

p 型微氮直拉硅中氧施主的电学特性*

余学功 杨德仁 马向阳 汤 艳 李东升 李立本 阙端麟

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 研究了 p 型含氮以及不含氮直拉(CZ)硅中热施主(TD)以及氮氧(N-O)复合体的电学性质. 硅片在 350~850℃ 范围进行不同时间的退火后, 利用四探针和通过室温傅里叶红外光谱(FTIR)分别测量其载流子浓度和间隙氧浓度的变化. 实验结果表明: p 型含氮直拉硅(NCZ)中热施主的电学特性基本与 n 型 NCZ 硅相同, 但 N-O 复合体的消除温度明显低于 n 型 NCZ 硅, 这是由于 p 型 NCZ 硅中硼促进了 N-O 复合体的消除.

关键词: 直拉硅; 氮氧复合体; 热施主

PACC: 7280C; 6170A; 6170R

中图分类号: TN304.1⁺2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)04-0377-05

1 引言

近年来, 在直拉(CZ)单晶硅中氧和氮的行为引起了研究者极大的兴趣. 一般来说, 硅中的氧在 300~500℃ 的热历史中会产生热施主(TD), 它引起硅材料载流子浓度的变化, 在氩气中直拉硅(ACZ)一般在 650℃ 下, 0.5h 以上的热处理就可以将热施主绝大部分去除, 使载流子浓度达到真实值^[1,2]. 硅中的氮能够促进氧沉淀^[3,4], 提高硅片的内吸杂能力, 在大直径硅单晶中能够抑制空洞型(void)缺陷的生成, 提高器件栅氧化层的完整性^[5,6], 同时氮能够钉扎位错, 提高硅片的机械强度^[7], 并且氮还能与氧反应生成氮氧(N-O)复合体, 具有浅热施主(STD)特性^[8], 热施主和 N-O 复合体都是氧施主. 所以, 研究氧施主的电学特性具有重要的意义.

最近, N-O 复合体的研究得到较大的发展, Suezawa 等指出在低温红外吸收光谱的远红外区存在与 N-O 复合体相对应的五个吸收峰^[8,9]. 后来 Yang 等系统地研究了 n 型 NCZ 硅中 N-O 复合体的电学性质, 发现在 900℃ 下退火 2h 能被完全消

除, 并认为 N-O 复合体在退火过程中由于吸收氧而失去电活性^[10]. Liu 等提出了 N-O 复合体的一个模型, 认为 N-O 复合体实质上是在氮对-硅四面体上发展而成的氮对-硅-氧复合体^[11]. Voronkov 等最近研究发现在 600℃ 和 650℃ 退火可以产生饱和浓度的 STD, 且 STD 的浓度与 N 的浓度成平方根的关系, 认为每个 STD 复合体中包含着 3 个氧原子^[12].

目前, 热施主和 N-O 复合体的研究工作基本上是在集中在 n 型 CZ 硅中, 但对 p 型 CZ 硅中的热施主和 N-O 复合体的研究较少. 本文着重报道在不同的热处理条件下, 比较 p 型含氮直拉(NCZ)硅和不含氮直拉(ACZ)硅中的载流子浓度以及间隙氧含量的变化规律, 讨论退火过程中 p 型 CZ 硅中热施主以及 N-O 复合体(STD)的生成和消失特性.

2 实验方法

分别在氮气和氩气保护下, 生长 p 型 (111) 的含氮(NCZ)硅单晶和非含氮(ACZ)硅单晶, 然后分别在两根单晶上取样. 样品厚度均在 0.6mm 左右, 原生电阻率相近为 9~10Ω·cm, ACZ 和 NCZ 样品

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50032010, 69976025)

余学功 1978 年出生, 博士研究生, 主要研究大直径硅单晶中的微缺陷.

杨德仁 1967 年出生, 教授, 目前主要从事硅材料科学和技术的研究.

马向阳 1969 年出生, 副教授, 目前主要从事硅单晶的生长和杂质及缺陷的研究工作.

2001-07-01 收到, 2001-08-07 定稿

的原生氧含量分别为 $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $9.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 左右, 其转换因子为 $3.14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. 每种样品又分为两类, 一类为原生样品, 不做任何预处理, 另一类经过 650°C 预处理 1h, 使热施主完全消除. 然后, 每类样品分别在 $350 \sim 850^\circ\text{C}$ 之间每隔 100°C , 进行 10、20、30、60、90、120min 的不同时间退火. 样品入炉前依次用 SC1 液 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$) 和 SC2 液 ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 5$), 清洗 10~15min, 其间用去离子水反复冲洗, 然后迅速入炉, 出炉后迅速风扇致冷, 在 HF 酸溶液中漂洗 2min 后, 测量其电阻率. 电阻率的测量是利用 SZ-85 型四探针电阻率仪, 然后根据 ASTM F723-88 标准转换成载流子浓度. 原生和退火 2h 后样品间隙氧的浓度由室温傅里叶红外光谱 (FTIR) 测定.

