

p型含氮CZ-Si单晶的退火性质*

陈畅生 曾繁清 曾瑞** 陈炳若 龙理 何民才

武汉大学物理系, 武汉 430072

张锦心 李立本

浙江大学半导体材料研究所, 杭州 310027

(1991年8月31日收到, 1992年3月3日收到修改稿)

本文报道了在不同热处理条件下 p 型含氮 CZ-Si 单晶材料的退火性质。实验表明: 400℃ 及 1100℃ 温度的退火处理都会在含氮 CZ-Si 单晶中产生新的施主态。400℃ 退火时产生的施主态会在高温($T > 600^\circ\text{C}$)退火时迅速消灭, 它与单晶中 N-O 复合体的生成和生长机制有关; 1100℃ 退火时产生的施主态则与材料中的氮沉淀有关。

PACC: 8140, 6590, 7220J, 4450

一、导言

利用独特的减压充氮直拉技术, 浙江大学半导体材料研究所拉制出新型的含氮 CZ-Si 单晶材料^[1]。它具有良好的机械性能和电学性能, 因而在硅器件生产中得到了广泛的应用。最近, 祁明维等人详细地讨论了 n 型含氮 CZ-Si 单晶中 N-N 对的退火行为^[2]; 杨德仁等人还发现 n 型微氮 CZ-Si 单晶在高温($T > 700^\circ\text{C}$)退火时会产生热受主(TA)^[3]。本文着重报道在不同的热处理条件下, p 型含氮 CZ-Si 单晶中的电阻率及所含氮、氧杂质的退火性质, 并初步讨论了退火过程中, 所生成的 N-O 施主态及其消失与材料中 N-O 复合体缺陷组态的生成及生长机制之间的关系。

二、实验

本实验采用浙江大学半导体材料研究所生产的 p 型(111)取向的含氮 CZ-Si 单晶材料, 其掺杂元素为硼。材料的初始电阻率为 $\rho_p = 28-30 \Omega \cdot \text{cm}$ 。间隙氧杂质的含量为 $O_i = 7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, N-N 对杂质含量为 $N = 1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。单晶切成 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ 尺寸的小方块, 经研磨、抛光、清洗等处理作为样品, 进行不同的热处理及电学和红外谱测试。

样品的热处理是在 Gk-D 型扩散炉内进行。在 100—600℃ 温度范围, 炉温由 DWT-

* 本项研究得到国家教委年轻教师基金的资助。

** 现在湖北省襄樊无线电厂。

702型精密温度控制仪自动控制。在600℃以上的温度范围，炉温由扩散炉本身的控温装置自动控制。温度误差不超过±3℃。整个热处理过程中，样品室都通以N₂气保护。

样品的导电类型和电阻率采用常规的热探针法及四探针法测量。样品在热处理前后的N-N对杂质和氧杂质的变化是利用Nicolet 60 S X B FTIR谱仪分别测量样品的963cm⁻¹和1106cm⁻¹吸收峰的吸收强度 α_N 和 α_O 决定。

三、实验结果

1. 电阻率的退火性质

我们分别测量了从室温到1100℃温度范围内，每间隔100℃退火一小时的等时退火，在400℃温度下不同恒温时间的等温退火，以及经400℃72小时+900℃不同恒温时间的二步退火处理前后，各个样品的电阻率变化情况。

图1给出了样品在不同温度的等时退火时电阻率的变化曲线。可以看出，当温度低于300℃时及在800—1000℃温度范围内，样品的电阻率在退火前后几乎没有变化；在400℃及1100℃这两个特定温度下的退火处理会使样品的电阻率急剧增大；在500—700℃温度范围内的退火处理则使样品的电阻率减小。

