

含氮 CZ-Si 中 N-N 对的退火行为*

祁明维 谭沁生 朱斌** 蔡培新 顾为芳 许学敏 施天生

(中国科学院上海冶金研究所, 200050)

阙端麟 李立本

(浙江大学半导体材料研究所, 杭州, 310027)

1990年5月3日收到

我们发现含氮 CZ-Si 单晶中 N-N 对具有独特的等时退火行为, 可划分成如下三个阶段: 在 400—600℃ 温区, N-N 对的等时退火行为是不可逆的, 而 600—800℃ 温区是可逆的, 大于 800℃ 氮开始产生沉淀。我们还发现 450℃ 预处理可加速在高温时氮的沉淀速率。本文对上述实验结果给予详细的讨论。

一、引言

近年来, 硅中氮的行为日渐受到重视。普遍地认为氮在 FZ-Si 单晶中不仅抑制 Swirl 和 D 缺陷的形成, 而且钉扎位错的效果远远大于氧^[1,2]。进一步研究表明 CZ-Si 单晶中氧与氮不仅共同增强硅片抗高温变形能力, 而且促进氧的沉淀^[3]。我国采用独特的拉晶工艺, 生产出含氮 CZ-Si 单晶^[4], 并已应用于器件工业中。因此有必要对氮在 CZ-Si 单晶中的行为进行深入研究, 以发挥含氮 CZ-Si 单晶的潜力。含氮 FZ-Si 单晶在国内外已进行过一些研究, 但对含氮 CZ-Si 的研究很少。本工作报道含氮 CZ-Si 单晶中 N-N 对随温度的变化和氮的沉淀规律, 并对这些在文献中尚未见到的实验结果给以详细讨论。

二、实验方法

含氮 CZ-Si 单晶是在减压充氮气氛下拉制的, 用这种方法可以排除氮化硅对晶体生长时的干扰^[4]。将 N 型, $\langle 111 \rangle$ 取向, 电阻率为 $6-9\Omega \cdot \text{cm}$ 的含氮 CZ-Si 单晶切成 $10 \times 10 \times 5\text{mm}^3$ 尺寸的样品, 化学抛光使样品二面呈镜面。用 NIC-7199C FTIR 来测定硅中氮浓度。硅单晶中原生氮原子主要以 N-N 对的形式分布于硅中。硅的室温红外吸收光谱中, 963 和 766cm^{-1} 二个局域振动吸收峰被指派为 N-N 对所引起的^[5,6]。由于在 766cm^{-1} 处, 硅晶格的吸收较强, 因此将 963cm^{-1} 吸收峰的强度来代表硅单晶中的固溶氮含量。本实验采用公式 $[N] = 1.83 \times 10^{17} \cdot \alpha(\text{cm}^{-1})^{[7]}$ 来计算出硅中固溶氮含量。在含

* 本课题由高纯硅及硅烷国家重点实验室资助。

** 目前在上海无线电十七厂。

氮 CZ-Si 单晶中, 氮峰较低, 需采用等厚的真空 FZ-Si 单晶作参比样品, 用减谱法来显示 963cm^{-1} 吸收峰, 从而获得比较可靠的氮原子浓度。所用样品的氮含量见表 1。

表 1 含氮 CZ-Si 样品中的氮含量

样品	电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	[N](原子/ cm^3)
6	6	1.5×10^{16}
5	8.4	4.9×10^{15}
4	6.2	9.2×10^{15}

将上述样品进行不同温度的等时处理或不同时间的等温处理, 经适当温度间隔或时间间隔处理后, 取出样品进行室温红外光谱测定, 继而将样品重新推入炉内继续处理, 如此反复实验, 以求出样品中氮含量的变化规律。

三、实验结果

与不含氮 CZ-Si 样品相比, 原生态含氮 CZ-Si 样品的室温红外光谱呈现较多的吸收峰, 除由于 N-N 对引起的 963 和 766cm^{-1} 二个吸收峰外, 尚存在 1027 , 966 和 801cm^{-1} 三个吸收峰, 见图 1。这三个吸收峰具有较好的相关性, 它们是由同一个中心 N-N-O 络合物引起的^[6]。这表明在含氮 CZ-Si 晶体生长过程中, 硅中氮和氧已产生互作用。

