

直拉硅单晶中氮关新施主的研究*

张溪文 阚端麟

(硅材料科学国家重点实验室 浙江大学 杭州 310027)

摘要 研究了微氮硅单晶在 600~900 °C 温区的新施主形成特性,发现氧、氮杂质对新施主有重要影响。明确提出含氮直拉硅中存在不同于传统新施主的以氮硅氧复合体为成核中心的新型氮关新施主 NND, 其热处理行为类似于普通新施主, 但形成特性受氮杂质的较大影响。对其形成机制也作了初步探讨。

PACC: 7220J, 813QM, 6170A

直拉硅单晶(CZ-Si)是硅材料的主导产品,其制备方法决定了大量氧杂质将被引入到硅晶格间隙位(约 10^{18}cm^{-3})。氧杂质在硅中引入两种形式的施主态:热施主(TD)与新施主(ND)。它们严重影响了硅材料的电学性能,历来是人们关注的重要问题。1977年, Capper^[1]首次发现新施主(ND)现象。Cazcarra^[2]报道ND形成于600~900 °C, 750 °C达最大值。认为ND的本质是由数百个氧原子参与的硅氧原子集团。Kanamori^[3]指出,高碳含量或470~550 °C预退火对ND的形成有促进作用。此后, Leroneille^[4]和Ohsawa^[5]分别观察到ND的形成伴随着碳含量的降低,由此认为碳对ND的形成有重要促进作用。Gaworzewski^[6]进一步提出C-O复合体模型,认为碳参与了ND的构成。然而,1986年Fukuoka^[7]否认了这一观点,指出ND的形成不直接受替位碳的控制,而可能受控于某种未知核心。Zhong^[8]认为ND源于Si/SiO₂沉淀界面上的硅原子悬挂键。Henry^[9]进一步提出了反型层模型。而李家全^[10]提出ND受控于β-方石英沉淀物的形核长大及结构变化。Qian^[11]则认为ND电活性来自硅中位错环的失配原子的悬挂键。至今,人们对ND的本质仍缺乏足够的认识,尤其在ND的形核本质和结构组态等方面。

近年来,微氮直拉硅单晶(NCZ-Si)的出现^[12],扩展了硅中杂质缺陷问题的研究领域。其中,微量氮杂质对硅单晶材料电学性能方面的影响,引起了人们较大的兴趣^[13~16]。本文作者曾研究了NCZ-Si中有别于TD和ND的氮关浅热施主NRD的行为,提出中高温退火形成的N-O复合体是NRD的本质,其消除与氮硅氧沉淀的形成有关,并预言了氮杂质可能对硅中新施主的形成有一定的影响^[17,18]。目前,关于含氮硅中新施主方面只有少量报道^[12,19],一般倾向于NCZ-Si中ND的形成受到抑制。本文通过对NCZ-Si长时间中高温的单步及多步

* 国家自然科学基金资助项目

张溪文 男,1968年出生,博士,现从事信息电子材料方面的研究工作

阚端麟 男,1928年出生,中国科学院院士,从事半导体硅材料方面的科研和教学工作

1997-04-23收到,1997-08-10定稿

退火过程中ND 形成规律的研究,发现并解释了NCZ-Si中新施主特殊的热处理行为及其与氧、氮杂质的关系,首次提出了氮关新施主(NND)的概念,并对其特殊的形核本质作了初步探讨。

以减压充氮技术生长出N 型 111 晶向的一系列微氮直拉硅单晶(NCZ-Si),切取碳、氮含量相近的原生硅片,编号S1-S6(见表1),其中S5 平分为三份(另两份编号为A、B)。为消除原生硅片中的热施主,以上样品皆经过 650 、0.5h 的预退火处理,原始电阻率约 50Ω · cm。样品厚度为 2mm,经双面抛光,严格清洗以避免沾污。热处理在纯氮气保护下进行。杂质浓度以红外吸收光谱(FTIR)测定。氧、氮杂质浓度分别通过测 1106cm⁻¹、963cm⁻¹ 峰高,以转换系数 3.14 × 10¹⁷cm⁻²、1.84 × 10¹⁷cm⁻²计算而得。电阻率用四探针法测定,重复精度为 97%。载流子浓度由 Irvin 曲线转换而得。

表 1 原始样品氧杂质浓度(ppma)

编号	S1	S2	S3	S4	S5	S6
间隙氧浓度	35	33	30	27	25	21

将S1~ S6 在 750 热处理,每隔 5 小时取出测量载流子浓度,考察热处理时间与载流子浓度变化值之间的关系(见图1)。可见,不同氧含量的样品有不同的变化规律。高氧含量的S1、S2 样品中,载流子浓度有增大趋势。这与 Oh saw a^[5]在普通直拉硅中观察到的现象一致。我们认为NCZ-Si 中同样能形成一定量的新施主。然而,在长时间退火过程中,低氧样品S5、S6 的载流子浓度有下降的趋势,这却是NCZ-Si 所特有的。另外,中氧样品S3、S4 退火曲线还表现出特殊的载流子浓度先降再升的现象。

