直拉硅单晶的杂质工程: 微量掺锗的效应

孙玉鑫, 陈加和, 余学功, 马向阳, 杨德仁*

浙江大学材料科学与工程学院硅材料国家重点实验室, 杭州 310027

* 通信作者. E-mail: mseyang@zju.edu.cn

收稿日期: 2018-06-05; 接受日期: 2018-12-10; 网络出版日期: 2019-03-29

国家自然科学基金 (批准号: 51532007, 61674126, 61721005) 资助项目

摘要 直拉硅单晶是集成电路的基础材料, 因而在过去几十年来被广泛而深入研究. 直拉硅单晶的缺陷以及机械强度对集成电路制造的成品率有显著的影响. 传统上, 人们认为直拉硅单晶中除了掺杂所需的电活性杂质以及不可避免的氧杂质以外, 其他杂质越少越好. 在此情形下, 直拉硅单晶的缺陷控制和机械强度的改善几乎只能依赖于晶体生长工艺的优化. 为了打破这种限制, 我们提出在直拉硅单晶中掺入特定的非电活性杂质, 既可以通过这些杂质原子与点缺陷的相互作用来调控维度更高的缺陷的行为, 又可以发挥增强机械强度的作用, 这就是直拉硅单晶的杂质工程. 本文首先阐述直拉硅单晶的杂质工程的研究背景与意义, 随后综述作为直拉硅单晶的杂质工程的一个范本——微量掺锗的效应, 包括掺锗对氧沉淀和空洞等缺陷形成的影响及其对集成电路制造的有益作用, 以及掺锗对硅片机械强度的增强作用.

关键词 直拉硅单晶, 杂质工程, 微量掺锗, 缺陷控制, 机械强度

1 引言

直拉 (CZ) 硅单晶是微电子产业的基础材料, 支撑着集成电路在过去半个世纪中按 Moore 定律发展. 直拉硅单晶的缺陷和机械强度对集成电路制造的成品率有非常重要的影响, 因此如何调控缺陷和改善机械强度一直是直拉硅单晶材料研究的重要课题^[1~4].

在集成电路地制造过程中, 硅片的近表面区 (亦即集成电路的有源区) 将不可避免地遭受有害金属 (如: 铁、镍、铜等) 的沾污^[5,6]. 如果这些金属沾污不能被吸除, 将严重降低集成电路的成品率. 因此, 集成电路用硅片需要具备“内吸杂”功能^[7], 即具有将金属沾污从硅片表面吸除到体内的能力. 内吸杂与氧沉淀紧密相关, 足够高密度的氧沉淀及其诱生缺陷是保证硅片具有高内吸杂能力的前提^[8,9]. 随着特征线宽的减小, 集成电路制造的工艺热预算有所降低. 另一方面, 大直径硅单晶通常在磁场控制下生长, 由于熔体热对流受到抑制, 硅单晶中氧杂质的浓度也有所降低^[10]. 在这样的情况下, 直拉

引用格式: 孙玉鑫, 陈加和, 余学功, 等. 直拉硅单晶的杂质工程: 微量掺锗的效应. 中国科学: 信息科学, 2019, 49: 369–384, doi: 10.1360/N112018-00146
Sun Y X, Chen J H, Yu X G, et al. Impurity engineering of Czochralski silicon: effects of germanium-doping (in Chinese). Sci Sin Inform, 2019, 49: 369–384, doi: 10.1360/N112018-00146

硅片在集成电路制造过程中的氧沉淀将受到抑制, 这不利于有害金属沾污的内吸除. 因此, 增强直拉硅片的氧沉淀是缺陷调控的一个重要方面.

MOS 晶体管是绝大部分集成电路的基本单元, 其性能从根本上决定了集成电路的性能和成品率. 栅极氧化物完整性 (gate oxide integrity, GOI) 对 MOS 晶体管的漏电流和耐压有重要影响. 研究表明, 直拉硅单晶中由空位聚集形成的空洞 (Void) 对 GOI 是非常有害的^[11]. 原则上, 根据硅晶体生长的 Voronkov 理论, 可以通过设计合理的热场和选择恰当的晶体生长速度, 使得特征参数 V/G (V 为晶体生长速度, G 为晶体/熔体界面附近的温度梯度) 等于某一临界值时, 硅晶体中将不会出现 Void^[12]. 但是, 这一方法的实施条件较为苛刻, 且工艺窗口很小. 实际上, 工业界通常采用氢气气氛或氩气氛下的高温热处理来消除 Void^[13]. 在这种情况下, 使直拉硅单晶中的 Void 更易于消除成为缺陷调控的另一重要课题.

众所周知, 大规模采用的硅单晶生长方法有直拉法和区熔法两种. 不过, 集成电路采用直拉硅片制造, 其重要原因之一就是直拉硅片因含有氧杂质及由氧杂质导致的氧沉淀而具有比区熔硅片更高的机械强度^[14, 15]. 由于硅片直径和厚度的增大以及集成电路特征线宽减小对光刻套准精度提出的更高要求^[16~18], 使直拉硅片具有更高的机械强度也成为亟需解决的问题.

传统上, 人们认为直拉硅单晶中除了掺杂必需的电活性杂质和不可避免的氧杂质以外, 其他杂质越少越好, 即“越纯越好”. 在这样的观念下, 直拉硅单晶的缺陷调控和机械强度的改善几乎只能依赖于晶体生长工艺的优化, 这显然有很大的局限性. 从 20 世纪 80 年代末开始, Yang 等^[19~23] 即开展研究氮杂质对集成电路用直拉硅单晶的缺陷行为及其机械强度的影响. 国际硅材料学术界和工业界于 20 世纪 90 年代末到本世纪初形成了掺氮直拉硅单晶研究与开发的热潮^[24~26]. 由于氮杂质对直拉硅单晶的缺陷调控和机械强度的有益作用, 掺氮直拉硅单晶已经广泛地用于集成电路的制造. 进一步地, 在 2000 年前后, Yang 等^[27~32] 提出通过微量掺锗 (即: 掺杂浓度不超过 10^{20} cm^{-3}) 来调控直拉硅单晶中的缺陷以及改善机械强度的思路, 并进行了系统研究. 基于多年的研究, Yang 等^[3, 33, 34] 提出了直拉硅单晶的“杂质工程”的概念, 即通过掺入非电活性的特定杂质来改善直拉硅单晶的性能. 本文综述直拉硅单晶的杂质工程的一个范本——微量掺锗对直拉硅单晶的缺陷行为和机械强度的作用.

