

掺杂剂对重掺n型直拉硅片的氧化诱生层错生长的影响

张越 赵剑 董鹏 田达晰 梁兴勃 马向阳 杨德仁

Effects of dopants on the growth of oxidation-induced stacking faults in heavily doped n-type Czochralski silicon

Zhang Yue Zhao Jian Dong Peng Tian Da-Xi Liang Xing-Bo Ma Xiang-Yang Yang De-Ren

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 096105 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.096105

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.096105>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

He 离子辐照 6H-SiC 引入缺陷的光谱研究

Spectra study of He-irradiation induced defects in 6H-SiC

物理学报.2014, 63(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.216101>

沉淀剂对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构和电气性能的影响

The effects of precipitant on the defect structures and properties of ZnO varistor ceramics

物理学报.2013, 62(22): 226103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.226103>

Er³⁺ 在 KPb₂Br₅ 晶体中的选择替位对上转换发光光谱的影响

Influence of site-selective doping of Er³⁺ on the upconversion spectra in KPb₂Br₅

物理学报.2013, 62(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216101>

氮掺杂的金刚石磁性研究

The magnetism study of N-doped diamond

物理学报.2013, 62(16): 166102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.166102>

强流脉冲电子束作用下金属纯 Cu 的微观结构状态——变形结构

Microstructures in polycrystalline pure copper induced by high-current pulsed electron beam-----deformation structures

物理学报.2011, 60(8): 086106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.086106>

掺杂剂对重掺n型直拉硅片的氧化诱生层错生长的影响

张越¹⁾ 赵剑¹⁾ 董鹏¹⁾ 田达晰^{1)2)†} 梁兴勃¹⁾ 马向阳^{1)‡} 杨德仁¹⁾

1) (浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

2) (浙江金瑞泓科技股份有限公司, 宁波 315800)

(2014年10月22日收到; 2014年11月30日收到修改稿)

对比研究了电阻率几乎相同的重掺锑和重掺磷直拉硅片的氧化诱生层错(OSF)的生长, 以揭示掺杂剂对重掺n型直拉硅片的OSF生长的影响. 研究表明: 在相同的热氧化条件下, 重掺锑直拉硅片的OSF的长度大于重掺磷硅片的. 基于密度泛函理论的第一性原理计算结果表明: 与磷原子相比, 锑原子是更有效的空位俘获中心, 从而抑制空位与自间隙硅原子的复合. 因此, 在经历相同的热氧化时, 氧化产生的自间隙硅原子与空位复合后所剩余的数量在重掺锑硅片中的更多, 从而导致OSF更长.

关键词: 掺杂剂, 点缺陷, 氧化诱生层错, 直拉硅

PACS: 61.72.Nn, 61.72.J-, 61.72.-y, 61.72.Cc

DOI: 10.7498/aps.64.096105

1 引言

氧化诱生层错(oxidation induced staking faults, OSF)是硅片在热氧化过程中可能产生的一种缺陷, 它的存在会增加pn结的漏电流, 从而降低器件的成品率. 硅片被热氧化时, 在硅与二氧化硅薄膜的界面处会不断释放出自间隙硅原子. 若硅片表面有机械损伤、金属沾污或者氧沉淀等, 上述氧化产生的自间隙硅原子就会在这些缺陷处聚集, 最终崩塌形成插入型的层错^[1-4]. 由此可见, OSF是自间隙型缺陷, 自间隙硅原子的数量是OSF形成的最重要因素. 众所周知, 自间隙硅原子会和空位复合, 而在某温度下硅晶格中总存在一定浓度的空位. 硅片被热氧化时, 氧化产生的自间隙硅原子中会有一部分与空位复合, 而剩余的部分才参与OSF的形成. 因此, 硅中点缺陷(自间隙硅原子和空位)的复合对OSF的形成有重要影响^[5].

