

研究快报

微氮硅单晶中的热受主

杨德仁 吕军 李立本 姚鸿年 阙端麟

(浙江大学半导体材料研究所, 杭州, 310027)

1990年12月25日收到, 1991年1月27日修改定稿

本文研究了微氮硅单晶在经历不同温度热处理时电阻率的变化, 发现在700°C以上退火时, n型微氮硅单晶的电阻率首先上升, 随后逐渐下降, 保持一稳定值, 而p型微氮硅单晶的电阻率变化则相反。实验证明微氮硅单晶在700°C以上退火时, 产生了热受主(TA), 其浓度可达 2×10^{14} 个/cm³, 它的产生是氧氮杂质共同作用的结果, 可能是一种硅中氮氧复合物。

一、前言

直拉硅单晶广泛地应用于大规模集成电路和超大规模集成电路, 人们要求硅单晶材料具有一定的电阻率稳定性, 以保证具有合适的电学性能。但直拉(CZ)硅单晶在热处理时会产生施主效应, 即是300~550°C之间产生的热施主(TD)和550~800°C之间产生的新施主(ND), 它们都被认为和氧杂质有关, 其结果造成了电阻率的漂移, n型样品电阻率随热处理时间增长而下降, p型样品则上升。多年来, 许多研究者进行了探索^[1-5], 一般认为650°C以上退火0.5小时, 便能完全消除热施主, 而在1000°C以上退火0.5小时, 也能去除所产生的新施主。

氮是第五族元素, 进入硅晶体后, 被认为是起到了浅施主作用^[6-8]。在热处理时, 和氧施主一起使n型硅晶体的电阻率下降, p型硅晶体的电阻率上升。本文是利用氮保护气氛下生长的直接微氮硅单晶在不同的温度退火, 得到和通常情况相反的结果, 证实微氮硅单晶热处理时产生了“热受主”(Thermal acceptor)。

二、实验样品

微氮硅单晶样品来自氮气氛下生长的直拉单晶^[9], 样品厚3mm, 直径50mm, 样品的具体参数如表1所示。样品入炉前经硫酸煮沸10分钟, 1#液(NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:4)和2#液(HCl:H₂O₂:H₂O=1:1:4)分别煮沸10~15分钟, 其间用冷热去离子水反复冲洗, 然后迅速入炉, 在氮气氛下热处理, 氮气流量8升/分, 出炉后, 迅速风扇致冷, HF溶液中漂洗5分钟后, 测量其电阻率。电阻率的测量是利用SZ-82型四探针电阻率仪, 重复精度≥97%; 氧、碳、氮的杂质含量是利用Nicolet公司的5DX型傅里叶变换红外光谱仪, 在波数1107, 607, 963cm⁻¹处测算而得, 其转换因子分别为 3.14×10^{17} , 1.0×10^{17} 和 1.82×10^{17} 个/cm³。

表 1 样品参数

| 编 号 | 氧含量 ($\times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) | 氮含量 ($\times 10^{11} \text{cm}^{-3}$) | 导电型号及电阻率 (Ωcm) | 退火温度 ($^{\circ}\text{C}$) |
|-----|--|--|-----------------------------------|--------------------------------|
| N1 | 5.82 | 3.39 | n, 11.16 | 700 |
| N2 | 8.23 | 2.24 | n, 10.03 | 800 |
| N3 | 7.78 | 2.95 | n, 10.05 | 1050 |
| N4 | 8.07 | 2.25 | n, 10.18 | 1250 |
| N5 | 10.8 | ≤ 0.5 | n, 12.28 | 1050 |
| P1 | 8.25 | ≤ 0.5 | p, 18.40 | 750 |
| P2 | 8.04 | ≤ 0.5 | p, 22.20 | 750 |
| P3 | 7.91 | / | p, 19.75 | 750 |