2 微量掺锗直拉硅单晶的生长、缺陷调控及机械强度

2.1 微量掺锗直拉硅单晶的生长

与氮在硅中的固溶度仅有 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 不同, 锗作为与硅同价的杂质, 在理论上可与硅无限互溶. 通常, 当锗在硅中的浓度不小于 1% 时, 即认为是 SiGe 合金^[35]. 不过, 用直拉法生长 SiGe 合金单晶的难度很大, 尤其是生长大直径的 SiGe 合金单晶几无可能^[36, 37]. 相反, 当掺锗的浓度不高于 10^{20} cm^{-3} 数量级时, 就不会给硅单晶的无位错生长带来困难. 与在直拉硅单晶中掺氮需要特殊的方法或工艺不同, 掺锗相对简单, 用纯锗粉末或者含锗的母合金即可实施掺杂^[3]. 此外, 掺锗直拉硅单晶的生长工艺与普通直拉硅单晶无本质区别. 在我们的研究工作中, 生长了直径为 100~300 mm、掺锗浓度为 $10^{16} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的不同种类的直拉硅单晶. 那么, 掺锗是否会对直拉硅单晶的性能带来不良影响是必须回答的问题. 载流子寿命是直拉硅单晶性能的最基本参数之一, 它是“杂质和缺陷灵敏参数”^[38]. 初始载流子寿命的高低可以反映原生硅单晶中有害杂质和缺陷的多寡^[39]. 在生长掺锗直拉硅单晶后, 我们首先通过表征载流子寿命来判定掺锗是否会给直拉硅单晶带来不利影响.

在相同的直拉硅单晶生长炉上, 以相同的工艺参数先后生长两根掺磷浓度相同的 n 型硅单晶, 其

图1 (网络版彩图) (a) CZ 和 (b) GCZ 硅片的载流子寿命面分布图^[40]

Figure 1 (Color online) Mappings of carrier lifetime for (a) CZ and (b) GCZ silicon wafers^[40]

中一根掺入浓度为 10^{18} cm^{-3} 量级的锗杂质^[40]. 如上所述, 掺锗是通过在多晶硅原料中加入适量的锗粉来实现的. 在两根硅单晶的相同部位 (即: 与单晶头部的距离相同) 切下厚度相同的硅片, 经过抛光和表面钝化后, 用微波光电导衰减法测量载流子寿命. 图1显示的是普通的和掺锗的直拉硅片 (分别命名为 CZ 和 GCZ 硅片) 的载流子寿命的面分布情况. 可以看到, 两种硅片的载流子寿命的分布相当均匀, CZ 和 GCZ 硅片的平均寿命值分别为 117 和 114 μs . 这表明微量的锗杂质对 n 型直拉硅片的载流子寿命几乎没有影响. 此外, 我们的实验表明掺锗也不会对 p 型直拉硅片的载流子寿命产生实质性的影响. 由此可以推断, 锗杂质原子本身不是硅中的深能级复合中心, 锗杂质的掺入也不会在原生的硅单晶中引发深能级缺陷. 这表明微量掺锗直拉硅单晶满足可用于集成电路制造的基本条件.

2.2 微量掺锗对直拉硅单晶缺陷的调控

2.2.1 氧沉淀和内吸杂

由于采用石英坩埚容纳硅熔体, 氧成为直拉硅单晶中不可避免的杂质, 其浓度一般在 $5 \times 10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. 在硅结晶后的冷却过程中, 氧杂质逐渐进入过饱和状态. 当硅晶体冷却至室温时, 一部分氧原子已经聚集形成了小尺寸的氧沉淀, 即原生氧沉淀^[41]. 在后续的集成电路制造中, 直拉硅片中的氧杂质仍然处于过饱和状态, 因而氧沉淀可以继续发生. 从 20 世纪 70 年代开始, 人们对直拉硅单晶的氧沉淀行为进行了广泛而深入的研究, 认识到氧沉淀具有如下所述的正反两方面的作用: 在硅片体内形成的合适密度的氧沉淀及其诱生缺陷能吸除集成电路工艺中不可避免的有害金属杂质, 即产生所谓的“内吸杂效应”^[8,9]. 此外, 较小尺寸的氧沉淀能钉扎位错, 可以减小硅片在集成电路工艺中的翘曲^[15,42]. 但是, 若氧沉淀的尺寸太大, 将诱生出位错, 反而会增加硅片在集成电路工艺中的翘曲^[43].

(1) 原生氧沉淀. 在相同工艺条件下生长了两根 p 型轻掺硅单晶, 其中, 一根是普通的 (即不掺锗), 记为 CZ 硅单晶; 另外一根掺入锗杂质, 其浓度数量级分别为 10^{17} cm^{-3} , 记为 GCZ 硅单晶. 在这两根硅单晶的相同部位分别切下硅片并抛光, 为了较为彻底地消融原生氧沉淀, 将两种硅片在氩气氛下 1270°C 热处理 2 h. 采用 Fourier 红外变换光谱 (FTIR) 测量 1270°C 退火前后各硅片中的间隙氧浓度 ($[\text{O}_i]$). 原生氧沉淀的消融会导致间隙氧浓度的增加, 其增加量 ($\Delta[\text{O}_i]$) 可以反映直拉硅单晶中原生氧沉淀形成的程度. 图2给出了上述两种硅片经过 1270°C 热处理 2 h 后间隙氧浓度的相对增加量 ($\Delta[\text{O}_i]/[\text{O}_i]_0$, 其中 $[\text{O}_i]_0$ 是热处理前的间隙氧浓度). 从图2中可知, CZ 和 GCZ 硅片的间隙氧浓度相

图 2 (网络版彩图) CZ 和 GCZ 硅片经 1270°C/2h 退火后的间隙氧浓度的相对增加量 ($\Delta[O_i]/[O_i]_0$) [48]

Figure 2 (Color online) The ratios of $\Delta[O_i]/[O_i]_0$ for CZ and GCZ silicon wafers subjected to 1270°C/2h anneal [48] ©Copyright 2006 Elsevier

图 3 (网络版彩图) CZ 和 GCZ 硅片从 1270°C 以 0.5°C/min 的速率冷却到不同温度所导致的间隙氧浓度下降量 [48]

Figure 3 (Color online) Decreases in interstitial oxygen concentration in CZ and GCZ silicon wafers subjected to the cooling from 1270°C to different terminal temperatures with a rate of 0.5°C/min [48] ©Copyright 2006 Elsevier

对增加量分别为 0.8% 和 5.2%, 说明 GCZ 硅片中被消融的原生氧沉淀比 CZ 硅片中的更多, 也就是说掺锗促进了直拉硅单晶中原生氧沉淀的形成。

为了反演原生氧沉淀的形成过程, 将另一组 CZ 和 GCZ 硅片先在 1270°C 热处理 2 h 以消除原生氧沉淀, 然后以 0.5°C/min 的速率降温至不同温度后取出。在降温过程中, 有可能形成氧沉淀, 这一情形与在硅单晶生长的冷却过程中形成原生氧沉淀是相似的。同样地, 采用 FTIR 表征热处理前后各硅片中的 $[O_i]$, 并计算相应的变化值 ($\Delta[O_i]$)。 $\Delta[O_i]$ 的大小可以反映硅片经热处理后生成氧沉淀的情况。图 3 给出的是 CZ 和 GCZ 硅片从 1270°C 缓慢冷却到不同温度的过程所导致的 $\Delta[O_i]$ 。从图中可以看到, 从 1270°C 冷却到 1150°C~850°C 的不同温度后, GCZ 硅片的 $\Delta[O_i]$ 更大, 这也间接地表明掺锗能促进直拉硅单晶中原生氧沉淀的生成。