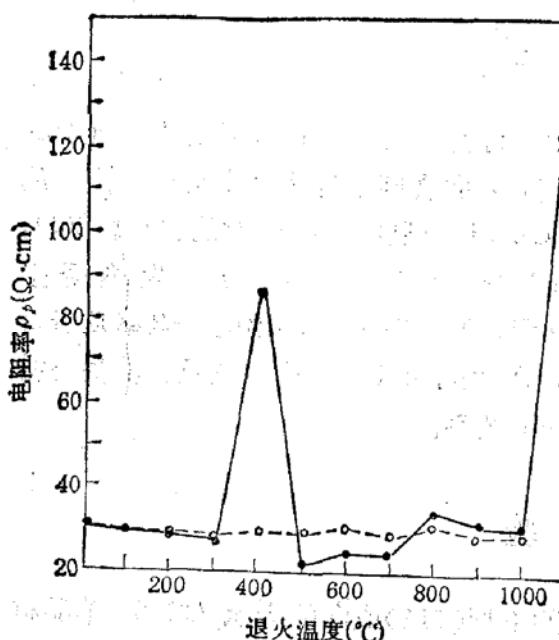


图1 不同温度等时退火后样品电阻率的变化曲线
——处理前样品的电阻率
——处理后样品的电阻率

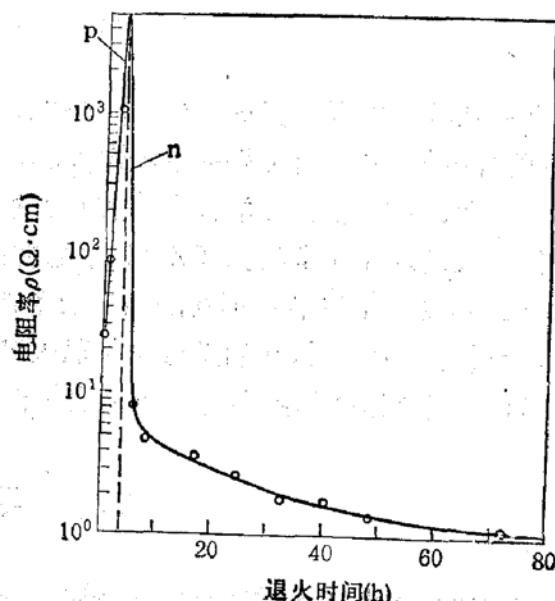


图2 400℃等温退火处理后样品电阻率的变化曲线

图2为400℃温度的等温退火处理样品的电阻率变化曲线。随着退火时间的增加，样品的电阻率迅速增大；经过5小时的退火，样品开始反型成n型半导体，其电阻率逐渐减小；经72小时的退火处理后，样品反型成一个电阻率仅为 $\rho_a = 1.15\Omega \cdot \text{cm}$ 的n型半导体。

图3为经400℃, 72小时+900℃二步退火处理后样品电阻率的变化曲线。在经400℃、72小时的预退火处理时, 样品已由初始的 $\rho_p = 28\Omega \cdot \text{cm}$ 的P型材料反型成 $\rho_n = 1.15\Omega \cdot \text{cm}$ 的n型材料; 在随后的900℃高温退火处理时, 只需5分钟的退火处理, 样品就迅速重新回到电阻率为 $\rho_p = 26.0\Omega \cdot \text{cm}$ 的P型半导体; 当退火时间继续增加时, 样品的电阻率又开始逐渐增大。

2. N-N对及间隙氧的退火性质

在不同的热处理条件下, 样品中N-N对及间隙氧的含量变化呈现极复杂的退火行为。

图4为不同温度的等时退火处理后样品中表征N-N对及间隙氧含量的吸收强度 α_N, α_{O_i} 随温度变化的曲线。可以看出: 在低于300℃的退火处理不会改变样品中N-N对及间隙氧杂质的组态结构; 在400—600℃温度范围内的退火处理, 会使样品中的N-N对和间隙氧的含量都减少, 且N-N对的减少量要比间隙氧的减少量大得多; 在700—1100℃温度范围内的退火处理, N-N对的含量继续明显地减小, 而间隙氧的含量除了在1000℃退火时稍有减小外, 其含量或是保持原来的值不变, 或稍有增加。

