

国外硅材料质量进展

译文集

上海科学技术情报研究所

5
68

内 容 提 要

本译文集选自国外会议录和部分期刊杂志专题文章共十四篇。内容涉及对硅单晶内在质量的分析、检测和晶体生长控制。可供科研单位、生产单位和硅材料战线广大工人、技术人员参考。

国外硅材料质量进展

译文集

•

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

•

开本: 787×1092 1/16 印张: 6.5 字数: 160,000

1977年10月第1版 1977年10月第1次印刷

印数: 1—3,700

代号: 151634·365 定价: 0.85 元

(限国内发行)



前 言

在毛主席“**自力更生、独立自主**”方针指引下，社会主义新生事物的烂漫山花处处争艳；在以华主席为首的党中央一举粉碎王洪文、张春桥、江青、姚文元“四人帮”篡党夺权阴谋所取得的伟大胜利凯歌声中，我国半导体材料战线生产和科研形势一派大好。自一九七二年全国硅材料提高质量交流会议之后，全国各地对硅材料内在质量的认识又有新飞跃，当前正以豪迈的步伐向控制硅材料内在质量的自由王国进军。硅材料生产的大好局面，雄辩地说明“**无产阶级文化大革命是使我国社会生产力发展的一个强大的推动力**”这个真理。

遵照伟大领袖毛主席“**应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化**”的教导，本译文集介绍了国际会议录和部分期刊杂志有关晶体缺陷、质量分析、检测鉴定和生长工艺等专题文章十四篇，以期达到了解国外对硅材料内在质量当前研究的一些动态。

由于所选资料均为资本主义国家的作者原著，其中必有不少片面和吹嘘之处，因此必须“**把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收**”。

译文集由洛阳单晶硅厂译校。由于编辑水平所限在译文集出版过程中一定存在很多问题，至希读者给予批评指正。

上海科学技术情报研究所
一九七六年十一月

目 录

1. 半导体晶体制备时点缺陷的引入机理	(1)
2. 稀碳浓度的碳-硅相图和碳对切克劳斯基硅晶体生长的影响	(11)
3. 无旋涡硅晶体中的微缺陷	(16)
4. 无位错硅晶体中生长条纹的结构和起源	(23)
5. 区熔硅单晶的电阻率形貌和生长小平面	(31)
6. 最近关于旋涡和条纹比较的研究	(38)
7. 无位错硅单晶中沿旋涡产生的位错	(42)
8. 区熔单晶中的生长条纹和旋涡	(49)
9. 不同条件下生长的无位错硅晶体中点缺陷的铜缀饰和 X 貌相图	(59)
10. 用定量自体射线照相法研究硅中掺杂元素和杂质元素的分布	(66)
11. 退火处理之后 p 型掺杂硅单晶的载流子寿命	(71)
12. 硅表面损伤的检测 缺陷的起源和繁殖	(76)
13. 热氧化之后硅表面的缺陷结构	(88)
14. 在减压情况下的切克劳斯基硅晶体生长法	(98)

半导体晶体制备时点缺陷的引入机理

Erhard Sirtl

美国 道-康宁公司

«Semiconductor Silicon 1973», Howard R. Huff and Ronald R. Burgess, The Electrochemical Society, INC., Princeton, New Jersey. (p. 54~178)

对硅基体中点缺陷的分布来说,在宏观、微观和原子范围内平衡态的建立是主要的推动力。在原子基础上的适当的动力学模型,极大地促进了对晶体生长时的引入现象及对由淬火或退火所产生的聚集效应的了解。强调了硅的工艺。讨论的要点是:从液相和气相生长晶体时的分凝作用,在无位错晶体中某些杂质的复合、迁移的不同形式和沉淀作用。

一、引言

在半导体晶体热处理或生长时,引入机理往往仅由动力学性质来研究。但在许多情况中第一手材料必须按照在半导体晶体和相关的流动相(液体或气体溶液,晶体表面)之间平衡的情况下,溶质宏观或原子的特征能量的最小值来验证。

应该指出,五十年代末到六十年代初期已经发表了许多最有意义的相互关系,在这段时间之后,繁荣兴旺的器件工业不断增长的要求,也无助于我们对硅的体性质知识的充分理解。但在稍后,现代器件工艺的方向,给我们对有关化学汽相沉积(CVD),外延生长缺陷的性质有惊人的理解。同时也导致对熔体生长和在无位错晶体中扩散现象有更深入的了解。

二、熔体结晶

引入效应的经典情况,即在晶体和熔体界面间杂质元素的分布,应放在这篇文章的开头。目前,这个研究领域已失去一些它以前的吸引力(见 Pfann^[1]、Hall^[2]、Thurmond^[3]、Trumbore^[4] 等等)。这个意见可用简单方法,精确分析微量缺陷的性质来证实。但是直到现在才得到对电性质不活泼的元素研究互异结果。特别是,这适用于第二周期的非金属,如硅中的杂质。

大家知道,经过整整十年,碳的溶解度和分凝系数才取得一致。因此,正在积极鼓励人们在已知的数学关系和经验法则的基础上,具有寻找一种能及时和正确预定某些参数的可能性了。首先,我们使用了常引用的 Trumbore^[4] 图,这个图企图得到理想分凝系数 $k^0 = C_s/C_L$ 与四面体的共价半径 r_{tet} 或不同元素 M 的原子升华热焓 $\Delta H_{298}(M, g)$ 之间的关系。于是外来原子的大小可以认为是与溶解度极限值直接相关的,是预料的晶格畸变的一种表示。另一方面,一个元素的原子升华焓是原子相互吸引能的度量,这种吸引能在溶解时必须克服。在图 1 中, k^0 对 r_{tet} 作图,各种点的位置说明这样一个规律,即等电子结合的元素是按周期表的族排成曲线的,而半径最小的元素具有最大的分凝系数。对于碳 Trumbore 用

这个图假定(外推) $k^0 \geq 1$, 为了证实这个假定的各种实验成果, 在专家们中间产生了混乱。直到现在, 大家知道, 还没有一个 $k^0 \geq 1$ 的二组分的硅体系。与此同时, 用足够精确的方法^[5~8]测定了碳的 k^0 值是 $0.05 \sim 0.10$ 。 $r_{\text{tet}} 0.77 \text{ \AA}$ 和 $\Delta H_{298} 171$ 千卡/克分子的二个点没标在图 1 和图 2 中。但他们指出, 杂质原子 M , $r_M > r_{\text{Si}}$ 作替代式的引入, 根据他们在 $r_M > r_{\text{Si}}$ 范围内的观察, 随着 ΔT 的增加将导致 k^0 值的降低。终于这两种图型对外推预测都不适用。它需要用化学键和 Weiser 类似的晶格畸变能来补充^[9]。

现在让我们考虑一个建立在掺杂物质的分凝系数和它在金刚石晶格中最大溶解度 C_{max} 之间的关系上的另一种曲线。图 3 中所绘的线性关系是 Fisher^[10] 第一个在纯粹的实验基础上揭示出来的。它对许多溶解于锗和硅的元素很适用。但是这个概念对周期表的第二周期来说是失败的。这一点可由图中 C 、 O 和 B 值清楚地看出。当这些元素作二元硅系统组分时, 它们的特性是什么呢?