3 实验结果和分析

未经 650°C 预处理的 p 型 ACZ 和 NCZ 的硅片经过不同温度、不同时间的退火后, 它们载流子浓度的变化如图 1(a) 和 (b) 所示. 由于氮氧复合体具有浅热施主 (STD) 特性, 如果在 p 型 NCZ 硅中存在原生氮氧复合体, 它能使其电学性能发生较大的变化, 引起电阻率的升高, 载流子浓度的降低. 比较图 1 中 p 型 ACZ 和 NCZ 硅样品退火后的载流子浓度的变化, 可以看出 350°C 退火, 未见到两种硅中载流子浓度有明显的变化, 说明此温度下没有热施主和 N-O 复合体的生成, 或它们的生成速度太慢以致在短时间不能显示出来; 而在 450°C 下退火, 可看到两种硅中载流子浓度均减小, 但是 ACZ 硅中载流子浓度相

对于 NCZ 硅明显减少得较慢, 这可能是因为 ACZ 硅中仅仅有热施主的生成, 而 NCZ 硅中同时还有新的 N-O 复合体 (STD) 的生成, 所以 p 型 NCZ 硅中载流子浓度减少得比 ACZ 硅要快; 在 550°C 下退火, 两者中的载流子浓度上升都很快, 说明在此温度下, 有大量的热施主开始消失, 尽管此时可能有一些新的 N-O 复合体的生成, 但相对于热施主的消除量是很小的, 对载流子浓度的影响不大; 在 650°C 及其以上温度短时间退火后, p 型 ACZ 硅中载流子浓度很快达到它的真实值, 且不发生变化, 说明 650°C 以上的短时间退火可使原生热施主完全消除. 但对于 p 型 NCZ 硅, 尽管其载流子浓度在 650°C 也达到一个稳定值, 但由于其体内存在 N-O 复合体, 其热稳定性比热施主要高, 在 650°C 退火不可能使它消除^[4], 所以载流子浓度并未达到最大真实值. 当温度升到 750°C 时, 可以看到载流子浓度开始进一步增大, 此时 N-O 复合体开始消除, 到 20min 后, 载流子浓度达到最大值, 并维持不变, 说明此时 N-O 复合体被消除. 当 p 型 NCZ 硅在 750°C 以上 (850°C) 的高温下退火后, 其载流子浓度与 750°C 退火后相同, 但达到真实值所需的时间明显更少, 说明在 750°C 以上, 退火温度越高, N-O 复合体消除得越快. 以上实验事实说明, p 型 NCZ 硅中存在原生 N-O 复合体, 且在 750°C 下退火 20min 就可以完全消除. 比较 650°C 和 750°C 下退火后载流子浓度的差值, 可以得出 N-O 复合体的浓度在 $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 左右. 以前, 我们已经证实 n 型 NCZ 硅中 N-O 复合体在 900°C 左右退火会完全消除, 而现在发现 p 型 NCZ 硅 N-O 复合体的消除温度比 n 型的要低得多.

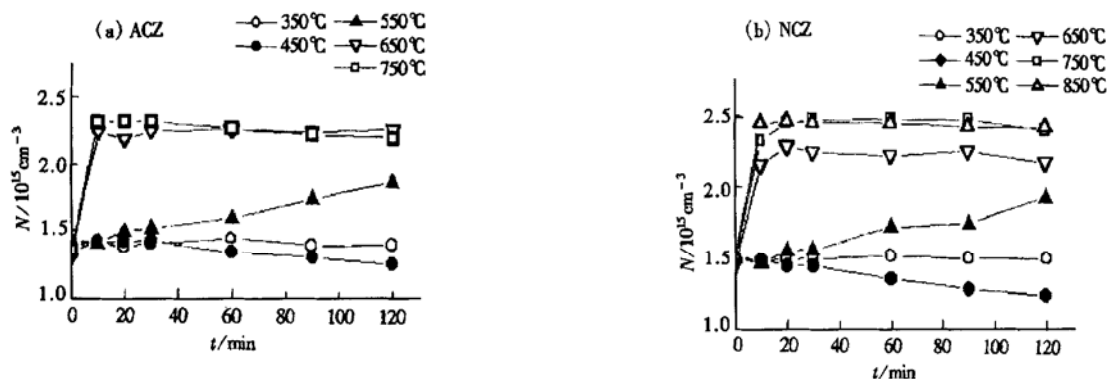


图 1 未经 650°C 预处理的 p 型 CZ 硅的载流子浓度与退火温度和时间关系

Fig. 1 Concentration variation of carrier with annealing temperature and time in p-type ACZ and NCZ silicon samples which being not pre-annealed at 650°C

