

# 碳和氮原子在氧沉淀中的作用

刘培东 朱爱平 张锦心 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)

(浙江半导体技术有限责任公司 杭州 310027)

**摘要** 本文研究硅中碳、氮原子对氧沉淀的作用机制,指出硅中碳、氮对间隙氧相互作用构成碳-硅-氧、氮对-硅-氧复合体,它们脱溶成核,构成氧沉淀的异质形核中心,促进氧沉淀的生成。文章指出硅中的氮仅参与氧沉淀的成核,而碳原子因条件而异,既可参与氧沉淀的成核,也可参与氧沉淀的长大。研究表明,高碳样品,在低于 900 °C 的热处理时,碳原子参与氧沉淀的长大,可显著降低氧沉淀引起的体积应变能,促进氧沉淀的长大;高于 900 °C 的热处理,碳原子可不参与氧沉淀的长大。但如果不经高温预处理,由于在低温热历史中,碳原子已参与氧沉淀胚核的形成,碳原子参与氧沉淀的长大可降低氧沉淀长大过程中的界面能,碳原子同样会析出。1100 °C 时,碳、氮原子对氧沉淀的作用不大。

**PACC:** 6170, 7830; **EEACC:** 2520, 7230

## 1 引言

硅中微量氮原子,及高碳样品中的碳原子能促进氧沉淀生成,这一点已为众多研究者所证实。然而对氮和碳促进氧沉淀的机制,认识上很不一致,特别是对于碳原子对氧沉淀的作用争论更多。一种观点认为碳原子作为氧沉淀的异质成核中心,促进氧沉淀的生成,碳原子仅参与氧沉淀的成核;而另一种观点则认为碳原子不仅参与氧沉淀的成核,同时参与了氧沉淀的长大。F. Shimura<sup>[1]</sup>等人认为碳原子对氧沉淀的促进作用存在一个临界温度  $T_c$  (大约 850 °C 左右),低于临界温度,碳原子参与氧沉淀的成核和长大,表现为氧沉淀的同时碳浓度大量降低,而在高于  $T_c$  温度下,碳原子只起催化剂作用,表现为氧沉淀的同时,碳浓度没有多大改变。至于为什么存在这个  $T_c$ ,以及催化剂作用的机制,F. Shimura 没有说明。更重要的是,即使在高于  $T_c$  的温度下也发现在氧沉淀的同时,碳原子大量析出。此外,在硅中比碳原子低二个数量级的氮原子,却显示了与碳同样的促进氧沉淀的作用,碳和氮原子的这种差别的原因值得研究者关注。本文详细研究硅中碳和氮对氧沉淀的作用。

刘培东 男,1963 年出生,高级工程师,现从事硅材料研究与生产

朱爱萍 女,1957 年出生,工程师,现从事硅材料测试

阙端麟 男,1928 年出生,教授,中国科学院院士,博士生导师,现从事硅材料科学与技术研究  
1997-11-01 收到,1998-04-01 定稿

## 2 实验方法与结果

实验选用同一台单晶炉(860D)拉制的三根不同的3英寸单晶(电阻率20~50Ω·cm),一根采用氮保护气氛拉晶(N-CZSi),样品中含有微量氮,另两根氩气氛拉晶,但碳含量差别很大,低碳样品(LC),碳浓度小于0.1ppm.高碳样品(HC)的碳浓度达到2ppm.不同单晶上依次切取2mm的样品4片(测氮样品为4mm),一片未经预处理,另三片分别进行1200、0.5h,450、1h,650、1h预处理.每片圆形样品再等分成6小块扇形状.6小块样品在6个温度下进行不同时间的热处理.氧碳浓度用Nicolet410型傅里叶变换红外光谱仪测定,浓度换算关系依据GB1551-89确定,即 $[O_i]=6.28(\max 1107\text{cm}^{-1})\text{ppm}$ , $[C_s]=2.0\max(607\text{cm}^{-1})\text{ppm}$ , $[N_p]=3.66(\max 963\text{cm}^{-1})\text{ppm}$ .

