

硅材料质量与器件性能关系

会议文集

一九七八年

北京

前 言

硅材料质量与器件性能的关系是国内外半导体硅技术领域研究的重要课题。随着大规模集成电路等半导体器件的迅速发展,这一课题的研究内容也日益深入。目前研究工作的重点是硅单晶中的重金属杂质(铜、铁、镍、锰、金等)、碱金属杂质(钠、钙、钾等)、非金属杂质(氧、碳、氮等)、补偿度、电阻率不均匀性、微缺陷、杂质条纹以及硅片的表面质量对器件性能的影响。

几年来我国半导体战线上的广大工人和科技工作者对这一课题开展了广泛的研究,并取得了一定的成果,促进了器件性能的提高。在此基础上,我所于一九七七年九月在上海召开了“硅材料质量与器件性能关系实验工作会议”。本资料选编了这次会议的部份资料,共三十八篇。其内容有:国内外硅材料生产、测试以及杂质和缺陷对器件性能影响的综合评述;硅烷法制造硅材料及其单晶的应用,微缺陷的形成机理、观察和消除方法;激光定位定向;单晶和晶片的热处理;热氧化缺陷和滑移位错的产生与硅片表面质量和器件制造工艺的关系;硅—二氧化硅界面的研究;中子活化、扩展电阻探针、离子探针、扫描电镜、X—射线形貌、C—V测试等测试分析技术的原理和在材料器件生产中的应用;补偿度和寿命的测定以及关于器件生产中提高器件性能和成品率的经验总结。主要供从事半导体材料与器件生产、研究的同志参考。

硅材料质量与器件性能之间的关系,涉及内容广泛、影响因素较多。本资料所述的某些问题还有待深入研究。希望材料、器件和测试分析工作者,在华主席光辉题词“发扬自力更生艰苦奋斗的革命精神加速发展电子工业努力攀登科学技术高峰”的指引下,密切配合、协同作战,为电子工业的发展做出新的贡献。

参加本资料编审工作的有上海复旦大学、中国科学院半导体研究所、一四四六所、河北工学院、七七四厂、一四二五所、南京大学等单位的同志。由于时间仓促,编辑人员水平有限,不妥之处请批评指出。

第四机械工业部标准化研究所

一九七七年十二月

目 录

1. 杂质缺陷对器件性能的影响.....复旦大学物理系(1)
2. 国内外硅材料生产的评述河北工学院电子系半导体材料教研室(30)
3. 硅材料检测、分析的进展中国科学院半导体所(40)
4. AF 硅烷法制造硅材料.....浙江大学半导体材料研究室(58)
5. 硅烷法单晶的应用报告浙江大学半导体材料研究室(62)
6. 低温成核对多晶硅膜性质的影响南京大学物理系(71)
7. 单晶激光定位定向切割上无十七厂、上海科技大学一系(78)
8. 用放射性同位素示踪法研究硅表面金属杂质的沾污和清洗
.....复旦大学物理二系、上海半导体器件研究所(88)
9. 硅单晶中旋涡缺陷的形成机理和消除方法
.....河北工学院电子系半导体材料教研室(98)
10. 用化学腐蚀法观察真空区熔硅中的微缺陷
.....广州半导体材料研究所(107)
11. 硅单晶的热处理及其对器件性能的影响
.....河北工学院电子系半导体材料教研室(114)
12. 硅中氧对热施主效应的影响中国科学院上海冶金所(138)
13. 用热氧化层错检测重掺n型硅片表面残留损伤的限制及
有关热氧化层错形成机构的分析.....吉林大学半导体系(144)
14. 热氧化缺陷复旦大学物理系、上无十七厂(151)
15. 三氯乙烯参与氧化对硅材料热氧化缺陷的抑制作用
.....中山大学物理系(158)
16. 集成电路制备中消除热应力滑移位错的工艺条件及其应用
.....河北工学院电子系半导体材料教研室、天津华光电子器件厂(165)

17. 硅晶片热处理前后曲率变化, 位错增殖情况的观测和分析
.....吉林大学半导体系(185)
18. 无位错硅单晶中点缺陷的吸除.....上无四十一厂、复旦大学物理系(192)
19. 提高PN结二极管成品率的几种晶片处理法
.....上海半导体器件研究所、上海科技大学一系(198)
20. 二次缺陷试验报告北京无线电器件厂(214)
21. 功率器件对硅材料的要求上无七厂、复旦大学物理系(226)
22. 硅单晶对 3DG4 成品率的影响.....北京电子管厂一分厂(233)
23. 用 PN 结反向击穿特性检测硅单晶质量的点滴体会
.....上无十四厂(238)
24. 用单点扩展电阻探针测量硅电阻率一四二五研究所五室(241)
25. 扩展电阻法的基本原理及其应用
.....上海元件五厂、复旦大学物理系(248)
26. N—si总杂质浓度的确定一四四六研究所(261)
27. 用 $1.06\mu\text{m}$ 激光器作光源测硅单晶少数载流子寿命
.....河北工学院电子系半导体材料教研室(271)
28. 离子探针在半导体分析中的一些应用.....上海计量局三室(282)
29. 高纯硅金属杂质中子活化分析.....中国科学院原子能研究所(288)
30. 扫描电子显微镜在晶体管及集成电路分析中的应用
.....清华大学仪器分析扫描电镜组、中国科学院半导体所(294)
31. 用扫描电子显微镜研究堆垛层错对PN结特性的影响
.....中国科学院半导体所(309)
32. 用X—射线形貌技术研究集成电路工艺片上的缺陷
.....北京无线电器件厂(317)
33. 碘化铵—淀粉试剂显示集成电路元件漏电的研究
.....复旦大学物理系(321)
34. 硅—二氧化硅界面复旦大学物理系(326)

