

硅中氮的电学行为的研究*

余思明 李冀东 廖平婴

(中南工业大学应用物理系 长沙 410083)

摘要 用红外光谱等方法研究了硅中氮的电学行为. 结果指出: 氮对热施主无明显的促进和抑制作用; NCZSi 中不存在“热受主”; NCZSi 的电学性质上的特点是氮氧复合物施主; 氮氧复合物及其施主呈现可逆性; NCZSi 的电阻率稳定化处理温度初步可选为 900°C.

PACC: 6170R, 6170A, 8140R

1 引言

氮是 V A 族元素. 在硅中氮如果占硅位则将为主. 然而, 这种施主不到掺入量的 1%^[1]. N 在硅中主要从以 N-N 对的形式存在于间隙位置. 浙江大学半导体厂采用 N₂ 保护气氛生产功率晶体管用 CZ 硅单晶 (NCZSi), 具有降低成本, 提高晶体管成品率等优点, 目前已达到相当规模的产量. 在同样电阻率情况下, 用此单晶生产的二极管的反向耐压比 Ar 保护气氛生产的 CZ 硅单晶 (ACZSi) 高. 杨建松^[2]的研究表明, 氮的存在没有明显改变热施主的形成速率. 陈畅生等^[3]的研究指出, 300~550°C 温区 NCZSi 中容易产生单态热施主. 戴永兵等^[4]的研究指出, 氮促进十分稳定的新热施主的产生, 导致晶体电阻率的不确定性. 杨德仁^[5]发现 NCZSi 中有热受主. 本文对硅中氮的电学行为进行了研究.

2 实验方法

样品采自 N₂ 气氛下生长的直拉硅 (NCZSi) 和 Ar 气氛下生长的低碳直拉硅 (LCCZSi) 与高碳直拉硅 (HCCZSi). 后二者用于对比. 它们的参数列于表 1.

表 1 样品的参数

样品	晶向	型号	电阻率 /($\Omega \cdot \text{cm}$)	O、N、C 浓度/ cm^{-3}		
				O	N	C
NCZSi	[111]	N	3.43	4.49×10^{17}	4.51×10^{15}	—
LCCZSi	[111]	N	38.1	6.22×10^{17}	0	—
HCCZSi	[111]	N	2.70	5.33×10^{17}	0	1.47×10^{17}

注: —检测限以下

* 浙江大学硅材料国家重点实验室资助

余思明 男, 1927 年生, 教授, 从事半导体材料, 晶体生长和晶体缺陷研究和教学
1994 年 12 月 7 日收到初稿, 1995 年 5 月 25 日收到修改稿

采用四探针法测电阻率,并转换成载流子浓度.用 Nicolet-740 型傅里叶红外谱仪测氧、碳、氮以及氮氧复合物的浓度.由于 NCZSi 的电性特点可能是氮氧复合物的浅施主性,分析插入一、二、三个氧原子的氮氧复合物浓度的 NA_1 (996cm^{-1})、 NA_2 (1018cm^{-1})、 NA_3 (1027cm^{-1}) 的吸收系数,就成为研究 NCZSi 的电学性质的有力手段.关于 NA_1 、 NA_2 、 NA_3 分别与插入一、二、三个氧原子的氮氧复合物的相关性,我们已在数篇文章^[6~8]论证过.用 ASR-210C2 型扩展电阻探针测量硅片表面区的纵向的扩展电阻分布.热处理时硅片均通 Ar 气保护.