图 2 是 p 型 ACZ 和 NCZ 硅在不同温度退火 2h 后间隙氧浓度的变化. 对于 p 型 ACZ 硅, 间隙氧浓度几乎不变, 说明即使在 750℃, 2h 的退火没有氧沉淀生成, 但对于 p 型 NCZ 硅, 在 550℃ 以上退火, 可看到间隙氧的含量明显地减少, 表明氮在 550℃ 以上能促进氧沉淀的形成. 一般认为, 热施主的消除是由于吸收了间隙氧, 形成某种氧沉淀的聚集体后而失去电活性的. 但在图中很难看到热施主的消除与间隙氧含量的对应关系, 这主要是因为热施主的浓度比间隙氧的浓度要低 3 个数量级, 它对间隙氧浓度的影响太小了, 用室温 FTIR 不能检测出来.

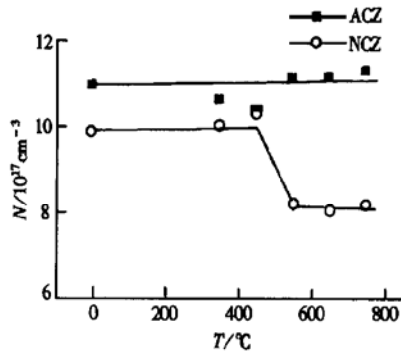


图 2 两种 p 型 CZ 硅在不同温度下退火 2h 后间隙氧的浓度与退火温度的关系

Fig. 2 Concentration of O_i with annealing temperature after annealed for 2h in p-type ACZ and NCZ silicon samples which being not pre-annealed at 650℃

对 ACZ 样品在 650℃ 下预处理 1h, 消除原生热施主的影响, 然后做与前面相同的实验, 结果发现退火 2h 后, 样品载流子浓度几乎不随退火温度的变化而变化(如图 3 所示), 说明 p 型 ACZ 硅在原生热施主被消除后, 在短时间内退火载流子浓度几乎不随退火温度变化. 经过预处理的 ACZ 硅在 450℃ 下退火, 它们的载流子浓度也不随退火时间变化(如图 4 所示), 这似乎与前面的实验结果相矛盾. 但经过分析可知, 这是因为原生样品由于体内本来就存在大量的热施主成核中心, 所以在后来的 450℃ 短时间退火过程中很容易生成热施主; 而样品在 650℃ 下预退火 1h 后, 不但所有的原生热施主被消除, 而且热施主成核中心也被消除, 结果在后来的 450℃ 的退火过程中, 由于时间太短, 热施主的成核中心未来得及生成, 所以没有见到热施主的生成.

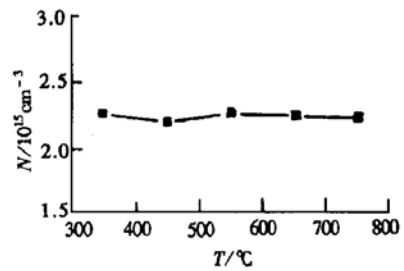


图 3 经 650℃ 预处理后的 p 型 ACZ 样品在不同温度热处理 2h 后的载流子浓度的变化

Fig. 3 Concentration variation of carrier after annealing for 2h at different temperatures in p-type ACZ silicon samples

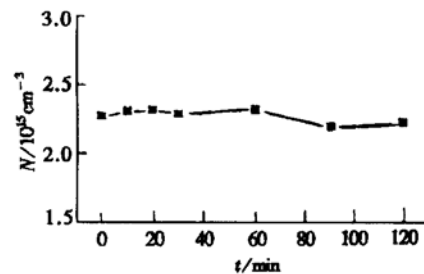


图 4 经 650℃ 预处理后的 p 型 ACZ 样品在 450℃ 退火不同时间后载流子浓度的变化

Fig. 4 Concentration variation of carrier with annealing times at 450℃ in p-type ACZ silicon samples which being pre-annealed at 650℃

