

NTD 氢区熔单晶硅退火行为研究

王启元^① 林兰英 王建华 邓惠芳 蔡田海 郁元桓

(中国科学院半导体研究所 材料科学中心 北京 100083)

摘要 本文对 NTD 单晶硅进行了不同温度下等时退火,采用 HALL 电学方法测量了电阻率、迁移率随退火温度的变化规律;利用红外吸收技术测量了不同退火温度下与氢、辐照缺陷有关的红外振动吸收峰变化,对辐照缺陷的退火行为进行了探讨。实验证实 NTD 氢区熔单晶硅在 150~650 °C 温度范围内等时退火具有显著特点:在 500 °C 下退火,出现电阻率极小值,即浓度很高的过量浅施主的出现;p 型向 n 型转变温度为 400 °C,迁移率恢复温度为 500 °C,载流子恢复温度为 600 °C,均明显低于 NTD 氢区熔单晶硅转型温度及迁移率和载流子恢复温度,这与氢积极参与辐照缺陷相互作用直接相关。等时退火红外吸收光谱演变,反映了退火过程中氢、辐照缺陷相互作用的复杂反应过程,如辐照缺陷分解,硅氢键断裂,氢原子迁移、聚集及新的二次缺陷形成。

关键词 中子辐照嬗变掺杂(NTD) 单晶硅 辐照缺陷 退火

1 引言

中子嬗变掺杂技术(NTD)已广泛应用于高压大功率器件的区熔单晶硅的磷掺杂^[1],中子辐照过程中,主要通过热中子捕获,发生核反应 $^{30}\text{Si}(n,\gamma)^{31}\text{Si}\rightarrow^{30}\text{p}+\beta^-$,硅同位素 ^{30}Si 转变成 n 型掺杂剂 ^{31}p 。伴随热中子的捕获,高能量的快中子与硅晶格原子发生碰撞,而产生大量的辐照缺陷和损伤,这些辐照缺陷和损伤对硅材料和器件的电学性能产生很大影响,因此通常中子辐照后,对 NTD 硅进行热退火,以消除辐照缺陷和损伤。近年来,硅中氢行为、氢与缺陷相互作用研究十分活跃,国际上多集中于质子注入^[2]、等离子处理^[3]及高温氢退火^[4]单晶硅体系的氢与缺陷的作用机制的研究。NTD 氢区熔单晶硅,氢在拉晶过程中引入并均匀分布于硅晶格,浓度大约在 10^{16}cm^{-3} ,因而是研究硅中氢行为很好的体系^[5]。NTD 辐照过程中,氢与辐照缺陷相互作用,形成新的缺陷络合物。通过 NTD 氢区熔单晶硅退火行为的研究,有助于揭示单晶硅氢行为、氢与缺陷相互作用机制。

^① 王启元,男,1964 年 10 月生,获理学硕士学位,副研究员,目前主要从事半导体硅、SOS 及新型硅基 SOI 材料外延生长与材料物理研究,通信地址:北京 912 信箱,邮编:100083,电话:010-82304562,传真:010-82305052,E-mail: qy-wang@red.semi.ac.cn

本文对 NTD 单晶硅进行了不同温度下等时退火,采用 HALL 电学方法测量了电阻率、迁移率随退火温度的变化规律;利用红外吸收技术测量了不同退火温度下与氢、辐照缺陷有关的红外振动吸收峰变化,对辐照缺陷的退火行为进行了探讨。

2 实验方法

原始硅为 n 型 $\langle 111 \rangle$ 晶向、电阻率为 $463 \Omega \cdot \text{cm}$ 高阻氢气氛区熔单晶硅棒,经测定硅中氢含量约为 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。该单晶硅棒在轻水中子反应堆中进行中子辐照掺杂,热中子的剂量为 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$,热快中子之比为 10,辐照时通过冷却样品温度恒定在 40°C 左右,以避免中子辐照缺陷的自退火。辐照后的单晶硅棒经清洗,先后经切片、磨片及化学机械抛光工艺,最终获得厚度为 2mm 左右的双面抛硅片样品。清洗后在 $150 \sim 800^\circ\text{C}$ 温度范围内,每隔 50°C ,在高纯氩气氛下进行 30min 等时退火。退火的样品直接进行室温 HALL 测量,测量不同退火温度下的电阻率和迁移率,同时用 NTD 氩区熔单晶硅作为参照进行对比研究。另外退火单晶硅样品经 HF 漂洗去除硅表面氧化层后,进行室温红外吸收测量,测量频率范围为 $1800 \sim 2300 \text{ cm}^{-1}$,仪器分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 128 次。