元素 B 、 $C(N)$ 和 O 具有以下共性:

- 1) 四面体共价半径比硅小。
- 2) 在相应的二元系统中, 至少有一个比硅熔点高的相。
- 3) 接近相图中富硅的一边有一个退缩的共晶点。这个低共晶点可以用下列关系式表示:

$$T_e - T_m = \Delta T = R \cdot T_m \cdot T_e \cdot \ln(1 - X_e) / \Delta H_m \quad (1)$$

T_e 是三相共晶点, T_m 是硅的熔点(两者都是绝对温度)。 ΔH_m 是硅的熔化潜热, X_e 为共晶点处溶解元素的克分子份数, R 是气体常数。低浓度时方程式(1)可简化为:

$$\Delta T = -R \cdot T_m \cdot T_e \cdot X_e / \Delta H_m \quad (2)$$

图 4 所示的部分 Si-C 相图取自 Nozaki^[6]。近来 Bean 和 Newman^[11] 研究的在不同温度下碳在硅晶体中的溶解度值与前者研究的数值很相符。图 5 的 Si-B 系统相图是由不同作者的可靠数据组合而成的。用上述方程, 根据 Hesse^[12] 的温度函数 C_B 的外推值和分凝系数是 0.8, 可以计算共晶点。Si-O 的全部相图一直没有很好地建立。并且在它分布的区域内对压力有强烈的依赖性。然而知道了 k^0 和 X_e 数据^[11, 4] 就可以导出“微共晶点”这样的结构来。不幸的是, 对 Si-N 系统用类似的计算方法可利用的实验数据还不充分。

与许多典型的掺杂材料相比, 某些指定元素的不同性质, 可由它们的对数图中(图 6)的溶解度曲线的直线性来表达。对比之下, 镓的曲线呈现出退缩溶解度特性。Statz^[13] 用 Lehoeve^[14] 的理论和论证对 Fischler 关系式作了讨论。其结论是: 只要各种最大溶解度值的温度与硅熔点相比其差不是十分小时, 掺杂元素就会遵守经验测定函数的条件。然而, 这是在两个温度都近似相同的情况下讨论的。在 $70 \sim 250^\circ\text{C}$ 范围内对 B 、 O 、 C , $T_m - T_{\text{max}}$ 的典型数据分别是 20、0.09 和 0.045°C 。由此可见, 这种估算的经验方法仍然只限于用于所议论的问题。

从熔体中制取晶体的唯一特点是在一个相当短的时间内, 必需移走凝固过程所散发的大量潜热。这个性质导致了拉晶工艺局部和熔体局部产生的热流波动(自然振荡)。与前节所述相反, 晶体生长时所伴随的不均匀性, 包含着一个典型的生长动力学的问题^[15~20]。Gatos^[18~20] 和他的合作者特别注意这些波动现象和影响这些波动的因素。与相同外相界处(平行于生长方向)的共晶点退化相反, 在重掺杂晶体中从头到尾都是组成过饱和作用, 垂直于生长方向上的条纹是由于在结晶时生长速率的强烈变化, 使有效分凝系数变化的结果。

Muller 和 Wilhelm^[17] 研究了在熔融状态下半导体和金属中存在的温度波动的特性。在凝固过程中, 掺杂材料在晶体中分布的最终精细结构, 绝大部分被晶体在一个不均匀热场中(很难避免)旋转时所产生的粗糙条纹图案所重迭。

当温度波动到达它的最高值时, 结晶速度降低了, 甚至在某种程度上结晶再熔解了, 达到接近真正的平衡条件很短暂。其后由于扩散的限制, 在生长前沿的迅速推进中, 外来原子所增加的干扰将不再沿着液相的移动而传播, 它将在非平衡条件下引入到固体中。这个理论也可以用于不能与其它晶格缺陷相互作用的空位的情况下(如无位错晶体中), 并导致在空位过饱和区域生成空位团。Mühlbauer^[16] 研究了不同的替代式点缺陷的波动强度, 如所预期的那样, 发现点缺陷的波动振幅随 k^0 数值的减小而增加(图 7)。

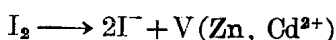
在低位错和无位错晶体中, 呈现出另一个效应, 这个效应敏锐地影响点缺陷径向分布的均匀性。如果在 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的晶体界面上呈现凸的剖面时, (111) 小平面就在此生成^[15, 21]。由于小平面对非小平面区域需要熔体更大的过冷度, 迅速生长的时间就减少了, 与此同时在两次“停止”生长之间的层, 相比之下生长会更迅速并含有高浓度的掺杂元素。

对每一个元素来说, 都存在着一个临界生长速度, 超过这个速度, 在相界面区域的两边, 掺杂材料的浓度相同。这是抑制条纹和径向不均匀性偶而使用的一个方法(图 8)。一般说来降低温度梯度和减少熔体的体积都可达到同一目的^[17]。不幸的是: 各种晶体生长方法的机械和几何学上的限制, 往往需要有一个较早的兼顾。最近, Lichtensteiger 等^[20]在某些情况下通过在晶体/熔体相界面处产生一个强电场, 对掺杂材料引入的强烈影响作了研究。这可能在解决这些问题方面会得到重大结果。

三、由气相分解的结晶

当晶体从溶液中生长时, 引入一些一定程度的杂质是不可避免的。这是由于晶格与溶剂本身相互反应而引起的。因此, 在水溶液的情况下, 发现引入了 OH^- 离子。在熔盐的情况下, 就产生阴离子和阳离子的引入。当 III-V 族化合物从一个过量金属组分中结晶时, 就导致高浓度的 B^V 空位, 甚至由气相分解结晶时, 可预料存在着一个最低的类似效应。因为这种相互作用不能被压抑住。

