第 24 卷第 1 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 24, No. 1
2003 年 1 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Jan., 2003

热氧化法钝化硅片的少数载流子寿命*

崔 灿　杨德仁　余学功　马向阳　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: 用高频光电导衰减法(PCD)研究了热氧化钝化对直拉硅少子寿命的影响. 在 700~ 1100℃范围热氧化不同时间(0.5~ 4h)对直拉硅片表面进行钝化, 实验结果表明, 在 1000℃下热氧化对硅片表面钝化的效果最好; 而且发现热氧化 1.5h 后硅片的少子寿命值达到最大值, 接近于其真实值, 而随着热氧化时间的延长(> 1.5h)少子寿命将会降低, 这是由于直拉硅中过饱和的氧会沉淀下来形成氧沉淀, 成为新的少子复合中心.

关键词: 直拉硅; 少子寿命; 钝化; 氧沉淀

PACC: 7280C; 7240; 7220J

中图分类号: TN304.1+2　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253-4177(2003)01-0054-04

1 引言

少子寿命是表征硅晶体质量的主要参数之一. 目前测量硅片少子寿命的方法很多, 有表面光电压法(SPV)[1]、微波光电导衰减法(μ-PCD)[2]、高频光电导衰减法(PCD)[3]等. 但是, 前两种测量方法设备昂贵成本比较高, 而高频光电导衰减法(PCD)相对来说设备简单, 且测量精度也能满足检测的要求, 因此在工业上得到广泛的应用. 通常用各种方法测得的硅片的少子寿命是有效寿命(τ_{eff}), 它包含两部分: 体复合寿命(τ_{bulk})和表面复合寿命($\tau_{surface}$). 它们三者之间有如下关系[4]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{1}{\tau_{surface}} \quad (1)$$

当硅片很薄时, 表面复合寿命($\tau_{surface}$)要远远小于体寿命(τ_{bulk}), 此时测得的 τ_{eff} 近似等于 $\tau_{surface}$, 因此表面复合对少子寿命的影响很大.

为了消除表面复合对少子寿命测量的影响, 硅片通常都要经过表面钝化处理后再进行少子寿命测量. 通常采用的方法有热氧化钝化和化学钝化[4~6], 化学钝化简单方便, 使用的越来越普遍, 但是对洁净度的要求很高, 而且钝化效果不是很好; 而热氧化钝化可以在硅片表面产生一层高质量的、有较低的表面态密度的 $Si-SiO_2$ 界面, 可以有效地消除表面复合的影响[3]. 但是, 由于硅片在氧化退火过程中不可避免地产生一些缺陷(主要是氧沉淀[7~9]), 这些缺陷将对少子寿命产生一些影响.

本文主要是用光电导衰减法研究热氧化钝化对直拉单晶硅片少子寿命的影响, 找出热氧化钝化最佳的温度和时间; 同时, 研究了热氧化过程中硅片中生成的氧沉淀对测量少子寿命的影响, 并在此基础上讨论了影响的机理.

2 实验方法

在氩气保护下生长 n 型 〈111〉的直拉(CZ)硅单晶, 直径为 75mm, 硅晶体的体寿命通过光电导衰减法测量晶锭而得到(为 550μs). 然后在这段晶锭上取样, 样品厚度在 0.3mm 左右, 原生电阻率为 11~12Ω·cm, 原生氧含量为 $8.8\times10^{17}cm^{-3}$左右, 然后样品经化学抛光后. 在两种条件下退火: (1) 在 700~ 1100℃范围每隔 100℃在干氧(O_2)中氧化 1h, 寻找 CZ 硅片表面钝化的最佳热氧化钝化温度; (2) 在

* 国家自然科学基金资助项目(No. 50032010)

崔　灿　男, 1979 年出生, 博士研究生, 现从事硅材料杂质及缺陷的研究.

杨德仁　男, 1964 年出生, 教授, 长江学者, 现从事硅材料、太阳能电池和纳米材料的研究.

2002-03-07 收到, 2002-04-25 定稿

©2003 中国电子学会

最佳热氧化钝化温度下热氧化不同时间(0.5~4h),研究 CZ 硅中少子寿命随退火时间的变化关系. 样品入炉前依次用 SC1 液(NH_4OH ∶ H_2O_2 ∶ H_2O= 1∶1∶5)和 SC2 液(HCl ∶ H_2O_2 ∶ H_2O= 1∶1∶5),清洗 10~15min,其间用去离子水反复冲洗,然后缓慢入炉进行氧化,退火前后少子寿命由高频 PCD 法测得,退火前后样品间隙氧的浓度由室温傅里叶红外光谱(FTIR)测定,其转换因子为 $3.14\times10^{17}/cm^2$. 值得一提的是通过热氧化来钝化硅片表面所用的炉子要经过严格清洗.