图1是低碳、高碳和含氮样品在不同的温度下经68小时热处理后氧沉淀的实验结果,图中一并绘出了碳浓度的变化.微氮样品初始氮浓度为0.035ppm,实验表明硅中碳和氮都

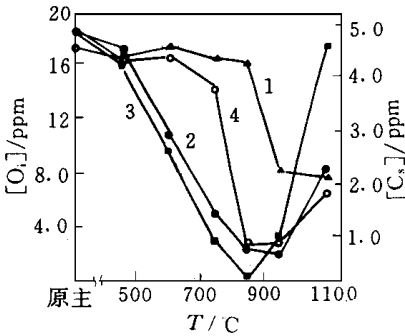


图1 含氮、低碳、高碳样品的氧沉淀与热处理温度的关系

- 1:  $[O_i]$  in LC, 2:  $[O_i]$  in HC,
- 3:  $[C_s]$  in HC, 4:  $[O_i]$  in N-CZSi

促进氧沉淀的生成,在600、750时,高碳样品的氧的析出更多,在850、950时,比碳低2个数量级的氮原子几乎与高碳样品中碳原子起到相同的促进效果,而在1100时,碳和氮几乎对氧沉淀没有影响.高碳样品的碳浓度在850以前随氧浓度降低同时降低,在950时碳浓度有所回升,1100时,碳浓度几乎没有减少.

实验表明,对于微氮和低碳样品,预处理对氧沉淀的影响不大,高碳样品在低于900的热处理,其氧碳浓度的变化与未经预处理的变化一致(如图1),高于900的热处理,氧的析出变化不大,只是碳的析出存在着差别,表1列出了预处理对950、1100热处理68h后氧碳浓度的变化

表1 预处理对氧碳析出的影响

样品编号		HC <sub>1</sub>	HC <sub>2</sub>	HC <sub>3</sub>	HC <sub>4</sub>
原生	$[O_i]$ , ppm	18.8	19.2	19.0	18.9
	$[C_s]$ , ppm	4.72	4.65	4.72	4.72
预处理		无	650, 1h	650, 1h	1200, 0.5h
950, 68h	$[O_i]$ , ppm	2.72	2.74	3.22	2.63
	$[C_s]$ , ppm	0.98	0.96	0.92	3.87
1100, 68h	$[O_i]$ , ppm	9.33	8.64	8.34	7.94
	$[C_s]$ , ppm	4.60	4.17	4.24	4.54

图2是样品HC<sub>1</sub>、HC<sub>2</sub>和HC<sub>4</sub>在950、68h热处理后的红外光谱图,HC<sub>3</sub>与HC<sub>1</sub>和

HC<sub>2</sub> 的谱图相似 由图 2 可以看出经 1200 、0.5h 高温预处理后红外谱图上出现 1230cm<sup>-1</sup> 的吸收峰,这一吸收峰被认为是 SiO<sub>2</sub> 在高压下的一种晶型——柯石英的吸收峰 低碳样品,微氮样品在 450 、600 、750 、850 和 950 产生的氧沉淀都产生这一吸收峰

图 3 是经高温预处理后的 HC<sub>4</sub> 样品经 850 、950 、1100 、68h 处理后的红外谱图 实验表明,无论样品是否经过预处理,及预处理条件如何,在低于 900 、68h 热处理后的红外谱图,都不出现 1230cm<sup>-1</sup> 的吸收峰 这些样品在热处理后的一个共同特点是在氧沉淀的同时,碳原子也大量析出,1100 、68h 热处理后,所有样品也不出现 1230cm<sup>-1</sup> 的吸收峰,无论是低碳、高碳还是微氮样品,也无论样品是否进行过预处理