三、实验结果和分析

因 n 型样品来自于原生硅晶体，在生长后炉内冷却时，缓慢通过 300~550°C 温度区间，有热施主产生，故此首先将 n 型样品在 650°C 以上温度退火 1 小时，去除热施主的影响。实际实验中，N1 ~ N4 样品都切自同一晶体的尾部，各种性质参数非常接近，将它们分别在 700°C, 800°C, 1050°C 和 1250°C 退火，发现随退火时间的延长，其电阻率具有相同的变化趋势，开始时电阻率逐渐增长，到达一峰值后，又逐渐下降，最终达到稳定值。将电阻率转换为载流子浓度，就清楚地显示样品的施主杂质浓度首先下降，尔后又逐渐回升，说明在样品热处理时产生了热受主 (TA)。图 1 是 N1 ~ N4 样品在不同温度退火时，其热受主浓度的变化，即施主杂质浓度减少的情况。由图可知，所有样品都出现了热受主，其浓度变化有相同的趋势，对低温 700°C 和 800°C 退火而言，热受主在退火 1 小时便会出现，迅速达到最大值，然后逐渐下降，趋于稳定值。而对 1050°C 和 1250°C 退火而言，热受主同样很早出现，其最大峰值出现较迟，1050°C 退火 16 小时才到达，而 1250°C 退火则刚到达最大峰值，相比而言，1050°C 退火时热受主产生最多，其最大值可达 $2.0 \times 10^{14} \text{ 个/cm}^3$ 。

图 2 是不同氧氮含量的 n 型微氮样品在 1050°C 退火时的热受主浓度，其中 N3 样品是低氧高氮，N5 样品是高氧低氮(见表 1)。从图中可知，微氮硅单晶都可以产生热受主，

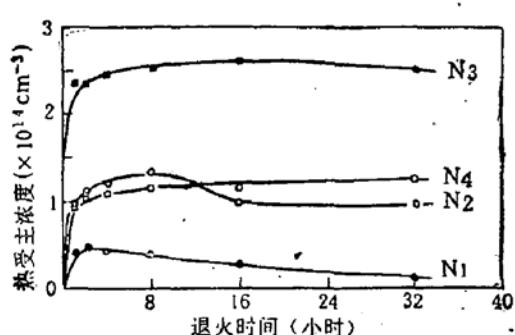


图 1 N 型样品不同温度退火时的热受主浓度

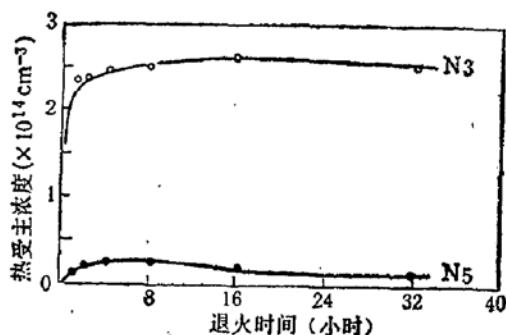


图 2 不同氧氮含量的 N 型样品 1050°C 退火时的热受主浓度

即使氮含量在探测极限以下(N5)，只是产生的热受主比较少，仅有高氮样品(N3)的十分之一，而且峰值也出现得早，较快地达到了稳定值，由此说明了氧氮杂质是产生热受主的决定因素，在氧含量足够的情况下，氮含量越高，热受主产生得就越多。

P型样品的电阻率变化则相反，P1、P2样品是氮气氛中生长的微氮硅单晶，而P3是氩气氛中生长的无氮单晶，都经过650℃0.5小时退火，去除热施主。显然，P1、P2样品在750℃退火时，电阻率迅速下降，随之保持稳定，即受主浓度迅速上升，并保持不变(图3)，说明其热退火时也产生了热受主，但没有像n型样品那样出现明显的峰值，可能是第一只去热施主的影响；而无氮的P3样品，在32小时退火中，受主浓度基本保持不变，由此说明，不论N型还是P型的微氮硅单晶，都能在700℃以上退火时产生热受主，热受主的产生是由氧氮杂质所决定的。

