

微氮硅单晶中新施主的形成特性*

杨德仁 樊瑞新 李立本 阙端麟

(浙江大学硅材料科学国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 借助于电学测量和低温(8K)红外分析技术,研究了微氮硅单晶中新施主的形成特性在 650℃长时间热处理后,微氮硅单晶不产生新施主,其中氮破坏了新施主的可能形核中心.低温 450℃预退火能促进新施主生成,而高温 1050℃预退火样品则同样没有新施主生成.

PACC: 7280, 6170R, 6170A

1 引言

直拉 CZ 硅单晶是大规模、超大规模集成电路用的基本材料.由于坩埚的影响,在硅晶体中会引入 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 数量级的氧杂质,在随后的热循环工艺中,会形成和氧有关的热施主和新施主,历来是半导体材料及器件研究者关注的重点之一^[1].1977 年 P. Capper^[2]及其合作者在研究硅单晶 650℃退火性质发现新施主现象以来,许多研究者在该领域进行了探索,Cazcarra 和 Zunino 提出新施主是几百个氧原子组成的硅氧团^[3],Yasutake 等人则利用光致发光、电子显微技术,发现新施主不仅与位错偶极子上的氧团有关,还与沉淀在碳原子上的氧团有关^[4],而 Gaworzeki 则提出了 C-O 复合体是新施主的模型^[5],Qian 等人则认为新施主的电活性可能来自硅中位错环的失配原子的悬挂键^[6],李家全等人还研究了热处理过程中氧沉淀产物和新施主的对立关系,认为新施主的产生受控于 β 方石英沉淀物的形核,长大及其结构变化^[7].经过十多年的研究,新施主的基本实验事实已大致了解,新施主是在 550℃~850℃热处理时产生的,最大新施主浓度一般是在 650℃左右形成等等,但对本质仍没有足够的认识,尤其是新施主的组态和结构模型迄今仍无统一的认识.

氮杂质是硅单晶中除氧碳杂质之外的另一种重要杂质,它在硅中的性质引起了国内外学者的充分兴趣,近年来,Sumino^[8~9],Wagner^[10],Griffin^[11]和作者^[12,13]等人在硅中氮-氧复合体,氧沉淀及相关电学性能方面作了许多报道,但很少人研究微氮硅中的新施主性质.阙端麟等人^[14]在报道减压充氮直拉硅单晶的生长时,曾发现新施主被抑制的现象,但对其基本性质和形成规律没有作详细的研究.本文利用减压充氮技术,生长直拉微氮硅单晶,并采用普通氩保护气氛生长的硅单晶作对比,着重研究了微氮硅单晶中新施主的形成特性,探索

* 国家自然科学基金资助项目

杨德仁 男,1964年生,副教授,工学博士,从事半导体硅材料杂质与缺陷研究
1995年3月14日收到初稿,1995年5月28日收到修改稿

了高温、低温预退火对微氮硅单晶新施主的形成作用,讨论了氮杂质影响新施主的可能机理.

2 实验

实验利用氮保护气氛生长直拉微氮硅单晶,样品为 n 型,〈111〉晶向,原始电阻率 3~10 Ω cm,样品厚度为 0.65mm,为了实验对比,另采用 n 型〈111〉晶向的氩气保护生长的普通非含氮硅单晶,样品基本条件相同.样品经过 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 4$ 和 $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 4$ 的严格清洗,其间用去离子水反复冲洗,在氮保护气氛中热处理.三种样品分成 5 组,首先 650 $^\circ\text{C}$,1 小时热处理,去除原生的热施主,然后分别在 650 $^\circ\text{C}$ 以及 450 $^\circ\text{C}$,1050 $^\circ\text{C}$ 低高温预退火后,650 $^\circ\text{C}$ 进行长时间热处理,来研究新施主的形成特性,具体热处理工艺见表 1 所示.实验用四探针法测量样品的电阻率,然后根据 ASTM 标准转换成载流子浓度.微氮硅单晶样品的原始氧浓度为 $7.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 左右,氮浓度为 $3.6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$,普通硅单晶的氧浓度在 $7.3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 左右,所有样品碳浓度低于 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$,杂质浓度的测量方法同文献[13].实验将样品在 650 $^\circ\text{C}$ 长时间热处理,并于热处理前后在低温(8K)测量氧、氮杂质浓度及氧-氮复合体浓度的变化情况,这个实验在 JIR-100 型傅里叶红外分析光谱上进行.