3 实验结果与讨论

3.1 等时退火电阻率、载流子浓度变化

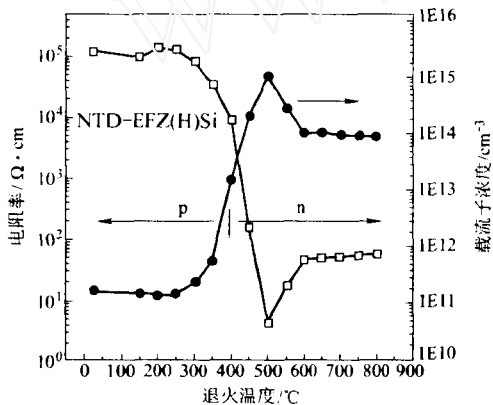


图 1 NTD 氢区熔硅单晶电阻率、载流子浓度等时退火曲线

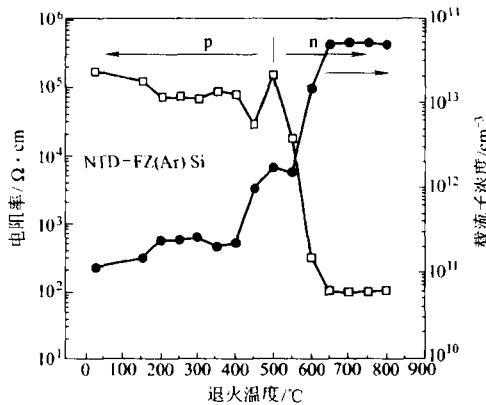


图 2 NTD 氩区熔硅单晶电阻率、载流子浓度等时退火曲线

图 1、图 2 分别为 NTD 氢区熔单晶硅和 NTD 氩区熔单晶硅室温至 650°C 温度内电阻率等时退火曲线。由图 1、图 2 可以看出,在相同的中子辐照条件下,NTD 氢区熔单晶硅与 NTD 氩区熔单晶硅电阻率的等时退火曲线明显不同,并呈现许多显著的特点。原生 NTD 单晶硅,无论是氢区熔或氩区熔硅样品,均呈现“类本征 p 型高阻”。室温至 300°C 及大于 700°C 两个退火温度范围内,两者的退火行为没有大的差异:从室温至 300°C ,随着退火温度的提高,材料导电类型均为 p 型,电阻率逐渐减小;大于 700°C 温度范围内退火,嬗变磷原子电化性完全激活,材料导电类型为 n 型,电阻率、载流子浓度趋于稳定。在 $300 \sim 650^\circ\text{C}$ 退

火稳定范围内,两种材料呈现完全不同的退火行为:NTD 氢区熔硅在 400℃提前呈现 p 型向 n 型转变,转型温度低于 NTD 氩区熔硅,后者转型温度大约在 500℃;在 500℃左右,明显出现电阻率极小值,相应载流子浓度极大值,称此时载流子浓度为过剩载流子浓度,比 700℃高温退火稳定的嬗变磷原子浓度高 1 个数量级。这一现象证实,NTD 氢区熔硅在 500℃左右退火,在材料中形成了大量的某种氢、辐照缺陷络合物施主,并在 300~650℃该温度范围内起决定性作用。低于 500℃退火温度下退火,这种施主开始形成,过剩载流子浓度逐渐增加,并在 500℃达到极大值;大于 500℃,随退火温度进一步提高,该施主产生部分分解,导致过剩载流子浓度逐渐下降,并恢复到正常水平。NTD 氩区熔硅退火过程中不存在过剩载流子现象。这表明 NTD 氢区熔硅退火过程中,由于氢的引入,氢与辐照缺陷的发生相互作用,形成氢、辐照缺陷络合物施主,从而导致 NTD 氢区熔硅特有的退火行为,该施主能级的位置将通过电子远红外吸收进一步确定。

3.2 等时退火迁移率变化

中子辐照后的 NTD 单晶硅,无论是氢区熔硅或氩区熔硅,由于中子辐照过程中大量的高能快中子与硅晶格发生碰撞而形成大量辐照缺陷和严重晶格损伤,低于 350℃退火,这种辐照散射基本没有明显恢复,载流子散射明显增加。该温度范围内,材料迁移率很低($250\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 左右)。出现的载流子极小值相当于 p 型向 n 型转变的临界点,材料相当于发生不同类型载流子补偿。随着退火温度提高,晶格损伤逐步恢复,嬗变磷原子恢复到正常晶格替位位置,载流子迁移率逐渐恢复到正常值 $1500\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 左右。从图 3 看出,NTD 氢区熔硅,导电类型 p 向 n 型转型温度(相应载流子迁移率极小值时的退火温度)为 400℃,低于 NTD 氩区熔硅转型温度(500℃)。NTD 氢区熔硅载流子恢复温度为 500℃,也低于 NTD 氩区熔硅恢复温度(600℃)。转型温度及载流子迁移率恢复温度的降低,都与氢原子积极参与同辐照缺陷相互作用直接相关。