以前, Schäfer 和 Odenbach^[22] 用示踪法研究了在输运反应中碘的引入作用。在这类结晶过程中, 我们假定形成了平衡状态, 温度和引入的杂质浓度可以用方程式清楚地描绘出来。



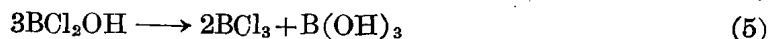
在以后的工作也说明, 在同一个锌的硫属化合物系统中, 碘的浓度如何随阴离子的半径或它的原子体积的增加而增加(图 9)。最后, 在分子体积基本不发生变化的等电子系统中, 从对碘浓度的比较中可以看出, 存在着使运输剂的引入速率随基体阴离子的特性而变化的强烈比例关系(图 10)。还不能说已足够清楚的是: 形成半导体晶格的原子与掺杂元素的化学关系, 在它的溶解度和在许多晶体中所呈现的不同的物理现象上有着决定性的作用。对基础研究来说, 在闭管系统中的化学输运反应具有优点, 就是常常在相界面上存在着真正的平衡态。在同时引入各种掺杂剂的情况下, 平衡条件可以演变成更为复杂的数学形式, 关于

这一点 Lever^[23] 对 Ge-Ga-I 系统的研究特别重要。Kröger^[24] 和 Lebovec^[25] 对这个题目也作出了有益的贡献。

在此期间, 强制对流系统在气相沉积工艺中变得很突出, 就以在可逆反应系统中外延层的沉积来说, 可以假定在晶体的表面处接近平衡条件, 但是, 同时应附带假定掺杂剂可由迅速适应此平衡的化合物引入。已经完成了一系列关于点缺陷引入的定量或半定量的研究。特别在 Si-Cl-II 系统。它表明掺杂材料可细分为两类^[26]。第一类各个氯化物的还原几乎是完全的 (P, C)。第二类氯化物相的稳定是显著的, 甚至溶液的热能在可能增长的情况下, 元素本身也是不可能沉积的 (Al, Ga, In)。第一类挥发元素在气相和固相间的分布可以用亨利定律来描述。在其它情况下我们碰到了一个混合的状态, 在那里气相平衡跟掺杂材料的溶液热焓一样, 将发挥它们的影响。砷等价引入而来的偏差^[26]可认为是它们的气态单氯化物稳定的缘故。这个说法用在锑和 Nuttall^[28] 所描述的氯化物系统。在引入速度对它的浓度的依赖性上尤其是如此。这个类型的映象进一步帮助了夹层法系统全部输运作用的研究^[29, 30]。但是某些观察结果必须与氧产生的效应一起来讨论(见下文)。

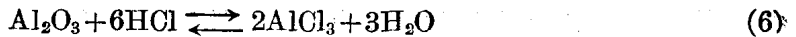
在现代的气相外延中, 越来越多地使用不可逆反应。我们碰到的这种简单形式是把掺杂元素的氢化物, 如二或十硼烷, 输送到含卤素的气相系统中。在卤化硼系统中, 多半观察到气相中硼浓度对 (B/M) 固和 (B/M) 气 ($M = \text{Ge, Si}$) 的比例有强烈的依赖性。用硼烷观察到了超过几个数量级的成比例的 (不相等的) 引入作用^[31, 32]。我们注意到了这些硼烷氯化过程的高活化能造成它们这些特性的原因(在别处讨论)。发生在 PH_3 和 AsH_3 这类易分解的氢化物中, 不是完全成比例引入的事实为 Swanson 和 Tucker 用类似的 $\text{P}_2 \rightleftharpoons 2\text{P}$ 或 $\text{As}_2 \rightleftharpoons 2\text{As}$ 平衡所解释^[33]。为了解释实验测定值, 通过合理的计算得到一个可用的模型。应该指出, 存在于相边界处的单个原子在引入作用的动力学中的重要性还没有得到足够的重视。实际上, 没有反向推动力的整个不可逆性优点, (如在 SiH_4/PH_3 中) 表示在它本身排除了籽晶对沉积层掺杂的剖面效应^[31]。在 III-V 族混晶生长过程中, 这个反应可以用来得到两个 B 组分的高常量比。

我不喜欢没有讨论氧沾污的重要性就结束本节。如果在晶体或输运相中的元素对氧有高度的亲合性时, 就会明显地观察到它们的相互反应。如硼对氧有很大的亲合性, 就提纯效果而言, 似乎很有益。大家知道, 在氯硅烷中痕量水是通过硅烷醇^[34]或硅氧烷^[35]根据下式变换的。例如:

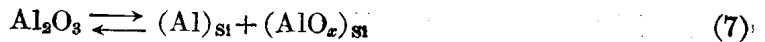


于是最后在固相中形成聚合的硼-氧化合物。不同作者观察到的这类现象似乎导致了低浓度时 BCl_3 或 BBr_3 掺杂效率的指数衰减。同样, 铝(以氯化物存在于原始材料中)亦可通过水解除去。向硼-含有硅烷-氢的混合物中故意加入氧, Bloem^[36] 观察到了(在硅沉积时)硅中受主成分的降低。这个降低可用在较高温度下, 择优形成挥发的硼氧化物来解释。在五十年代, Theuever (Bell) 已把类似的反应应用在提纯上, 他证明了在 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合气体中区熔, 可以降低硅中硼的含量。为了使这个认识更完全, 在比较切克劳斯基拉制法和悬浮区熔法时, 观察到的分凝系数的偏差^[37], 再一次假定氧含量的增加导致了 III 族元素的 K_{eff} 低数值。

人们还不知道, 在通常的硅沉积温度下, 表现出同样挥发性的铝-氧化合物。但是, 如果反应器内有氯化氢, 在氧化铝存在时, 它将建立下列的平衡^[38]:



与铝相比较, 由于氧大大过量, 在硅中的“氧化物”以 $(\text{AlO}_x)_{\text{Si}}$ ($x \geq 1$) 的形式表示为宜。这种聚合物的形成, 似乎是在 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 P_{AlCl_3} 的存在下引入少量铝的原因^[40]。[方程(6)的逆反应]这类复合物或者是电性质是不活泼的, 或者经过适当的温度处理后形成施主中心^[39]。但是, 如果在硅沉积后熔化时, 这个复合物将溶解, 并导致可以用电学方法测定的受主铝的偏析^[40]。当在蓝宝石上沉积 Si 时, 由于 Al 和 O 存在着可比拟的浓度, 在两个固相之间将按类似的方法建立平衡。