35. 金在硅—二氧化硅化界面的性质和对半导体器件的影响
天津大学无线电系(339)
36. 硅表面二氧化硅薄膜中的钠的沾污中国科学院半导体所(348)
37. 一种简便的MOS电容— $\frac{C_V}{C_{CT}}$ 测试仪.....南京大学物理系(357)
38. 利用C—V特性“三点法”测量表面电荷.....天津大学无线电系(361)

杂质缺陷对器件性能的影响

复旦大学物理系

前 言

器件工作中常以理想情况来看待硅单晶,认为单晶中仅有掺杂元素,而且分布均匀,点阵结构(包括晶格缺陷)在工艺过程中静止不变,实际情况远非如此,单晶中存在有分布极不均匀的各种杂质,个别杂质(氧、硅)的含量甚至会大大地超过掺杂元素,一些杂质原子所处的状态还会随工艺过程变化。点阵结构在工艺过程中也绝非静止,而是处于不断地运动状态,并在工艺过程中发生剧烈的变动,各种点缺陷(空位,间隙原子)进入点阵,作选择性地分布或离开点阵,在应力作用下生成位错及发生位错移动、层错形成、增长及消失,再加在工艺过程中出现的杂质与缺陷相互作用,使情况更为错综复杂,实际情况与理想情况之间的差距给工作中带来了盲目性,使实际结果不能达到预期目标的要求,严重地影响了器件成品率及优品率。

某种意义上可认为器件制造是材料加工工作,是通过各种工艺措施局部地改变材料性能,使材料中呈现出各种形式的杂质分布以制成各种器件。对硅材料性能,即对硅材料中杂质缺陷的规律性有充分地了解,并以此来选用材料及安排工艺措施,对提高成品率及优品率是一个关键的问题,所以开展硅单晶中杂质缺陷的研究是发展半导体电子工业中的一个重要课题。

下面根据国内外的情况及我校的一些工作体会对此作些介绍。

一、杂 质

硅中杂质元素按其性能大体上可分成三类,掺杂元素,金属杂质元素及非金属杂质元素。

1. 掺杂元素:

这类杂质元素是硅中的浅能级杂质,在室温下电离,起施主或受主作用,在单晶生长中及器件工艺中常作掺杂原子,用来改变材料的电导特性,它们的能级位置列于表1中。

表 1 掺杂元素在硅禁带中的能级位置

	P	As	Sb	B	Al	Ga	In
$E_i(\text{ev})$	0.044	0.049	0.039	0.045	0.057	0.065	0.18

此中P、As、Sb是施主杂质由导带底计算能级位置，而B、Al、Ga、In是受主杂质由价带顶计算能级位置。

根据器件参数的设计要求，选用一定导电型号及掺杂浓度的硅单晶、外延片作起始材料，用扩散，合金或离子注入工艺在局部区域引入掺杂原子制造器件，这就会遇到下列二个问题。

(1) 不均匀性

由于各种掺杂元素在固液界面的分凝效应，在熔体表面的挥发及熔体搅拌不均匀，使原始单晶中杂质分布极不均匀，其不均匀程度与所用的掺杂元素及晶体生长工艺有关

(2)。图 1 中给出了各种杂质元素的分凝系数(1)。表 2 中列出了各种杂质的挥发系数。

表 2 掺杂元素的挥发系数

杂质元素	P	As	Sb	B	Al	Ga	In
$E(\text{厘米/秒})$	10^{-4}	5×10^{-1}	7×10^{-1}	5×10^{-8}	10^{-4}	10^{-3}	5×10^{-3}

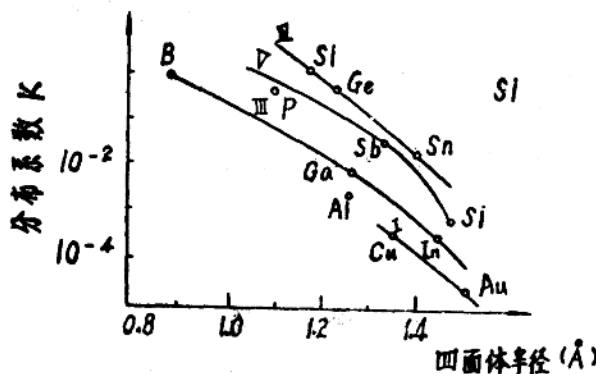


图 1

单晶杂质的头尾不均匀及截面不均匀，使在进行扩散时同一炉中扩散的片子及同一片的各个区域的杂质含量各不相同，即使扩散极为均匀，也会由于原始材料的电阻率不同引起击穿电压不同及制成器件的基区宽度不同引起 β 不相同。材料单位供应硅片或把硅片按电阻率分档制管是较为合理的措施，但仍未能解决截面电阻率不均匀性引起的问