研究表明, 高浓度的掺杂剂原子会在相当程

度上改变硅中点缺陷的浓度^[6-10], 从而影响OSF的生长等^[11,12]. Chichibu发现重掺硼的p型直拉硅片的OSF生长速率比轻掺硼硅片的更大, 其原因是重掺硼原子导致更多的自间隙硅原子^[13]. 而对重掺n型直拉硅片而言, 当电阻率很低(如小于5 mΩ·cm)时, 由于硅片中的空位浓度显著增加, 导致OSF不易形成^[14-16]. 相比于重掺p型硅片, 重掺n型硅片的OSF的形成规律更为复杂. 除了目前已知的掺杂浓度会显著影响OSF的形成以外, n型掺杂剂的种类也有可能对OSF的形成带来影响, 而这方面的研究至今尚未见报道. 事实上, 由于不同的掺杂剂(如磷和锑)原子的共价半径不同, 在硅晶格中引入的局部应变会有差异, 这就有可能对点缺陷的复合带来不同的影响, 进而可能会影响OSF的形成. 本文以电阻率几乎相同的重掺磷和重掺锑直拉硅片为研究对象, 首先从实验上揭示重掺磷和重掺锑对OSF形成动力学的影响, 然后从第一性原理计算出发探讨磷原子和锑原子占据硅晶格替

† 通信作者. E-mail: tiandx@zju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: mxyoung@zju.edu.cn

代位时对点缺陷复合的影响,最后根据理论计算的结果对实验现象进行了解释.我们认为本文从硅中n型掺杂剂如何影响OSF形成的角度,通过实验研究和理论计算相结合,深化了掺杂剂原子对硅中点缺陷行为的影响的认识.

2 实验和理论计算

选取直径为4 in (1 in = 2.54 cm),晶向为<100>的重掺锑和重掺磷直拉硅片,其电阻率分别为16.6 mΩ·cm和16.0 mΩ·cm,可以认为锑和磷的浓度几乎相同.分别在每一硅片上切下若干大小约为1.5 cm × 1.5 cm的样品.为了研究OSF形核中心的类型及其密度对OSF长度的影响,在有些样品表面分别引入不同密度的铜沉淀,而在有些样品表面引入不同深度的划痕.引入铜沉淀的步骤如下:分别将浓度为 10^{-8} mol/L和 10^{-4} mol/L的铜溶液旋涂在硅样品表面,随后进行1000 °C /3 h的热处理,然后关闭电源随炉冷却至室温,在此过程中铜杂质在样品表面聚集形成铜沉淀.显然,在相同的处理条件下,铜沉淀的密度与铜溶液的浓度有关.在样品表面引入不同深度的划痕是将样品置于某一金属探针下以不同的接触压力摩擦而形成的.在引入上述铜沉淀和划痕作为OSF的形核中心后,所有样品均在1100 °C干法热氧化4 h,以在样品表面产生OSF.为了研究重掺磷和重掺锑硅片在相同外部条件下OSF生长的差异,以相同浓度的铜溶液及热处理在每种硅片的样品表面引入铜沉淀,以其作为OSF的形核中心.随后,分别在1000 °C, 1050 °C, 1100 °C和1150 °C下进行2—10 h的干法热氧化.显示和观察OSF的方法如下:将经过热氧化的样品在稀释的氢氟酸[HF(49%):H₂O = 1:10(体积比)]中腐蚀3 min以去除氧化层,然后将样品置于Secoo腐蚀液[HF(49%):K₂Cr₂O₇(0.15 mol/L) = 2:1(体积比)]中择优腐蚀5 min,最后利用Olympus MX-50光学显微镜观察拍照.OSF长度的确定是通过选取一定数量的OSF,分别测量它们的长度,取其平均值.在以铜沉淀为形核中心的样品上随机取20个OSF作为样本,而在以划痕作为形核中心的样品上则选取光学显微镜照片中显示的所有OSF作为样本.