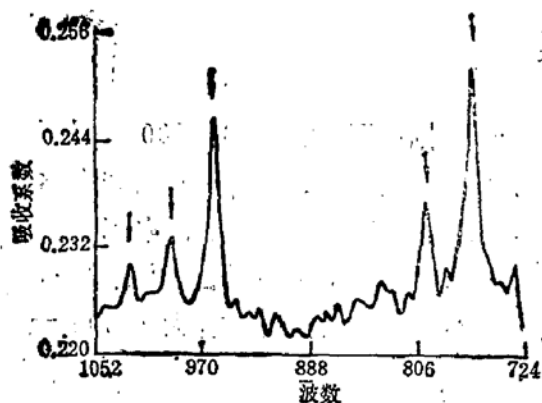


图 1 原生态含氮 CZ-Si 单晶的室温红外光谱

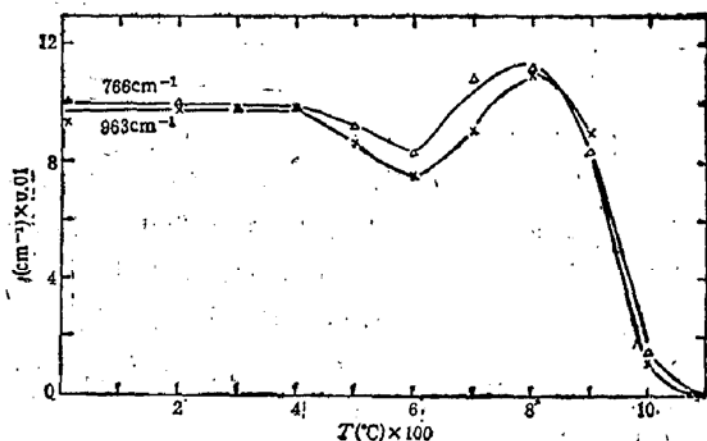


图 2 含氮 CZ-Si 单晶中 N-N 对的恒时退火曲线

含氮 CZ-Si 单晶中氮浓度随温度的变化及其沉淀规律至今尚未见有报道, 而它可为器件制备工艺的改进提供重要信息。我们测定室温到 1100°C 温度范围内, 每间隔 100°C 恒温退火 1 小时的固溶氮变化曲线。

从图 2 中可见, N-N 对的浓度在 400°C 内保持不变; 但在 500°C 开始下降, 600°C 达到最低值, 然后随温度提高而上升; 800°C 后又开始下降, 1100°C 完全消失。

图 3 和图 4 分别为 750°C 及 $450^\circ\text{C} + 750^\circ\text{C}$ 二步退火处理过程中, 氮含量随时间的变化曲线。从图 3 中可见, 在 750°C 退火处理时, N-N 对浓度开始随恒温时间增加而上升, 经恒温 14 小时达峰值, 然后开始逐渐下降, 至 200 小时 N-N 对吸收峰消失。对二步

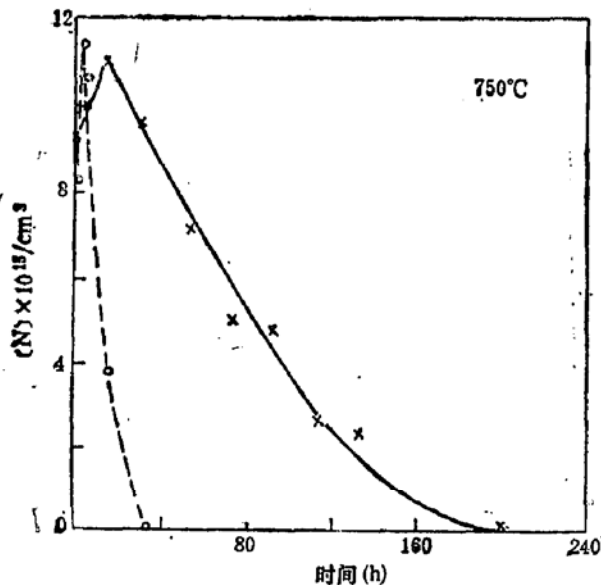


图3 含氮 CZ-Si 单晶中 N-N 对浓度在 750°C 随时间的变化曲线(图中虚线是图 4 曲线中在 750°C 随时间的变化曲线,以作比较)