题。国外对此截面不均匀性极为重视,近年来有较大幅度的提高,见表3。

表3 国外截面电阻率不均匀性的历年变化

	1960	1965	1968	1969	1970	1973	1975
日 本	/	/	<15%	<12%	<10%	/	<8%
美 国	<30%	<20%	/	/	<15%	/	12~15%

●美国提出P型单晶电阻率不均匀性少于5%(5)

由于分凝效应使掺杂元素在单晶截面上常作条纹状分布,不同掺杂浓度单晶的化学腐蚀速率不同,使化学腐蚀后表面会呈现环状的表面不平整。(6)

由于截面上电阻率不均匀使功率器件出现局部低击穿,影响耐压特性(7)。在制作二极管时也曾看到由于电阻率条纹引起局部低击穿,出现微等离子发光的条纹状分布(8)。对于集成电路制造,这种影响更为严重,同一片上不同区域的基区宽度不同,使样管失去了参考价值,在调整 β 时某一区域 β 合适,而另一区域 β 却偏大或偏小,甚至穿通,使集成电路成品率,优品率下降。

若采用分辨率较高的扩展电阻法代替探针法来测量截面电阻率不均匀性,那么反映的情况更为严重(9)。我校曾用扩展电阻法测量标准检验合格单晶的截面不均匀性,结果如图2所示,整片电阻率变化达5倍左右,在1毫米范围内变化最剧烈达2.5倍。

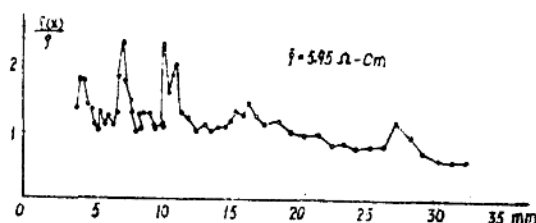


图 2

原始单晶中存在截面不均匀性,各种器件掺杂工艺也同样存在不均匀性(10),图3是用气流携带的磷扩散法掺杂不均匀的形貌图,此图中箭头表示气流流动方向。图4是BN扩散的掺杂不均匀形貌图。图4(a)是预淀积片,箭头表示硅片与石英舟的接触点,图4(b)是图4(a)预淀积片在1150℃湿氧再分布后的掺杂不均匀形貌。图5(a)(b)为各静电扫描及机械扫描的离子注入掺杂的不均匀性形貌。原始单晶中掺杂不均匀与器件工艺中掺杂不均匀的交叠,使情况更为复杂,造成同一片子上器件参数的巨大差别,必然严重影响大规模集成电路的成品率,所以必须注意单晶截面不均匀性及提高掺杂工艺水平才能对成品率优品率有所保证。

