

硅中的氮氧复合物及其施主行为

刘培东 张锦心 李立本 阙端麟

(浙江大学硅材料科学国家重点实验室 杭州 310027
浙江半导体技术有限责任公司 杭州 310027)

摘要 含氮CZ硅的电学性能完全有别于含氮的FZ硅和无氮的CZ硅,研究表明,含氮CZ硅能形成一种与氮有关的新施主,它随氮氧复合物的形成而形成,随氮氧复合物的消失而消失.文章进一步研究了氮—新施主的结构模型,并对氮—新施主的形成和消除与热处理条件的关系进行了探讨.

PACC: 6170R, 6170A, 7280C

1 引言

近年来,硅中的氮行为引起了研究者极大的兴趣,其原因来自两个方面.第一、氮保护气氛下,直拉硅单晶的研究成功并大量投入生产,其应用前景十分广阔.第二、在理论上,通过对氮的行为的研究,有利于我们更深入地研究硅中的碳和氧的行为以及它们的相互作用,从而揭示几十年来人们一直争论不休的有关热施主和新施主的本质.

硅中的氧在 300~ 500 °C 的热历史中会产生热施主(TD),它引起材料的电阻率的漂移,氩气氛直拉硅一般在 650 °C 下,20min 以上的热处理就能将热施主去除,但氮保护气氛下生长的直拉硅由于氮的引入,材料的电学性能发生了很大的改变,杨德仁^[1,2]等人发现经 650 °C 下电阻率稳定化处理后的含氮CZ硅(NCZ Si),在随后的 800 °C 以上的热处理时,N 型样品电阻率上升,P 型样品电阻率下降,杨德仁等人^[1,2]把它归于NCZ Si中热受主的形成.张溪文等人^[3]则认为NCZ Si中会产生一种热施主,N 型样品电阻率上升,P 型样品电阻率下降则与这种热施主的消失有关.

硅中的氮主要以氮对的形式存在,只有少量的氮(< 1%)以代位氮的形式出现,因此,氮是VA 中唯一没有浅施主特性的元素,FZ Si中的氮几乎无电活性.为弄清CZ硅中氮的电活性的来源及其本质,以及形成和消除情况,本文进行较为详尽的探讨.

刘培东 男,1963 年出生,高级工程师,现从事硅材料研究与生产

张锦心 女,1943 年出生,高级工程师,现从事硅材料研究与生产

阙端麟 男,1928 年出生,教授,中国科学院院士,博士生导师,现从事硅材料科学与技术的研究

1998-07-22 收到,1998-11-09 定稿

2 实验方法与结果

2.1 微氮硅的电学性能

实验选用同一台单晶炉(860D),采用相同拉晶工艺制备含氮CZ硅(NCZ Si)和无氮CZ硅(ACZ Si),ACZ Si整个过程采用氩气保护,NCZ Si则采用氩气化料,氮气拉晶,因而硅中引入微量的氮.实验采用四探针电阻率测试仪测量样品的电阻率,载流子浓度的换算依据ASTM标准F723-88,氧、碳、氮浓度的测量用Nicolet 410型FTIR测试仪,换算关系依据GB1551-89,即 $[O_i] = 6.28\alpha_{max} (1107\text{cm}^{-1})/\text{ppm}$; $[C_s] = 2.00\alpha_{max} (607\text{cm}^{-1})/\text{ppm}$; $[N_P] = 3.66\alpha_{max} (963\text{cm}^{-1})/\text{ppm}$.

同样切末尾部的N型ACZ Si和N型NCZ Si的原生样品(厚度4mm),氧浓度相近,碳浓度都小于0.5ppm,将它们按600 700 800 700 600的循环反复进行1h热处理.每次热处理前,用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ 液和 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 液进行标准清洗,热处理后,样品快速拉至炉外,并迅速风冷至室温,而后经HF漂洗除去氧化膜,再进行电阻率和红外测量.图1是NCZ Si电阻率随热处理条件的变化,图中各点旁边的数字为总的热处理小时数.由图1可以看出,经600,1h热处理后,样品的电阻率下降,随后的热处理当温度升高时,电阻率变大,而温度降低时,电阻率变小.在最初的热处理阶段其变化几乎是可逆的,但随着热处理时间的加大,变化的幅度减小,最后趋于稳定.图2是ACZ Si的实验结果,实验表明,经600,1h的热处理后,原生样品的电阻率上升,随后的热处理电阻率基本上已趋于稳定.