在直拉硅单晶中掺入的锗原子处于晶格替代位, 因锗的原子半径比硅的大, 锗原子附近的晶格会产生一定程度的畸变。在掺锗直拉硅晶体生长的冷却过程中, 锗原子将首先与空位结合以减小晶格畸变, 形成 Ge-V 复合体 [44]:

随着硅单晶的进一步冷却, 间隙氧杂质进入过饱和状态, Ge-V 复合体将进一步与氧原子结合形成 Ge-V-O 复合体 [45,46]:

从第一性原理计算出发 [47], 可以理解上述锗关复合体的形成。锗关复合体可以做为氧沉淀异质形核的前驱体, 因它们含有空位, 可以为氧沉淀形核提供释放应力的空间。因此, 锗关复合体能降低氧沉淀形核的临界尺寸, 从而促进氧沉淀形核。上述过程可以表示为 [48]

从图 3 可以看到, GCZ 硅片在从 1270°C 冷却到 1150°C 的过程中即可明显地形成氧沉淀。虽然

在这一温区间氧过饱和度相当小,但是由于上述锗关复合体充当了氧沉淀的异质形核中心,促进了氧沉淀的发生.而对于CZ硅片而言,由于缺乏异质形核中心,在上述高温冷却过程中,几乎没有发生氧沉淀.掺锗对原生氧沉淀的促进作用对直拉硅片其他原生缺陷(如:Void)的形成以及机械强度等都会产生影响,这将在后文中提及.

(2) 集成电路工艺过程中的氧沉淀及内吸杂.如前所述,在集成电路制造过程中,硅片表面难免会遭到Cu, Fe, Ni等深能级金属杂质的沾污,若这些金属杂质在热工艺过程中扩散进入并停留在器件有源区,则会增大器件的漏电流,使集成电路失效^[6].为了消除上述金属杂质的有害影响,需要在硅片体内形成足够高密度的氧沉淀及其诱生缺陷,即“体微缺陷”(bulk microdefects, BMDs),这些体微缺陷会将金属杂质吸入硅片体内并加以固定,这就是所谓的内吸杂效应^[7,46].另一方面,在硅片的近表面区(即:器件有源区)则不能发生明显的氧沉淀过程,以形成“无缺陷”的洁净区(denuded zone, DZ)^[49~51].

集成电路制造涉及不同温度的热工艺过程,硅片在这些热工艺过程中将发生氧沉淀的形核或长大.一般而言,在温度不超过800°C的热工艺中,硅片中间隙氧原子的饱和度较大但其扩散较慢,将发生氧沉淀的形核;而在温度为1000°C~1150°C的热工艺过程中,硅片中间隙氧原子的饱和度较小但其扩散较快,将发生氧沉淀的长大^[52~54].在温度更高的热工艺中,大部分原生氧沉淀难以稳定存在而被消融.根据上述硅片氧沉淀行为的特性,人们在集成电路制造中通常会合理安排热工艺的温度和时间,旨在硅片近表面形成洁净区而在硅片体内形成氧沉淀及其诱生缺陷^[55].

在相同的工艺条件下,生长了掺锗浓度在 10^{18} cm^{-3} 数量级和未掺锗的p型轻掺直拉硅单晶.在这两根硅单晶的相同部位切下硅片,同样地,把掺锗的和未掺锗的硅片分别称为GCZ和CZ硅片.让这两种硅片一起经历如表1所列的动态随机存储器(DRAM)制造所涉及的主要热工艺过程^[56].图4(a)和(b)显示的是模拟DRAM制造所涉及的主要热工艺后的CZ和GCZ硅片的解理面经过Stirl液 $[\text{CrO}_3(5\text{M}) : \text{HF}(49\%) = 1 : 1]$ 择优腐蚀后的光学显微镜(OM)照片.可以看到,两种硅片的近表面区域都形成了洁净区,而其体内则形成了相当高密度的与氧沉淀相关的BMDs.相比之下,GCZ硅片中BMDs的密度更高.图5显示的是利用扫描红外显微术(scanning infrared microscopy, SIRM)测量上述CZ和GCZ硅片的BMD密度的深度分布情况.由图可见,在一定的深度下,GCZ硅片的BMD密度比CZ硅片的高得多.显然,图4和5给出的结果是一致的.一般而言,BMD密度低于 10^8 cm^{-3} 的区域即可看成洁净区^[57].如图5所示,GCZ硅片的洁净区宽度(DZ width)比CZ硅片的要小,不过前者依然达到25 μm 左右,足以成为集成电路的有源区.GCZ硅片具有更高的BMD密度和更小的洁净区宽度是由于发生了更加显著的氧沉淀所导致的.实际上,在合理范围内较小的洁净区宽度更加有利于BMDs吸除有害金属沾污.GCZ硅片在低温热处理的早期阶段会形成与锗相关的复合体,即氧沉淀异质形核的中心.因此,在表1所列的氮化物沉积阶段,GCZ硅片中所形成的氧沉淀核心要比CZ硅片中的更多.因而,经过表1所列的后续高温热工艺后,GCZ硅片形成更高密度的BMDs.也因此,GCZ硅片表现出更强的内吸杂能力,这一点在下面所述的“铜沾污吸除”实验中得到了证实.

在经过表1所列的热工艺步骤处理的GCZ和CZ硅片的表面上滴加含铜的溶液并高速旋涂,然后经过1100°C热处理,使得铜原子被硅片中的BMDs吸除^[56].在上述内吸杂热处理前后,用感应耦合等离子原子发射光谱(ICP-AES)测定两种硅片近表面区域中的铜原子浓度.结果表明,CZ硅片的铜原子浓度由 $4.18 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 降低为 $3.91 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,被吸除量为 $2.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$;而GCZ硅片的铜原子浓度由 $4.22 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 降低为 $3.48 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,被吸除量为 $7.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.显然,GCZ硅片表现出比CZ硅片更强的内吸杂能力,这是源于GCZ硅片形成了更多的BMDs(如图4和5所示).需要说明的是,上述实验中故意引入的金属沾污水平要比实际集成电路制造中遭到的高几个数量级,这

表 1 模拟 DRAM 制造的主要热处理工艺的参数 [56]
Table 1 Parameters of the primary thermal cycles involved in the DRAM fabrication [56]

Step	Process	Temperature (°C)	Duration (min)	Gas ambient	Oxygen behavior (Remarked)
1	Out-diffusion	800→1200	80	N ₂	Oxygen out-diffusion
		1200	60	O ₂	
		1200→800	80	N ₂	
2	Nitride deposition	760	360	N ₂	Nucleation of oxygen precipitates
3	Linear oxidation	800→1050	50	N ₂	Growth of oxygen precipitates
		1050	60	O ₂	
		1050→800	50	N ₂	
4	High density plasma densification	800→1050	50	N ₂	Growth of oxygen precipitates
		1050	60	N ₂	
		1050→800	50	N ₂	
5	Sacrificial oxidation	800→1050	50	N ₂	Growth of oxygen precipitates
		1050	60	O ₂	
		1050→800	50	N ₂	
6	Well drive-in	800→1000	40	N ₂	Growth of oxygen precipitates
		1000	60	N ₂	
		1000→800	40	N ₂

图 4 (网络版彩图) 经过模拟 DRAM 制造的主要热工艺后的 (a) CZ 和 (b) GCZ 硅片的解理面经择优腐蚀后的光学显微照片

Figure 4 (Color online) Cross-sectional optical microphotographs for (a) CZ and (b) GCZ silicon wafers subjected to the simulated thermal cycles for DRAM fabrication

是为了便于表征金属杂质浓度和说明问题而设计的.