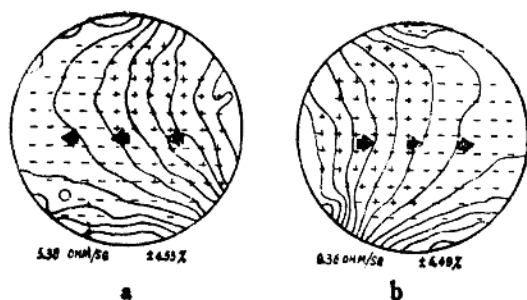


图 3

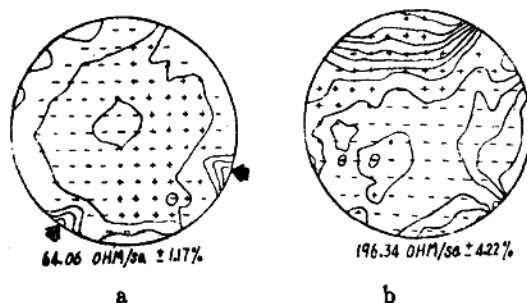


图 4

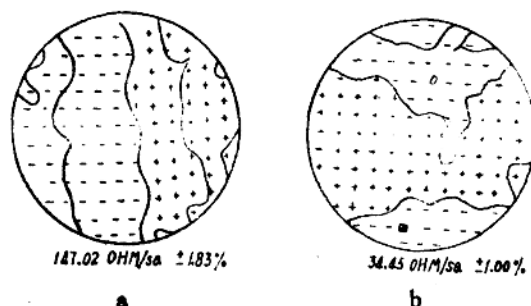


图 5

(2) 杂质补偿

多晶中含有一定量的磷硼杂质，通常用基磷基硼来描述多晶中的磷硼含量，对于基磷为 $200\Omega\text{—cm}$ ，基硼为 $2000\Omega\text{—cm}$ 的多晶，磷硼含量各为 $1.5 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 及 $7 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ ，晶体生长过程中特别直拉单晶由于坩埚沾污会在单晶中引入 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^3$ 的受主杂质沾污(11)。若直拉单晶在生长过程中多次回熔，则会引入更多的受主杂质沾污。尽管单晶生长时通过掺入母合金控制了导电型号及电阻率，但由于上述原因，单晶中总是受主杂质与施主杂质并存，所以电阻率仅能反映二者相互补偿的结果。对于N型单晶，电阻率测量反映了 $N_D - N_A$ 的数量，P型单晶反映了 $N_A - N_D$ （此中 N_A 、 N_D 各为受主杂质及施主杂质浓度），为此引入补偿度参数来描写二类导电杂质的补偿情况，对于P型

单晶定义为 N_D/N_A , N 型单晶定义为 N_A/N_D , 表 4 给出了我校用低温霍尔系数对一些材料补偿度的测量结果。

表 4 硅单晶中的杂质补偿度

样品编号 (P 型)	750103	750402	751202	750503	750505
$N_A(\text{cm}^{-3})$	1.3×10^{14}	1.2×10^{13}	9.7×10^{14}	1.0×10^{14}	2.3×10^{14}
$N_D/N_A\%$	41	59	3.9	29	9.1

样品编号 (N 型)	750601	750604	750606	750508	750608
$N_D(\text{cm}^{-3})$	7.4×10^{13}	6.5×10^{13}	3.6×10^{13}	7.5×10^{14}	8.1×10^{14}
$N_D/N_A\%$	66	76	58	15	13

由表 4 中可看出一些单晶中补偿现象是很严重的, 反型杂质含量与掺杂量很相近各种杂质的分凝系数及挥发系数不同, 使补偿度高的单晶电阻率不均匀性现象更为严重, Shockley(12)曾作了理论计算认为杂质补偿引起 P—N 结击穿电压变动与 $(N_D + N_A)/ (N_D - N_A)$ 成正比, 上无七厂与复旦大学也观察到补偿度高的单晶对高压管的优品率有不良影响(13)。采用补偿度高的单晶作衬底, 在外延层与衬底间会出现高阻层或夹层, 使器件饱和压降增加或使器件制造完全失效, 所以采用低补偿度单晶对器件制造比较有利, 除了单晶中有杂质补偿外, 在器件工艺过程中也会引入浅能级杂质沾污, 我们在将 N 型 $40\Omega\text{—cm}$ 单晶片放在扩散炉中热处理时曾发现表面反型, 即相当有大于 $10^{14}/\text{cm}^3$ 的受主杂质在热处理过程中进入硅片, 这是因为高温时石英管是“透明的”氧化铝管中的铝很易透过石英管壁而引起 P 型沾污。为了减少这类沾污, 国外已用多晶硅管代替石英管来作扩散工艺, 在将 $40\Omega\text{—cm}$ 左右的单晶片作低温钝化时也发现表面反型, 这很可能是由于低温钝化所用的正硅酸乙酯引入的 P 型沾污。

2. 金属杂质:

随着硅材料纯度的不断提高, 硅中金属杂质的含量用质谱分析已显得很困难(14), 对硅中金属杂质作较全面分析的唯一有效方法是中子活化分析(15)。401 所对国内硅材料中杂质的中子活化分析结果列于表 5 中。由于一些金属杂质的平衡分凝系数远远小于 1 (见图 1), 所以区熔法生长单晶有提纯作用。若晶体生长过程中沾污较少, 那么单晶中的一些金属杂质含量应少于多晶, 典型的结果如表 6 所示(15)。

表 5 國內硅材料中杂质含量的活化分析数据

元 素	多 晶	多 晶	单 晶	单 晶
Ce	<0.23	<0.22	<0.14	<0.23
Ba	<8.5	<12	<7.6	<9.1
Th	<0.16	<0.15	<0.091	<0.15
Cr	<0.23	<0.20	<0.14	<0.22
Ag	<0.11	<0.092	<0.060	<0.11
Zr	<10	<8.1	<4.6	<9.2
Cs	<0.022	<6.7	<0.011	<0.020
N	<8.3	<6.7	<4.5	<7.9
Sc	$<1.5 \times 10^{-3}$	$<1.3 \times 10^{-3}$	$<8.3 \times 10^{-4}$	$<1.6 \times 10^{-3}$
Fe	<15	<10	<6.6	<14
Zn	<0.61	<0.59	<0.33	<0.48
Co	<0.034	<0.029	<0.030	<0.036
Ta	<0.027	<0.021	<0.016	<0.031
Au	$<7.2 \times 10^{-4}$	$<7.7 \times 10^{-4}$	$<6.3 \times 10^{-4}$	$<1.1 \times 10^{-3}$
W	<0.017	<0.020	<0.017	<0.020
La	<0.021	<0.014	<0.012	<0.026
Cu	<0.17	<0.082	<0.055	<0.092
As	0.92	0.039	<0.010	0.037
Sb	$<1.9 \times 10^{-3}$	$<8.7 \times 10^{-3}$	$<6.6 \times 10^{-3}$	<0.011
Na	0.22	0.12	0.17	0.20
K	<0.26	1.28	<0.72	<1.4
Ca	<0.035	<0.025	<0.02	<0.029
U	<0.051	/	/	<0.10