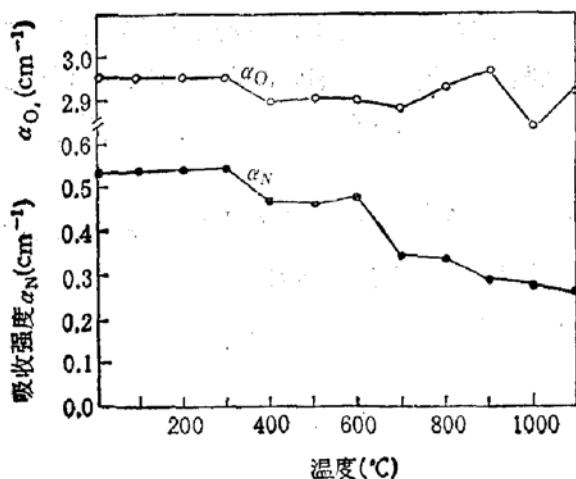


图4 不同温度等时退火处理后样品中N-N对及间隙氧的吸收强度 α_N, α_{O_i} 随温度的变化曲线

在400℃等温退火的情况下(图5), 初始2小时的恒温退火处理, 使样品的N-N对

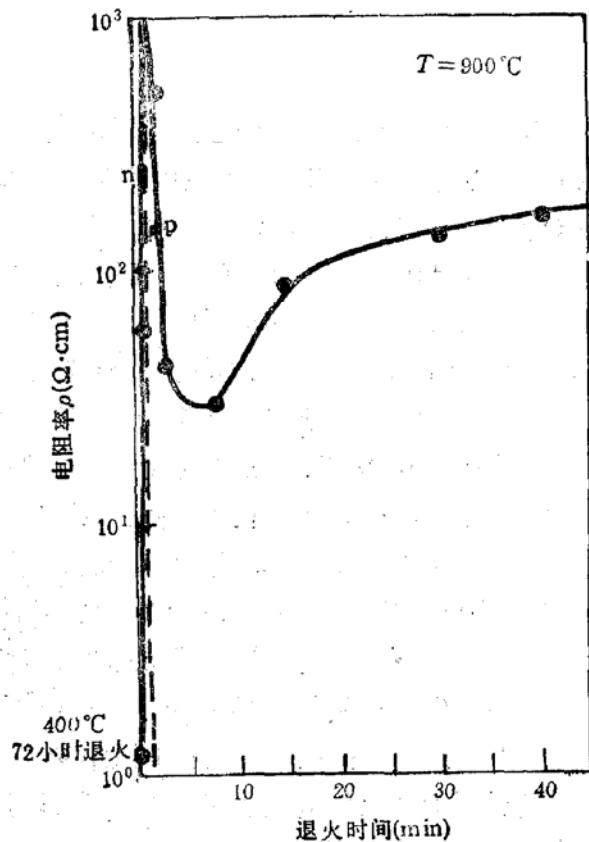


图3 400℃72小时+900℃二步退火处理后样品电阻率的变化曲线

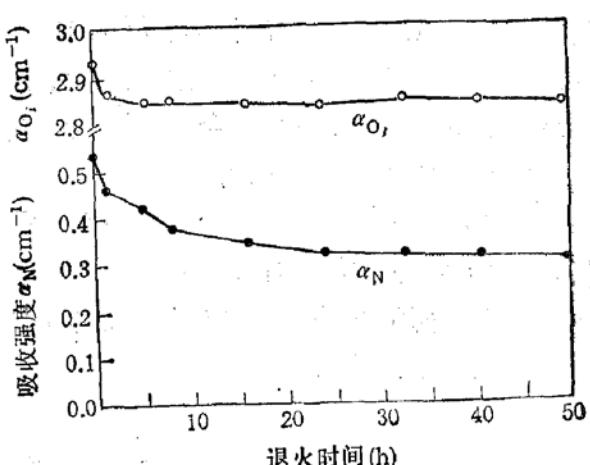


图5 400℃等温退火处理后样品中N-N对及间隙氧的吸收强度 α_N, α_{O_i} 随时间的变化曲线

及间隙氧的含量都明显地减小了。随着退火时间的增加，N-N 对的含量继续明显地减小，而间隙氧的含量则几乎保持不变。

四、讨 论

不同温度的等时退火处理后，样品的电阻率变化情况表明（如图 1）：不同的热处理条件可以在含氮 CZ-Si 单晶中产生一些新的施主态；也可以使原来存在于单晶中的 N-O 施主态消失。400℃ 和 1100℃ 温度的退火处理使样品的电阻率急剧增大的结果说明，这时样品中产生了大量的新的施主态，它们补偿了样品中的空穴含量，导致 P 型样品的电阻率增大。500—700℃ 温度范围内的退火处理，使样品的电阻率小于初始值。这个结果表明，在这个温度范围内的退火处理可能消除 P 型含氮 CZ-Si 单晶在拉制过程中产生的与氮、氧复合体缺陷相联系的 N-O 施主态。