为了深入理解重掺磷和重掺锑直拉硅片在

OSF形成动力学上产生差异的原因,本文利用基于密度泛函理论(Density functional theory, DFT)的第一性原理计算方法研究硅中掺杂剂原子与点缺陷之间的相互作用.计算采用Materials Studio软件包中的Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) 模块.通过CASTEP构建包含64个Si原子的立方超胞,并在超胞内构建空位、自间隙硅原子、替代位的锑或磷原子的缺陷构型.缺陷构型建立以后,首先对超胞进行结构优化以确定最稳定的缺陷构型.计算中,原子间能态通过超软赝势来近似,电子间的相互作用采用密度泛函理论加以近似.DFT交换关联函数由带有Perdew-Buerke-Ernzerhof (PBE) 函数的广义梯度泛函(general gradient approximation, GGA)^[17]描述.结构优化时平面波展开所用的截止能为380 eV,布里渊区积分采用 $2 \times 2 \times 2$ Monkhorst-Pack^[18] k点网格.结构优化的能量收敛精度设为 5.0×10^{-6} eV,原子最大位移收敛精度设为 5.0×10^{-4} Å.结构优化完成后,计算包含各缺陷构型的超胞能量,并由此确定不同缺陷的形成能或缺陷之间的结合能.计算中,只考虑不带电缺陷的情况.

3 结果与讨论

3.1 形核中心的密度和类型对重掺锑和重掺磷直拉硅片OSF长度的影响

图1给出了重掺锑直拉硅样品分别以铜沉淀和划痕作为形核中心,经1100 °C热氧化4 h所形成的OSF的典型光学显微镜照片.可以看出,在各种情形下的OSF长度相当均匀,这是由于OSF的形核中心均处于样品的近表面区域.重要的是,尽管OSF的密度在各种情形下有很大的不同,但是OSF的平均长度却相当一致.这种情况对于重掺磷直拉硅片而言也是如此,如图2所示.总之,在重掺磷和重掺锑直拉硅片上形成的OSF的长度几乎与形核中心的类型和密度无关.因此,我们可以以某一OSF形核中心系统研究重掺磷和重掺锑直拉硅片在OSF形成动力学上的差异.值得注意的是,从图1和图2的比较中可知:重掺磷硅片的OSF长度要小于重掺锑硅片的.这一点将在后面进一步得到证实并加以解释.

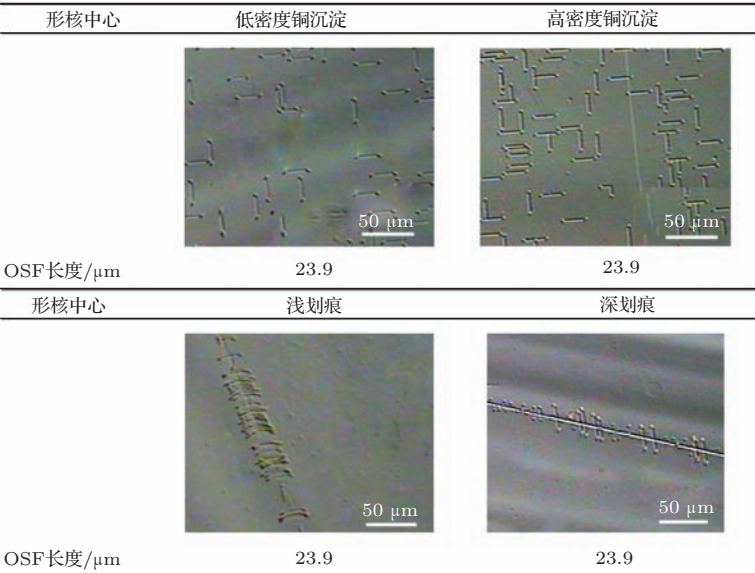


图1 重掺锑直拉硅片中以铜沉淀和划痕为形核中心经 1100 °C 热氧化 4 h 后所形成的 OSF 的典型光学显微镜照片及平均长度
Fig. 1. Optical microscope images and average lengths of the OSF which was formed on the nucleation centers of Cu precipitates and scratches, respectively, by the oxidation at 1100 °C for 4 h for heavily Sb-doped Cz silicon specimens.