表 6 多晶及区域熔单晶中杂质含量比较〔杂质含量(单位: 原子数/Cm³)〕

元 素	多 晶	单 晶
Ag	1.3×10^{13}	$<1 \times 10^{11}$
As	1.2×10^{14}	$<1 \times 10^{11}$
Au	7×10^{10}	1.3×10^{10}

续表 6

元 素	多 晶	单 晶
Ba	1.7×10^{14}	$< 3 \times 10^{13}$
Ca	$< 4 \times 10^{13}$	$< 1 \times 10^{11}$
Cd	4×10^{13}	$< 4 \times 10^{11}$
Ce	未检出	$< 1 \times 10^{11}$
Co	5×10^{11}	$< 7 \times 10^{10}$
Cr	1.1×10^{13}	$< 3 \times 10^9$
Cu	7×10^{13}	1.3×10^{11}
Fe	1.5×10^{14}	$< 4 \times 10^{13}$
Hg	6×10^{11}	8×10^{11}
In	7×10^{11}	$< 8 \times 10^9$
Mo	$< 7 \times 10^{13}$	$< 1 \times 10^{13}$
Ni	2×10^{11}	$< 1 \times 10^{13}$
Pd	未检出	$< 2 \times 10^{11}$
Pt	未检出	$< 4 \times 10^{11}$
S	7×10^{13}	$< 1 \times 10^{14}$
Sb	1.2×10^{12}	$< 2 \times 10^9$
Se	$< 2 \times 10^{11}$	$< 7 \times 10^9$
Sn	未检出	$< 2 \times 10^{10}$
Ta	$< 8 \times 10^9$	$< 3 \times 10^9$
Te	未检出	$< 3 \times 10^{12}$
Tl	未检出	$< 4 \times 10^{11}$
W	$< 5 \times 10^{11}$	$< 3 \times 10^{11}$
Zn	2×10^{13}	$< 1 \times 10^{11}$
Zr	$< 2 \times 10^{11}$	$< 1 \times 10^{11}$

由表 6 中可看出除了少数杂质元素外, 区熔单晶的杂质含量明显地少于多晶, 分析表 5 的数据也可看到相类似的情况, 但不如表 6 那么明显, 这反映出国内拉晶工艺沾污较为严重, 所以提高多晶纯度及减少拉晶沾污对减少硅单晶中的金属杂质有同等重要的作用。

除了原始单晶中的金属杂质外, 器件工艺过程中也会引入金属杂质沾污, 曾有人用

2Mev 质子背反射技术测量了单晶切磨抛工艺中在硅表面引起的金属沾污(16)。得知在切片过程中,火漆会引起Ba、S沾污,切片用水引起K、Ca沾污,切片刀片引起Cu、Ni、Fe沾污,而在抛光过程中硅片与陈旧的SiO₂溶液接触会引入Cu沾污。也曾有人(17)对试剂中Na含量作了分析,发现H₂O₂及H₂SO₄中钠含量最高,在同一工作中也对容器及夹具引起硅片钠沾污作了分析,得知用硼硅玻璃制备的容器盛放试剂对硅片引入钠沾污最大,并且指出在空气中放置硅片也会引起钠沾污。Mantin(15)曾用中子活化技术分析了工艺过程中硅片中金属杂质含量的变化结果如表7所示,此中原始材料是450~650Ω-cm的区熔硅单晶。

表 7 工艺过程中硅片中金属杂质含量变化

工艺过程	杂 质 含 量 (单位ng)			
	Au	Cu	Zn	Na
起始材料	<0.001	<0.02	<0.002	<0.04
研磨片	0.01	17	6	11
腐蚀片	0.03	250	170	30
P ₂ O ₅ 沉积片	未检出	1500	780	620
在一面研磨片	0.2	700	100	40
扩散片	2.4	30	50	30

由表7中可看出在工艺过程中金属杂质含量明显地增加,由这些分析可以看出器件工艺中引入大量的金属沾污,是电子工业中极需注意的问题。就国内情况来看,由于多晶供应不稳定,工艺条件特别是沾污情况变化使单晶中的金属杂质含量变化甚剧。我们曾对某厂二批单晶作了分析,结果如表8所示。

表 8 二批单晶中金属杂质含量比较

样品编号	杂 质 元 素 (单位 PPb)	
	Cu	Au
1a	3.96	0.079
1b	13.3	0.15
2a	206	0.027
2b	247	0.039