3 氮对热施主的影响

对 NCZSi、LCCZSi 和 HCCZSi 在 Ar 气保护下于 1200°C 处理 2 小时,使硅片表面区的间隙氧外扩散.然后,于 456°C 处理 100 小时,使间隙氧转变为饱和的热施主.在表面区,由于间隙氧外扩散,其浓度 $[O_i]$ 不再是均匀的,而是呈我们已经证实的级数分布.^[9]

$$[O_i](x,t) = \frac{4}{\pi} C_0 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2k-1} \exp\left[-\frac{(2k-1)^2}{l^2} Dt\right] \sin\left(\frac{2k-1}{l} \pi x\right) \quad (1)$$

式中 x 是硅片表面为原点的纵向坐标; t 是外扩散时间; k 为整数($k \geq 0$); C_0 为初始间隙氧浓度; l 为硅片厚度; D 为氧在硅中的扩散系数. D 与绝对温度 T 的关系为

$$D = 0.17 \exp\left[-\frac{2.54}{kT}\right] \quad (2)$$

式中 k 为波耳兹曼常数, kT 以 eV 为单位.

经热施主转换后,热施主也将呈相应的分布.因为,热施主的饱和浓度 $[TD]_{\max}$ 与间隙氧的浓度 $[O_i]$ 的三次方成正比:

$$[TD]_{\max} = km[O_i]^3 \quad (3)$$

在前文^[9],我们建立起外扩散后硅片表面区中间隙氧浓度 $[O_i]$ 与扩展电阻 R_s 间的关系式

$$[O_i]^3(x) = C_0^3(1/R_s - 1/R_{s2})/(1/R_{s1} - 1/R_{s2}) \quad (4)$$

式中 R_{s1} 为外扩散后硅片表面的扩展电阻值, R_{s2} 为氧分布曲线上平台区的扩展电阻值.其中初始间隙氧浓度 C_0 值可由红外光谱测得, R_s 、 R_{s1} 、 R_{s2} 等值可由扩展电阻探针测得.

由式(1)和(4)可求出扩展电阻的理论分布曲线,如图 1 所示,用扩展电阻探针测得的 NCZSi、LCCZSi 和 HCCZSi 的扩展电阻分布亦示于图 1. 可以看到,HCCZSi 中的扩展电阻分布呈一条水平线.这并不表明在 1200°C 处理中氧没有外扩散,间隙氧浓度 $[O_i]$ 不呈曲线分布,而是碳抑制了热施主的形成.氮则与碳不同,它对热施主的形成无明显的抑制作用.还可以看到,NCZSi 跟 LCCZSi 一样,扩展电阻分布的实验曲线与理论曲线均符合良好.也就是说,NCZSi 和 LCCZSi 的氧外扩散后的分布,可用同一级数式(1)描述.经热施主转换后,两种硅片的表面区中的热施主也呈同一的相应分布.这表明氮对热施主的形成既无明显的抑制作用,也无明显的促进作用.

4 氮氧复合物的施主性

将 N 型 NCZSi 和 LCCZSi 在 550°C 下热处理, 随处理时间的延长, 其自由电子浓度的变化如图 2 所示. 可以看到, LCCZSi 的自由电子浓度无变化, 而 NCZSi 中的自由电子浓度的延长逐渐增大. 显然, NCZSi 中产生了浅施主. 用傅里叶红外光谱仪分析各氮氧复合物浓度的红外谱峰的吸收系数, 如图 3 (a) 所示. 可以看到, NA_1 (996cm^{-1})、 NA_2 (1018cm^{-1}) 和 NA_3 (1027cm^{-1}) 三峰的吸收系数都上升了. 因此, 自由电子浓度的增大是这三峰所代表的氮氧复合物不断生成的结果, 氮氧复合物具有施主性.