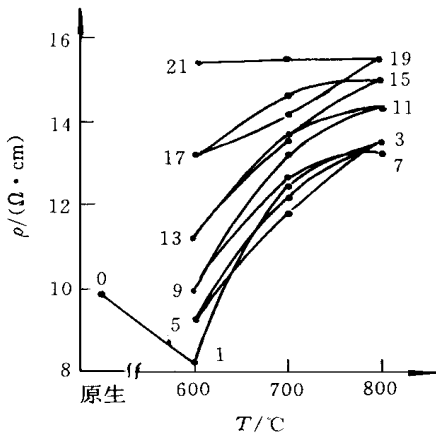


图1 N型NCZ Si的电阻率随热处理条件的变化

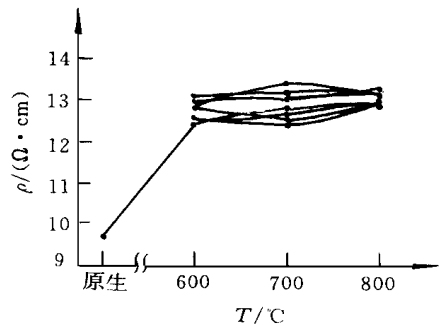


图2 N型ACZ Si的电阻率随热处理条件的变化

红外光谱上,含氮FZ Si有两条吸收峰,含氮的CZ Si在两条氮峰附近出现5条伴生峰^[4],它与氮氧复合物的形成有关.图3是NCZ Si的氮峰(963cm^{-1})的强度随热处理条件的变化,实验表明,在热处理时间不太长的情况下,氮峰变化几乎是可逆的,并且当氮峰强度增大时,氮氧复合物的伴生峰强度减小,而当氮峰强度减小时,氮氧复合物的伴生峰强度增大,这与祁明维等人^[5]的结果是一致的,它表明硅中的氮对和氮氧复合物可以相互转化,并且处于动态平衡状态.由图3还可以看出,随着热处理时间的延长,硅中的氮峰和氮氧复合

物伴生峰强度都逐渐减小, 最终完全消失

2.2 NCZ Si的电阻率随热处理条件的变化

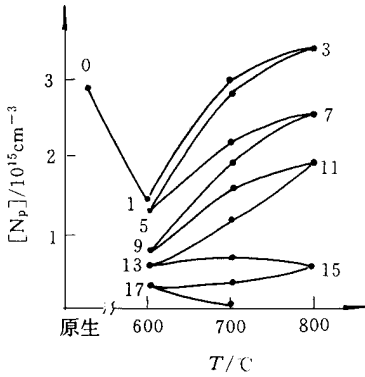


图3 NCZ Si中氮峰(963cm⁻¹)强度随热处理条件的变化

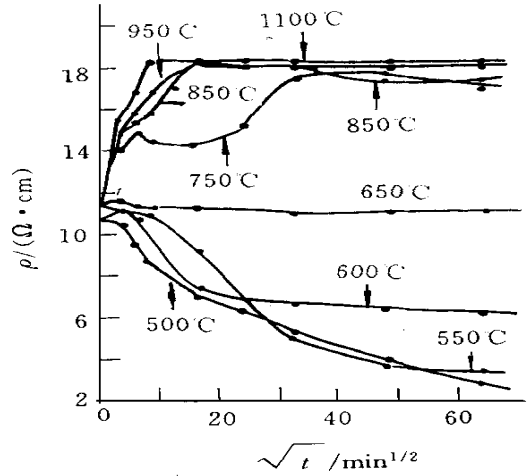


图4 N型NCZ Si的电阻率随热处理条件的变化

图4是原生N型NCZ Si尾部样品在不同的温度下电阻率随热处理时间的关系曲线, 实验表明, 在650 下经历68h的热处理, 电阻率基本保持不变, 750 以上的热处理电阻率都上升, 并最终达到一个稳定的值, 只是随温度不同到达这个稳定的电阻率经历的时间不同, 温度越高时间越短. 低于650 的热处理, N型NCZ Si的电阻率下降, 而N型ACZ Si在600、550 时电阻率上升, 低于500 时电阻率下降.

2.3 载流子浓度随热处理时间的变化

图5是N型NCZ Si和ACZ Si在550 下, 其载流子浓度随热处理时间的关系曲线. 由图5可以看出NCZ Si在起始的1h载流子浓度变化不大, 而后, 在1~38h内, 载流子浓度的增加与时间的平方根几乎成直线关系, 随着反应的不断进行, 载流子最终达到一个平衡浓度.