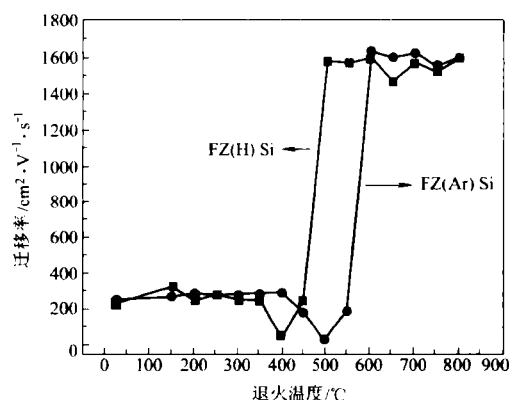


图 3 NTD 氢区熔单晶硅和 NTD 氩区熔单晶硅迁移率退火曲线

3.3 硅氢键红外振动吸收光谱变化

图 4a、b、c 给出了 NTD 氢区熔单晶硅 150~650℃三个不同温度段范围内等时退火硅氢键红外振动吸收光谱变化,根据硅氢键红外吸收峰强度和峰形的相对变化,将 NTD 氢

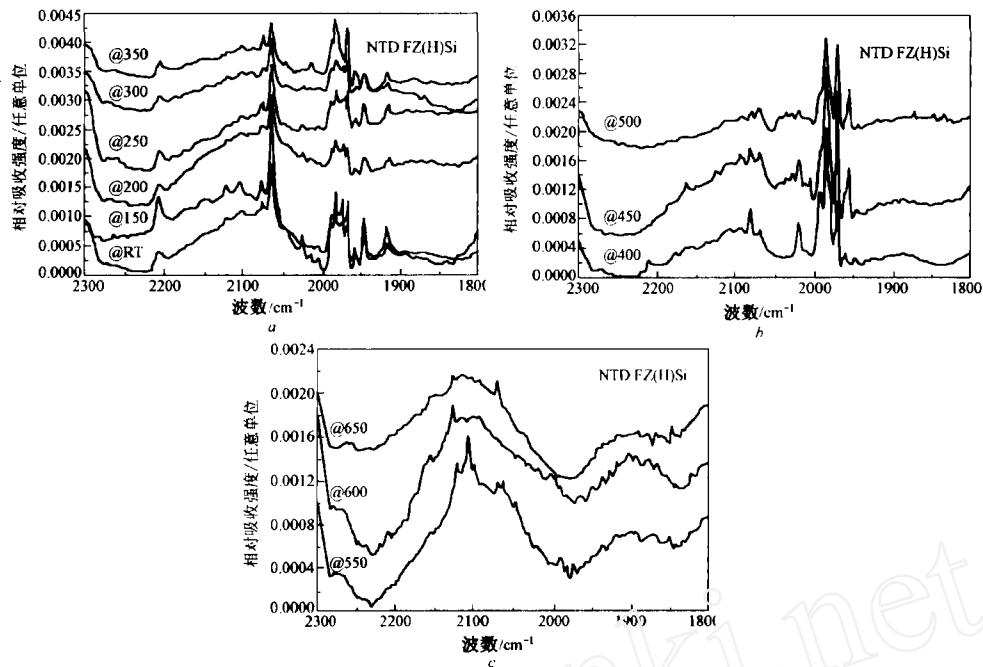


图4 NTD氢区熔硅等时退火红外吸收光谱变化

区熔硅等时退火过程大体上分为三个阶段:第一阶段即 $150 \sim 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 第二阶段即 $400 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 第三阶段为 $550 \sim 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更高。氢区熔单晶硅经中子辐照, 产生了大量辐照缺陷和与硅氢键相关的氢、缺陷络合物, 因而中照后单晶硅红外振动吸收峰明显增加, 在 $2300 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 频率范围内, 出现了 14 个红外吸收峰: 2210 cm^{-1} 、 2122 cm^{-1} 、 2104 cm^{-1} 、 2078 cm^{-1} 、 2066 cm^{-1} 、 2027 cm^{-1} 、 2008 cm^{-1} 、 1990 cm^{-1} 、 1984 cm^{-1} 、 1975 cm^{-1} 、 1970 cm^{-1} 、 1959 cm^{-1} 、 1948 cm^{-1} 和 1918 cm^{-1} 。在退火过程中, 辐照产生的缺陷经过热分解和复杂的重新聚集反应演变为新的二次缺陷, 导致原有氢、缺陷络合物的消失和新的氢、缺陷络合物的产生, 原有的硅氢键红外吸收峰逐渐演变为新的硅氢键吸收峰。在 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火后, 吸收峰数量保持不变, 但红外吸收峰强度均明显增加, 尤其是 2210 cm^{-1} 、 2066 cm^{-1} 、 1984 cm^{-1} 、 1975 cm^{-1} 、 1970 cm^{-1} 、 1959 cm^{-1} 、 1948 cm^{-1} 和 1918 cm^{-1} 吸收峰。在 $150 \sim 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围, 随退火温度提高, 2210 cm^{-1} 、 2066 cm^{-1} 、 1948 cm^{-1} 和 1918 cm^{-1} 等吸收峰强度逐渐减弱, 而 1984 cm^{-1} 和 1970 cm^{-1} 附近吸收峰强度先减弱又明显逐渐增强。该退火温度范围内, 占主导地位的是 2210 cm^{-1} 、 2066 cm^{-1} 、 1984 cm^{-1} 、 1970 cm^{-1} 吸收峰演变。而 $400 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内, 在 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火, 2066 cm^{-1} 吸收峰强度继续减弱趋于消失, 而 2078 cm^{-1} 、 2016 cm^{-1} 、 1984 cm^{-1} 和 1970 cm^{-1} 强吸收峰强度突然增加到最大, 随温度升高, 吸收峰强度又稍有减弱。同时出现了 1954 cm^{-1} 新吸收峰。 1984 cm^{-1} 和 1970 cm^{-1} 吸收峰演变行为正好与 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下出现的施主退火行为一致, 所以其中该吸收峰代表了与氢相关的施主的硅氢键红外振动吸收。 $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上退火, 硅氢键红外吸收峰于低温退火出现明显不同, 原有的硅氢键红外吸收峰基本全部消失, 在 $2050 \sim 2150 \text{ cm}^{-1}$ 出现了明显的展宽吸收峰, 并附带有 2104 cm^{-1} 、 2124 cm^{-1} 、 2068 cm^{-1} 等几个很锐小吸收峰。在该退火温度范围内, 退火温度比较高, 导致硅氢键断裂分解, 造成大量氢原子的重新迁移、聚集和沉

