征的辐照缺陷的退火(恢复平衡状态,复合湮灭等)占优势。随着退火温度的升高,氧外扩散、空位扩散趋势加强,辐照缺陷的退火和聚集长大、衍生出的层错、位错环等新缺陷同时产生,一旦氧沉淀以非均匀核心进行,系统的“平衡”被破坏,反应向着生长沉淀方向进行,空位就促进了反应速度。在 1100°C 退火,正是二次缺陷(体层错、小位错环等)容易形成和长大的温度,所以容易获得理想的 IG 效果。退火温度再高(1150°C 左右),氧过饱和度变小,可作为氧沉淀非均匀成核的核心被溶解了(半径大到该温度下临界半径尺寸的缺陷团极少),所以很难实现 IG 处理的目的。

4. 小结

NTDCZSi 的 IG 效应机理与 CZSi 的不完全相同,前者可通过一步高温退火完成。洁净区的形成与达到的厚度受过饱和间隙氧的浓度和辐照空位的扩散双重控制。吸杂区是体内过饱和氧以间隙型辐照缺陷为核心非均匀成核形成的。辐照缺陷(间隙子、空位)的大量存在加速了氧的沉淀速度。辐照通量太低(低于 $1 \times 10^{17}\text{n/cm}^2$)和退火温度较低或过高都不利于 NTDCZSi 一步高温 IG 处理的效果。

参 考 文 献

- [1] T. Y. Tan, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **30**(1977), 175.
- [2] J. G. Wilkes, *J. Crystal. Growth*, **65**(1983), 214.
- [3] T. M. Brown, *Semiconductor International*, **5**(1987), 233.
- [4] S. M. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1977), 31.
- [5] C. A. Londos, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1982), 2089.
- [6] V. V. Voronkov, *J. Crystal Growth*, **59**(1982), 625.
- [7] JI. C. 斯米尔诺夫著,王正元等译,半导体的核反应方法掺杂,科学出版社,1986年,第108页。
- [8] 曹国琛,半导体硅文集,国际硅材料学术会议专刊,上海有色金属研究所出版,1988年,第3页。
- [9] 张维连等,河北工学院学报,**18**(1989),33.
- [10] H. Harada, et al., *Semiconductor Silicon*. H. R. Huff, T. Abe, and B. Kolbesen, Editors, Plenum. The Elec

trochem. Soc., Softbound, Proceeding Series, Pennington, NJ, (1986).

[11] F. Shimura, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 5(1982), 1064.

[12] 张维连, 半导体技术, 5(1988), 1.

THE INTRINSIC GETTERING EFFECT OF NTDCZSI

Zhang Weilian Xu Yuesheng Li Yangxian

(*Hebei Institute of Technology, Tianjin*)

Abstract The mechanism of intrinsic gettering (IG) effect for Neutron Transmutation Doped Czochralski Silicon (NTDCZSI) differs from that of Czochralski Silicon (CZSi), and it results from the interaction between irradiation defects and interstitial oxygen. Annealing at 1100°C for 4h, the intrinsic gettering of NTDCZSi can be performed.

Key words Czochralski silicon (CZSi); Neutron transmutation doped CZSi (NTDCZSi); Intrinsic gettering effect(IG)