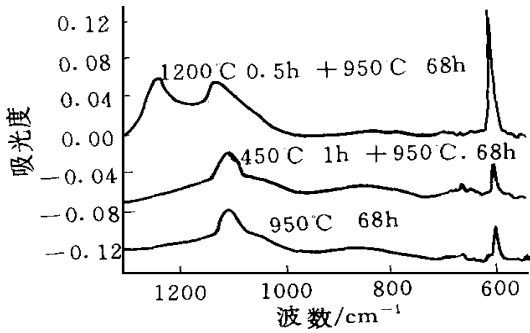


图 2 预处理对高碳样品红外光谱的影响

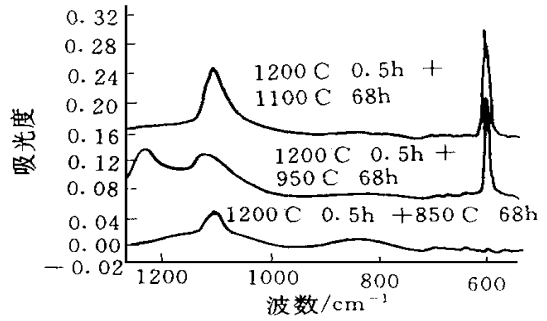


图 3 热处理温度对高碳样品红外光谱的影响

图 4 是 HC<sub>2</sub> 和 HC<sub>4</sub> 样品氧碳浓度的时效曲线,由图 4 可以看出经 1200 高温预处理后,碳氧浓度在 4 小时前变化很小,表明氧沉淀需经过较长时间的孕育期,4~ 9 小时碳浓度有较大变化,而后当氧大量析出时,碳浓度只有缓慢降低,表明碳原子仅参与氧沉淀的成核,而不参与氧沉淀的长大 经 450 预处理后,氧碳浓度仅经过 1 小时的缓慢析出后 而后便大量降低,而且碳浓度基本上随氧浓度降低而同时降低,表明碳原子自始至终参与了氧沉淀的成核和长大,HC<sub>1</sub> 和 HC<sub>3</sub> 的时效曲线与 HC<sub>2</sub> 相同

图 5 是微氮样品的时效曲线,由图 5 可以看出,起始时氮浓度迅速升高,而后快速下降,至氧浓度快速下降之前,氮浓度已降至零 表明硅中氮仅参与氧沉淀的成核 预处理对氮的浓度影响很大,但有一点是相同的,即在大量氧析出之前,氮浓度都已降至零

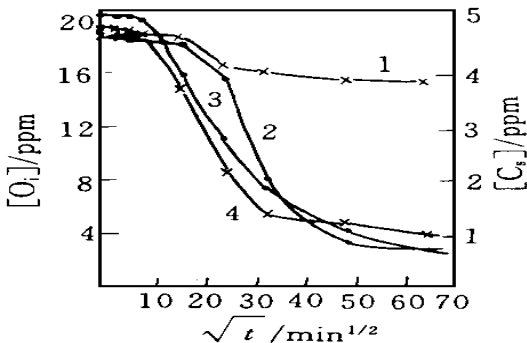


图 4 高碳样品在 950 热处理的时效曲线

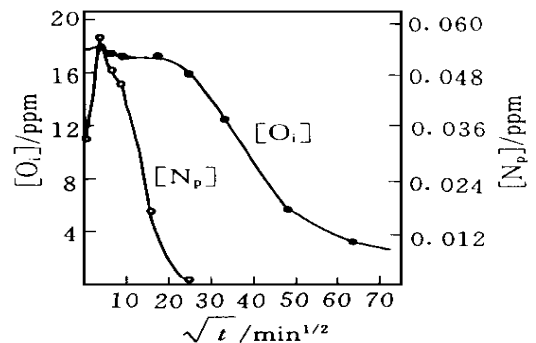


图 5 微氮样品在 850 热处理的时效曲线

### 3 分析与讨论

硅中比碳浓度低二个数量级的氮起着与高碳样品的碳原子同样的促进氧沉淀的效果研究表明<sup>[2]</sup>, 尽管氮原子的浓度比碳浓度低二个数量级, 但氮氧复合物伴生峰强度, 却比碳氧复合物的伴生峰的强度还要强, 由此可见直接影响氧沉淀的是氮氧复合物和碳氧复合物

作者认为<sup>[3, 4]</sup>硅中的氮氧复合物, 碳氧复合物实际上是氮对-硅-氧复合体和碳-硅-氧复合体, 它们脱溶成核, 构成了氧沉淀的异质成核中心, 促进氧沉淀的形成

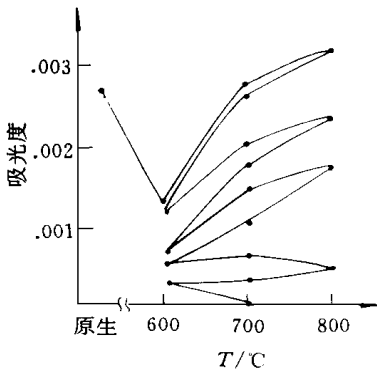


图 6 硅中的氮浓度与  
热处理温度的关系

图 6 是微氮样品在 600、700、800 连续 1 小时热处理后氮浓度的变化。实验表明, 热处理温度升高时氮浓度升高, 氮对-硅-氧复合体的伴生峰强度降低, 而当温度下降时氮浓度降低, 但氮对-碳-氧复合体的伴生峰强度增大, 说明硅中的氮对-硅-氧复合体和孤立的氮对之间可以相互转化。随着热处理不断进行, 硅中氮对和氮对-硅-氧复合体的伴生峰强度都下降, 说明部分行态的氮开始脱溶于基体, 最后完全消失。