前人的研究表明,热施主TD 和新施主ND 有不同的热处理行为,前者较快地形成于 300 ~ 500 温区,500 以上退火能迅速消除;后者较缓慢地形成于 500~ 800 温区,900 以上长时间的退火才能缓慢地退除,氧含量对ND 的形成有决定性的作用。我们的研究表明,氮杂质引入的氮关浅热施主NRD 容易形成于 500 ~ 700 ,且能在 900 高温退火时逐渐消退,认为氮硅氧微沉淀的形成是其主要原因^[17]。从动力学角度可以理解,适当延长 750 退火时间,同样能促使氮硅氧微沉淀的生成而逐渐消除NRD。由此看来,TD、ND 和NRD 有各自的形成和消除的热处理行为特点,在NCZ-Si 中一定的热处理条件下,它们其中的两者有可能同时存在。我们知道,直拉硅单晶生长结束后单晶锭需随炉冷却数小时,当温度缓慢降至室温后才能取出。在此过程中,NCZ-Si 晶锭实际上经历了 800~ 300 温区的缓慢的变温热处理过程。其中,800~ 500 形成了氮关施主NRD^[17],500~ 300 形成了大量的热施主TD,而由于随炉冷却时间较短,新施主ND 的形成量较小,可以忽略不计。我们实验中所用的样品已经过 650 、0.5h 预退火,消除了热施主TD 的影响,因此,图1 中S5、S6 样品载流

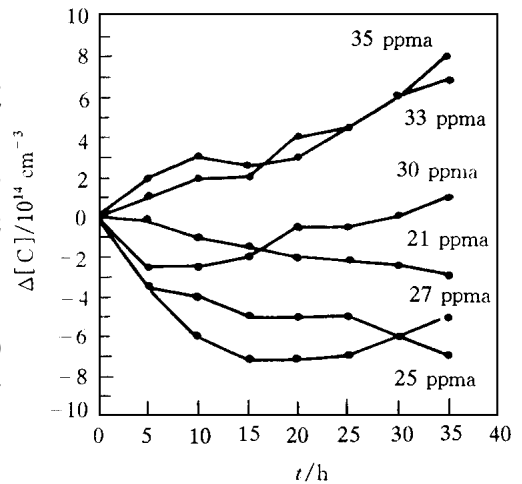


图 1 不同氧含量NCZ-Si 样品在 750 退火时载流子浓度变化量与退火时间的关系

子浓度缓慢降低的现象,反映出原始样品中NRD(形成于随炉冷却过程800~500温区)被逐渐消除的本质

我们注意到,在原始NCZ-Si样品750退火过程中,可能同时存在着ND的生成和原生NRD的消除两种相反的作用。前者受氧含量的控制,后者由退火温度、时间所决定。S1、S2样品氧含量较高,新施主ND生成作用较强,载流子浓度增长较快,因此掩盖了NRD消除所引起的载流子浓度降低现象,两者综合作用表现出图1中载流子浓度的上升趋势。而S5、S6样品的氧含量较低,新施主ND生成作用较弱,因此,NRD的消除作用占据主导,表现为载流子浓度有总体降低的趋势。对中氧含量的S3、S4样品而言,ND的形成与NRD的消除作用同时存在、相互竞争,从而表现出特殊的现象:图1中S3、S4样品在热处理初期载流子浓度降低,表明NRD消除机制占据主导;随退火时间的延长,载流子浓度经过谷底后逐渐回升,表明ND形成机制开始占据主导。对比S3、S4的退火曲线还能发现,前者谷底的出现早于后者,这可以解释为在氧含量稍高的S3样品中,ND的生成作用较强,较早占据了主导。由此再次证明NCZ-Si长时间热处理规律受NRD消除与ND生成双重作用的控制,而氧含量起了关键的作用

大量研究表明,NCZ-Si中ND的生成受氧含量控制,其形成温区与普通CZ-Si一致,约600~900。与文献[12,19]结论相反,我们认为氮杂质似乎不会对NCZ-Si中ND的形成有明显的抑制作用。这可能是因为前者所用样品为低氧含量,相当于S5、S6样品的退火情形,故未能观察到ND的明显生成