总之, 在直拉硅单晶中掺入适当浓度的锗杂质, 可以增强硅片在集成电路制造过程中的氧沉淀, 同时在一定程度上减小了洁净区宽度, 因而使硅片表现出更强的内吸杂能力, 从而有利于提高集成电路的成品率.

图 5 (网络版彩图) 模拟 DRAM 制造的主要热工艺后的 CZ 和 GCZ 硅片的 BMD 密度的深度分布曲线^[56]

Figure 5 (Color online) BMD density depth profiles of CZ and GCZ silicon wafers subjected to the simulated thermal cycles for DRAM fabrication^[56] @Copyright 2007 AIP

2.2.2 空位型缺陷 —— 空洞 (Void)

除了原生氧沉淀以外, 直拉硅单晶中还存在另外一种重要的原生缺陷, 即由空位聚集而形成的空洞. 透射电子显微镜观察表明, Void 的尺寸通常在 80~200 nm 之间^[58], 且往往呈现为由{111}面构成的八面体, 其内壁为约 2 nm 厚的无定型氧化硅 (SiO_x) 薄膜^[59]. 为了快速方便地观察 Void, 人们发展了以下 3 种方法: (1) 硅片经 SC1 溶液 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1:1:5$) 清洗后, 用激光扫描颗粒度仪表征硅片表面的晶体原生颗粒 (crystal- originated particles, COPs)^[60]; (2) 将硅片垂直放置于 Secco 腐蚀液 [$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(0.15 \text{ mol/L}) : \text{HF}(49\%) = 1:2$] 中, 腐蚀时间为 10~30 min, 然后用光学显微镜观察流动花样缺陷 (flow pattern defects, FPDs)^[61]; (3) 采用基于红外激光散射层析 (light scattering topograph, LST) 的方法观察, 这是一种无损检测方法, 所观察到的 Void 又称为激光层析散射缺陷 (light scattering topograph defects, LSTDs)^[62]. Void 在直拉硅单晶中的密度较低, 仅为 $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-3}$. 但是, Void 会劣化 MOS 晶体管中的 GOI, 严重时会导致晶体管失效^[11]. 因此, 集成电路用硅片的近表面区域中的 Void 需加以消除. 如前所述, 实际生产通常采用氩气或氢气气氛下的高温 ($1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$) 退火来消除硅片近表面区域中的 Void^[13]. 显然, 尺寸越小的 Void 越容易被消除. 为了减小 Void 的尺寸, 可以通过改变晶体生长工艺和调整热场结构^[12], 也可以在硅单晶中掺入特定的非电活性杂质来实现. 前者涉及多方面的因素, 故相当复杂; 而后者无需改变硅晶体的生长条件即可实现, 故相对简单. 我们的研究表明, 在直拉硅单晶中掺入一定浓度的氮杂质, 使得 Void 的尺寸减小而其密度增大, 因而使 Void 更容易被高温退火消除^[20,63]. 那么, 掺锗对直拉硅单晶中 Void 的形成会有何影响呢?

Yu 等^[45] 在相同的条件下, 生长了不掺锗的以及晶体头部掺锗浓度依次为 10^{15} , 10^{16} 和 10^{17} cm^{-3} 数量级的直拉硅单晶, 这 4 根硅单晶依次命名为 CZ, GCZ1, GCZ2 和 GCZ3. 根据锗的分凝系数和晶体生长工艺参数, 可以知道上述 3 根掺锗硅单晶尾部的锗浓度数量级依次为 10^{16} , 10^{17} , 10^{18} cm^{-3} . 分别在上述 4 根硅单晶的头部和尾部的相同部位切下硅片, 从这些硅片上取样并经过抛光和清洗, 将它们竖直放置于 Secco 腐蚀液中进行择优腐蚀. Void 经过择优腐蚀后, 会形成 V 字型的流动图形花样, 即 FPD. 一般来说, 只有较大尺寸的 Void 才能被 Secco 液择优腐蚀为 FPD. 图 6 是 CZ 和 GCZ3 硅单晶尾部样品的典型光学显微镜照片. 可以看到, GCZ3 硅片表面的 FPD 密度明显低于 CZ 硅片

图 6 (a) CZ 和 (b) GCZ 硅片中的流动花样缺陷的典型光学显微镜照片 [45]

Figure 6 Typical optical micrographs of flow pattern defects in (a) CZ and (b) GCZ silicon wafers [45] @Copyright 2002 Elsevier

图 7 CZ 和 GCZ 硅单晶头部和尾部样品的流动花样缺陷密度 [45]

Figure 7 Flow pattern defect densities in the seed- and tang-end samples of CZ and GCZ silicon crystals [45] @Copyright 2002 Elsevier

的. 图 7 是 CZ, GCZ1, GCZ2 和 GCZ3 共 4 根单晶头部和尾部样品的 FPD 密度的对比情况. 总体而言, GCZ3 硅单晶的 FPD 密度显著低于 CZ 硅单晶的, 这表明, 浓度在 10^{17} cm^{-3} 数量级以上的锆掺杂可以显著抑制直拉硅单晶中大尺寸 Void 的形成.

Chen 等 [64] 研究了在相同晶体生长和硅片加工条件下制备的掺锆浓度为 10^{18} cm^{-3} 量级的 GCZ 硅片和普通 CZ 硅片的 COP 尺寸分布的情况. 将两种硅片在 SC1 液中清洗 1 h 后, 利用激光扫描颗粒度仪表征 COP 的尺寸及其数量, 结果如图 8 所示. 在激光扫描颗粒度仪的检测极限为 $0.11 \mu\text{m}$ 的条件下, GCZ 硅片被测到的 COP 比 CZ 硅片的更多. 此外, 还可以看到两种硅片的 COP 尺寸分布存在明显差异, 具体表现为, GCZ 硅片的 COP 尺寸主要以 $0.11 \sim 0.13 \mu\text{m}$ 为主, 在该尺寸范围内的 COP 的占比约为 68%, 明显高于 CZ 硅片的 56%; 更加突出的是, GCZ 硅片的尺寸大于 $0.18 \mu\text{m}$ 的 COP 的占比仅为 7%, 只有 CZ 硅片的一半. 上述结果同样表明, 掺锆可以抑制直拉硅单晶中大尺寸 Void 的形成.