Abe等人^[10]也曾报道过在不同温度退火时，掺氮硅单晶的电阻率变化异常情况，只是他们认为无论是n型还是P型样品，在退火的几十分钟内，电阻率先迅速上升，然后下降回复到原始的电阻率值，并归因于氮原子对和双空位组成的深能级杂质的作用，而我们的实验结果有所不同，在热处理时，n型和P型样品电阻率的变化趋势正好相反，说明是产生了热受主。我们相信，微氮硅单晶在热处理时，单纯的间隙氧浓度和替位氮浓度迅速下降，结合成具有受主性质的Si-N-O或N-O复合体，随退火时间的延长，一部分复合体和氧沉淀结合，电活性消失，所以，热受主浓度慢慢降低，最终保持一稳定值。与此相关的研究正在进一步深入。

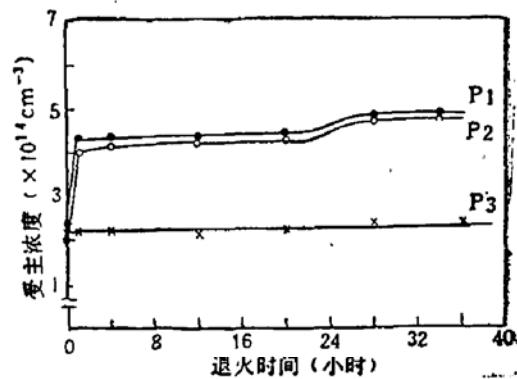


图3 P型样品750℃退火时受主浓度变化

四、结 论

(1) 微氮硅单晶在700℃以上热处理时，会产生热受主，1050℃时其浓度最高，达 2×10^{14} 个/cm³。

(2) 微氮硅单晶随退火时间的延长，热受主浓度达到一个峰。而后逐渐降低，保持在一个稳定值上；退火温度越低，则最大峰值出现得越早。

(3) 微氮硅单晶产生的热受主是由氧氮杂质决定的，当氧足够时，氮含量越大，热受主产生的越多。

作者感谢张锦心工程师为实验提供了许多帮助。

参 考 文 献

- [1] C. S. Fuller, J. W. Dietzenberger, N. B. Hannay and E. Buchler, *Phys. Rev.*, **96**, 833(1954).
- [2] D. Mathiot, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 904(1987).
- [3] M. Claybourn and R. C. Newman, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2139(1988).
- [4] V. Cazarra and P. Zunino, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4206(1980).
- [5] J. J. Qian, Z. G. Wang, S. K. Wan and L. Y. Lin, *J. Appl. Phys.*, **68**, 954(1990).

- [6] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L859(1986).
- [7] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 62(1988).
- [8] J. A. Griffin, J. Hartung and J. Weber, *Materials Science Forum*, **38—41**, 619(1989).
- [9] 阚端麟、李立本、林玉瓶, 中国专利 CN85100295.
- [10] T. Abe, H. Harada, N. Ozawa and K. Adomi, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **59**, 537(1986).

Thermal Acceptor Formed in Slightly Nitrogen-Doped Silicon

Yang Deren, Lu Jun, Li Liben, Yao Hongnian and Que Duanlin

(Semiconductor Materials Institute, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Abstract

The resistivity variation of the slightly N-doped silicon during different temperature annealings is investigated. It is found that the resistivity of n-type N-doped Si increases initially and reaches a maximum, then falls down during annealing at temperatures higher than 700°C. On the contrary, the resistivity of p-type decreases at the same annealing condition. It is shown that the thermal acceptor(TA) is formed in slightly nitrogen-doped silicon. The thermal acceptor concentration can reach as high as 2.0×10^{14} atom/cm³. The authors believe that the thermal acceptor is originated from the complex of oxygen and nitrogen atoms.