将低氧样品A、B分别在500和600预退火48小时,然后在750后续热处理,观察电阻率的变化。由图2可见,500预退火时电阻率迅速降低,这可以归因于热施主TD的大量生成。后续750退火的刚开始数分钟内,电阻率迅速回升,这是由TD的快速消退所引起的。随后电阻率又出现逐渐降低的现象,预示着新施主ND的形成。文献[3]在普通CZ-Si中也曾观察到上述现象,认为470~550的低温预处理形成了ND的某种预备体。我们看到,就低温预退火促进ND生成这一点而言,NCZ-Si与CZ-Si有类似的性质

由图2我们还可以看到,在600预退火48小时后电阻率也会降低,这显然与热施主TD无关,可以归因于N-O复合体浅施主NRD的生成(见文献[17,18])。随后在750退火时也出现了电阻率降低的现象,这与500预退火的情形相类似。可以说,500和600的预退火皆为ND的形成准备了某种形式的预备体,但我们认为这是两种本质不同的预备体。因为从预退火温度来看,文献[3]中曾提到470~550的预退火能促进ND的形成,图2中500预退火温度在此温区内,而600预退火温度却在此温区之外,因此,不能简单地将两者归为一类。另外,比较氧碳含量([O]_i 26ppm a, [C]_s 0.15ppm a)相同而氮含量不同的样品在600、48h+750、30h退火条

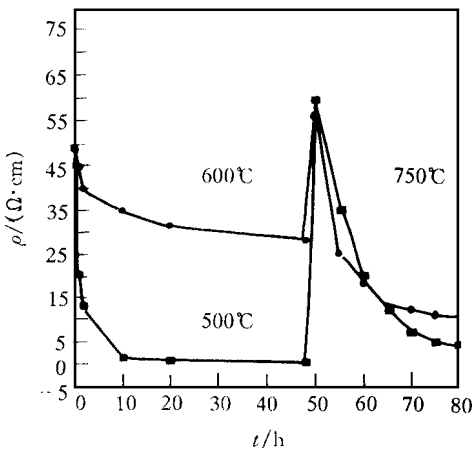


图2 低温预退火对750退火ND形成特性的影响

体,但我们认为这是两种本质不同的预备体。因为从预退火温度来看,文献[3]中曾提到470~550的预退火能促进ND的形成,图2中500预退火温度在此温区内,而600预退火温度却在此温区之外,因此,不能简单地将两者归为一类。另外,比较氧碳含量([O]_i 26ppm a, [C]_s 0.15ppm a)相同而氮含量不同的样品在600、48h+750、30h退火条

件下ND 的形成量, 可以看到(见图 3), 氮含量越高, ND 形成量越大 而在不含氮普通硅单晶中, 600 预退火几乎不对ND 的形成产生影响 这说明 600 预退火形成的ND 预备体与氮杂质有着内在的联系, 它与 500 预退火时所形成的ND 预备体有不同的本质

基于图 2、3 的实验事实, 我们认为NCZ-Si 中可能存在一种不同于已知的TD、ND 和NRD 的与氮有关的新施主态, 在此命名为NND (nitrogen-related new donor). 它以氮硅氧集团作为形成预备体, 而表现出与普通CZ-Si 中的ND 类似的形成特性 在 400~ 700 温区, NCZ-Si 中的氮原子能与间隙氧原子络合形成N-O 复合物^[20], 它们具有浅施主性质^[13]. 在ND 形成温区 600~ 900 热处理时, 间隙氧原子具有较高的扩散速率, 容易以N-Si-O 基团作为异质形核中心积聚起来, 逐渐发展到SiO₂ 微沉淀阶段 从这些SiO₂ 微沉淀粒子处发射出的自间隙硅原子在SiO₂ 沉淀周围形成位错环, 位错环上的失配原子悬挂键进而引发了新施主^[11].

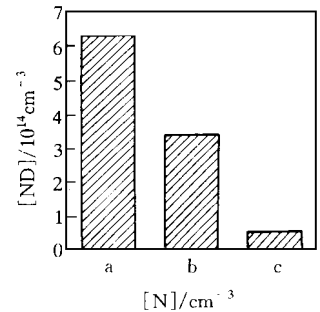


图 3 相同氧碳含量不同氮含量样品的ND 形成数量对比
a 高氮($3.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$),
b 低氮($8.0 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$), c 无氮