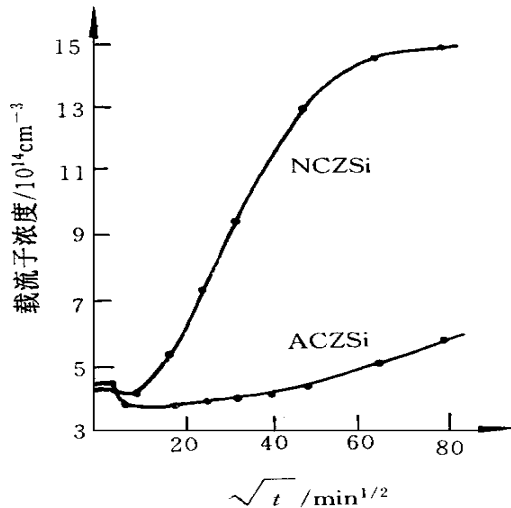


图5 550 下N型NCZ Si和ACZ Si的载流子浓度与热处理时间的关系

随着反应的不断进行, 载流子最终达到一个平衡浓度.

2.4 预处理对N型NCZ Si的载流子浓度的影响

经450、650、1h和1200、0.5h的预处理后, NCZ Si的载流子浓度随热处理时间的关系示于图6. 实验表明, 经450、650的预处理后, 载流子的生成速率发生了明显的变化, 但对载流子的平衡浓度几乎不产生影响, 而高温1200的预处理, 使得载流子的平衡浓度明显的降低.

2.5 载流子浓度与氮、氧浓度的变化

图7列出N型NCZ Si在750、1100 下, 氧浓度、氮浓度、载流子浓度随热处理时间

的关系 图中曲线 1、2 分别是 750 、1100 下间隙氧浓度的变化, 曲线 3、4 分别是 750 、1100 下氮浓度的变化, 曲线 5、6 分别是 750 、1100 下载流子浓度的变化

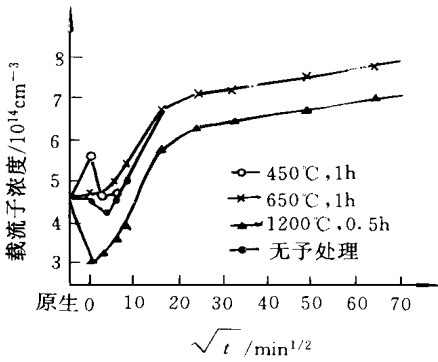


图 6 预处理对载流子浓度的影响
热处理温度 600 .

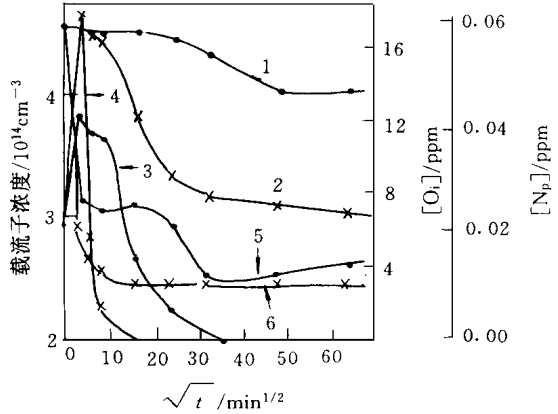


图 7 750 、1100 下 N 型 NCZ Si 中的氮、氧浓度、载流子浓度随热处理时间的变化

3 分析与讨论

微氮直拉硅的电学性能有二个问题需要搞清, 其一, 它的性质到底是热施主还是热受主, 其二, 它的电活性的来源

经 650 电阻率稳定化处理后的 N 型 NCZ Si, 在随后的 750 以上的热处理时电阻率上升, 这与杨德仁等人^[1]的结果是一致的, 但在 600 、550 热处理时, N 型 NCZ Si 电阻率下降, 这一点未见文献报道

N 型 NCZ Si 的电阻率上升, 既可以用热受主的形成来说明, 也可以用热施主的消失来说明 同样, 热施主的形成和热受主的消失都可以引起 N 型样品的电阻率下降, 因此, 仅从电阻率很难分析出 NCZ Si 的电活性的本质