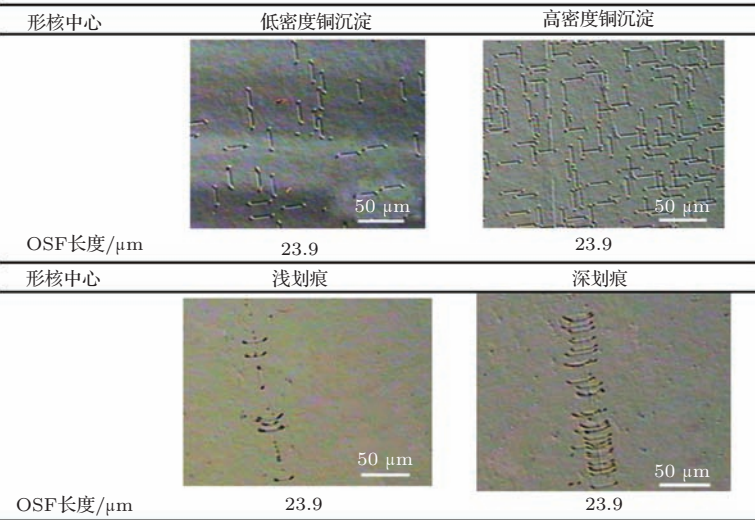


图2 重掺磷直拉硅片中以铜沉淀和划痕为形核中心经 1100 °C 热氧化 4 h 后所形成的 OSF 的典型光学显微镜照片及平均长度
Fig. 2. Optical microscope images and average lengths of the OSF which was formed on the nucleation centers of Cu precipitates and scratches, respectively, by the oxidation at 1100 °C for 4 h for heavily P-doped Cz silicon specimens.

3.2 重掺锑和重掺磷直拉硅片 OSF 生长的比较

图3给出了在不同温度热氧化时, 重掺锑和重掺磷直拉硅片的 OSF 长度与氧化时间的关系. 如图所示, 重掺磷和重掺锑直拉硅片的 OSF 长度的变化趋势是相似的. 在温度较低 (1000 °C 和

1050 °C) 时, OSF 生长较为缓慢; 而当温度升高至 1100 °C 和 1150 °C 时, OSF 的生长明显加快. 此外, 从图3中可以发现, 在各温度和时间下热氧化后重掺锑直拉硅片的 OSF 长度总是大于重掺磷直拉硅片的, 也就是说, 重掺锑直拉硅片的 OSF 更易于长大.

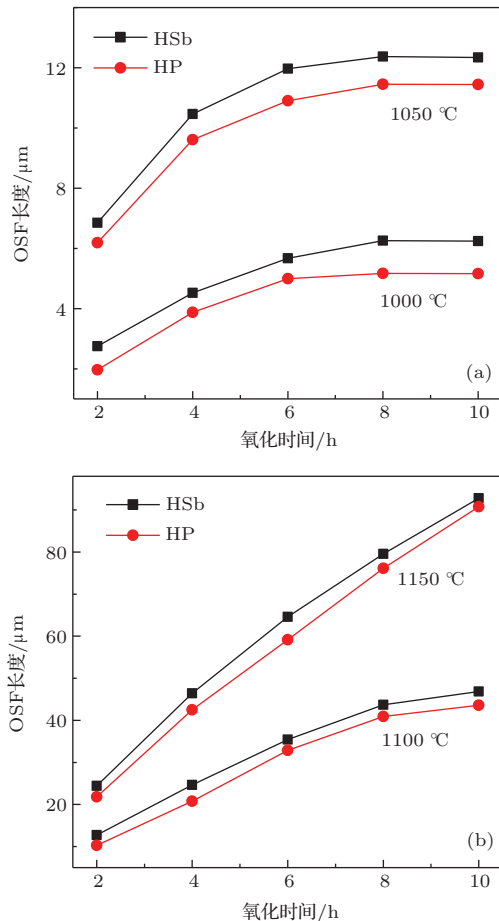


图3 不同温度下重掺锑和重掺磷直拉硅片的OSF长度与氧化时间的关系

Fig. 3. OSF length versus oxidation time at different temperatures for heavily Sb-doped and P-doped Cz silicon wafers.