经过预处理的 p 型 NCZ 硅在 350~ 650℃ 退火, 其载流子浓度变化与 ACZ 硅相同, 几乎不变(如图 5 所示). 但在 750℃ 退火, 其载流子浓度很快增加到最大值, 并且不随退火时间的延长而变化(如图 6 所示), 说明此时 N-O 复合体已完全消除, 经过计

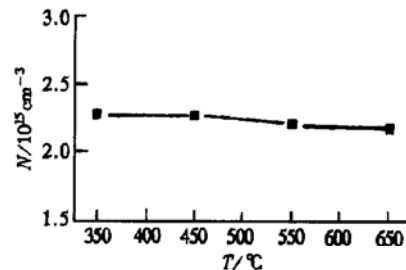


图 5 经预处理后的 NCZ 样品在不同温度下退火 2h 后载流子浓度的变化

Fig. 5 Concentration variation of carrier with annealing temperature after annealed for 2h in p-type NCZ samples pre-annealed at 650℃

算可以得出,其 N-O 复合体的浓度大约为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$,这与前面的实验结果非常一致.这进一步证明了 p 型 NCZ 硅中 N-O 复合体在 650°C 以下都是稳定存在的,但在 750°C 以上退火会很快消除.

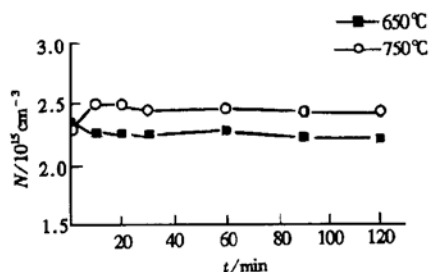


图 6 经预处理后的 NCZ 样品在 650°C 和 750°C 下退火不同时间后载流子浓度的变化

Fig. 6 Concentration variation of carrier with annealing times at 650°C and 750°C in p-type NCZ silicon samples pre-annealed at 650°C

经过预处理的两种样品在不同温度退火后间隙氧浓度的变化,如图 7 所示.对于 p 型 ACZ 硅,所有样品氧的浓度维持在原生状态几乎不变,所以氧沉淀在 750°C 以下退火不能生成.而对 p 型 NCZ 硅,虽然所有样品间隙氧的浓度相同,但都比原生样品低 1.5 个单位左右,说明在 650°C 的预处理过程中,由于氮的促进作用,氧沉淀已经大量形成,所以在后来的不同温度退火过程中未见到间隙氧浓度的变化.在图 7 中也不能看到热施主的消除与间隙氧的浓度有直接的关系,原因与前面相同.

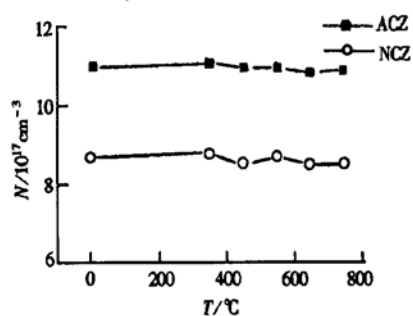


图 7 经 650°C 预处理的 p 型 ACZ 硅和 NCZ 硅在 $350 \sim 850^\circ\text{C}$ 范围退火后间隙氧浓度

Fig. 7 Concentration variation of O_i with temperatures between 350 and 850°C in p-type ACZ silicon samples pre-annealed at 650°C

p 型 NCZ 硅中 N-O 复合体消除温度要远远低于 n 型 ACZ 硅,这表明 p 型 NCZ 硅中 N-O 复合体的热稳定性比 n 型 NCZ 硅要低,原因可能是硼促进

了 N-O 复合体的消除.我们认为硼可能有两种途径影响 N-O 复合体的消除,一是由于硼的原子半径较小,容易吸引较多的间隙氧在 N-O 复合体附近聚集,这些氧很容易被 N-O 复合体吸收,然后形成氮氧的聚集体^[13],使 N-O 复合体失去电活性,这些聚集体会进一步形成氧沉淀的核心;二是由于硼本身是受主,具有吸引电子的能力,而 N-O 复合体具有浅热施主(STD)的特性,能够提供电子,所以两者会相互吸引,形成一种新的不带电的 $\text{N-O}_n\text{-B}$ 复合体,这种复合体的形成温度就是 p 型 CZ 硅中 N-O 复合体消除的温度.这个问题有待于进一步地研究.