由上所述, 显然, 在这些沉积物中应发现受主铝。Bloem 和 Scholte^[80] 所观察到的, 在两个紧密相邻硅片间的铝输运效应, 可能具有同样的背景。

上面所描述的, 由于不可避免的氧沾污引起的副效应, 在微晶的化学汽相沉积层中又重现了。在这里, 低的沉积温度与大的“内表面”联系在一起。对重复制备含有低硼和低铝的 P-掺杂层来说非常困难^[41, 42]。在 Si-SiO₂ 边界层处, 由于扩散过程 III 族受主元素的耗尽效应也是以类似的化学反应为基础的。

四、在无位错硅晶体中的扩散、复合和沉淀

由于无位错硅晶体的可用性和重要性, 使我们恢复了对点缺陷通过扩散相互反应的研究。在处理更特殊的效应之前, 对各种特别有意义的(主要是那些扩散填隙)点缺陷及其平衡浓度与温度的依赖性进行回顾是适宜的(图 11)。有关空位的数据不太可靠, 按照 Seeger^[44]在熔点时空位浓度的理论极限值标在图形的上端, 单空位(V)和双空位(VV)曲线的的数据, 我们取自 Kendall 和 Devries^[45]。V 表示单空位的温度函数, 它是根据生成能计算出来的, 它是原子升华焓的一半。这种空位的最高浓度, 要比在图中所列举的所有其它点缺陷的浓度都低。不幸的是氢溶解度的可靠数据和它的温度函数还没有得到利用。但是, 这个图形是由“理想”的数据编辑成的。它完全忽略了不同点缺陷之间的相互作用。更为彻底的研究已经考虑了由于引入替代式杂质而产生的空位总平衡浓度的变化。特别是在掺杂范围内, 这些替代式杂质在静止的晶格中很明显地超过了空位的浓度。

按照我们在表 1 中对给定温度下在 Si 中具有相当的扩散常数的不同元素的原子半径的比较, 就是在考虑了不同荷电的情况下, 也不能直接找出其相互关系来。这一点很清楚, 这里相邻格子的连接类型起着决定性的影响。表 2 列出了两种不同厚度的硅片和在不同的温度时硅中不同点缺陷的扩散程度, 以便定量比较快扩散原子的性能和这些快扩散原子通过键与其相邻原子间的强烈作用。为了简化, 假定在相界面处外来原子的有效浓度降到零^[46](例如通过挥发作用)。值得注意的是在 1200°C 经过 1¹/₂ 小时的退火处理以后, 最快的扩散原子浓度在绝大多数的原样品中心, 减少了二个数量级。另一方面, 经过这段时间后, 氧和碳原子实际外扩散速率可以忽略, 甚至在薄的硅片上都是如此。

从扩散速度的角度来看, 在空隙中的可迁移的原子之间, 我们能考虑的主要差别又是什么呢? 象氦($D_{1300} = 1.0 \times 10^{-5}$ 厘米²/秒, $r_{\text{tot}} = 1.22 \text{ \AA}$)和其它所有的惰性气体的元素(离子), 不管它们的半径如何, 都具有在一个数量级内的高的扩散速度(表 1)。氧虽然其共价半径确实比 $r_{\text{tot}}(\text{Si})$ 小, 但是在间隙位置上与硅的晶格, 共用了两个共价键。对碳来说, 其主

要的 SP^3 键的系统一直没有触动。因此,实际上它不可能以通过或停留于硅晶格中的间隙位置而移动。

但是,快扩散元素在它们寻求低能量位置的趋向上有很大的不同。如果根据金与空位的反应,金就优先引入到晶格的位置:



在更小程度上,这个原则也适用于铜,其替代式受主的引入速率是受施主浓度控制的^[48]。



后面的离子呈现硅的电子结构。它仅存在于重掺杂 N 型晶体中。另一方面,铜在晶体缺陷重的应变区内有形成沉淀的很大倾向(借助过饱和空位?)。在辨别出这沉淀的性质是 Cu_3Si ^[49] 之后,似乎可由驱动力而得到 Cu^+ 的键能。

硅中的氢知道得相当少^[45]。有人曾指出,氢原子可能是电离的元素,它甚至在低温时以 $D > 10^{-4}$ 厘米²/秒的扩散常数穿过晶格^[50],当硅中保留一定数量的氢时,可以认为,这些离子(原子)或是在空位处结合形成 $Si-H$ 键,或是同氧和其它杂质形成复合物。与氧相比,锂的键能显然较高,硅中的锂可用于电学测量和在低温下作一些缺陷的鉴定^[51]。

无位错硅中,绝大多数直接或间接的点缺陷痕迹,都同硅晶格中氧的热经历有关。用氧与空位或与快扩散元素复合物的形成和显示来区分所报导的现象的不同类型。现只能在光学和电学方法的基础上讨论复合物的第一阶段^[54, 55]。高聚焦的透射电子显微技术^[56, 57]、X射线形貌术^[58, 59]和适当地择优腐蚀技术^[60, 61]对于进一步深刻地了解沉淀物的动力学来说,已被证明是有价值的工具。碳的沉淀现象很少看到,除非具有高浓度和大量的碳,同时掺有硼或氧(11)时,才能确定。此外测定了同 Li 、 O 等间隙元素形成的复合物,实际上 Newman^[63] 已发现了一个属于 $O-O$ 组合的谱带。

还应该对由不均匀生长和过冷生长晶体随后在不同温度下退火所产生的缺陷图之间的差别作一些讲述。第一种情况,表征是由生长引入缺陷的或多或少的缀饰应力场。然而,第二种情况可观察到从过饱和杂质的络合物或沉淀到任何第二相的夹杂物的完全溶解或再分布的不同程度的非平衡态。后一种情况,许多实验的观察结果都与对球体部分作扩散极限生长的 Ham's^[64, 65] 方程有关。但是,关于少数原子复合物转变成空位团,以及随后转变成第二相的不同步骤,还需作更多的学习。

.....