表 1 样品热处理工艺

样 品				
1	650 $^\circ\text{C}$,	1~100h		
2	450 $^\circ\text{C}$,	10h+650 $^\circ\text{C}$,	1~100h	低温预处理
3	450 $^\circ\text{C}$,	40h+650 $^\circ\text{C}$,	1~100h	低温预处理
4	1050 $^\circ\text{C}$,	6h+650 $^\circ\text{C}$,	1~100h	高温预处理
5	1050 $^\circ\text{C}$,	40h+650 $^\circ\text{C}$,	1~100h	高温预处理

3 实验结果与讨论

3.1 实验结果

图 1 是 n 型掺氮和非掺氮普通硅单晶样品在 650 $^\circ\text{C}$ 长时间退火时,载流子浓度的变化.这里的载流子浓度变化是指退火后的载流子浓度减去样品退火前的载流子浓度.对 n 型样品而言,载流子浓度增加就意味着新施主的生成.从图中可以看出普通氩气氛生长的硅单晶退火 10 小时,载流子浓度基本保持不变,而退火时间超过 10 小时后,载流子浓度逐渐增加,有新施主形成,当退火 100 小时后,增加的载流子浓度达到 $8 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$;但是,微氮硅单晶样品在 650 $^\circ\text{C}$ 退火 100 小时以内,载流子浓度随退火时间增加几乎保持不变.说明普通硅单晶在 650 $^\circ\text{C}$ 退火能很快形成新施主,而对微氮硅单晶而言,在 650 $^\circ\text{C}$ 退火时,则没有新施主生成.

微氮样品在分别经历 450 $^\circ\text{C}$ 10 小时和 40 小时预先热处理后,再在 650 $^\circ\text{C}$ 退火时的载流子浓度变化如图 2 所示.显然,450 $^\circ\text{C}$ 预退火 10 小时的样品,载流子浓度比原始样品的载流子

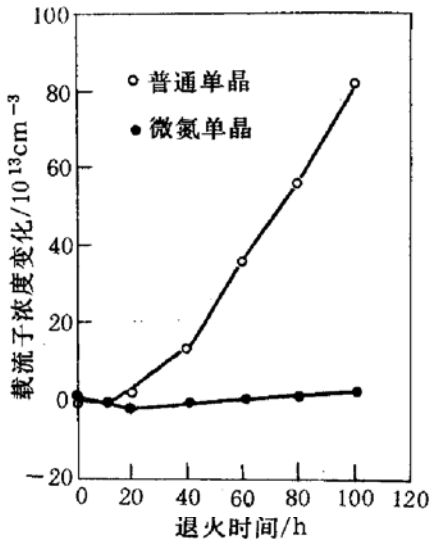


图1 n型微氮硅单晶和普通硅单晶在650°C热退火时载流子浓度变化

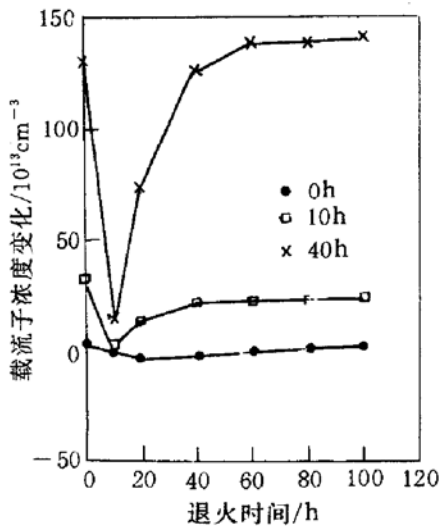


图2 n型微氮硅单晶低温预退火对650°C热处理时载流子浓度变化的影响

浓度要高 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$, 在 650°C 退火 10 小时后, 载流子浓度迅速下降, 和此时的未经 450°C 预退火的微氮硅单晶样品的载流子浓度相同, 接近原始样品的载流子浓度; 随着 650°C 退火时间的增加, 载流子浓度又逐渐略有上升, 有新施主形成, 其浓度在 $2.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 左右, 在退火 40 小时后, 载流子浓度再也不增加. 而预退火 450°C , 40 小时的样品, 预退火后的载流子浓度增加很多, 达到 $1.35 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 在 650°C 退火 10 小时后, 载流子浓度也迅速下降, 接近原始值, 继续退火, 载流子浓度又大量增加, 新施主形成, 退火到 60 小时后, 载流子浓度随退火时间延长则基本保持不变, 此时载流子浓度增加 (新施主浓