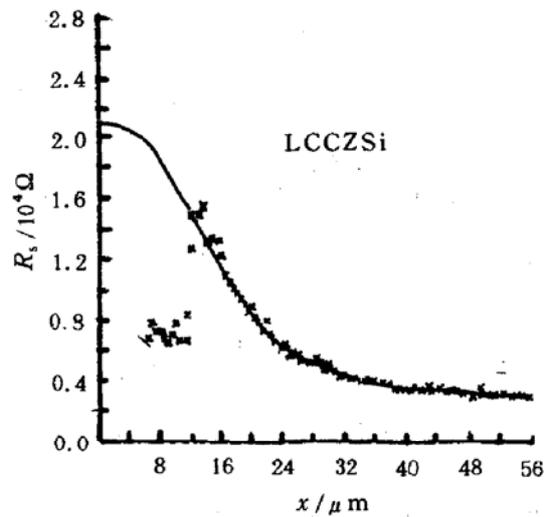
在图 1 中, 由于磨料在研磨样品斜面时在斜面前端积累, 损伤样品表面, 造成扩展电阻数据不规则. 而在大于 $12\mu\text{m}$ 之后, NCZSi 的扩展电阻数据比 LCCZSi 的分散, 则可能是氮氧复合物施主对载流子散射所致.

5 氮氧复合物及其电性的可逆性

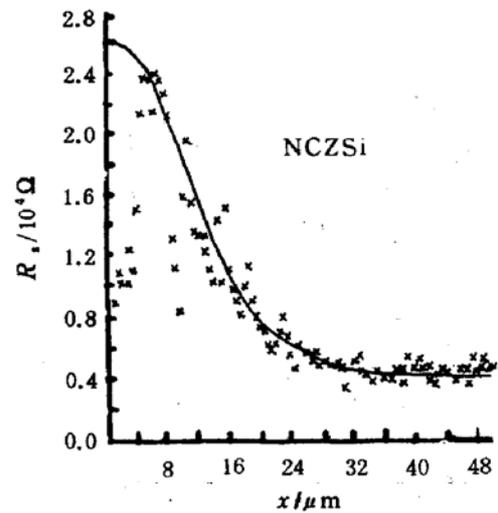
将 NCZSi 按 $600^\circ, 1\text{h} \rightarrow 700^\circ\text{C}, 1\text{h} \rightarrow 800^\circ\text{C}, 1\text{h} \rightarrow 700^\circ\text{C}, 1\text{h} \rightarrow 600^\circ\text{C}, 1\text{h}$ 程序进行热处理. 依次分析氮对峰 NA (963cm^{-1}) 和氮氧复合物峰 NA_1 (996cm^{-1})、 NA_2 (1018cm^{-1})、 NA_3 (1027cm^{-1}) 的吸收系数, 如图 4 所示. 用四探针测得电阻率如图 5 所示. 可以看出, 在某种程度上存在 $\text{Si}^0 \leftrightarrow \text{Si}^1 \leftrightarrow \text{Si}^2 \leftrightarrow \text{Si}^3$ (Si^j 系插入键合 Si 原子上 j 个氧原子的氮氧复合物) 可逆性, 在电性上也因而存在相应的可逆性. 但是, 升温曲线和降温曲线并不完全重合, 生成的氮氧复合物在等时处理内不能完全恢复为原来的那种氮氧复合物.

6 关于“热受主”问题

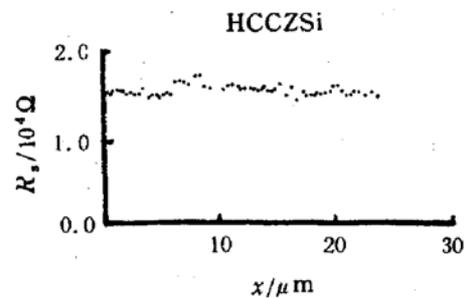
原生 NCZSi 在冷却过程中已经生成了一些氮氧复合物^[6]. 用通常的电阻率稳定化处



(a)



(b)



(c)

图 1 NCZSi、LCCZSi 和 HCCZSi 表面区的扩展电阻的实验曲线 (×××)、(····) 和理论曲线 (—)

理,即 650℃处理只能消除热施主,并不能消除这些氮氧复合物施主. 因为,如后面将要指出的,在 650℃氮氧复合物尚在生存. 由图 4 可以看到,在 700~800℃热处理,NA₁、NA₂、NA₃ 等峰下降. 其间 750℃,这些峰的吸收系数随处理时间的延长而下降的情况见图 3(b). 在更高的温度,如 900℃下热处理,它们的变化如图 3(c)所示. 可以看到,各氮氧复合物的浓度随处理时间的延长均下降. 这些实验结果都表明氮氧复合物在热处理中遭到了破坏. 因此,我们认为在 700℃以上温度处理,NCZSi 的电阻率上升,只不过是氮氧复合物被破坏,氮氧复合物施主消失的结果,并不存在“热受主”.