4 结论

对 p 型 NCZ 硅和 ACZ 硅在 $350 \sim 850^\circ\text{C}$ 范围进行不同时间的退火,对载流子浓度以及间隙氧浓度随退火温度和时间变化规律进行研究和分析,可以得出以下结论:

(1) p 型 NCZ 硅中存在原生 N-O 复合体,具有浅热施主(STD)特性,其浓度在 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 左右.

(2) p 型 NCZ 硅中 N-O 复合体在 450°C 退火有明显的生成;在 750°C 以上退火可以使它完全消除,比 n 型 NCZ 硅中 N-O 复合体的消除温度要低得多.

(3) p 型原生 CZ 硅中热施主(TD)的生成与消除特性基本与 n 型相同. 450°C 是热施主生成速率最大的温度, 550°C 热施主开始消除, 650°C 短时间退火,热施主会基本被消除.

(4) 450°C 生成热施主(TD)的速率与样品是否经过预处理有关,样品在预处理过程中会消除热施主的成核中心,从而使后来的热施主生成较慢.

致谢 本文的工作得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] Gregorkiewicz T, Bekman H H P Th. MaterSciEng B, 1989, 4: 291
- [2] Capper P, Jones A W, Wallhouse E J, et al. J Appl Phys, 1977, 48: 1646
- [3] Nakai K, Inoue Y, Yokota H, et al. J Appl Phys, 2001, 89: 4301
- [4] Yang Deren, Yao Hongnian, Que Duanlin. Oxygen precipita-

- tion in nitrogen-doped silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 1994, 15(6): 422 [杨德仁, 姚鸿年, 阙端麟. 微氮硅单晶中氧沉淀. 半导体学报, 1994, 15(6): 422]
- [5] Park B M, Seo G H, Kim G. J Cryst Growth, 2001, 222: 74
- [6] Von Ammon W, Holzl R, Virbulis J, et al. J Cryst Growth, 2001, 226: 19
- [7] Akatsuka M, Sueoka K. Jpn J Appl Phys, 2001, 40: 1240
- [8] Suezawa M, Sumino K, Harada H, et al. Jpn J Appl Phys, 1986, 25: 1829
- [9] Suezawa M, Sumino K, Harada H, et al. Jpn J Appl Phys, 1988, 27: 62
- [10] Yang D, Fan R, Li L, et al. Appl Phys Lett, 1996, 68: 487
- [11] Liu Peidong, Zhang Jinxin, Li Liben, et al. Nitrogen-oxygen complexes and their infrared absorption in Czochralski-silicon grown in nitrogen atmosphere. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(12): 1064 [刘培东, 张锦心, 李立本, 等. 硅中的氮氧复合体及其施主行为. 半导体学报, 1999, 20(12): 1064]
- [12] Voronkov V V, Porrini M, Collareta P, et al. J Appl Phys, 2001, 89: 4289
- [13] Yang Deren, Fan Ruixing, Li Liben, et al. J Appl Phys, 1996, 80: 1493

Electrical Characteristic of Oxygen-Related Donors in p-Type Czochralski Silicon*

Yu Xuegong, Yang Deren, Ma Xiangyang, Tang Yan, Li Dongsheng, Li Liben and Que Duanlin

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

Abstract: The electrical behaviors of thermal donors and nitrogen-oxygen complexes in p-type CZ silicon are studied point. After the annealing of silicon in different cycles, the resistivities and the concentrations of oxygen are measured by the four-point probe and by a Fourier transmission infrared spectrometer (FTIR) at room temperature at wave number of 1107cm^{-1} . It is demonstrated that the electrical characteristic of the thermal donor in p-type nitrogen-doped CZ silicon is the same as that in n-type nitrogen-doped CZ silicon. However, the elimination temperature of N-O complexes in p-type nitrogen-doped CZ silicon is lower than that in n-type nitrogen-doped CZ silicon. It is suggested that boron enhances the dissociation of nitrogen-oxygen complexes in p-type nitrogen-doped CZ silicon.

Key words: czochralski silicon; nitrogen-oxygen complexes; thermal donors

PACC: 7280C; 6170A; 6170R

Article ID: 0253-4177(2002)04-0377-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 50032010, 69976025)

Yu Xuegong was born in 1978, PhD candidate. He is engaged in the research on the microdefect in large diameter silicon crystal.

Yang Deren was born in 1967, professor. He is engaged in the research on the silicon materials science and technology.

Ma Xiangyang was born in 1969, associate professor. He is engaged in the research on the growth of silicon crystals and the impurity and defects in silicon.

Received 1 July 2001, revised manuscript received 7 August 2001

©2002 The Chinese Institute of Electronics