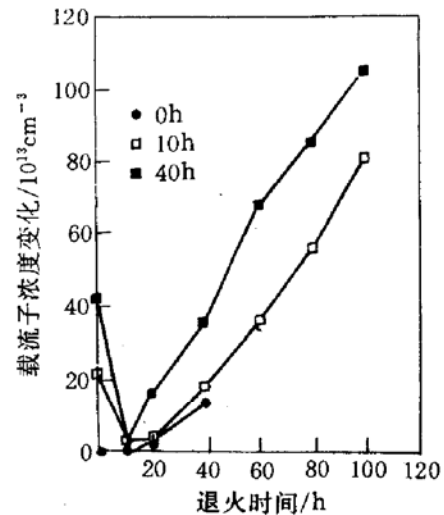


图3 n型微氮硅单晶低温预退火对650°C热处理时载流子浓度变化的影响

度) $1.45 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$. 从图中可以进一步看出, 低温 450°C 预退火时间越长, 随后 650°C 退火时载流子的浓度增加就越大, 即新施主形成的越多. 对于没有氮的普通硅单晶, 450°C 预退火对新施主生成影响和微氮硅单晶中基本相同 (图 3). 值得注意的是, 450°C 预退火 10 小时的样品和没有经历任何预退火的样品相比, 载流子浓度增加得基本相同; 而 450°C 预退火 40 小时的硅样品, 在 650°C 热处理时, 要比其它样品增加更多的载流子浓度, 在退火到 100 小时后, 载流子浓度增加 (新施主浓度) 超过 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, 说明 450°C 低温预退火能促进微氮硅单晶其后 650°C 退火时新施主形成, 预退火时间越长, 促进作用更明显. 而同时, 短时间低温 450°C 预退火对普通硅单晶其后的新施主生成没有影响, 长时间低温预退火则对普通硅单晶的新施主形成具有明显的促进作用.

当 n 型微氮硅单晶样品分别经历 6 小时和 40 小时 1050°C 高温预退火后 (图 4), 发现样品的载流子浓度在随后的 650°C 退火时, 基本保持不变, 不受高温预退火的影响. 而普通硅

单晶在经历了 1050℃ 高温预退火 6 小时和 40 小时后(图 5), 在其后的 650℃ 热处理时, 高温

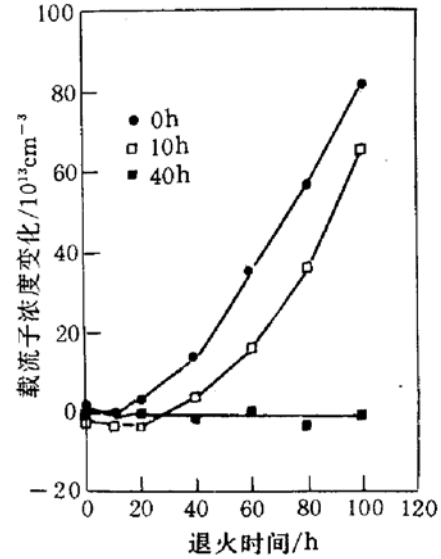
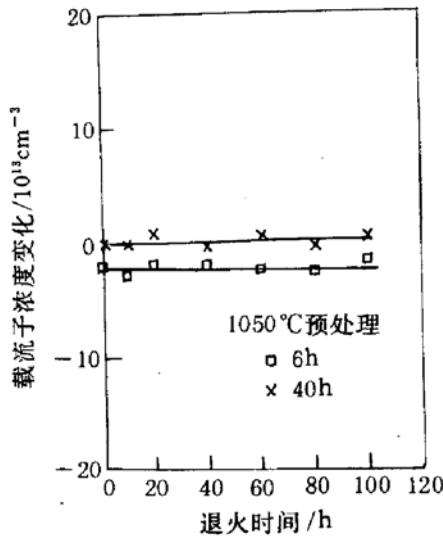