Vanhellemont 与我们合作, 以扫描红外显微术 (SIRM) 研究了掺锆对直拉硅单晶中 Void 形成的影

图 8 (网络版彩图) (a) CZ 和 (b) GCZ 硅片的 COP 尺寸分布^[64]Figure 8 (Color online) Size profiles of COPs on (a) CZ and (b) GCZ silicon wafers^[64] @Copyright 2007 Elsevier 图 9 (网络版彩图) GCZ 和 CZ 硅片中由 SIRM 测得的 Void 总密度以及尺寸大于 75 nm 的 Void 密度^[65]Figure 9 (Color online) The densities of total voids and those with sizes larger than 75 nm in GCZ and CZ silicon wafers measured by SIRM^[65] @Copyright 2010 AIP

响^[65]. 该方法与前面提到的 LSTD 相似, 也是利用 Void 对红外激光的散射. 以掺锗浓度为 10^{18} cm^{-3} 量级的 GCZ 硅片和普通 CZ 硅片中的 Void 为例, 图 9 显示的是 GCZ 和 CZ 硅片中由 SIRM 测得的 Void 总密度以及尺寸大于 75 nm 的 Void 的密度. 可以看到, 掺锗对 Void 的总密度影响较小, 这与前面所述的 Chen 等关于 COP 的测量结果有所不同, 这是由于表征 COP 的激光扫描颗粒度仪的检测极限为 110 nm, 而 SIRM 的检测极限为 50 nm. 更加值得注意的是, 掺锗显著减小了尺寸大于 75 nm 的 Void 的密度. 从图 9 中可见, 对尺寸大于 75 nm 的 Void 而言, CZ 硅片的密度为 $1.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, 而 GCZ 硅片的密度仅有 $4.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Vanhellemont 等^[65] 认为掺锗对小尺寸的单体 Void 的形成影响很小, 而对双体或多体的大尺寸 Void 的形成则有明显的抑制作用.

总之, 我们从 3 种表征方法出发, 证实合适浓度的掺锗可以抑制直拉硅单晶中大尺寸 Void 的形成. 如前所述, 在直拉硅单晶生长的冷却过程中, 锗原子首先与空位相结合、进而与间隙氧原子结合形成 Ge-V-O 等锗关复合体, 这些复合体在 1150°C 之前即可促进原生氧沉淀的形成, 从而消耗掉一部分

空位. 通常认为, Void 的形核温区在 $1070^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 之间^[58]. 因此, 在相同的晶体生长条件下, 可以认为 GCZ 硅单晶中可供 Void 形成的空位的浓度比 CZ 硅单晶中的低一些. Voronkov 理论指出, Void 的尺寸与空位浓度的二次方根成正比^[66]. 据此可以解释 GCZ 硅单晶中尺寸较大的 Void 的形成受到抑制的原因.

2.3 机械强度

把硅单晶加工成硅片包含切片、研磨、抛光等工序, 在这些机械加工过程中硅片会受到应力而发生形变^[67], 比如: 翘曲. 在集成电路制造过程中, 由于各种热处理、掺杂, 以及薄膜沉积等工艺再加上硅片本身的自重, 硅片也会发生翘曲等形变. 硅片的翘曲不利于集成电路制造中的光刻套准^[16]. 因此, 增强硅片的机械强度不仅对硅片本身的制造而且对集成电路的制造都具有重要的意义. 我们研究了掺锗对直拉硅片由机械加工和高温热处理所导致的翘曲的影响以及掺锗对位错滑移的影响, 从而探究掺锗对直拉硅片机械强度的影响.

Chen 等^[68] 在相同条件下生长了掺锗浓度为 10^{18} cm^{-3} 数量级的 GCZ 硅单晶以及普通的 CZ 硅单晶, 两种硅单晶均为轻掺 p 型. 用线切割法从这两根单晶的相同部位分别切下 300 片, 再经过磨片、化学腐蚀和抛光等工艺, 制备成抛光硅片. 关于上述 GCZ 和 CZ 硅片的翘曲的统计分析结果, 如表 2 所示. 从表中可知, GCZ 硅片的翘曲平均值及其标准方差均小于 CZ 硅片的. 如前所述, 在直拉硅单晶生长过程中, 锗的掺入促进了原生氧沉淀的形成. 原生氧沉淀的尺寸很小, 它们“镶嵌”在硅晶格中, 起着强化晶格的作用, 因而有利于减少硅片的翘曲^[69,70].

为了研究掺锗对直拉硅片经高温热处理后的翘曲的影响, Chen 等^[68] 选取了掺锗浓度为 $10^{16}\sim 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 的 4 种 GCZ 硅片以及普通 CZ 硅片, 每种硅片的数量为 10 片. 将这些硅片重复进行 5 次 $1000^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 热处理, 每一次热处理时, 硅片进出炉的速率恒定. 热处理完成后, 测试硅片的翘曲. 图 10 给出了上述 5 种硅片经过 5 次 $1000^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 热处理后的翘曲值. 从图中可知, 当锗浓度达到 10^{18} cm^{-3} 及以上时, 硅片的翘曲受到了明显的抑制, 且抑制程度与锗浓度呈正相关. 与 CZ 硅片相比, 锗浓度足够高的 GCZ 硅片中除了有更多的原生氧沉淀以外, 还在 1000°C 热处理中形成新的氧沉淀, 由于热处理时间不长, 这些新形成的氧沉淀的尺寸也比较小. 总之, GCZ 硅片因含有较小尺寸的氧沉淀而具有比 CZ 硅片更高的机械强度, 从而在高温热处理中表现出更小的翘曲.

当硅片在热工艺中由于某种原因 (如: 机械损伤、过度的氧沉淀等) 产生位错时, 就有可能增殖和滑移, 这将导致硅片发生严重的翘曲. 因此, 抑制位错滑移的能力实际上反映了硅片在一定温度下的机械强度. Chen 等以掺锗浓度为 $10^{16}\sim 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 的 4 种 GCZ 硅片和普通 CZ 硅片为样品, 首先在室温下利用维氏硬度计在硅片表面施加压痕以引入位错, 每种硅片被施加 10 处压痕, 然后在 1100°C 退火 2 h, 在此热处理过程中位错会在压痕残余应力的驱动下发生滑移. 通过比较不同硅片上位错的滑移长度, 即可定性地比较硅片的机械强度. 图 11 显示了上述 5 种硅片的位错滑移长度. 从图中可以推断, 当掺锗浓度在 10^{18} cm^{-3} 时, 位错的滑移受到了一定程度的抑制; 而当掺锗浓度提高到 10^{19} cm^{-3} 时, 位错的滑移受到了更加显著的抑制. 由于锗的原子半径比硅的大 4% 左右, 因此当锗在硅单晶中的浓度较高时, 将产生一定的晶格压应力, 这提高了位错运动的 Pierres 势能^[4]. 此外, 锗浓度较高的 GCZ 硅片中含有更多的原生氧沉淀, 这些原生氧沉淀在 1100°C 热处理中虽然会有一部分被消融, 但仍有一部分可以稳定存在而发挥钉扎位错的作用. 因此, 锗浓度在 10^{18} cm^{-3} 以上的 GCZ 硅片表现出更好的高温机械强度.