众所周知, OSF形成的根本原因是: 在硅片被热氧化形成二氧化硅薄膜时, 由于二氧化硅比硅具有更大的比体积, 为释放应力, 在二氧化硅薄膜与硅的界面处不断释放出自间隙硅原子. 当这些自间隙硅原子扩散到某些形核中心(如金属沉淀或机械划痕等)处聚集, 最后崩塌形成OSF. 需要指出的是, 高温热氧化时在硅片体内同时也会产生空位, 其浓度与费米能级有关. 费米能级越接近导带边, 空位浓度越高. 因此, 在不故意引入形核中心的情况下, 重掺n型硅片不易产生OSF. 其原因在于重掺n型硅片中的空位浓度较高, 氧化产生的自间隙硅原子相当一部分与空位复合了, 剩余的自间隙硅原子在没有形核中心的情况下, 不足以自发聚集形成OSF. 这也是本文故意引入形核中心来研究重掺锑和重掺磷直拉硅片的OSF生长的原因. 本文中所选用的重掺锑和重掺磷直拉硅片的电阻率相当接近, 因而它们的费米能级在禁带中的位置几

乎相同. 可以理解, 两种硅片在相同温度下的空位浓度几乎是相等的. 如上所述, 在相同热氧化条件下重掺锑硅片的OSF长度比重掺磷硅片的大一些. 这表明在重掺锑硅片中氧化产生的自间隙硅原子与空位复合后所剩余的数量更大. 由此可见, 锑和磷原子对硅中点缺陷(自间隙硅原子和空位)的复合所产生的影响有所不同. 为了揭示这种差异的原因, 我们从第一性原理计算出发, 研究了锑原子和磷原子对空位与自间隙硅原子复合的影响.

3.3 掺杂剂(锑和磷)原子对硅中点缺陷复合的影响

图4显示了不同构型下掺杂原子与空位的结合能, 其中1NN, 2NN, 3NN和4NN分别代表空位在掺杂剂原子的第一、第二、第三和第四近邻位. 结合能(E_b)的表达式如下:

$$E_b = E_{\text{complex}} - \Sigma E_{\text{isolated_defect}} + E_{\text{perfect}}, \quad (1)$$

其中 E_{complex} 是包含缺陷复合体的超胞体系能量, $E_{\text{isolated_defect}}$ 是包含单个缺陷的超胞体系能量, E_{perfect} 是完整超胞体系能量. 负的结合能意味着掺杂剂原子与空位的结合从能量降低的角度来讲是可能发生的, 并且结合能的绝对值越大, 其相应构型下生成的磷-空位复合体(P-V)和锑-空位复合体(Sb-V)越稳定. 随着空位向锑(Sb)或磷(P)原子靠近, 如图4所示, 从4NN到1NN, 结合能的绝对值不断增大, 表明呈1NN构型的Sb-V和P-V

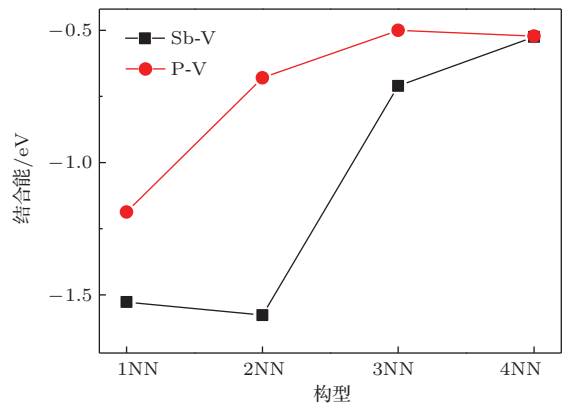


图4 在不同构型下磷或锑原子与空位的结合能(1NN, 2NN, 3NN, 4NN 分别表示空位在掺杂原子的第一、第二、第三、第四近邻位)

Fig. 4. Binding energy of a vacancy and a P or Sb atom under different configurations. 1NN, 2NN, 3NN, 4NN represent that a vacancy locates at the 1st, 2nd, 3rd, and 4th nearest neighboring sites of a dopant atom, respectively.

最稳定. 并且, 图4中还表明: 在相同的构型下, Sb-V 的结合能的绝对值明显大于 P-V 的结合能, 换句话说, 与磷原子相比, 锑原子是更有效的空位俘获中心. 这一点从定性的角度也可以得到解释, 即锑原子和磷原子的共价半径分别为 1.40 Å 和 1.11 Å, 而硅原子的共价半径为 1.16 Å. 因此, 锑原子替代硅原子在硅晶格中引入的应力更大, 为释放应力, 锑原子更倾向于与空位结合. 需要说明的是, 在重掺锑和重掺磷硅中, 空位浓度远低于锑和磷原子的浓度. 因此, 绝大部分空位倾向于与掺杂剂原子结合形成复合体, 以降低体系的能量.