图 4 n 型微氮硅单晶低温预退火对 650℃ 热处理时 载流子浓度变化的影响

6 小时预退火的样品和没有经历预退火的样品相比, 20 小时退火都不能使载流子浓度重新增加, 随退火时间的延长, 载流子浓度的增加也始终小于没有预退火的硅单晶; 而 1050℃ 40 小时预退火的样品, 在 650℃ 退火时, 载流子浓度基本不变. 说明对微氮硅单晶而言, 高温 1050℃ 预退火后, 在其后 650℃ 热处理, 新施主也不会产生.

实验还利用低温红外分析技术, 在液氮温度(8K)测量了微氮硅单晶中氧、氮杂质和氮-氧复合体浓度在 650℃ 退火时的变化情况, 微氮硅单晶的中红外和远红外光谱图形, 和先前发表的文章中相同^[9,13], 红外吸收峰强度表示了杂质和复合体的相对浓度变化. 图 6 是微氮硅单晶中杂质和相关复合体的红外吸收系数与 650℃ 退火时间的关系. 图 6(a) 是低温红外谱中 967cm^{-1} 吸收峰强度变化, 代表了硅中双原子氮的浓度变化; 图 6(b) 是低温红外谱中 1136cm^{-1} 吸收峰强度变化, 代表了间隙氧浓度变化; 图 6(c) 则是低温远红外光谱中 249cm^{-1} 吸收峰的强度变化情况, 代表了硅中氮-氧复合体的浓度变化. 从图中可以看出, 在 650℃ 退火时, 氧浓度, 氮浓度以及氧-氮复合体浓度都逐渐降低, 氧浓度相对降低缓慢, 而氮浓度及氮-氧复合体浓度降低较多, 在退火 60 小时以后, 氮浓度和氮-氧复合体浓度都趋于探测极限以下.

3.2 讨论

实验结果证明硅单晶中的氮杂质在 650℃ 退火时, 有抑制新施主形成的作用(图 1). 以前的研究已经证明, 新施主是一种和氧原子偏聚直接相关的杂质团或缺陷^[2~7]. 这些研究认为新施主是在某种核心上形成, 这种核心可能和氧、碳、杆状缺陷等因素有关, 尚无定论. 但这种核心, 在硅单晶晶体生长完成后炉由冷却时, 就已经形成, 存在于原生硅单晶中, 且被热施主的形成所促进, 所以普通硅单晶在 650℃ 长时间退火时, 在这些原生核心的基础上, 有许多新施主产生(图 1). 当在氮气氛中生长硅单晶时, 氮原子被引入硅单晶晶体中, 和氧原子结合形成氮-氧复合体, 经过 1 小时去原生热施主的 650℃ 退火后, 再在 650℃ 长时间退火, 氮原子和间隙氧原子的浓度以及氮-氧复合体的浓度都在下降(图 6), 这可能的原因是在 650℃ 长时间退火时, 硅中氮、氧杂质存在着两种主要的反应形式, 一是氮和氧原子结合

形成氮-氧复合体,二是氮-氧复合体又作为核心,吸引更多的氧原子在氮-氧复合体上偏聚.形成新的没有电活性的硅氮氧团,作为进一步形成氧沉淀的核心.前述第一反应已被许多实验证实^[8,9,12],N-O复合体虽然具有浅施主性质,但浓度较低,基本不影响此时的载流子浓度,后一作用形式也被本实验证实,在650℃长时间退火时,N-O复合体浓度逐渐降低,如果是被分解,氮杂质和间隙氧杂质浓度应该有所上升,但事实上,随热处理时间的延长,氮、氧浓度不断降低(图6),这正是由于新的没有电活性的,也没有红外活性的硅氮氧团形成.因为氮原子形成的氮-氧复合体的速率始终小于氮-氧复合体沉淀复合的速率.所以硅单晶中氮-氧复合体的浓度也是逐渐减少,到650℃退火60小时,已降低到探测极限以下.显然,微氮硅单晶中由于氮的引入,和氧原子形成N-O复合体,进而形成硅氮氧团,破坏了原先可能存在的硅氧团或缺陷,即破坏了新施主的形核中心,和氧的偏聚形式,最终抑制硅中新施主的生成.