自 20 世纪 60 年代开始, 直拉硅单晶的无位错生长都采用 Dash 缩颈工艺^[71]. 该工艺的大致过程如下: 在直拉硅单晶生长前, 先将直径较粗的籽晶与硅熔体接触, 由于高温热冲击, 在籽晶中会产生

表 2 各 300 片 CZ 和 GCZ 抛光硅片的翘曲的统计分析结果 [68]

Table 2 Statistical analysis on the warpage of CZ and GCZ wafers with a sampling size of 300 [68]

Statistical index	CZ	GCZ
Mean warp (μm)	15.9	11.6
Standard deviation (μm)	5.4	3.3

图 10 (网络版彩图) CZ 硅片和具有不同锗浓度的 GCZ 硅片经 5 次 1000°C/1h 热处理后的翘曲 [68]

Figure 10 (Color online) Warpage values of CZ and GCZ silicon wafers with different Ge concentrations subjected to 5 cycles of 1000°C/1h anneal [68] ©Copyright 2008 AIP

图 11 (网络版彩图) CZ 硅片和具有不同锗浓度的 GCZ 硅片上位错经 1100°C/2h 退火处理后的滑移长度 [68]

Figure 11 (Color online) Gliding lengths of dislocations in CZ and GCZ silicon wafers with different Ge concentrations subjected to 1100°C/2h anneal [68] ©Copyright 2008 AIP

大量位错. 为了排除位错, 通过提高拉速, 将籽晶的直径逐渐缩小到 3~4 mm, 在这个过程中, 位错最终被排除到籽晶表面, 此后继续生长一段无位错的新籽晶, 以此诱导后续的非位错硅单晶生长. 随着硅单晶直径的增大, 晶体的重量增加, 比如: 直径 300 mm 的直拉硅单晶重量可达 300 N 以上. 此时, 直径 3~4 mm 的籽晶将难以承受如此之重. 因此, 能否在籽晶不缩颈的情况下实现直拉硅单晶的非位错生长成为人们关注的问题. 日本信州大学 Keigo Hoshikawa 研究小组首先利用锗和硼 (浓度分别为 $8\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 和 $2\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) 共掺的硅单晶为籽晶 (其截面积为 $7\text{ mm}\times 7\text{ mm}$), 在不缩颈的情况下成功地生长出非位错直拉硅单晶 [72, 73]; 进一步地, 他们将籽晶改成单掺锗 (浓度为 $9\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$) 的硅单晶, 也在不缩颈的情况下生长出非位错直拉硅单晶 [36]. 显然, 这是由于高浓度的锗杂质抑制了籽晶在热冲击下的位错产生. 尽管该研究小组由于条件限制仅生长了直径较小的硅单晶, 但已从原理上说明用掺锗的籽晶可以在不缩颈的情况下生长大直径的非位错直拉硅单晶.

综上所述, 我们从不同的角度证实掺入合适浓度的锗杂质可以增强直拉硅单晶的机械强度, 这对直拉硅单晶的生长、硅片的加工和集成电路的制造都具有积极的意义.

3 总结

过去 10 多年来, 我们系统地研究了微量掺锗在直拉硅单晶的缺陷调控和机械强度改善等方面的

作用. 研究表明, 由于锗原子与硅单晶中的点缺陷 (空位) 以及间隙氧原子之间存在相互作用, 使得合适的微量掺锗可以调控直拉硅单晶的缺陷行为, 即促进直拉硅单晶在晶体生长过程以及集成电路制造过程中的氧沉淀和抑制大尺寸空洞缺陷的形成. 这些缺陷调控方面的有益作用使得掺锗直拉硅片比普通直拉硅片具有更强的内吸杂能力以及更易于消除空洞缺陷的有害作用, 从而有利于提高集成电路的成品率. 合适的微量掺锗还可以显著改善直拉硅片的机械强度, 既能减小硅片在室温加工和高温工艺中的翘曲, 又能抑制位错的滑移, 这对改善硅片在集成电路制造中的服役表现具有积极的意义. 事实上, 我们的研究还揭示了掺锗的其他有益作用, 比如: 抑制直拉硅单晶中与氧相关的热施主和新施主的形成、改善外延硅片的性能, 以及抑制硅单晶太阳能电池效率的光衰减等^[74~76]. 总之, 微量掺锗直拉硅单晶是直拉硅单晶的“杂质工程”的又一个范本, 启发人们可以利用特定的杂质来改善直拉硅单晶的性能. 近年来, 国外学者也纷纷开展了掺锗直拉硅单晶的研究^[77~82].

参考文献

- 1 Yoshida Y, Langouche G. Defects and Impurities in Silicon Materials. Berlin: Springer, 2015
- 2 Sinno T, Dornberger E, von Ammon W, et al. Defect engineering of Czochralski single-crystal silicon. Mater Sci Eng-R-Rep, 2000, 28: 149–198
- 3 Yu X G, Chen J H, Ma X Y, et al. Impurity engineering of Czochralski silicon. Mater Sci Eng-R-Rep, 2013, 74: 1–33
- 4 Faber K T, Malloy K J. The Mechanical Properties of Semiconductors. Boston: Academic Press, 1992
- 5 Gong L F, Ma X Y, Tian D X, et al. Formation of a denuded zone in nitrogen-doped Czochralski silicon wafer treated by ramping anneals. Semicond Sci Technol, 2005, 20: 228–232
- 6 Shabani M B. Low-temperature out-diffusion of Cu from silicon wafers. J Electrochem Soc, 1996, 143: 2025–2029
- 7 Tan T Y, Gardner E E, Tice W K. Intrinsic gettering by oxide precipitate induced dislocations in Czochralski Si. Appl Phys Lett, 1977, 30: 175–176
- 8 Gilles D, Weber E R, Hahn S K. Mechanism of internal gettering of interstitial impurities in Czochralski-grown silicon. Phys Rev Lett, 1990, 64: 196–199
- 9 Myers S M, Seibt M, Schröter W. Mechanisms of transition-metal gettering in silicon. J Appl Phys, 2000, 88: 3795–3819
- 10 Munakata T, Someya S, Tanasawa I. Effect of high frequency magnetic field on CZ silicon melt convection. Int J Heat Mass Transfer, 2004, 47: 4525–4533
- 11 Huth S, Breitenstein O, Huber A, et al. Localization and detailed investigation of gate oxide integrity defects in silicon MOS structures. Microelectron Eng, 2001, 59: 109–113
- 12 Falster R, Voronkov V V, Quast F. On the properties of the intrinsic point defects in silicon: a perspective from crystal growth and wafer processing. Phys Stat Sol (B), 2000, 222: 219–244
- 13 Voronkov V V, Falster R. Grown-in microdefects, residual vacancies and oxygen precipitation bands in Czochralski silicon. J Cryst Growth, 1999, 204: 462–474
- 14 Sumino K. Deformation behavior of silicon. Metall Mat Trans A, 1999, 30: 1465–1479
- 15 Yonenaga I, Sumino K, Hoshi K. Mechanical strength of silicon crystals as a function of the oxygen concentration. J Appl Phys, 1984, 56: 2346–2350
- 16 Fischer A, Kissinger G. Load induced stresses and plastic deformation in 450 mm silicon wafers. Appl Phys Lett, 2007, 91: 111911
- 17 Hu S M. Temperature distribution and stresses in circular wafers in a row during radiative cooling. J Appl Phys, 1969, 40: 4413–4423
- 18 Mezhenyi M V, Mil'vidskii M G, Prostomolotov A I. Simulation of the stresses produced in large-diameter silicon wafers during thermal annealing. Phys Solid State, 2003, 45: 1884–1889
- 19 Yang D R, Yu X G. Nitrogen in silicon. Defect Diffus Forum, 2004, 230: 199–220
- 20 Yu X G, Yang D R, Ma X Y, et al. Grown-in defects in nitrogen-doped Czochralski silicon. J Appl Phys, 2002, 92: 188–194
- 21 Yu X G, Yang D R, Ma X Y, et al. Oxidation-induced stacking faults and related grown-in oxygen precipitates in nitrogen-doped Czochralski silicon. Semicond Sci Technol, 2003, 18: 393–397