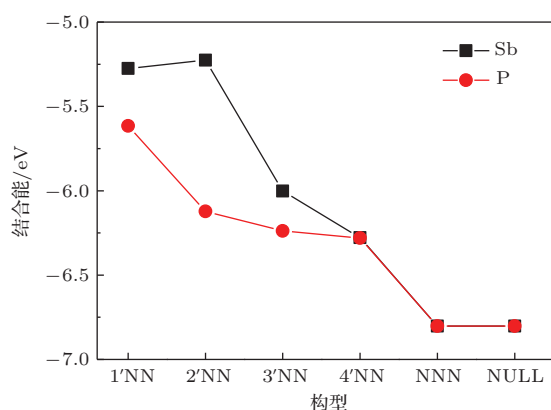


图5 在不同构型下空位和自间隙硅原子的结合能 (1'NN, 2'NN, 3'NN, 4'NN 分别表示空位在掺杂原子的第一、第二、第三、第四近邻位, NNN 表示空位处在无限远位置, NULL 表示无掺杂情况)

Fig. 5. Binding energy of a vacancy and a self-interstitial under different configurations. 1'NN, 2'NN, 3'NN, 4'NN represent that a vacancy locates at the 1st, 2nd, 3rd, and 4th nearest neighboring sites of a dopant atom, respectively, and NNN represents that a vacancy is infinitely separated from a dopant atom. NULL represents no dopants.

进一步地, 研究了磷和锑原子对空位与自间隙硅原子复合的影响. 如上所述, 在重掺磷和重掺锑硅中, 空位与磷原子和锑原子结合形成复合体. 在这种情况下, 空位与自间隙硅原子的复合将受到磷原子和锑原子的影响. 图5给出了在磷(锑)原子和空位不同构型下自间隙硅原子和空位的结合能, 其计算公式亦如(1)式所示. 这里的1'NN, 2'NN, 3'NN和4'NN亦分别代表空位在掺杂剂原子的第一、第二、第三和第四近邻位; NULL是指没有锑或者磷原子存在的情况, NNN指的是无穷远的位置. 同样, 结合能的绝对值越大, 表明空位越容易与自间隙硅原子复合. 由图可见, 在NNN和NULL情况下, 自间隙硅原子和空位的结合能的绝对值最

大, 表明在没有锑或磷原子时自间隙硅原子和空位的复合最容易发生. 当空位向锑或者磷原子靠近时, 结合能的绝对值不断减小. 结合图4的结果可知, 当锑或磷原子与空位形成越来越稳定的复合体时, 空位与自间隙硅原子的复合越发不易. 从图5中还可以看到: 在1'NN构型下, 即当形成最稳定的P-V和Sb-V时, 自间隙硅原子与空位的复合最不易发生. 而且, 在锑掺杂的情况下自间隙硅原子与空位的复合比磷掺杂情况下的更为不易. 总之, 与磷原子相比, 锑原子是更有效的空位俘获中心, 从而更有效地抑制空位与自间隙硅原子的复合. 因此, 在相同条件热氧化时, 重掺锑硅片中的自间隙硅原子要比重掺磷硅片中的更多. 可以理解, 在有外界OSF形核中心时, 重掺锑硅片上形成的OSF更长.

4 结 论

本文研究了掺杂剂对重掺n型直拉硅片的OSF形成的影响. 实验发现, 在相同的热氧化条件下, 重掺锑直拉硅片的OSF的长度总是大于重掺磷直拉硅片的. DFT的计算结果表明: 与磷原子相比, 锑原子是更有效的空位俘获中心, 从而抑制空位与自间隙硅原子的复合. 因而, 重掺锑和重掺磷直拉硅片在经历相同条件的热氧化时, 锑原子更有效地抑制了热氧化过程中产生的自间隙硅原子与空位的复合, 导致更多的间隙硅原子在外界形核中心处聚集, 从而在重掺锑直拉硅片中形成更长的OSF.