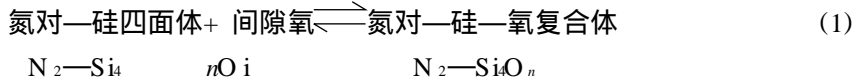
结合图 1 和图 2 的结果, 我们可以看出, 随着热处理温度的升高, N 型 NCZ Si 的氮浓度增大, 电阻率上升, 而当热处理温度降低时, 氮浓度减小, 电阻率下降, 这表明当硅中的氮对转化为氮氧复合物时, 施主浓度增大, 而当氮氧复合物转化为氮对时, 施主浓度减小, 因此, NCZ Si 的电活性, 如果是施主, 则与氮氧复合物有关, 如果是受主, 则与氮对有关 而众所周知的事实是, 区熔硅中的氮对是没有电活性的, 所以, NCZ Si 的电活性只能是施主, 它与氮氧复合物的形成有关, 为区别于热施主(TD)和新施主(ND), 将它称为氮—新施主

氮氧复合物为什么会产生施主? 或者说氮—新施主的微观结构如何呢? 为回答这个问题, 我们先分析一下硅中氮氧复合物和施主浓度之间的关系

图 1 中第 1 点到第 3 点施主浓度减小 $2.22 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 对应于图 3 中的第 1 点到第 3 点氮浓度增加 $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 由此可见, 硅中每 10 个氮原子转化为氮氧复合物时, 施主大约增加 1 个. 但这一关系并不适用于图 5, 图 5 中原生样品的氮浓度为 $1.96 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 经过 100h 的热处理, 氮—新施主能达到的最大浓度为 $1.12 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 在这里每 10 个氮原子可转化为 5~ 6 个施主. 氮—新施主的模型必须能解释上述氮氧复合物和施主浓度之间的关

系, 以及其它实验事实

作者认为^[6,7], 硅中的氮氧复合物实质上是氮对—硅—氧复合物, 由于氮的电负性很大, 原子半径小, 硅中的氮对—硅四面体具有吸引间隙氧在其上聚集的能力^[8], 它们相互作用形成氮对—硅—氧复合物, 用反应式可表示为:



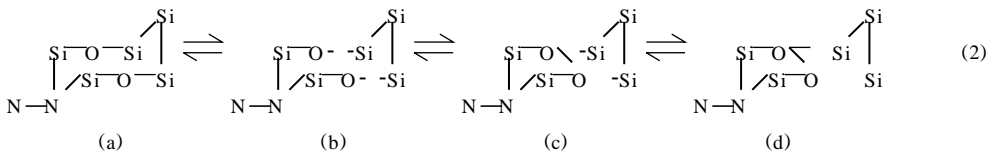
它是一个能量降低的放热的可逆反应, 升温平衡向左移动, 氮对—硅—氧复合物分解为氮对和间隙氧, 降温平衡向右移动, 氮对与间隙氧反应生成氮对—硅—氧复合物

在N₂—Si₄中4个硅原子与氮原子直接相连, 将它们称之为键合硅原子, 每个键合硅原子又可与3个间隙氧原子相连, 因此, N₂—Si₄O_n中n为1~12 在氮对—硅—氧复合物中, 每个原子的价键都是饱和的, 整个复合物是电中性的, 复合物本身不可能产生施主, 氮—新施主可能来源于氮对—硅—氧复合物从硅基体中脱溶的过程中

脱溶时, N—Si⁺—O—Si的价键结构中, 化学键的断裂有三种方式, 即N—Si⁺、Si⁺—O、O—Si键的断裂, 在硅中二个成键的硅原子之间插入一个氧原子, 由于氧原子和硅原子之间的共价键的键长和键角都偏离了它们的标准值, 因此, 硅中的间隙氧是一种亚稳状态, O—Si键的断裂比N—Si键的断裂容易, 另一方面, 由于N的电负性很大, 使Si⁺—O之间的共用电子对向Si⁺偏移, 因而Si⁺—O键的断裂又比O—Si键难

O—Si键的断裂又有两种方式, 一种是对称断裂, 断裂后O和Si原子都产生一个单电子悬挂键, 其中硅原子上的悬挂键在一定的条件下可以转化为自由电子而产生施主, 但由于氧的电负性很大, 单电子的氧原子极不稳定, 这种断裂只能是一种过渡状态, 不可能形成稳定的氮—新施主, 还有一种不对称断裂, 断裂时一对共用电子对全部归氧原子, 硅原子上形成一个正电荷, 但硅基体上的这个正电荷只能起受主作用