- 22 Li D S, Yang D R, Que D L. Effects of nitrogen on dislocations in silicon during heat treatment. *Phys B-Condens Matter*, 1999, 273: 553–556
- 23 Lu H M, Yang D R, Li L B, et al. Thermal warpage of Czochralski silicon wafers grown under a nitrogen ambience. *Phys Stat Sol (A)*, 1998, 169: 193–198
- 24 Sueoka K, Akatsuka M, Yonemura M, et al. Effect of heavy carbon, nitrogen and boron doping on oxygen precipitation behavior in silicon epitaxial wafers. *Solid State Phenomena*, 2001, 82: 49–56
- 25 Mezhenyi M V, Mil'vidskii M G, Reznik V Y. Specific features in the generation and motion of dislocations in silicon single crystals doped with nitrogen. *Phys Solid State*, 2002, 44: 1278–1283
- 26 Voronkov V V, Falster R. The effect of nitrogen on void formation in Czochralski silicon crystals. *J Cryst Growth*, 2005, 273: 412–423
- 27 Yang D R, Chen J H, Li H, et al. Germanium effect on oxygen-related defects in Czochralski silicon. *Phys Stat Sol (A)*, 2006, 203: 685–695
- 28 Yang D R, Chen J H, Li H, et al. Micro-defects in Ge doped Czochralski grown Si crystals. *J Cryst Growth*, 2006, 292: 266–271
- 29 Wu P, Chen J H, Ma X Y, et al. Effect of vacancies on oxygen precipitation in germanium-doped Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 2010, 107: 073518
- 30 Dong P, Zhao J, Liang X B, et al. Oxygen precipitation in 10^{20} cm^{-3} germanium-doped Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 2015, 117: 025705
- 31 Xu W B, Chen J H, Ma X Y, et al. Characterization of a Czochralski grown silicon crystal doped with 10^{20} cm^{-3} germanium. *Cryst Res Technol*, 2011, 46: 10–13
- 32 Li H, Yang D, Ma X Y, et al. Germanium effect on oxygen precipitation in Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 2004, 96: 4161–4165
- 33 Yang D R, Chen J H, Ma X Y, et al. Impurity engineering of Czochralski silicon used for ultra large-scaled-integrated circuits. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 837–841
- 34 Chen J H, Yang D R. Impurity engineering for germanium-doped Czochralski silicon wafer used for ultra large scale integrated circuit. *Phys Stat Sol (C)*, 2009, 6: 625–632
- 35 Yonenaga I. Growth and fundamental properties of SiGe bulk crystals. *J Cryst Growth*, 2005, 275: 91–98
- 36 Taishi T, Huang X M, Yonenaga I, et al. Dislocation behavior in heavily germanium-doped silicon crystal. *Mater Sci Semicon Process*, 2002, 5: 409–412
- 37 Yonenaga I. Growth and mechanical properties of GeSi bulk crystals. *J Mater Sci-Mater Electron*, 1999, 10: 329–333
- 38 Liu E K, Zhu B S, Luo J S. *Physics of Semiconductor*. 7th ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2011 [刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学. 第7版. 北京: 电子工业出版社, 2011]
- 39 Istratov A A, Weber E R. Electrical properties and recombination activity of copper, nickel and cobalt in silicon. *Appl Phys A-Mater Sci Process*, 1998, 66: 123–136
- 40 Chen J H. Microdefects and defect engineering of iso-group elements doped Czochralski used for large-scale integrated circuits. Dissertation for Ph.D. Degree. Hangzhou: Zhejiang University, 2008 [陈加和. 大规模集成电路用同族元素掺杂直拉硅单晶的微缺陷及其缺陷工程. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2008]
- 41 Borghesi A, Pivac B, Sassella A, et al. Oxygen precipitation in silicon. *J Appl Phys*, 1995, 77: 4169–4244
- 42 Hu S M, Patrick W J. Effect of oxygen on dislocation movement in silicon. *J Appl Phys*, 1975, 46: 1869–1874
- 43 Sumino K, Yonenaga I. Chapter 11 oxygen effect on mechanical properties. *Semiconduct Semimet*, 1994, 42: 449–511
- 44 Brelet A, Charlemagne J. Infrared studies of low temperature electron irradiated silicon containing germanium oxygen and carbon. *Radiat Effect*, 1971, 9: 65–73
- 45 Yang D R, Yu X G, Ma X Y, et al. Germanium effect on void defects in Czochralski silicon. *J Cryst Growth*, 2002, 243: 371–374
- 46 Yu X G, Yang D R, Ma X Y, et al. Intrinsic gettering in germanium-doped Czochralski crystal silicon crystals. *J Cryst Growth*, 2003, 250: 359–363
- 47 Wang L, Yang D R. Structure of Ge-O complexes in Czochralski silicon. *Phys B-Condens Matter*, 2009, 404: 58–60
- 48 Chen J H, Yang D R, Li H, et al. Germanium effect on as-grown oxygen precipitation in Czochralski silicon. *J Cryst Growth*, 2006, 291: 66–71
- 49 Ma X Y, Tian D X, Gong L F, et al. Effect of ramping anneals under inert or oxidizing ambient on the formation of