当普通硅单晶样品在450℃低温预退火时,由于热施主的形成,使得n型硅单晶的多数载流子浓度迅速上升,而预退火的时间越长,热施主形成的也就越多,载流子浓度就增加越大(图2,3).这和以前的研究相同^[15].可以认为在热施主形成和消失的同时,也生成了许多

新施主的核心,随650℃退火时间增长,这些核心能作就施主的核心促进新施主的生成,所以低温450℃退火时间越长,形成的热施主越多,增加的新施主核心越多,随后在650℃退火中形成的新施主量也就越多.

而对于微氮硅单晶,在低温预退火时,由于温度较低,N-O复合体形核驱动力小,所以很难形成新的N-O复合体,同时,氧的浓度又大约是氮浓度的 $10^3 \sim 10^4$ 倍,所以在此温度下,氮原子相对易于互相结合,形成热施主型的硅氧团,产生新施主的核心.在预退火10小时,仅有少数热施主形成(图2),在随后650℃退火时,这些核心形成新施主,而其它过饱和氧原子在这温度下则被氮原子吸引作用形成氮-氧复合体,继而形成没有电活性的硅氮氧团,预退火40小时后,有大量的热施主形成,产生相应的大量新施主的核心,在650℃退火产生更多的新施主(图2),故而低温预退火的时间越长,越能促进二次退火时新施主的产生.值得注意的是,普通硅单晶在低温预退火后在650℃退火时,新施主的浓度逐渐上升,到100小时仍没有达到最大值,而含氧量略高的微氮硅单晶样品在低温预退火后,在650℃退火60小时,新施主就不再生成,载流子浓度基本保持不变.这是因为普通硅单晶中,除原

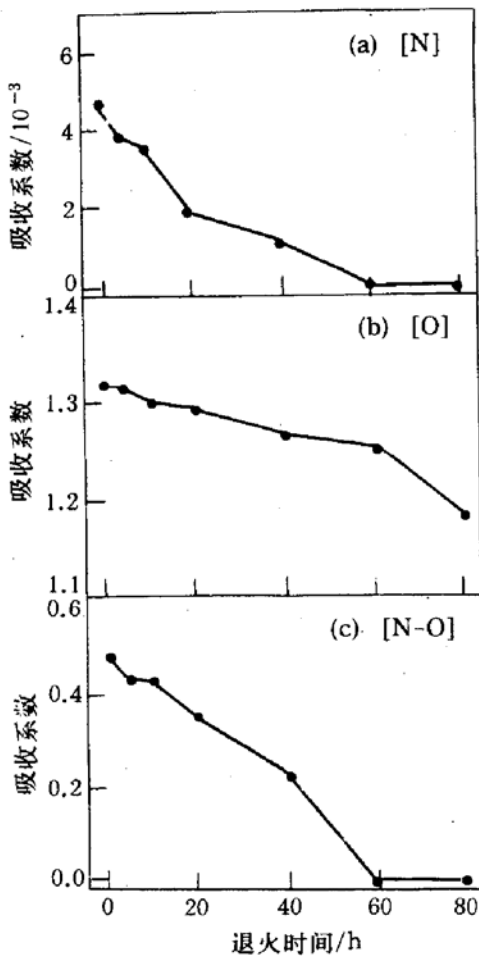


图6 氮(a) 氧(b)和氮-氧复合体(c)的低温(8K)红外吸收系数和650℃样品退火时间的关系

生单晶中新施主核心,低温预退火形成新施主核心之外,在 650℃100 小时以内退火时,还能形成新的新施主核心,使得在 650℃退火时新施主浓度不断增加,只有在退火时间更长,当间隙氧浓度降低到此温度的溶解度时,间隙氧浓度不再降低,新施主浓度才会达到饱和值.而在微氮硅单晶中,由预退火提供的新施主核心有限,在 650℃退火中因为氮的作用,形成了 N-O 复合体及硅氮氧团,不再有新的新施主核心形成,在退火 60 小时后,预退火形成的新施主核心消耗完毕,又没有新的核心产生,故而没有更多的新施主产生,所以载流子浓度便基本保持不变.