此中,1a,1b分别为制二极管效果较好的单晶片及扩散片,而2a,2b分别为制二极管效果极差的单晶片及扩散片。由此可知,尽管该厂工艺过程中存在工艺沾污,但制管

特性差的要害是单晶中Cu含量过高。

综上所述,国外一些检测表明单晶中杂质含量很低,而器件工艺中引入沾污较为主要,而国内似乎两类问题并存,除了要不断提高多晶纯度外,看来减少拉晶工艺及器件工艺中沾污也是急待解决的问题。

在考虑金属杂质对器件性能影响时可分为二类,重金属及碱金属杂质。

重金属杂质主要是指Cu, Fe, Au, Ag, Mn, Ni, Cr等,它们在硅中的能级位置如图6所示(1)。它们均有二个以上的能级。在单晶中能起反型杂质的作用。对于N型单晶呈受主贡献,对于P型单晶呈施主贡献,造成深能级杂质补偿现象,从而导致单晶电阻率变化。对于不同掺杂浓度的P型、N型单晶中金的浓度引起电阻率变化如图7a, b所示(18)。

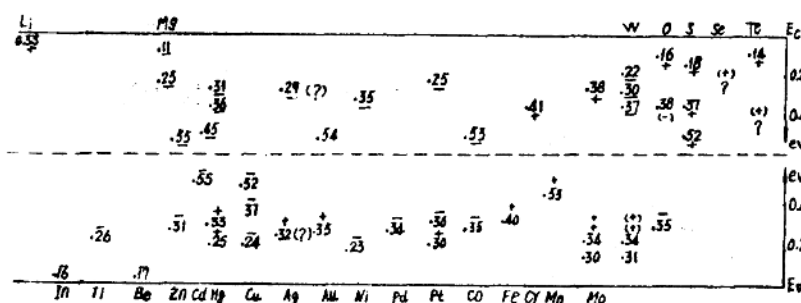


图 6

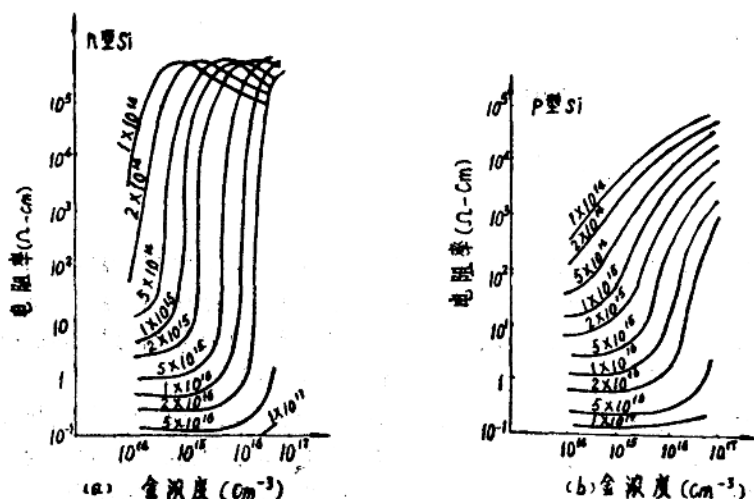


图 7

这些深能级杂质对少数载流子起复合中心的作用,引起少子寿命下降。图8是单晶中不同铜含量引起的少子寿命的相对变化。Bakanowshi 等(18)曾对P⁺-n 二极管作金扩散,观察二极管的反向时间与扩金温度的关系,证实了金浓度增加使少子寿命成比例地下降。

Ghaodlin 等(19)也曾对二极管扩镍,观察到N型单晶中少子寿命也随Ni 浓度增加而成比例地下降。重金属杂质在器件中起产生一复合中心作用,使P-N 的反向电流,正向电流增加。

图9a, b(12)分别给出不同扩金温度(相当于不同的掺金浓度引起的二极管反向电流及正向电流增加的情况。)