- oxygen precipitate denuded zone in nitrogen-doped Czochralski silicon wafers. *Phys Stat Sol (A)*, 2006, 203: 1934–1939
- 50 Cui C, Yang D R, Yu X G, et al. Effect of nitrogen on denuded zone in Czochralski silicon wafer. *Semicond Sci Technol*, 2004, 19: 548–551
- 51 Chen J H, Yang D R, Ma X Y, et al. Intrinsic gettering based on rapid thermal annealing in germanium-doped Czochralski silicon. *J Appl Phys*, 2007, 101: 033526
- 52 Oehrlein G S, Lindström J L, Corbett J W. Carbon-oxygen complexes as nuclei for the precipitation of oxygen in Czochralski silicon. *Appl Phys Lett*, 1982, 40: 241–243
- 53 Livingston F M, Messoloras S, Newman R C, et al. An infrared and neutron scattering analysis of the precipitation of oxygen in dislocation-free silicon. *J Phys C-Solid State Phys*, 1984, 17: 6253–6276
- 54 Newman R C. Oxygen diffusion and precipitation in Czochralski silicon. *J Phys-Condens Matter*, 2000, 12: 335–365
- 55 Izunome K, Shirai H, Kashima K, et al. Oxygen precipitation in Czochralski-grown silicon wafers during hydrogen annealing. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 49–50
- 56 Chen J H, Yang D R, Ma X Y, et al. Investigation of intrinsic gettering for germanium doped Czochralski silicon wafer. *J Appl Phys*, 2007, 101: 113512
- 57 Bergholz W, Gilles D. Impact of research on defects in silicon on the microelectronic industry. *Phys Stat Sol (B)*, 2000, 222: 5–23
- 58 Nishikawa H, Tanaka T, Yanase Y, et al. Formation of grown-in defects during Czochralski silicon crystal growth. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36: 6595–6600
- 59 Itsumi M, Akiya H, Ueki T, et al. Octahedral-structured gigantic precipitates as the origin of gate-oxide defects in metal-oxide-semiconductor large-scale-integrated circuits. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: 812–817
- 60 Ryuta J, Morita E, Tanaka T, et al. Crystal-originated singularities on Si wafer surface after SC1 cleaning. *Jpn J Appl Phys*, 1990, 29: 1947–1949
- 61 Gräf D. Characterization of crystal quality by crystal originated particle delineation and the impact on the silicon wafer surface. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 275–284
- 62 Kato M, Yoshida T, Ikeda Y, et al. Transmission electron microscope observation of “IR scattering defects” in as-grown Czochralski Si crystals. *Jpn J Appl Phys*, 1996, 35: 5597–5601
- 63 Yu X G, Yang D R, Ma X Y, et al. Hydrogen annealing of grown-in voids in nitrogen-doped Czochralski grown silicon. *Semicond Sci Technol*, 2003, 18: 399–403
- 64 Chen J H, Yang D R, Li H, et al. Crystal-originated particles in germanium-doped Czochralski silicon crystal. *J Cryst Growth*, 2007, 306: 262–268
- 65 Vanhellemont J, Zhang X P, Xu W B, et al. On the assumed impact of germanium doping on void formation in Czochralski-grown silicon. *J Appl Phys*, 2010, 108: 123501
- 66 Voronkov V V, Falster R. Vacancy-type microdefect formation in Czochralski silicon. *J Cryst Growth*, 1998, 194: 76–88
- 67 Cook R F. Strength and sharp contact fracture of silicon. *J Mater Sci*, 2006, 41: 841–872
- 68 Chen J H, Yang D R, Ma X Y, et al. Influence of germanium doping on the mechanical strength of Czochralski silicon wafers. *J Appl Phys*, 2008, 103: 123521
- 69 Yonenaga I, Sumino K. Influence of oxygen precipitation along dislocations on the strength of silicon crystals. *J Appl Phys*, 1996, 80: 734–738
- 70 Senkader S, Jurkschat K, Gambaro D, et al. On the locking of dislocations by oxygen in silicon. *Philos Mag A*, 2001, 81: 759–775
- 71 Dash W C. Growth of silicon crystals free from dislocations. *J Appl Phys*, 1959, 30: 459–474
- 72 Taishi T, Huang X M, Yonenaga I, et al. Dislocation-free Czochralski Si crystal growth without a thin neck: dislocation behavior due to incomplete seeding. *J Cryst Growth*, 2003, 258: 58–64
- 73 Huang X M, Sato T, Nakanishi M, et al. High strength Si wafers with heavy B and Ge codoping. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42: 1489–1491
- 74 Li H, Yang D R, Yu X G, et al. The effect of germanium doping on oxygen donors in Czochralski-grown silicon. *J Phys-Condens Matter*, 2004, 16: 5745–5750
- 75 Wang P, Yu X G, Chen P, et al. Germanium-doped Czochralski silicon for photovoltaic applications. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95: 2466–2470

- 76 Yu X G, Wang P, Chen P, et al. Suppression of boron-oxygen defects in p-type Czochralski silicon by germanium doping. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 051903
- 77 Vanhellemont J, Chen J, Lauwaert J, et al. Germanium doping for improved silicon substrates and devices. *J Cryst Growth*, 2011, 317: 8–15
- 78 Londos C A, Sgourou E N, Hall D, et al. Vacancy-oxygen defects in silicon: the impact of isovalent doping. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2014, 25: 2395–2410
- 79 Arivanandhan M, Gotoh R, Fujiwara K, et al. Grown-in microdefects and photovoltaic characteristics of heavily Ge co-doped Czochralski-grown p-type silicon crystals. *Scripta Mater*, 2013, 69: 686–689
- 80 Sueoka K, Kamiyama E, Vanhellemont J. Density functional theory study on the impact of heavy doping on Si intrinsic point defect properties and implications for single crystal growth from a melt. *J Appl Phys*, 2013, 114: 153510
- 81 Vanhellemont J, Suezawa M, Yonenaga I. On the impact of germanium doping on the vacancy formation energy in Czochralski-grown silicon. *J Appl Phys*, 2010, 108: 016105
- 82 Chronos A, Grimes R W, Bracht H. Impact of germanium on vacancy clustering in germanium-doped silicon. *J Appl Phys*, 2009, 105: 016102

Impurity engineering of Czochralski silicon: effects of germanium-doping

Yuxin SUN, Jiahe CHEN, Xuegong YU, Xiangyang MA & Deren YANG*

State Key Lab of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

* Corresponding author. E-mail: mseyang@zju.edu.cn

Abstract In the past decades, Czochralski (CZ) silicon has been extensively and intensively studied as the base material for manufacturing integrated circuits (ICs). The defects and mechanical strength of CZ silicon significantly influence the manufacturing yield of ICs. Traditionally, studies have considered that the impurities, except the electrically active dopants and inevitable oxygen in CZ silicon, should be as few as possible. From this viewpoint, the defect control and improvement in mechanical strength essentially rely on the optimization of crystal growth conditions. To overcome the aforementioned restrictions, this study aims to propose the impurity engineering of CZ silicon, which indicates that co-doping a specific impurity into the CZ silicon can manipulate the behavior of extended defects owing to the interaction of point defects and such impurity atoms and thus improve the mechanical strength of CZ silicon. Herein, the research background and significance of impurity engineering of CZ silicon are first elucidated. Then, the effects of germanium-doping into CZ silicon, representing a case study of impurity engineering, are overviewed. Such effects involve the influences on the formation of defects, including the oxygen precipitates and voids, which are advantageous for fabricating ICs, and the improvement of mechanical strength of CZ silicon.

Keywords Czochralski silicon, impurity engineering, germanium-doping, defect control, mechanical strength

Yuxin SUN is a Ph.D. candidate in State Key Laboratory of Silicon Materials and School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University. He obtained his bachelor's degree from Southeast University in 2009. His research interest focuses on the defects in the Czochralski silicon.

Xiangyang MA was born in 1969. He received his Ph.D. degree in the materials science of semiconductor from Zhejiang University in 1998. Currently, he is a professor in State Key Laboratory of Silicon Materials at Zhejiang University. His research interests mainly include the impurities and defects in microelectronic silicon materials, silicon-based electroluminescent materials and devices.

Deren YANG was born in 1964. He received his Ph.D. degree in the materials science of semiconductor from Zhejiang University in 1991. In 2017, he was elected to be an academician of Chinese Academy of Sciences. Currently, he is the director of State Key Laboratory of Silicon Materials in Zhejiang University. His research interests focus on the silicon materials used for microelectronic and photovoltaic industry.