五、图 表

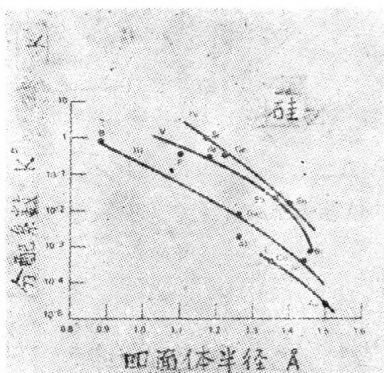


图1 硅中各种元素的理论分凝系数 k^0 跟原子半径 r_{tet} 的关系(据 Trumbore)。

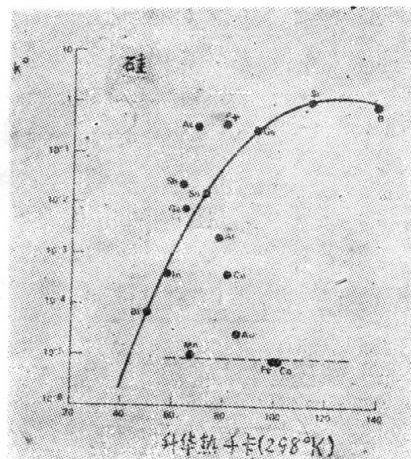


图2 硅中各种元素的理论分凝系数 k^0 跟原子升华热 $\Delta H^0_{298}(M, g)$ 的关系(据 Trumbore)。

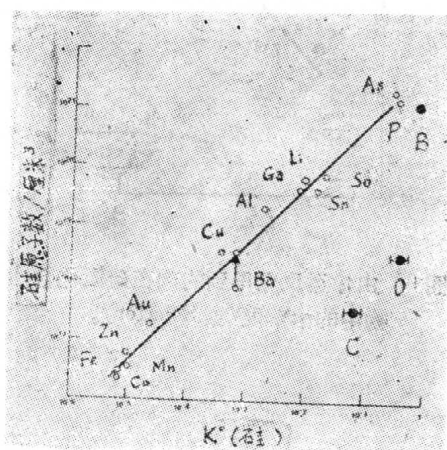


图3 硅中各种元素的最大溶解度 C_{max} 和 k^0 之间的关系(据 Fischer)。

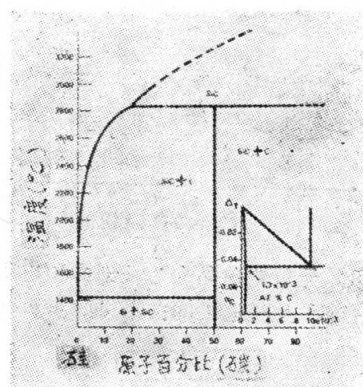


图4 Si-C 相图。

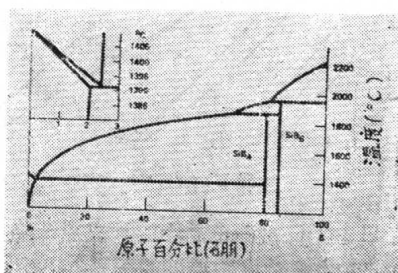


图5 Si-B 相图。

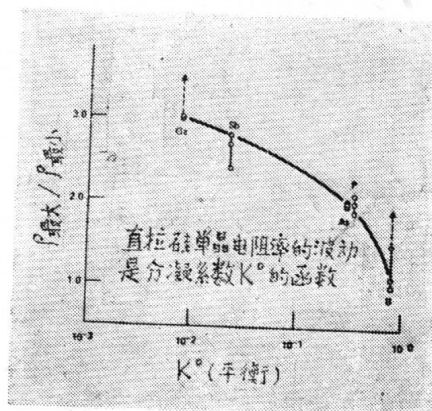


图7 有坩埚硅单晶的电阻率波动幅度(据 Mühlbauer)。

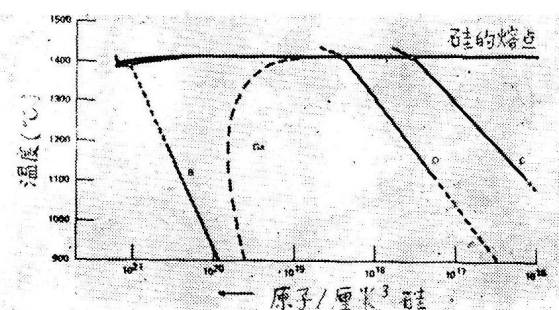


图6 硅中B、O和C的溶解度对温度的依赖关系。

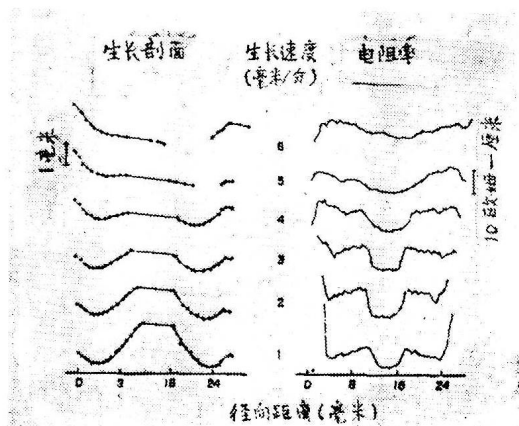


图8 区熔无位错单晶的生长剖面和电阻率径向分布跟生长速度的关系(据 Ciszek)。

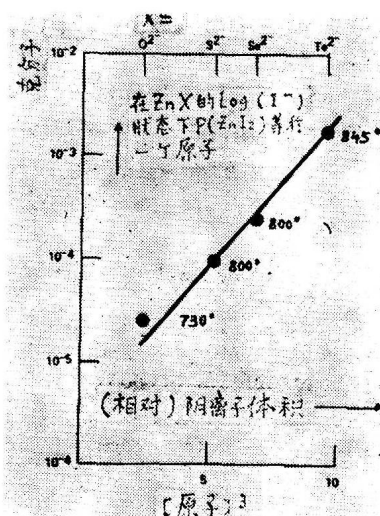


图9 由输运反应得到的碘在硫属化合物中的溶解度(据 Schäfer)。

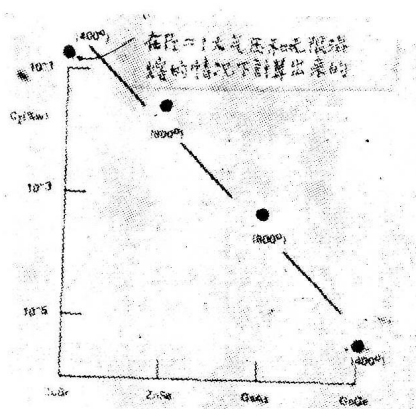


图10 由输运反应得到的碘在具有各种离子特性的等电子半导体中的溶解度(据 Schäfer)。

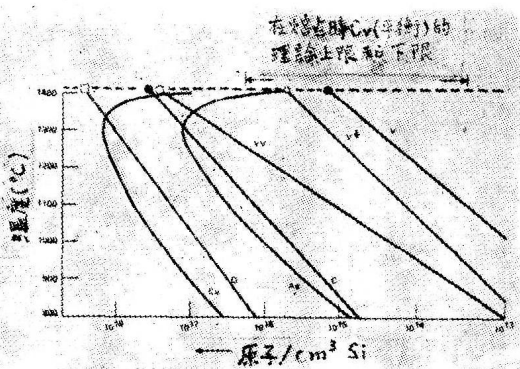


图11 无位错硅单晶中的独立点缺陷和空位浓度跟温度的关系。

表1 原子半径 r_{tet} 与扩散常数 D_{1300}

荷电原子的 r_{tet} 埃	H	Li	Cu	Au	O	C	Si
0	0.3	1.23	1.35	1.50	0.66	0.77	1.17
+1	(0)	0.60	0.96	(1.10)			
+2			0.72				
-2			(1.90)	(2.00)	1.40		
D_{1300} (厘米 ² /秒)	(10 ⁻⁴)	1.8×10 ⁻⁵	2.0×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻⁵	1.4×10 ⁻⁹	2.2×10 ⁻¹⁰	4.7×10 ⁻¹³

表2 退火 100 分钟后,由硅片的外扩散(%)

厚 度	°C	空 位	Cu	H	Fe	O	C
0.2 毫米	900	≥99	≥90	≥99	>99	0	0
10.0 毫米	900	~ 0	62	74	~ 0	0	0
0.2 毫米	1200	≥99	≥99	≥99	≥99	0	0
10.0 毫米	1200	7	93	98	1	0	0

参 考 文 献

- [1] W. G. Pfann, Zone Melting, Wiley & Sons, New York, 1966
- [2] R. N. Hall, J. Phys. Chem. Solids 3, 63, 1957
- [3] O. D. Thurmond, M. Kowalchik, Bell Syst. Tech. J. 39, 169, 1960
- [4] F. A. Trumbore, Bell Syst. Tech. J. 39, 205, 1960
- [5] R. C. Newman, J. B. Willis, J. Phys. Chem. Solids 26, 273, 1965