淀,进而形成尺寸比较大的二维平面缺陷或严重的无序区,从而造成红外吸收峰展宽。2050 ~ 2150 cm^{-1} 扩展吸收峰与非晶硅红外吸收峰型和峰位很相似,也进一步表明 650 $^{\circ}\text{C}$ 以上退火,单晶硅内部形成了大的二次扩展缺陷和严重无序区^[6]。

4 结论

通过电阻率、迁移率电学测量,实验证实 NTD 氢区熔单晶硅在 150 ~ 650 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围内等时退火具有显著特点:在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下退火,出现电阻率极小值,即浓度很高的过量浅施主的出现;p 型向 n 型转变温度为 400 $^{\circ}\text{C}$,迁移率恢复温度为 500 $^{\circ}\text{C}$,载流子恢复温度为 600 $^{\circ}\text{C}$,均明显低于 NTD 氢区熔单晶硅转型温度及迁移率和载流子恢复温度,这与氢积极参与辐照缺陷相互作用直接相关。等时退火红外吸收光谱演变,反映了退火过程中氢、辐照缺陷相互作用的复杂反应过程,如辐照缺陷分解,硅氢键断裂,氢原子迁移、聚集及新的二次缺陷形成。

参考文献

- 1 Meese J. M. A review of NTD-induced defects in silicon, In: J. Narayan and T. Y. Tan, eds. Defects in Semiconductors, MRS, Pittsburgh, PA, 1981, 225 ~ 240
- 2 Mukashev B. N. Hydrogen implantation into silicon, Phys. Stat. Sol. (a) 1985, 91, 509 ~ 522
- 3 Fukata N., Murakami K. Hydrogen molecular and hydrogen-related defects in crystalline silicon, Phys. Review, 1997, B56, 6642 ~ 6647
- 4 Binns M. J., McQuid S. A., Newman R. C., Lightowers E. C. Hydrogen solubility in silicon and hydrogen defects present after quenching, Semicond. Sci. & Technol., 1993, 8, 1908 ~ 1911
- 5 Wang Zhenyuan and Lin Lanying, Study of annealing behaviour and new donor formation in NTD silicon grown in a hydrogen atmosphere, In: NTD of semiconductors, R. D. Larrabee, eds, National Bureau of Standard, Washington D. C., 1983, 311 ~ 326
- 6 Meng Xianti, The nature of a 2050-2150 cm^{-1} IR bands in NTD Si by FZ method in a hydrogen atmosphere, J. Appl. Phys., 1988, 63(11), 5606 ~ 5608