3　实验结果和分析

3.1　少子寿命随热氧化温度的变化

在不同温度(700~1100℃)下热氧化处理 1h 后,由高频 PCD 法测得样品氧化后的少子寿命,如图 1 所示. 从图 1 中我们可以看出,在实验温度(700~1100℃)热氧化处理后测量的少子寿命比未经处理的原生样品(12μs)都有所增长,并且在某些温度处显著增长,这充分说明了热氧化能钝化硅片的表

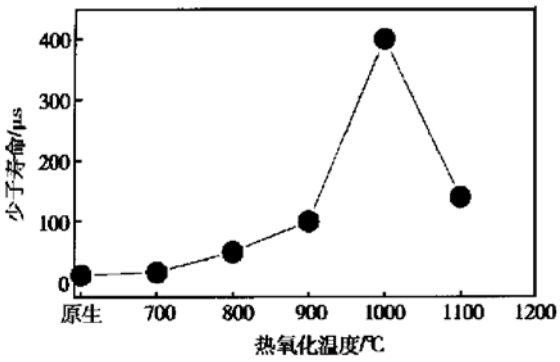

图 1　少子寿命随热氧化处理温度的变化

Fig. 1　Variation of the minority carrier lifetime in CZ silicon wafers annealed at different temperatures in dry oxygen atmosphere

面态,消除表面复合的影响. 大量的文献已经报道了在原生硅片的表面存在大量的硅的悬挂键,它们能够在禁带中产生缺陷能级,成为少数载流子的复合中心,使有效寿命大大降低. 热氧化在样品表面生成了一层致密的氧化膜后,消除了硅片表面的悬挂键,减少了表面复合中心,从而使表面复合消除,使测量的少子寿命值较接近于真实的体寿命.

在温度小于 1000℃时,单晶硅片的少子寿命随着温度的升高而延长;在 1000℃时,少子寿命达到最大值;温度继续升高,少子寿命减少. 由此可以看出,1000℃是热氧化使硅片表面钝化的最佳温度. 热氧化过程中温度对氧化膜的钝化效果影响很大,在氧化过程中硅片表面生成的 Si-SiO_2 界面之间存在 SiO_x(1< x < 2)的过渡层,其中有大量的缺陷,甚至有些硅原子的悬挂键依然存在,所以 SiO_x 层质量的好坏影响着少子寿命的测量[10,11]. 当氧化温度较低(< 1000℃)时,生成的 SiO_x 层的质量较差,其中仍然还存在一些悬挂键;当氧化温度过高(> 1000℃)时,虽然硅片表面的悬挂键被基本上消除,但由于氧化产生的自间隙硅原子太多,它们在硅片体内的原生氧沉淀或其它缺陷处会生成一些二次缺陷(层错、位错环等),结果形成新的复合中心,降低了少子的寿命[12]. 因而 1000℃下热氧化是使硅片的表面态钝化的最佳条件.

3.2　少子寿命随氧化时间的变化

在 1000℃下,干 O_2 中退火不同时间(0.5~4h)后,测得的少子寿命如图 2 所示. 可以看出,在 1000℃下热氧化钝化,随着退火时间的延长,样品的少子寿命也延长. 这是由于随着表面氧化膜的逐渐生成,有表面复合效果的表面态逐渐被消除,到

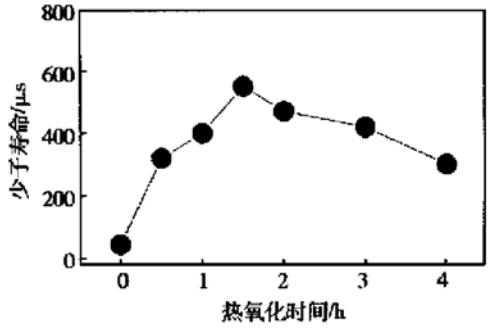

图 2　少子寿命随热氧化处理时间的变化

Fig. 2　Variation of the minority carrier lifetime in the CZ silicon wafers with anneal time at 1000℃ in dry oxygen atmosphere

1.5h 以后,硅片的表面态基本上被消除,这时测得的少子寿命达到最大值(540μs),接近硅片的体寿命(550μs). 用 FTIR 测量退火后样片间隙氧浓度的变化,如图 3 所示,可以看出随着退火时间的延长,直拉硅中的间隙氧由于过饱和度的驱动会逐渐沉淀下来生成氧沉淀. 由于氧沉淀与硅基体的界面态也能在禁带中产生缺陷能级,成为少数载流子的复合中