- [6] T. N. Tucker, Fall Meeting, Electrochem. Soc., Montreal, 1968
- [7] E. Haas, W. Brandt, J. Martin, Solid-State Electron. 12, 915, 1969
- [8] T. Nozaki, Y. Yatsurugi, N. Akiyama, J. Electrochem. Soc. 117, 1566, 1970
- [9] K. Weiser, J. Phys. Chem. Solids 7, 118, 1958
- [10] S. Fischler, J. Appl. Phys. 33, 1615, 1962
- [11] A. R. Bean, R. C. Newman, J. Phys. Chem. Solids 32, 1211, 1971
- [12] J. Hesse, Z. Metallkunde 59, 499, 1968
- [13] H. Statz, J. Phys. Chem. Solids 24, 699, 1963
- [14] K. Lehovc, J. Phys. Chem. Solids 23, 695, 1962
- [15] J. A. M. Dikhoff, Philips Techn. Rundschau 25, 441, 1963/64
- [16] A. Mühlbauer, Solid-State Electron. 8, 543, 1965
- [17] A. Müller, M. Wilhelm, Z. Naturforsch. 19a, 254, 1964
- [18] H. C. Gatos, A. J. Strauss, M. C. Lavine, T. C. Harman, J. Appl. Phys. 32, 2057, 1961
- [19] A. H. Witt, H. C. Gatos, J. Electrochem. Soc. 115, 75, 1968
- [20] M. Lichtensteiger, A. F. Witt, H. C. Gatos, J. Electrochem. Soc. 118, 1013, 1971
- [21] T. F. Ciszek in Semiconductor Silicon, Ed. R. R. Haberecht, E. L. Kern, The Electrochem. Soc., New York, 156, 1969
- [22] H. Schäfer, H. Odenbach, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 127, 1966
- [23] R. F. Lever, J. Phys. Chem. Solids 26, 1629, 1965
- [24] F. A. Kröger, The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam, 1964
- [25] K. Lehovc, Surface Science, 1, 165, 1964
- [26] E. Sirtl in Semiconductor Silicon, Ed. R. R. Haberecht, E. L. Kern, The Electrochem. Soc., New York, p. 56, 1969
- [27] W. H. Shepherd, J. Electrochem. Soc. 115, 541, 1968
- [28] R. Nuttall, J. Electrochem. Soc. 111, 317, 1964