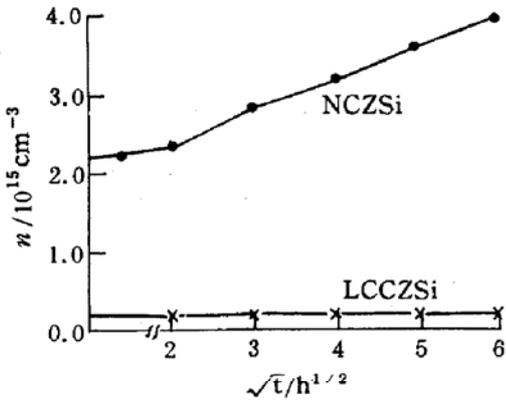


图 2 NCZSi 和 LCCZSi 在 550℃下热处理后,自由电子浓度随时间的变化

7 氮复合物的生成和破坏温区

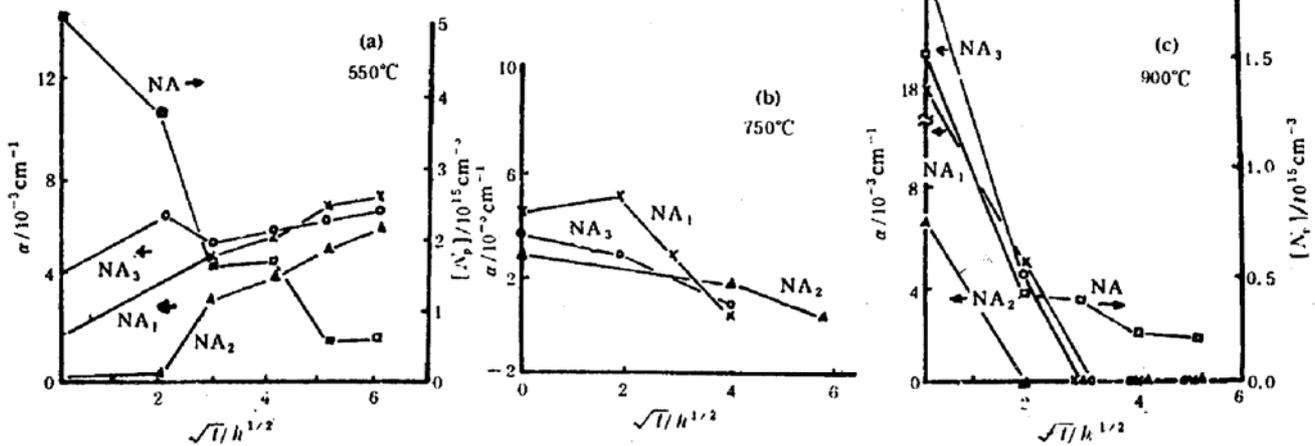


图 3 热处理后氮对浓度和各氮氧复合物峰的吸收系数随时间的变化

将 NCZSi 在 500~1000℃温区,每隔 100℃处理 1 小时,测得氮对和各氮氧复合物峰的吸收系数如图 6 所示. 可以看出,500~600℃处理,N-N 对浓度下降,而氮氧复合物浓度上升,生成了氮氧复合物. 其间 550℃处理,氮氧复合物生成的较详细情况见图 3(a). 陈畅生等^[3]从 100~1100℃,每隔 100℃处理 1 小时,得到氮氧复合物的生成温度是 300~550℃. 祁维明^[10]对同一样品由低温到高温反复处理 1 小时,得到生成温度是 300~600℃. 游志朴等^[11]得到在 650℃还生成氮氧复合物. 根据以上研究结果,可以初步确定氮氧复合物的生成温区大致是 300~650℃.