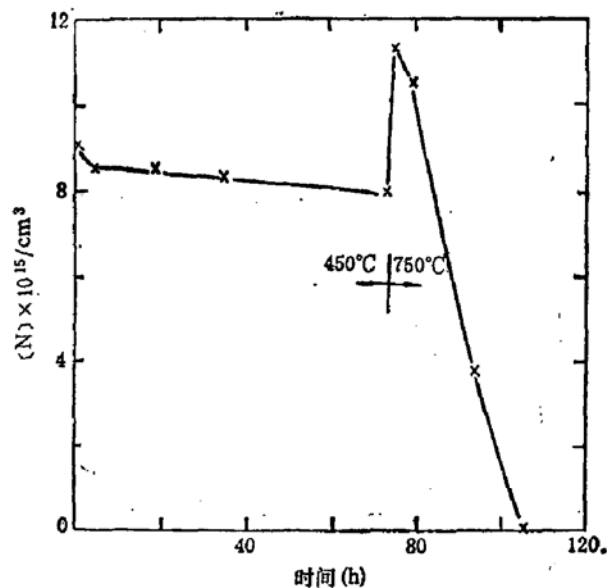


图4 含氮 CZ-Si 单晶中 N-N 对浓度经 450°C + 750°C 二步退火处理时的随时间的变化曲线

退火处理,见图 4,在 450°C 预处理 73 小时过程中, N-N 对浓度呈下降趋势,但在随后 750°C 的后处理的起始阶段 N-N 对浓度上升,经 4 小时达峰值,然后开始迅速下降,至 32 小时 N-N 对吸收峰消失。上述实验结果表明,450°C 预处理加速氮在 750°C 后处理时的沉淀。

四、讨 论

图 2 的等时退火曲线表明,在 400—600°C 温区 N-N 对浓度下降,600—800°C 温区 N-N 对浓度升高,当处理温度大于 800°C 时, N-N 对浓度再次下降。Stein^[9] 在硅中离子注入氮研究中证明在大于 600°C 处理时氮浓度的下降是由于氮的沉淀所致。本工作所用样品中氮含量是在单晶拉制过程中掺入的,浓度比 Stein 的离子注入样品要低 3—4 个数量级,因此沉淀起始温度也将有所不同。分析图 2 曲线的变化规律表明,大于 800°C 时 N-N 对浓度下降可归结为氮的沉淀所引起。

我们注意到在图 2 中, N-N 对浓度的变化曲线在 600°C 出现波谷,而在区熔掺氮样品中,并未观察到同样现象^[9]。这表明在含氮 CZ-Si 中,氮的第一个反应是与氧有关。当温度低于 400°C 时,由于间隙氧原子的扩散系数太小,无法形成 N-N-O 络合体, N-N 对浓度基本不变。当温度高于 400°C 时,硅中间隙氧原子是可动的。间隙氧原子扩散至 N-N 对的近邻,可形成 N-N-O 络合体,给出与 N-N 对不同的频率。从图 2 等时退火曲线中,可观察到在 400—600°C 温区 N-N 对浓度随退火温度升高而下降,这是由于形成 N-N-O 络合体之故。同样在图 4 中观察到在 450°C 预处理时, N-N 对浓度随退火时间呈下降趋势,这与图 2 中 400—600°C 温区的退火行为是一致的,都是由于 N-N 对与间隙氧原子形成 N-N-O 络合体的结果。

含氮 CZ-Si 单晶中, N-N 对与间隙原子结合形成 N-N-O 络合体的过程,应该是

可逆的放热反应, 即 $\text{N-N} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N-N-O} + \Delta$. 在低温时反应趋向右端, 故 N-N-O 络合体的平衡浓度增高. 随温度升高, 反应趋向左端, 部份 N-N-O 络合体分解成 N-N 对和间隙氧原子, 故 N-N-O 络合体浓度降低. 而 N-N 对浓度是与 N-N-O 络合体浓度呈反比关系, 这就是我们在图 2 中 400—800°C 间所看到的情况. 图 5 示出, N-N 对和 N-N-O 络合体浓度随温度的变化, 其中虚线表示 N-N-O 络合体的浓度, 实线表示 N-N 对的浓度. 实际上, 由于晶体在拉制后的冷却速度较快, 高于平衡态的 N-N 对的浓度将被冻结在晶体内. 在随后的等时热处理过程中, 当温度高于 400°C 时, 由于间隙氧原子开始具有较大的扩散系数, 可以和 N-N 对结合成 N-N-O 络合体, 使反应的平衡逐渐