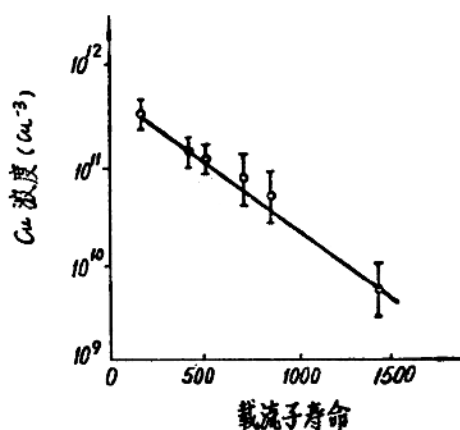


图 8

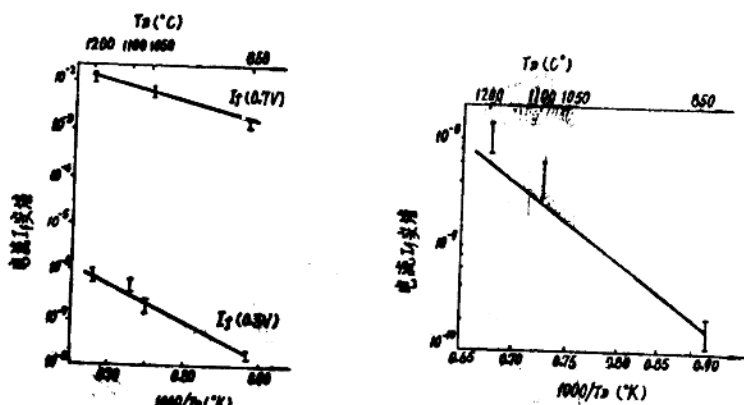


图 9

金属杂质沾污会导致二极管反向特性软化, Goetzberger(20)曾对四组二极管分别引入Cu, Fe, Mn, Au沾污,并观察沾污前后各组二极管的反向特性变化,发现沾污明显地使二极管特性软化。我校也曾对二段制作二极管效果相差极大的单晶用中子活化分析,发现铜含量过高严重影响制管效果(数据见表8)。

Lawrence(21)用电子显微镜观察了Cu在硅中的沉积,指出铜沉积引起二极管漏电流增加。Stickler(22)等也用电子显微镜观察了可控硅中杂质沉积,认为铜沉积引起了可控硅前压降 V_F 增加,反向漏电流 I_r 增加。而用吸除工艺去除这些沉积团后特性得到明显地改善。Lawrence(23)也注意到在硅-二氧化硅界面处Ni沉积引起微等离子击穿。对于电荷存储器件重金属杂质对少子的复合作用引起电荷存储时间的减少。在晶体管的

基区中重金属杂质增加了少子复合, 减少了输运系数而导致电流放大系数的下降。所以在器件制造中除了为提高开关速率而掺金外, 重金属杂质总是影响成品率的重要因素。即使以往一直认为影响器件成品率的各种晶格缺陷, 现在也弄清它们也仅有在重金属杂质沉积时才被“电激活”, 对器件成品率产生影响(11)。

在硅点阵中一些重金属杂质的四面体半径较硅大许多(见图1), 这就使它们在硅点阵中会引入较大的点阵畸变, 呈现不稳定状态。它们的溶解度随温度(1)发生剧烈变化,(见图11), 使它们在室温条件下易出现过饱和现象, 而发生沉积。它们的扩散系数(1)较大, 使它们在硅中极易移动(见图10),

在高温条件下它们扩散速率足够大, 在晶格畸变应力场与金属杂质引入的点阵畸变应力场的相互作用下, 促使它们向晶格畸变区聚集。这就造成它们容易在位错(23), 层错上沉积, P-N结区沉积, (21)(22) SiO_2 , SiC 沉积处沉积, (24, 25, 26) 硅富氧区聚集, (27, 28) 在 SiO_2 与 Si 界面处沉积, (23), 甚至在外延层表面富集(29)。图12a, b 分别给出在 B 掺杂衬底及 Sb 掺杂衬底上外延生长时金属杂质在外延层表面富集的情况。

金属杂质也会在磷硅玻璃及硼硅玻璃中聚集。图13给出了磷硅玻璃及硼硅玻璃对于金的吸除情况。(30)利用这些特性可以通过各种途径来有效地吸除各种金属杂质, 减少它们的危害性。

3. 非金属杂质:

氧与碳是硅中主要的非金属杂质。据报导(32), 多晶硅中含氧 $2.5 \times 10^{16} \sim 2.5 \times 10^{19}$ 原子数/ cm^3 , 含碳 $10^{15} \sim 10^{16}$ 原子数/ cm^3 (32), 直拉单晶生长过程中由于熔硅对石英坩埚的浸蚀, 发生 $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$ 反应, SiO 进入单晶引起了单晶中的氧沾污, 使直拉单晶的氧含量可高达 2.34×10^{18} 原子数/ cm^3 (熔硅温度下的最大溶解度), 根据一些单位检测, 国内直拉单晶氧含量为 $7 \times 10^{17} \rightarrow 2 \times 10^{18}$ 原子数/ cm^3 , SiO 的饱和蒸汽压较低, 在熔硅温度下为 10mmHg, 所以极易在熔硅表面挥发, 理论计算仅需 0.04 秒即能使熔硅中的 SiO 浓度减少 $1/e$ (33), 采用增加坩埚直径与单晶直径的比值(即增加熔硅表面积)及提高真空度加速 SiO 的挥发可使直拉单晶的氧含量降低到 $1 \sim 2 \times 10^{17}$ 原子数/ cm^3 (34), 而直拉单晶的表面 2 mm 的薄层内因 SiO 挥发, 氧含量可低于 10^{16} 原子数/ cm^3 。氧的分凝系数各种报导有较大出入(35, 36)。看来氧的分凝系数与 1 相近, 区熔对氧没有提纯作用, 但由于区熔单晶不存在坩埚沾污, 而且在生长过程中多晶中的氧以 SiO 形式由熔区表面挥发, 因而区熔单晶的氧含量可以抵达 10^{16} 原子数/ cm^3 , 国外已有氧含量 $< 10^{15}$ 原子数/ cm^3 的单晶出售(37) (国内区熔单晶的氧含量为 $1 \sim 4 \times 10^{17}$ 原子