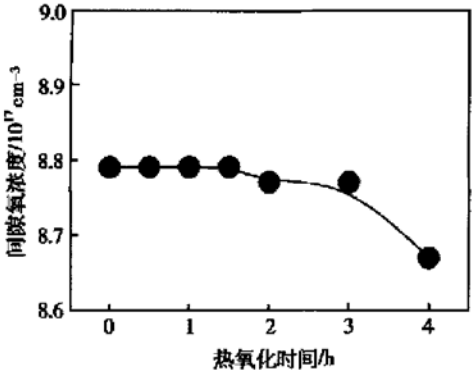

图 3 1000℃下间隙氧浓度随氧化时间的变化

Fig. 3 Concentration variation of interstitial oxygen with oxidized time at 1000℃ in dry oxygen atmosphere

心[9], 所以它的生成将导致硅片的体寿命值降低. 因此, 在用热氧化法来钝化硅片的表面态时, 要受到两个相互竞争的因素影响: (1) 表面态的消除使得有效少子寿命增加; (2) 由于热处理过程中氧沉淀生成引入了更多的少子复合中心, 导致有效少子寿命的减少. 随着热钝化时间的延长, 前一种作用越来越弱, 而后一种作用则越来越强(氧沉淀会随着时间延长越来越多). 所以到某一个临界时间(1.5h 左右), 样品的有效少子寿命达到最大值; 如果继续热氧化处理, 有效少子寿命将会减少, 所测得的少子寿命随退火时间的变化规律如图 2 所示.

4 结论

从上面的实验结果分析中, 我们得到及论证了以下结论:

(1) 热氧化处理对CZ硅片有很好的钝化作用, 其最佳氧化温度是 1000℃. 这是由于退火温度对生成的氧化膜的质量影响很大, 温度太低, 硅片表面的悬挂键不能被完全消除; 温度太高, 由于氧化产生的自间隙硅原子太多, 它们在氧沉淀或者其它晶体缺陷处生成二次缺陷(如层错、位错环等), 形成新的少数载流子的复合中心, 降低了少子的体寿命.

(2) 在 1000℃热氧化钝化 1.5h, 测得的少子寿命值接近于其真实值. 这是由于在退火过程中随着退火时间的延长, 硅片体内氧沉淀的生成会成为新的少子的复合中心, 降低少子的体寿命.

参考文献

[1] Goodman A M. J Appl Phys, 1961, 32: 2550
[2] Kunst M, Beck G. J Appl Phys, 1986, 60: 3558
[3] Nicollian E H, Brews J R. MOS physics and technology. New York: Wiley, 1982
[4] Horányi T S, Pavelka T, Tüttö P. Appl Surf Sci, 1993, 63: 306
[5] Stevulova N, Suzuki T, Senna M. Solid State Ionics, 1997, 101: 681
[6] Angermann H, Henrion W, Röseler A, et al. Materials Science and Engineering, 2000, B73: 178
[7] Borghesi A, Pivac B, Sassella A. J Appl Phys, 1995, 77: 4169
[8] Yang Deren, Yao Hongnian, Que Duanlin. Oxygen precipitation 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]
[9] Hwang J M, Schroder D K. J Appl Phys, 1986, 59: 2476
[10] Pierreux Dieter, Stesmans Andre. Physical B, 2001, 308: 481
[11] Sakamoto K, Asada K, Sameshima T. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 65: 565
[12] Yoshioka K, Ishikawa S, Mimura M, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 65: 453

Minority Carrier Lifetime of Thermal Oxide Passivated CZ Si Wafers*

Cui Can, Yang Deren, Yu Xuegong, Ma Xiangyang, Li Liben and Que Duanlin

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

Abstract: The effects of surface thermal oxidation on the minority carrier lifetime of Czochralski (CZ) silicon wafers are investigated by photoconductive decay (PCD) method. The wafers are subjected to oxidation in the temperature range of 700~1100℃ for 0.5~ 4h. It is found that the minority carriers lifetime of the specimens approached to the bulk lifetime after annealing at around 1000℃ for 1.5h. It is suggested that the oxide films produced under above conditions can optimally passivate the surface states on the silicon wafers. However, the minority carriers lifetime of the specimens decreased with the increasing time of oxidation, because oxygen precipitates formed at subsequent annealing process due to the supersaturation of oxygen atoms can act as recombination centers which contribute to the decreasing of the minority carrier lifetime.

Key words: Czochralski silicon; minority carrier lifetime; passivation; oxygen precipitates
PACC: 7280C; 7240; 7220J
Article ID: 0253-4177(2003)01-0054-04

* Supports by National Natural Science Foundation of China (No. 50032010)

Cui Can male, was born 1979, PhD candidate. He is engaged in the research on impurity and defect in silicon material.

Yang Deren male, was born 1964, professor. He is engaged in the research on silicon material, solar battery, and nanometer material.

Received 7 March 2002, revised manuscript received 25 April 2002

©2003 The Chinese Institute of Electronics