从图 6 和图 4 可以看出,700℃以上温度处理,NA₁、NA₂、NA₃ 诸峰均下降,氮氧复合物遭到破坏. 因此,氮氧复合物的破坏大致从 700℃开始. 在 750℃,NA₁、NA₂、NA₃ 诸峰的吸收系数随处理时间的变化如图 3(b)所示. 随时间延长,诸峰的吸收系数均减小,氮氧复合物不断被破坏. 但是,在 750℃温度下,消除氮氧复合物施主要需要相当长的时间. 在 900℃,

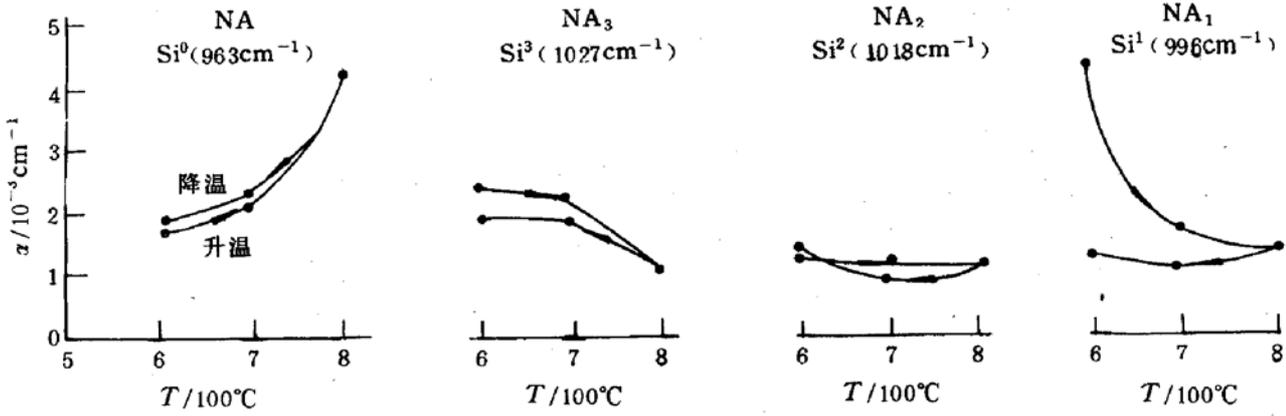


图 4 按 600°C, 1h→700°C, 1h→800°C, 1h→700°C, 1h→600°C, 1h 程序热处理后, 氮对峰和各氮氧复合物峰的吸收系数

NA₁、NA₂、NA₃ 诸峰的吸收系数随处理时间的变化如图 3(c)所示. 显然, 氮氧复合物的破坏大大加速了.

原生 NCZSi 单晶在冷却过程中, 经过 300~650°C 温区时产生了一些氮氧复合物. 用此单晶生产的二极管的反向耐压比用 ACZSi 的高, 就是这些氮氧复合物施主在器件制造的高温工艺中被破坏的结果. 氮氧复合物施主的存在, 跟热施主一样使单晶的电阻率失真. 因此, 在单晶使用之前也应当进行电阻率稳定化处理, 让电阻率恢复真值. 处理温度不宜过高, 时间不宜过长. 从上面的结果看来, 稳定化处理温度要比消除热施主的高, 对于晶体管用单晶来说, 可以初步考虑在 900°C 下进行.