氮对-硅-氧复合体的脱溶时, 必然存在着化学键的断裂, 因此高温有利于它的脱溶, 但高温不利于氮对-硅-氧复合体的形成, 这就决定了在某一中间温度, 氮对氧沉淀的影响最大, 这一温度随样品条件的不同略有差异, 可能在

850~950 之间。由于碳-硅-氧复合体的伴生峰相对强度很小, 并且常被碳峰或硅晶格吸收峰干扰, 常温下对伴生峰强度的测定比较困难, 但我们不难分析得出, 碳-硅-氧复合体随温度的变化应该与氮对-硅-氧复合体完全相似。

硅中的氧沉淀包括成核和长大两个过程。在长大过程中, 由于氧沉淀的体积增加引起了很高的体积应变能, 沉淀产生新的界面又引起界面能, 它们阻碍氧沉淀的进一步长大。

应变能的松弛可通过发射自间隙硅原子和(或)位错环来实现, 但这种发射需要活化能。温度越高越利于自间隙硅原子和(或)位错环的发射。图 1 中 LC-Si 样品氧沉淀随温度的升高而明显增大。450 间隙氧也有较大的析出, 可能与热施主的形成有关。在较低的热处理温度下(低于 900), 由于发射自间隙硅原子和(或)位错环困难, 因此图 1 中 LC-Si 样品氧沉淀的量都较小。

硅中的碳的原子半径(0.077nm)比硅的原子半径(0.117nm)小, 因此高碳样品中大量碳原子取代硅原子后, 即碳原子参与氧沉淀的长大消除了氧沉淀过程由于体积增加所引起的体积应变能, 促进氧沉淀的形成。另外, 当碳原子随氧沉淀大量析出时, 氧沉淀的应力减小, 甚至完全消除, 所以红外光谱上  $1230\text{cm}^{-1}$  的吸收峰消失。NCZ Si 中氮的浓度很小, 在成核阶段就已析出, 因此, 硅中的氮不参与氧沉淀的长大, NCZ Si 样品和 LC-Si 样品在红外光谱上都出现  $1230\text{cm}^{-1}$  的吸收峰, 另一方面由于氧沉淀的长大困难, NCZ Si 在 600 和 750 下的氧沉淀明显低于高碳样品。

由图 1 可以看出, LC-Si 样品在 850 时氧沉淀的量还比较小, 但 950 时氧沉淀已急剧增大。这表明 950 下, 发射自间隙硅原子和(或)位错环已变得较为顺利, 因此, 碳原子可

以不必参与氧沉淀的长大, 经 1200 °C、0.5h 预处理后, 再在 950 °C、68h 热处理, 碳的析出很少, 红外光谱上出现了  $1230\text{cm}^{-1}$  的吸收峰

众所周知, 不同的物质、不同组分的界面之间都会产生界面能。高碳样品未经热处理或经过 450 °C、650 °C, 1h 预处理后, 由于它们在单晶炉或预处理过程中都经过一个低温过程, 碳原子已参与了氧沉淀的胚核的形成, 因此, 在含有碳原子的胚核上氧沉淀的长大, 碳原子的参与就不可避免; 不然氧沉淀长大过程中就会引起由于碳原子的组分不同所产生的界面能。因此, 尽管都是在 950 °C 热处理 68h, 但未经热处理或经过 450 °C、600 °C, 1h 预处理的高碳样品, 碳原子同样会有较大的析出,  $1230\text{cm}^{-1}$  的吸收峰也不出现