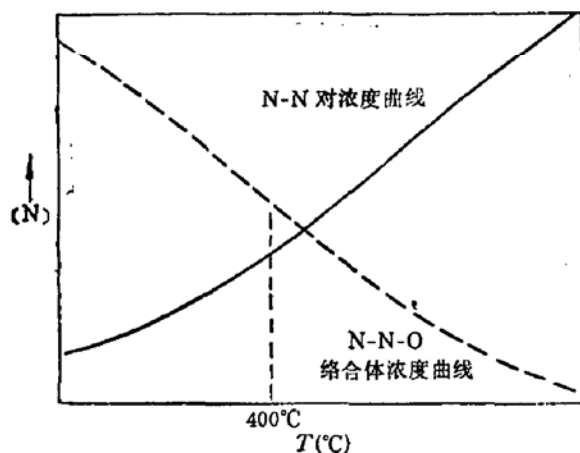


图 5 N-N 对和 N-N-O 络合体的热平衡关系的示意图

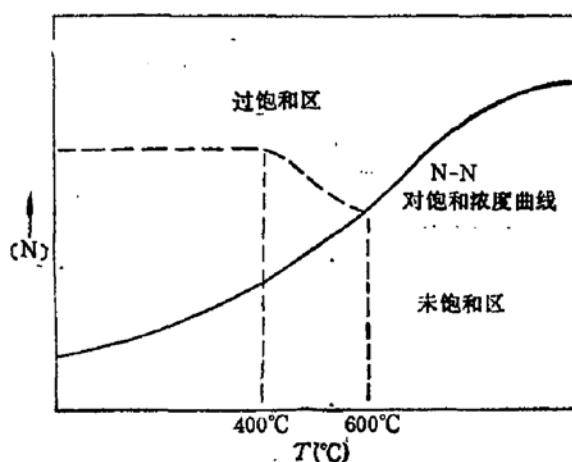


图 6 N-N 对的饱和浓度曲线的示意图

建立起来, 上述过程一直到 600°C 时才完成. 在随后的热处理过程, N-N 对浓度将根据热平衡条件而单调地上升, 直至氮的沉淀过程开始, 见图 6. 根据上述分析, 图 2 中 400—600°C 温区的变化, 是由于非平衡态向平衡态的过渡, 这是不可逆过程. 而 600—800°C 温区的变化, 是热平衡过程, 因此变化是可逆的. 我们曾在 600—800°C 温区内, 每隔 100°C 往复升, 降温热处理, 得到 N-N 对浓度相应的增加和降低, 见图 7, 证实了上述的推论. 综合 N-N-O 络合体形成和解体及氮沉淀过程, 就可以解释图 2 中曲线的变化规律.

从图 3 及图 4 分析, 未经 450°C 预处理和经 450°C 预处理的样品在 750°C 热处理过程中, N-N 对浓度随退火时间的变化俱是先上升后下降. 由此推论在 750°C 热处理过程中, 存在二个相互竞争的动力学反应. 其中一个 N-N-O 络合体的解体使 N-N 对浓度增加, 另一个反应是氮的沉淀使 N-N 对