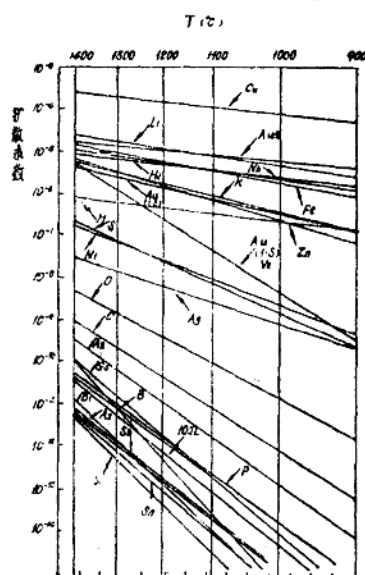


图 10

数/cm³), 直拉单晶生长过程中熔硅表面挥发出来的 SiO 与单晶炉中加热器作用生成 CO, 会引起单晶中的 C 沾污(33), 并使单晶中碳含量以 1.5~2 倍/小时的速率增加(39), 熔硅温度下碳的溶解度为 3.5×10^{17} 原子数/cm³, 它的平衡分凝系数是 0.07(40), 促使单晶中碳作条纹状分布(41), 区熔单晶由于没有碳沾污所以碳含量较低。国内区熔单晶碳含量为 $2 \sim 5 \times 10^{16}$ 原子数/cm³, 直拉单晶碳含量为 $1 \sim 3 \times 10^{17}$ 原子数/cm³, 碳、氧在硅中有相斥现象, 碳浓度增加引起氧浓度减少, 如图14所示。

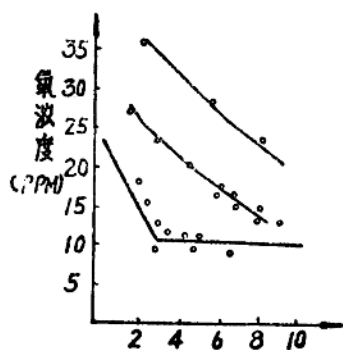


图14 碳含量(PPM原子)

氧在硅中以多种形态存在, 间隙态氧引起 1106cm^{-1} 的红外吸收带(42), 利用此可测量硅单晶中的氧含量。氧与空位复合时, 引起 836cm^{-1} 的红外吸收带(43), 在 450°C 热处理时, 1106cm^{-1} 吸收带形态发生如图15所示的变化(44), 1000°C 以上热处理时以 $\beta\text{-SiO}_2$ 形成沉积, 随热处理条件不同沉积物大小可以从 $0.1\mu\text{m}$ 到几十微米之间变动(45, 32), 在 1300°C 热处理时 $\beta\text{-SiO}_2$ 又分解成间隙氧(47)。碳在硅中处于替代位置并引起 607cm^{-1} 的红外吸收带(48)利用此可测量硅中的碳含量, 热处理出现 SiC 沉积引起 789cm^{-1} 的红外吸收带(49), 在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 之间热处理时出现各种 C-O 组合状态(50), 并引起 922cm^{-1} , 932cm^{-1} , 1104cm^{-1} 的吸收带(51, 43) 硅单晶中含有氧、碳原子数目较多(对于 2×10^{18} 原子数/cm³ 的氧含量单晶相当于硅中含有万分之一的氧), 在热处理过程中, 状态变化又极复杂, 这就使它们对硅材料性能的影响较大, 尽管对 O、C 杂质在硅中行为的研究工作很多, 但仍有许多机理问题有待弄清, 下面把一些公认的氧、碳杂质对硅单晶性能影响的情况作些介绍。

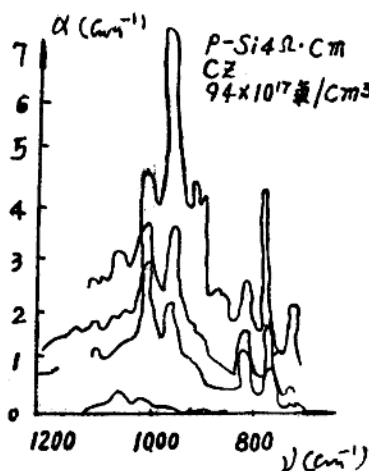


图 15

(1) 在热处理过程中引起电阻率变化

450°C 热处理时氧作出能级位置距导带为 0.13eV 及 0.3eV 的施主贡献(47)。图16给出了 450°C 处理时间与施主浓度增加(Δn)的关系, 一些人认为这是由于形成了 SiO_4^{+} (52), 这些施主浓度的增加正比于氧浓度的四次方, 而最大施主浓度的四次方与氧浓度三次方成正比(52)。对 10^{18} 原子数/cm³ 的氧可以生成施主浓度多达 $10^{16}/\text{cm}^3$, 在 P 型单晶中 450°C 热处理时氧会使受主杂质转化为起施主贡献, 有人认为这是氧的八面体形式包围