样品在 400℃ 温度的等温退火处理后产生的新施主态具有一些独特的性质：1) 新施主态的浓度与退火时间的长短有关。长时间($t > 70$ 小时)的退火处理，可使样品的新施主含量高达 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。2) 高于 500℃ 的高温退火处理，可以迅速消除这些新施主态。图 3 的二步退火实验结果表明，在 900℃ 温度时，只需 5 分钟的退火处理，就可使已经反型成 $\rho_n = 1.15 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型样品完全回复到原来的 $\rho_p = 28.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 P 型样品。3) 新施主态的产生和消失与样品中 N-O 复合体缺陷的生成和生长机制有关。比较图 2 和图 5 的结果可以看出：新施主态的产生伴随着 N-N 对及间隙氧含量的减少，且 N-N 对的减少量远大于间隙氧的减少量。这表明，与新施主态相应的缺陷结构中含有氮和氧原子，而且氮原子的数目要比氧原子的多。这种缺陷组态称为 N-O 复合体，其相应的施主态也称为 N-O 施主态。Suezawa 等人利用光热电离谱法在经过 479℃ 退火处理的掺氮 CZ-Si 单晶中也观测到了具有浅施主态性质的 N-O 复合体^[4]。从这些浅施主缺陷的生成过程分析，他们还得出 N-O 复合体中含有一个氧原子和多个氮原子的结论。这个结论和我们的实验结果基本一致。比较图 1 和图 4 的结果可以看出：高于 500℃ 的退火处理使 N-O 施主态消失的同时，样品中 N-N 对减少而间隙氧的含量几乎不变或稍有增加。这似乎意味着 N-O 复合体的长大或者氧原子从复合体缺陷中分离出来导致了 N-O 施主态的消失。N-O 复合体的这些性质及其结构组态和生成生长机理，需要进行更多的实验和更深入的理论探讨。

图 1 和图 4 的结果还表明：1100℃ 温度的退火处理会使样品产生另一类新的施主态，它们相应的缺陷结构含有大量的氮原子，但不含有氧原子。这种施主态可能是高温退火过程中，氮沉淀缺陷所产生的。这种缺陷的结构组态及其生成生长机制要比 N-O 复合体缺陷复杂得多。

参 考 文 献

- [1] 阙端麟，李立本，林玉瓶，中国专利 CN85100295。
- [2] 祁明维，谭淑生，朱斌，蔡培新，顾为芳，许学敏，施天生，阙端麟，李立本，半导体学报，12, 218(1990)。
- [3] 杨德仁，吕军，李立本，姚鸿年，阙端麟，半导体学报，12, 510(1991)。
- [4] M. Suezawa, K. Sumino and H. Harada, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 62(1988).

Annealing Properties of p-Type CZ-Si Crystal Containing Nitrogen

Chen Changsheng, Zeng Fanqing, Zeng Rui,

Chen Bingruo, Long Li, He Mincai

Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072,

Zhang Jinxin and Li Liben

Institute of Semiconductor Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027

(Received 31 August 1991, revised manuscript received 3 March 1992)

The annealing properties of p-type CZ-Si crystal containing nitrogen under various heat treatments are reported. Experiments show that new kinds of donor states are generated when the crystal is annealed at the temperatures of 400°C and 1100°C. The N-O donors, which is generated at 400°C annealing and annihilated at high temperature ($T > 500^\circ\text{C}$), are related to the generation and the growing of N-O complexes. The new donors generated at 1100°C annealing are related to the nitrogen precipitation.

PACC: 8140, 6590, 7220J, 4450