从N-O 复合体形成特性上看^[20], 其形成数量与氮含量直接相关, 因此可以理解图 4 中高氮样品经 600 预退火后形成了更多的ND 异质形核中心(预备体), 从而促进了更多SiO₂ 沉淀的生成, 使新施主浓度更高 值得注意的是, 从文献[17]中我们知道N-O 浅施主复合体的形成数量在 600 大于 500, 由此推论, 600 预退火比 500 预退火能促进更多NND 的生成 然而图 2 的结论却表明, 前者NND 的形成量(约 $4 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$) 却小于后者(约 $1.1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$). 这表明在NCZ-Si 的 500 预退火过程中, 形成NND 预备体和形成普通ND 预备体这两种机制在同时起作用 因而从总量上看, 500 预退火反而比 600 预退火促进了更多新施主的生成 事实上, 当样品经历 500 和 600 预退火后, 我们在中红外吸收光谱 $800 \text{cm}^{-1} \sim 1300 \text{cm}^{-1}$ 波段段观察到了N-O 复合体所对应的五条吸收峰^[20], 而 750 后续退火后, 这些吸收峰大部分消失 这表明N-O 复合体的消失与NCZ-Si 中NND 的形成有内在的联系, 预示着N-O 复合体有可能以异质形核中心的方式固化在氮硅氧微沉淀中, 使N-O 振动键吸收峰在红外吸收光谱中消失

总之, 高氧含量的NCZ-Si 在 600 ~ 900 热处理条件下能生成大量新施主, 低温预处理亦有助于新施主的生成, 此与普通CZ-Si 中新施主的形成特性类似 氮对新施主的形成无明显抑制作用 NCZ-Si 中可能存在一种与氮有关的有别于传统新施主的氮关新施主NND, 它以氮硅氧复合体作为异质形核中心, 形成数量受氮浓度控制, 而热处理行为与普通ND 类似

致谢 本文的工作受到浙江大学半导体厂的大力协助, 在此深表谢意

参 考 文 献

- [1] P. Capper, A. W. Jones, E. J. W. Allhouse *et al*, J. Appl Phys, 1977, 48: 1646
- [2] V. Cazcarra and P. Zunino, J. Appl Phys, 1980, 51: 4206

- [3] A. Kanamori and M. Kanamori, *J. Appl Phys* , 1979, **50**: 8095
- [4] J. Lerouelle, *Phys Status Solidi A* , 1981, **67**: 177.
- [5] A. Ohsawa, R. Takizawa, K. Handa, *J. Appl Phys* , 1982, **53**: 5733
- [6] P. Gaworzewski and K. Schmalz, *Phys Status Solidi A* , 1983, **77**: 571.
- [7] N. Fukuoka, M. Yoneta, R. Miyamura, *Jpn. J. Appl Phys* , 1987, **26**: 197.
- [8] L. Zhong, J. Shi, S. M. She, in: Huff HR, Abe T, Kollesen eds *Semiconductors Silicon 1986*, Electrochem. Soc , 1986: 813
- [9] A. Henry, J. L. Pantrat, K. Saminadayar in: Von Bardeleben H. J. ed , *Defects in Semiconductors*, Materials Science Forum, 1986, **10**(12): 985
- [10] 李家全, 肖治纲, 柯俊, *物理学报*, 1989, **38**: 1727.
- [11] J. J. Qian, Z. G. Wang, S. K. Wan *et al* , *J. Appl Phys* , 1990, **68**: 954
- [12] D. L. Que, L. B. Li, X. Z. Chen *et al* , *Science in China*, 1991, **A34**: 1017.
- [13] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada *et al* , *Jpn. J. Appl Phys* , 1986, **25**: L 859
- [14] J. A. Griffin, J. Hartung, J. Weber *et al* , *Appl Phys* , 1989, **A48**(1): 41.
- [15] D. R. Yang *et al* , *Appl Phys Lett* , 1996, **68**: 487.
- [16] C. S. Chen *et al* , *J. Appl Phys* , 1994, **76**: 3347.
- [17] X. W. Zhang, J. S. Yang, L. B. Li *et al* , *Phys Status Solidi A*, 1995, **155**: 189.
- [18] 张溪文, 杨建松, 李立本, 阙端麟, *半导体学报*, 1996, **17**(10): 769.
- [19] 杨德仁, 樊瑞新, 李立本, 阙端麟, *半导体学报*, 1996, **17**(7): 506
- [20] P. Wagner, R. Oeder and Zulehner, *Appl Phys* , 1988, **A46**(2): 73

Influence of Nitrogen on New Donor Formation in Silicon Crystal

Zhang Xiwen, Que Duanlin

(State Key laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Received 23 April 1997, revised manuscript received 10 August 1997

Abstract Characters of new donor (ND) between 600~ 900 K in nitrogen-doped Czochralski silicon (NCZ-Si) is investigated. Oxygen and nitrogen impurities are determined to make effect on ND in NCZ-Si. It is firstly put forward that the nitrogen-related new donor (NND) different from the well known new donor (ND) is formed in nitrogen doped CZ-Si. Nitrogen-oxygen complex is suggested to be the heterogeneous nucleus of NND which has the similar heat treatment behavior like ND.

PACC: 7220J, 8130M, 6170A