对普通硅单晶而言,在 1050℃高温预退火 6 小时时,由于原生晶体大量的小于临界晶核的新施主核心被分解,而大于临界晶核的核心又迅速吸收间隙氧原子,形成体积较大的氧沉淀,尽管如此,仍有部分新施主的核心存在,在其后的 650℃退火中,以这些形核中心为基础形成新施主,但浓度要低于没有高温预处理的样品(图 5),也就形成了短时间高温预退火抑制新施主形成的主要原因.当在 1050℃长时间退火 40 小时,细小的新施主形核中心完全被打散,绝大多数的过饱和氧原子形成了氧沉淀,晶体中再没有新施主的核心,所以即使在 650℃退火 100 小时,也没有新施主形成.

而微氮硅单晶在 1050℃高温预退火,无论时间长短,在其后的 650℃热处理始终没有新施主形成(图 4).主要原因和普通硅单晶有所差异,微氮硅单晶在高温 1050℃预退火时,氮杂质和氧杂质迅速作用,形成 N-O 复合体,然后形成没有电活性的硅氮氧团,作为氧沉淀的一种核心吸引过饱和氧原子沉淀.由于没有存在新施主的核心,因此,高温预退火的微氮硅样品在随后 650℃退火时也没有新施主生成.

4 结论

硅单晶中氮杂质的存在,能够抑制 650℃长时间退火时新施主的生成;低温 450℃预退火能促使微氮硅单晶中产生的新施主越多;而高温 1050℃预退火的微氮硅单晶同样没有新施主形成.研究指出,氮原子的加入吸引了氧原子偏聚,从而破坏了新施主的形核中心,最终抑制了新施主生成.

参 考 文 献

- [1] 杨德仁,材料科学与工程,1994,1:13~17.
- [2] P. Capper, A. W. Jones, E. J. Wallhouse *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1977, **48**:1646~1649.
- [3] V. Cazcarra and P. Zunino, *J. Appl. Phys.*, 1980, **51**:4206~4209.
- [4] K. Yasutake, M. Umeno, H. Kawabe *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**:28~31.
- [5] P. Gaworzewski and K. Schmalz, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1983, **77**:571~574.
- [6] J. J. Qian, Z. G. Wang, S. K. Wan *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**:954~956.
- [7] 李家全,肖治纲,柯俊,物理学报,1989, **38**:1727~1731.
- [8] K. Sumino, in *Semiconductor Silicon*, edited by H. R. Huff, R. J. Kriegler and Y. Takeishi Ecs, 1981, 208.
- [9] M. Suezawa, K. Sumino and H. Harada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**:62~67.
- [10] P. Wagner, R. Oder, W. Zulehner, *Appl. Phys.*, 1988, **A46**:73~76.
- [11] J. A. Griffin, J. Hartung, J. Weber *et al.*, *Appl. Phys. A*, 1981, **48**:41~47.

- [12] Deren Yang, Jun Lu, Liben Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**: 1227~1229.
[13] 杨德仁,姚鸿年,阙端麟,半导体学报,1994,**15**:422~428.
[14] Que Duanlin, Li Liben, Chen Xiuzhi *et al.*, *Science in China*, 1991, **34**:1017~1024.
[15] 杨德仁,材料科学与工程,1993,**4**:33~37.

Formation Characteristic of New Donor in N-Doped Silicon

Yang Deren, Fan Ruixin, Li Liben and Que Duanlin

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

Received 14 March 1995, revised manuscript received 28 May 1995

Abstract New donors of N-doped silicon are suppressed during annealing at 650°C for a long time. It is found that the preannealing at 450°C can promote the formation of new donors, but the preannealing at 1050°C does not affect the formation of new donors. It is believed that nitrogen atoms attract oxygen atoms to destroy the possible nuclei of new donors and suppress the formation of new donors in N-doped silicon.

PACC: 7280, 6170R, 6170A