图 1 中 1100 °C 时 LC-Si<sub>3</sub>HC-Si<sub>3</sub>NCZ Si 样品其氧沉淀 ( $\Delta[\text{O}_i]$ ) 几乎相同, 这表明碳和氮对氧沉淀几乎没有影响。这是因为 1100 °C 的高温下, 碳-硅-氧复合体和氮-硅-氧复合体很难形成, 也就是说碳原子、氮对不能吸引足够的间隙氧原子, 并脱溶成氧沉淀的有效成核中心。另一方面, 对于氧沉淀的长大来说由于 1100 °C 下极易发射自间隙硅原子和(或)位错环应力得到极大的松弛, 这时长大的氧沉淀是无应力的无定形的  $\text{SiO}_2$ ; 所以无论是高碳、低碳还是含氮样品, 红外光谱上都不出现  $1230\text{cm}^{-1}$  的吸收峰。由表 1 可以看出,  $\text{HC}_2$  和  $\text{HC}_3$  在 1100 °C 下也有约 0.5ppm 的碳析出, 这是因为  $\text{HC}_2$  和  $\text{HC}_3$  在低温预处理过程中, 碳原子已参与了氧沉淀胚核的形成。因此, 在含有碳原子的胚核上长大, 为降低氧沉淀长大过程中的界面能, 在随后的 1100 °C 的热处理过程中, 氧沉淀长大的初始阶段仍会有碳原子的参与, 但随着沉淀表面碳原子越来越少, 碳原子的析出也会越来越少, 所以碳的析出总量不大

## 4 结论

(1) 硅中碳和氧对与间隙氧相互作用形成碳-硅-氧复合体和氮-硅-氧复合体, 它们脱溶成核构成了氧沉淀的异质成核中心, 促进氧沉淀的形成

(2) 硅中氮原子仅参与氧沉淀的成核, 而碳原子随热处理条件的不同, 即参与氧沉淀的成核, 亦参与沉淀的长大

(3) 在低于 900 °C 下的热处理, 碳原子参与氧沉淀的长大, 降低氧沉淀的体积应变能, 降低氧沉淀的应力, 红外光谱上不出现  $1230\text{cm}^{-1}$  吸收峰

(4) 950 °C 下的热处理, 如果样品经过高温预处理, 碳原子不参与氧沉淀的长大, 红外光谱上出现  $1230\text{cm}^{-1}$  的吸收峰。未经高温预处理的样品, 由于在低温热历史中碳原子已参与氧沉淀胚核的形成, 这时碳原子参与氧沉淀的长大, 降低氧沉淀长大过程中的界面能, 红外光谱上不出现  $1230\text{cm}^{-1}$  的吸收峰

(5) 1100 °C, 碳和氮对氧沉淀的作用不大, 这时的氧沉淀是无应力的无定形  $\text{SiO}_2$

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Fumio Shimura *et al.*, J. Appl. Phys., 1986, 59: 3251.
- [ 2 ] 刘培东, 余思明, 李立本, 等, 半导体学报, 1992, 13: 698
- [ 3 ] 刘培东, 余思明, 廖平婴, 等, 中南矿冶学院学报, 1991, 22: 696
- [ 4 ] Liu Peidong, She Siming, Shi Jinxing *et al.*, Physica Scripta, 1993, 47: 114

## Effect of Carbon and Nitrogen Atoms to Oxygen Precipitation

Liu Peidong, Zhu Aiping, Zhang Jinxin, Li Liben, Que Duanlin

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

(Zhejiang Semiconductor Technology Co., Ltd., Hangzhou 310027)

Received 1 November 1997, revised manuscript received 1 April 1998

**Abstract** This paper studies the effect mechanism of carbon and nitrogen atoms in silicon to oxygen precipitation and indicates that carbon, nitrogen in silicon and interstitial oxygen interact on each other, forming C-SiO and N<sub>2</sub>-SiO complexes, which dissolve into nucleus, forming the heterogeneous nucleus of oxygen precipitates, enhancing the generation of oxygen precipitates. This paper indicates that nitrogen atoms in silicon only take part in the nucleation of oxygen precipitates, on the contrary, carbon atoms can not only take part in the nucleation of oxygen precipitates but also enhance oxygen precipitates according to different situation. Our research shows that for high carbon specimen, carbon atoms partake in the growth of oxygen precipitates under heat treatment below 900 °C, remarkably reducing volume strain energy caused by oxygen precipitation, enhancing the growth of oxygen precipitates. When under heat treatment above 900 °C, carbon atoms need not partake in the growth of oxygen precipitates, but if not through high temperature pre-treatment, since carbon atoms have participated in the formation of nuclei of oxygen precipitation in low temperature thermal history and carbon atoms participating in the growth of oxygen precipitates can reduce boundary energy of oxygen precipitates, carbon atoms can also dissociate. When at 1100 °C, carbon and nitrogen atoms have little effect on oxygen precipitation.

**PACC:** 6170, 7830; **EEACC:** 2520, 7230