氮—新施主可能产生于如下方式的脱溶, (2)式中(a)具有两个相邻的互相平行的O—Si键, 它们发生对称断裂成(b), 然后两个单电子的氧原子之间相互结合成(c), 而在硅基体的两个硅原子上各产生了一个悬挂键, 这两个悬挂键在两个氧原子上的孤对电子的作用下, 悬挂键发生偏转激发成自由电子, 转化为施主, 而激发后带正电荷的硅原子会受到氧原子上孤对电子的电子云的补偿, 最终形成稳定的氮—新施主



在一个N₂—Si₄O₂中, 两个相邻的互相平行的O—Si键的几率为1/11, 而N₂—Si₄O₂中再增加一个氧原子, 其氮—新施主的形成几率是2/10, 如果氮对—硅—氧复合物中N₂—Si₄O₂占多数, 那么每10个氮原子大约可以转化为一个施主, 这与图1和图3所分析的结果是一致的

在氮—新施主中, 四个键合硅原子的12个键中仅有2个与硅基体脱溶, 另10个与硅基体仍然相连, 因此, 整个氮对—硅—氧复合物仍然处于与硅基体共格的状态, 氮—新施主与氮对—硅—氧复合物之间可以互相转化, 应用化学平衡的原理可以解释热处理温度对氮

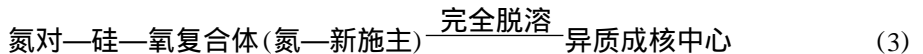
浓度和氮—新施主浓度的影响

一个氮对中心最多可以形成多少施主呢? 从组成上来看, 一个氮对中心可以吸收 12 个间隙氧, 它们可以组成 6 对如式(2)中的(a)的结构, 按理可以形成 6 对 12 个施主, 即一个氮原子可以形成 6 个施主, 但图 5 表明每 10 个氮原子大约可以形成 5~6 个施主, 600 °C 时更少, 大约只有 550 °C 的 1/2

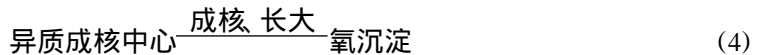
如前所述, 一个氮对中心在形成氮—新施主时, 将在原来两个悬挂键的硅原子上形成两个正电荷, 在这个氮中心上如果要形成新的施主, 这两个正电荷将极大的抑制悬挂键上的单电子激发为施主, 另一方面, 随着一个氮对中心的价键不断与硅基体分离, 键合硅原子将发生位移, 导致悬挂键附近的氧原子远离悬挂键, 悬挂键缺少氧原子的作用, 也不可能转变为稳定施主, 甚至已经形成的施主在氧原子远离后也会消失, 因此, 一个氮对中心最多可能只形成一对施主

硅中的氮—新施主的形成取决于氮对与间隙氧作用的程度, 图 5 表明, 在相当长的时间内, 载流子浓度的增加与时间的平方根几乎成直线关系, 而间隙氧的扩散长度也与 \sqrt{t} 成正比, 这表明氮—新施主的形成受间隙氧的扩散控制, 而当氮对与间隙氧完全作用达到饱和时, 氮—新施主浓度最终达到一个最大浓度

由图 1 和图 3 还可以看出, 随着热处理时间的延长, 1、5、9、13、17 各点和 3、7、11、15、19 各点, 硅中的氮浓度和氮—新施主浓度越来越小, 最终完全消失, 这表明氮对中心逐渐脱溶于基体, 完全脱溶于基体的氮对中心不仅丧失电活性也丧失红外活性, 用反应式表示为:



由于脱溶时存在化学键的断裂, 因此, (3) 式是一个吸热反应, 温度越高越利于氮对—硅—氧复合体的脱落, 脱溶于硅基体的氮对—硅—氧复合物构成了氧沉淀的异质成核中心, 促进氧沉淀的生成



高温预处理极大促进(3)和(4)的反应, 导致部分氮—新施主完全消除, 图 6 表明, 经 1200 °C, 0.5h 预处理, 氮—新施主的最大浓度显著降低, 而低温预处理只能改变氮对与氮对—硅—氧复合体的平衡, 硅中氮的总浓度并没有改变, 因此, 氮—新施主的平衡浓度不变