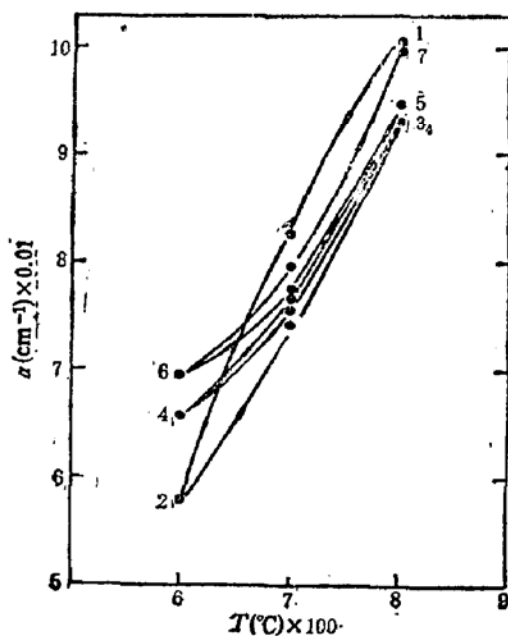


图 7 N-N 对中心 963cm⁻¹ 吸收峰在 600—800°C 温区重复加热和冷却时的强度变化

浓度降低,虽则在等时退火过程,氮的沉淀是在大于 800°C 的温区才产生。图 3 表明在 750°C 处理时, N-N 对浓度变化曲线的峰值在 14 小时。该峰值位置正表明在 750°C 处理过程,氮沉淀渐占优势的转折点。为比较起见,我们将图 4 中 750°C 下 N-N 对浓度变化曲线用虚线画在图 3 中。两曲线对比表明,经 450°C 预处理后,再在 750°C 处理的样品,氮开始沉淀和沉淀过程所需时间明显缩短。这表明 450°C 预处理过程中,已产生氮沉淀所需的核,因而在相继的 750°C 处理时氮沉淀的孕育期大为缩短,并加速了氮的沉淀速率。

五、结 论

原生态硅单晶中的氮原子,主要以 N-N 对形态存在于硅中。在热处理过程中,部分 N-N 对与间隙氧原子产生互作用,形成 N-N-O 络合体。N-N-O 络合体浓度与 N-N 对浓度之间存在热力学平衡关系,从而使 N-N 对浓度随温度的变化如图 2 前段曲线所呈现的变化。其中 400—600°C 温区的变化是过饱和的 N-N 对和间隙氧原子结合形成 N-N-O 络合体的不可逆过程。而 600—800°C 温区, N-N 对浓度的变化是反映了 N-N 对与 N-N-O 络合体反应的平衡关系,所以是可逆过程。当温度大于 800°C 时,氮开始沉淀。450°C 预处理,有助于沉淀核心的形成,因此 450°C 的预处理可加速 750°C 后处理时氮沉淀过程。

参 考 文 献

- [1] T. Abe, H. Harada and J. Chikawa, *MRS*, 14, 1(1983).
- [2] K. Sumino, I. Yonenaqa, M. Imai and T. Abe *J. Appl. Phys.*, 54, 5016(1983).
- [3] H. D. Chiou, J. Moady, R. Sandfort and F. Shimura, *VLSI Science and Technology/1984* edited by K. E. Bean and G. A. Rozgonyi (The Electrochemical Soc., Pennington, NJ, 1984) p. 59.
- [4] Chen Xinzhi, Lin Yupin, Li Liben and Que Duanlin, *Proceedings of the second International Conference on Solid State and Integrated Circuit Technology*, edited by Mo Bangxian (International Scientific Publishers) p. 14(1989).
- [5] H. J. Stein, *MRS*, 59, 523(1986).
- [6] T. Abe, H. Harada, N. Ozawa and K. Adomi *MRS*, 59, 537(1986).
- [7] Y. Itoh, T. Nozaki, T. Masui and T. Abe *Appl. Phys. Lett.*, 47, 488(1985).
- [8] M. W. Qi, S. S. Tan, B. Zhu, P. X. Cai, W. F. Gu, X. M. Xu, T. S. Shi, D. L. Que and L. B. Li to be published in *J. Appl. Phys.*, 1990.
- [9] H. J. Stein, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 668(1985).

Annealing Behavior of N-N Pairs in CZ-Si Containing Nitrogen

Qi Mingwei, Tan Songsheng, Zhu Bin, Cai Peixin, Gu Weifang,

Xu Xuemin and Shi Tiansheng

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Que Duanlin and Li Liben

(Semiconductor Materials Research Institute, Zhejiang University)

Abstract

Experimental results show that the N-N pairs in the CZ-Si crystal containing nitrogen have a distinctly annealing behavior. The isochronal annealing process can be divided into three stages as following: in the temperature range from 400°C–600°C N-N pairs combine with interstitial to form N-N-O complexes irreversibly, but from 600 to 800°C it is reversible, and at temperature higher than 800°C the Nitrogen begin to precipitate. Pre-treatment at 450°C enhanced the precipitation of Nitrogen. Experimental results are discussed.