- [29] E. Sirtl, J. Phys. Chem. Solids 24, 1285, 1963
- [30] J. Bloem, W. A. Scholte, J. Electrochem. Soc. 112, 1211, 1965
- [31] S. R. Bhola, R. Mayer, RCA Review 24, 511, 1963
- [32] E. Sirtl, Habilitationsschrift, Univ. München, 1968
- [33] T. B. Swanson, R. N. Tucker, J. Electrochem. Soc. 116, 1271, 1969
- [34] E. Wiberg, U. Krüerke, Z. Naturforsch. 8b, 609, 1953
- [35] M. Onyszczyk, Can. J. Chem. 39, 808, 1961
- [36] J. Bloem, J. Electrochem. Soc. 118, 1837, 1971
- [37] H. R. Huff, T. G. Digges, O. B. Cecil, J. Appl. Phys. 42, 1235, 1971 L. Crossman, Private Communication
- [38] W. Fischer, R. Gewehr, Z. Anorg. Allg. Chem. 209, 17, 1932
- [39] C. S. Fuller, F. H. Doleiden, K. Wolfstirn, J. Phys. Chem. Solids 13, 187, 1960
- [40] L. Crossman, E. Sirtl, D. Sawyer, unpublished
- [41] E. Sirtl, H. Seiter, J. Electrochem. Soc. 113, 506, 1966
- [42] M. E. Cowher, T. O. Sedgwick, Spring Meeting, Electrochem. Soc., Washington, 1971
- [43] C. D. Thurmond in Properties of Elemental and Compound Semiconductors, ed. H. C. Gatos, Metall. Soc. Conf. 5, Interscience, New York, p. 121, 1960
- [44] A. Seeger, K. P. Chik, Phys. Stat. Sol. 29, 455, 1968
- [45] D. L. Kendall, D. B. Devries in Semiconductor Silicon, ed. R. R. Haberecht, E. L. Kern, The Electrochem. Soc., New York p. 358, 1969
- [46] Calculated by T. Cizek after J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford Univ. Press, p. 45, 1964
- [47] J. L. Lambert, Spring Meeting, Electrochem. Society, Washington D. C., 1971
- [48] R. N. Hall, J. H. Racette, J. Appl. Phys. 35, 379, 1964
- [49] E. Nes, J. Washburn, J. Appl. Phys. 42, 3562, 1971; 43, 2005, 1972
- [50] M. Seipt, Internal Report, Siemens A. G. 1960
- [51] E. M. Pell, Proceeding of the Brussels Conference on Solid State Physics, 1958. (See also A. J. R. de Kock, this volume)
- [52] J. W. Corbett, G. D. Watkins, R. S. McDonald, Phys. Rev. 135, A1381, 1964
- [53] A. J. R. de Kock, J. Electrochem. Soc. 118, 1851 1971; See also Appl. Phys. Letters 16, 100, 1970
- [54] W. Kaiser, H. L. Frisch, H. Reiss, Phys. Rev. 112, 1516, 1958
- [55] C. S. Fuller, R. A. Logan, J. Appl., Phys. 28, 1427, 1958
- [56] S. Dash, M. L. Joshi in Silicon Device Processing Natl. Bureau of Standards Spec. Public 337, Washington, 1970
- [57] K. V. Ravi, C. J. Varker, this volume
- [58] G. H. Schwuttke, J. Electrochem. Soc. 109, 27, 1962
- [59] L. Fiermans, J. Vennik, Phys. Stat. Sol. 22, 463, 1967
- [60] F. Sacco d'Aragona, Phys. Stat. Sol.(a) 7, 577, 1971
- [61] L. I. Bernowitz, K. R. Mayer, Phys. Stat. Sol., in Print
- [62] E. Sirtl, unpublished
- [63] R. C. Newman, R. S. Smith, J. Phys. Chem. Solids 30, 1493, 1969
- [64] F. S. Ham, J. Phys. Chem. Solids 6, 335, 1958
- [65] V. I. Fistul, Heavily Doped Semiconductors, Plenum Press, New York, 1969

吉林大学 赴洛实习队 刘明登译 王式正校

稀碳浓度的碳-硅相图和碳对切克劳斯基硅晶体生长的影响

F. W. Voltmer, F. A. Padovani

美国 得克萨斯仪器公司

根据热力学的计算和从文献中得到的实验数据,提出了硅中稀碳溶液的相图。相图在接近硅熔点和极稀碳浓度处有一个共晶点。本文对此相图的含义作了讨论。为了验证相图该部分的正确性,作了实验的证明,并应用相图描述了凝固过程。

一、前 言

在文献中已提出过许多硅-碳系统的相图,但这些相图的大部分,都没有详细地研究过硅中稀碳溶液的区域^[1, 2, 3, 4, 5]。本文提出了硅中稀碳溶液相图的细节,并讨论了它对晶体生长的意义。它表明,在晶体生长过程中能形成硅-碳二元共晶体。在生长过程中,一旦达到共晶体浓度时,进一步的凝固就在碳化硅和饱和了碳的硅——两相中进行。这种两相的凝固,导致了位错、孪晶的形成,并最后生成多晶。

二、碳-硅 相 图

为了解释含碳硅熔体的凝固,必需在邻近硅熔点的稀碳浓度区域中研究硅-碳相图的细节。这个区域的平衡状态列于图1中。液相线是从降低凝固点的公式中得出的。此式为:

$$N_2(1-K_2) = \frac{\Delta H_M}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M} \right)$$

N_2 是液硅中碳的克分子数; K_2 是碳在硅中的平衡分凝系数; ΔH_M 是硅的熔解热; T_M 是纯硅熔点; R 是通用气体常数。对硅中稀碳浓度区的液相线,可应用 ΔH_M 、 R 、 T_M 值来估算,其值分别为 430 卡/克、1.98 卡/克分子·°C、1680°K^[7]。

邻近硅凝固点的另外两条重要曲线是描述碳化硅和熔体之间平衡的液相线和在固体硅中碳的固态溶解度曲线。这两条曲线已为实验测定^[4, 8, 9],并绘在图1中。文献报导过的两条液相曲线都画在图中。在共晶温度处, SiC 在熔体中的溶解度是关键性的,但却从同一来源得出了两个数值。对这些数值的理解是关键性的。因为根据它们可以测定平衡分凝系数。在图1中,碳化硅-熔体液相线与硅-熔体液相线的交点确定了共晶温度和共晶浓度。穿过共晶点的等温线与固相溶解度曲线在溶解度的极限值处相交。在这一交点的碳浓度与在共晶点的碳浓度之比,即为共晶温度下的分凝系数的平衡值。根据图1所提供的数据,我们可以十分精确地确定共晶温度,以及在此温度时的熔体和固体硅中的碳浓度和平衡分凝系数的数值。

三、碳对切克劳斯基法硅生长的影响

将含有稀碳的硅进行切克劳斯基生长时,会遇到三种具体情况:

第一,在熔体中的原始碳浓度比共晶浓度低,在生长时没有外来碳的进入,也没有固态扩散。第二,采用同样的条件,但在生长时往熔体中加碳。第三,原始碳浓度比共晶浓度高。在第一种情况下,凝固从具有浓度 C_{s1} 的 T_1 处开始,随着熔体温度的降低(凝固继续进行),熔体富碳,溶质浓度最后达到共晶点。这时,两种固相开始同时凝固。在这种情况下,碳浓度曲线的斜率对 $(1-g)$ 的关系,由 K_0-1 得出。此处 K_0 是有效分凝系数。但实际能不能到达共晶点,这取决于在原始材料中碳的浓度,以及在生长终止时留在坩内的硅量。如果达到了共晶点,则凝固按两种固相进行。这样,晶体的完整性就被破坏了。在第二种情况下,凝固依前述进行,但在熔体中的溶质浓度不仅因分凝效应,而且也由于外来源的加入而增加。这里,固体中溶质浓度的增加,同前述过程相比,要快些。对 $(1-g)$ 作出的碳浓度曲线的斜率,将比 K_0-1 要大些,并且将更迅速地达到共晶点。根据前述,当到达共晶点时,凝固按两相进行,晶体完整性遭到破坏。在第三种情况下,熔体中的碳浓度,在开始时就大于共晶浓度。因此,凝固便在有 β -SiC 存在的情况下进行,一直到足够的硅被引出,而形成共晶体时为止。