从(1)式的化学平衡来看, 温度越低越利于氮—新施主的形成, 但由于降温时(1)的反应速度变小, (2)式的脱溶也变得困难, 因此, 氮—新施主的形成有一个最低温度, 通过对比实验证明, 这个温度为 500 °C, 显然它比热施主的形成温度要高

综上所述, 氮—新施主的形成和消除可以分为四个阶段, 热处理温度和时间对四个反应的影响, 构成了硅中氮对浓度和载流子浓度的变化, 图 7 中 750 °C、9min 的热处理, 由于(1)和(2)的平衡移动, 导致氮浓度升高, 氮—新施主浓度大幅度降低, 随后间隙氮不断扩散到氮对上形成新的氮—新施主, 另一方面, (3)的反应导致部分氮—新施主的消失, 由于氮—新施主的形成和消失大体上抵消, 所以, 在 0.5~9.5h 内, 尽管氮对浓度降低, 但氮—新施主浓度基本保持不变, 随着硅中的氮反应完毕而消失, 氮—新施主的形成速率迅速降至零, 所以, 氮—新施主浓度再一次快速下降, 直至完全消除, 硅中间隙氧在这之前缓慢变化, 而这之后将明显下降, 表明氧沉淀的生成 1100 °C、9min 热处理, (1)和(2)的平衡移动使得氮浓度回升更高, 氮—新施主消失更多, 随后的热处理, 由于高温促使(3)式的进行, 氮浓度和氮—新施

主在 1h 内迅速下降至零,而后氧浓度快速下降,氧沉淀大量产生

4 结论

1. NCZ Si 中能形成氮—新施主,其浓度在 $10^{13} \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 之间,它与氮对—硅—氧复合体的形成有关

2. 氮—新施主的形成和消除分为四个阶段: 1) 氮对—硅—氧复合体的形成; 2) 氮对—硅—氧复合体部分脱溶形成氮—新施主; 3) 氮对—硅—氧复合体完全脱溶为氧沉淀的异质成核中心,氮—新施主完全消除; 4) 成核中心的成核长大生成氧沉淀

3. 原生单晶中就已经形成了氮—新施主,随后的 500~ 600 的热处理氮—新施主进一步产生,750 以上的热处理氮—新施主消除,650 的热处理氮—新施主能长时间保持稳定

4. 氮—新施主的消除有两种情况,一是高于 650 的短时间热处理,氮对—硅—氧复合体分解为氮对,氮—新施主暂时消除,随后的低温退火氮—新施主还能形成,二是通过较高温度、较长时间的热处理,氮对完全从硅基体中脱溶,并长大成氧沉淀,氮—新施主永久消除

参 考 文 献

- [1] Deren Yang, Jun Lu, Liben Li *et al.*, Appl Phys Lett, 1991, **159**(10): 1227.
- [2] 杨德仁,吕军,李立本,等,半导体学报,1991, **12**: 509.
- [3] Xiwen Zhang, Jiansong Yang, Liben Li *et al.*, Phys Stat (a), 1996, **155**: 189.
- [4] P. Wagner, R. Oeder and W. Zulehner, Appl Phys A, 1998, **46**: 73.
- [5] 祁明维,谭松生,朱斌,等,半导体学报,1990, **12**: 218.
- [6] 刘培东,余思明,廖平婴,等,中南矿冶学院学报,1991, **22**: 696.
- [7] 刘培东,余思明,李立本,等,半导体学报,1992, **13**: 698.
- [8] Liu Peidong, She Siming, Shi Jinxing *et al.*, Phys Scr., 1993, **47**: 114.

Nitrogen—Oxygen Complexes in Silicon and Their Donor Action

Liu Peidong, Zhang Jinxin, Li Liben, Que Duanlin

(State Key Laboratory of Silicon Material Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Zhejiang Semiconductor Technology Co., LTD., Hangzhou 310027)

Received 22 July 1998, revised manuscript received 9 November 1998

Abstract The electronic characteristic of nitrogen-doped CZ silicon is completely different from that of nitrogen-doped FZ silicon and nitrogen-undoped CZ silicon. Our research shows that nitrogen-doped CZ silicon can generate a kind of nitrogen related new donor which forms and disappears with the formation and disappearance of nitrogen-oxygen complexes, respectively. This paper studies further the structure model of nitrogen related new donor. The relationship between the formation and disappearance of nitrogen—new donor with the heat treatment condition is discussed.

PACC: 6170R, 6170A, 7280C