参考文献

- [1] Fair R B 1981 *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol.* **128** 1360
- [2] Leroy B 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 7996
- [3] Hu S M 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 1567
- [4] Tan T Y, Gosele U 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 616
- [5] Murarka S P 1977 *Phys. Rev. B* **16** 2849
- [6] Dornberger E, Graf D, Suhren M 1997 *J. Cryst. Growth* **180** 343
- [7] Sinno T, Susanto H, Brown R A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1533
- [8] Porrini M, Voronkov V V, Falster R 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **134** 185
- [9] Voronkova V V, Falster R 2002 *J. Electrochem. Soc.* **149** 167
- [10] Válek L, Lysáček D, Šik J 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** 904

- [11] Fair R B, Carim A 1982 *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. Technol.* **129** 2319
- [12] Wijaranakula W 1991 *J. Electrochem. Soc.* **138** 1131
- [13] Chichibu S, Harada T, Matsumoto S 1988 *J. J. Appl. Phys.* **22** 1543
- [14] Sun Y C 1984 *Semiconductor Testing Technology* (first edition) (Beijing: Metallurgical Industry Press) p89 (in Chinese) [孙以材 1984 半导体测试技术 (第一版)(北京: 冶金工业出版社) 第 89 页]
- [15] Hu S M 1977 *J. Vac. Sci. Technol.* **14** 17
- [16] Sandersa I R, Dobsona P S 1969 *Philos. Mag.* **20** 881
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [18] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

Effects of dopants on the growth of oxidation-induced stacking faults in heavily doped n-type Czochralski silicon

Zhang Yue¹⁾ Zhao Jian¹⁾ Dong Peng¹⁾ Tian Da-Xi^{1)2)†} Liang Xing-Bo¹⁾
Ma Xiang-Yang^{1)‡} Yang De-Ren¹⁾

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

2) (QL Electronics Co. LTD, Ningbo 315800, China)

(Received 22 October 2014; revised manuscript received 30 November 2014)

Abstract

Through comparative investigation on the growth of oxidation-induced stacking faults (OSFs) in heavily antimony (Sb)-doped and phosphorus (P)-doped Czochralski (Cz) silicon wafers with almost the same resistivity, effects of dopants on the growth of OSF in heavily doped n-type Cz silicon are studied experimentally. Moreover, the influences of Sb and P atoms on the recombination of self-interstitials and vacancies are also explored on the basis of the first-principles calculations. It is shown experimentally that all the OSF lengths are almost identical regardless of the type and density of OSF nucleation centers, such as copper precipitates and mechanical scratches etc.. However, it is found that the OSF length of heavily Sb-doped Cz silicon wafer is larger than that of heavily P-doped Cz silicon wafer under the same oxidation condition. Essentially, the OSFs are formed by the aggregation of silicon self-interstitials released at the Si/SiO₂ interface during the oxidation. Therefore, a longer OSF implies that a higher quantity of silicon self-interstitials remains after the recombination of vacancies and silicon self-interstitials in the heavily Sb-doped Cz silicon wafer. The first-principles calculations based on density functional theory (DFT) indicate that Sb atoms combine with vacancies more readily than P atoms. This is actually due to the fact that Sb has a much larger atomic size than P. In other words, as compared with P atoms, the Sb atoms are the more efficient vacancy-trapping centers, thus retarding the recombination of vacancies and silicon self-interstitials. Consequently, the silicon self-interstitials remain after recombination with the vacancies that are much more in heavily Sb-doped Cz silicon wafer than in heavily P-doped counterpart when undergoing the same oxidation. In turn, the OSFs in heavily Sb-doped silicon wafers are relatively longer.

Keywords: dopants, point defects, OSF, Czochralski silicon

PACS: 61.72.Nn, 61.72.J-, 61.72.-y, 61.72.Cc

DOI: 10.7498/aps.64.096105

† Corresponding author. E-mail: tiandx@zju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: mxyoung@zju.edu.cn