在上述讨论的情况下,在生长时当液体中的溶质浓度到达共晶浓度时,继续凝固形成的固体,将是两相的。在“碳溶于硅”的情况下,这两相是 β -SiC 和被碳饱和了的硅。由于夹杂物 SiC 和为碳所饱和了的硅之间的界面,是互相不浸润的,因此这种应力界面是通过产生位错网络而得到松弛。这些位错网络能够导致多晶硅的生长。

四、实验方法

1. 晶体生长方法

本实验用的晶体是在切克劳斯基拉晶炉内由纯多晶和复拉料两类材料中生长出来的。它们都掺硼到 $10 \sim 21$ 欧姆·厘米。籽晶和坩埚以约以每分钟 5 转反方向转动。拉速通常是 1 密耳/秒。碳或是由气相加入,或是在加同位素的情况下,加入含同位素碳的碳酸钡。

2. 计算碳的方法

晶体不同部位的碳含量,可通过双光束红外分光光度计来测定。由于在 16 微米处产生一个大而宽的双声子吸收带,而在此处亦发生碳的吸收,故需一个无碳的参考样品。碳浓度的表示,可正确地按下式求出:

$$N_c = 1.1 \times 10^{17} \left\{ -\frac{1}{x} \ln \frac{I}{I_0} + \frac{1}{x} \ln \left[1 - \left(1 - \frac{I}{I_0} \right) R^2 e^{-2\alpha_0 x} \right] \right\} \text{原子/厘米}^3$$

用这个公式可以从吸收光谱中计算碳浓度,括弧前面的常数是 Newman 和 Willis^[10] 测定的。 x 是试样的厚度, I 是吸收峰强度, I_0 是基线强度, R 是反射系数, α_0 是纯硅的吸收系数。凝固部分 g 的数值,在每个试样的求值点,用称重的方法测出,然后把碳浓度的红外

测量结果, 作为 $(1-g)$ 的函数, 绘于图上。

3. 实验结果

碳破坏晶体完整性是通过下述实验证实的: 用于红外分光光度求值的试样, 取自许多 P 型晶体。试验的结果具有明显的一致性, 这就是, 当某一点的碳浓度达到 9×10^{17} 原子/厘米³ 时, 该点的完整性就损坏了。图 2 是这些数据的图解。它表明在某种碳浓度下失去完整性的晶体数对该浓度的关系。定距地计算了某一个晶体的碳浓度, 其数据绘在图 3 中。在这个特殊的晶体中, 位错首先在 1×10^{18} 原子/厘米³ 处产生, 而这时 $(1-g) = 0.2$ 。这个晶体的碳含量随 g 而增加, 一直到溶解度极限值为止, 其斜率接近于 1。产生位错之后, 用红外吸收法测出的碳含量稍稍增加一些。这个增加, 可以用碳在有位错硅中的溶解度, 比在无位错硅中的溶解度, 要大一些来解释。另外, 可能存在着不能用红外吸收法测定的第二相 (SiC) 中的碳。

为了进一步核实完整性是在约 9×10^{17} 原子/厘米³ 处损坏的, 进而对 K_c 跟 $(1-g)$ 的斜率提供更为精确的数据, 和为了测定用于双光束红外测量的参考硅片所含有的碳浓度最高极限, 我们生长和计算了一个含有同位素碳的晶体。掺杂剂用 $\text{Ba}^{13}\text{C}_{0.909}\text{C}_{0.091}\text{O}_3$ 。从晶体中切出来的 14 个试样在 16 微米处的吸收光谱示于图 4。由于碳同位素的质量差异, 引起了谐振频率差异, 在图上的两个吸收峰相应于 ^{13}C 和 ^{12}C 。在 608 厘米^{-1} 处出现的峰是 ^{12}C 的吸收峰, 而 589 厘米^{-1} 处则是 ^{13}C 的吸收峰。

把由吸收强度计算出的 ^{13}C 和 ^{12}C 的浓度看作为 $(1-g)$ 的函数, 作于图 5 中。如果 ^{12}C 的浓度仅来源于掺杂剂的话, 则在整个晶体长度上 ^{12}C 的浓度应保持为 ^{13}C 浓度的 10%。这与图 5 所示的情况是相近的。 ^{13}C 的自然富集是 1.0%。这样, 在一个未掺杂的硅晶体中自然产生 ^{13}C 的最大可能性是 9×10^{15} 原子/厘米³。因为这个掺杂晶体是在最小的污染下拉出的, ^{12}C 的最大量接近 5×10^{16} 原子/厘米³, 所以由污染引入的 ^{13}C 的浓度将小于 5×10^{14} 原子/厘米³。因此, 所测得的 ^{13}C 浓度完全是由于富放射性的碳酸钡掺杂剂引入的。

位错首先出现点和孪晶开始点都示于图 5 中。很清楚, 在晶体完整性变坏的该处, 总碳浓度是 9×10^{17} 原子/厘米³。这和 21 个 p 型晶体上所得到的数据是一致的。某个孪晶截面的试样, 用金相和电子探针作了检验, 结果表明在晶粒边界处存在有 SiC 的沉淀。

五、讨论和结论

上面的结果能与早期的数据和近来有关硅中碳的工作相比较。在 $1100 \sim 1350^\circ\text{C}$ 温度范围内, 碳在硅中的平衡固态溶解度已为 Beam 和 Newman^[9] 测定过。延长到硅熔点得到的固态溶解度极限值为 5×10^{17} 原子/厘米³。我们认为这个数值低了一些, 而应该使用我们测出的数值—— 9×10^{17} 原子/厘米³, 作为在熔点时碳在硅中的固体溶解度的极限值。其次, 根据 Nozaki^[5] 报导, 平衡分凝系数值是 0.07, 这就意味着共晶浓度为 1.3×10^{19} 原子/厘米³。这个数值比 Hall 给出的数值稍高, 比 Soace 和 Slack^[8] 所引用的要高得多。但这两个作者所列出的数据, 却都取自同一个来源 (Dash 私人通信)。