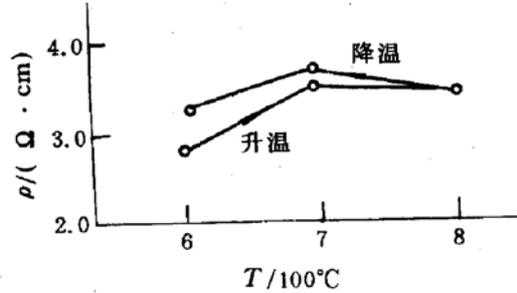


图 5 按 600°C, 1h→700°C, 1h→800°C, 1h→700°C, 1h→600°C, 1h 程序热处理后电阻率的变化

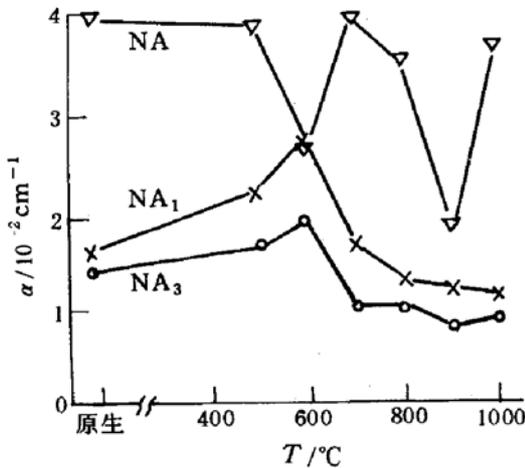


图 6 在不同温度下热处理后氮对和各氮氧复合物峰的吸收系数

8 结论

1. 氮对热施主无明显的抑制和促进作用;
2. NCZSi 中不存在“热受主”;
3. 氮氧复合物具有浅施主性. 它是 NCZSi 在电性上的特点;
4. 在某种程度上存在 $Si^0 \leftrightarrow Si^1 \leftrightarrow Si^2 \leftrightarrow Si^3$ 的可逆性;
5. NCZSi 的电阻率稳定化工艺的温度, 对于晶体管用单晶来说, 可以初步选为 900°C.

参 考 文 献

- [1] W. Kaiser and C. D. Thurmond, *J. Appl. Phys.*, 1959, **3**:427.
- [2] 杨建松、张锦心,等,NCZSi:氮的引入和氮性质,第八届全国半导体集成电路、硅材料学术会议论文集,杭州,1993,75.
- [3] 戴永兵、林玉瓶,等,氮对 CZ-Si 中氧有关施主形成及特性的影响,一九九二年全国硅材料学术会议论文集,峨眉,1992,179.
- [4] 陈畅生、李承芳,等,含氮 CZ 硅单晶的退火性质,第八届全国半导体集成电路、硅材料学术会议论文集,杭州,1993,75.
- [5] 杨德仁,等,半导体学报,1991,**12**:509.
- [6] 刘培东、余思明,等,中南矿冶学院学报,1991,**22**(11):696.
- [7] 刘培东、余思明,等,半导体学报,1992,**13**(11):698.
- [8] Liu Peidong, She Siming *et al.*, *Physica Scripta*, 1993,**47**:114.
- [9] Liu Rong, Cheng Qiuping, Li Yidong, *et al.*, *Transaction of NF Soc.*, 1994, **3**:71~76.
- [10] 祁维明,等,半导体学报,1991,**12**:218.
- [11] 游志朴,等,掺氮直拉硅中“热受主”现象研究,硅材料学术会议论文集,南戴河,1994,182~184.

Investigation of Electrical Behaviour of Nitrogen in Silicon

She Siming, Li Jidong and Liao Pingyin

(*Department of Applied Physics, Central South University of Technology, Changsha 410083*)

Received 7 December 1994, revised manuscript received 25 May 1995

Abstract The electrical behaviour of nitrogen in silicon has been investigated by means of FTIR etc. The experimental results show that nitrogen does not distinctly enhance or inhibit the formation of thermal donors; “thermal acceptors” are not formed in NCZSi; the electrical character of NCZSi is of the donors of N—O complex; the N—O complex and its donors appears reversible; the temperature of resistivity stabilization treatment of NCZSi may be preliminarily selected at 900°C.

PACC: 6170R, 6170A, 8140R