

微氮硅单晶热处理性质研究*

杨德仁 姚鸿年 阙端麟

(浙江大学高纯硅及硅烷国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 实验对微氮硅单晶进行了不同温度、时间、时序的热处理研究,着重调查了硅晶体中氮杂质浓度在热处理时的变化。实验指出,热处理时氮浓度的下降取决于样品热历史,热处理温度及其它杂质的影响,实验发现微氮样品高温热处理时,氮浓度消失,低温再退火时氮浓度重新回升,以及碳杂质抑制氮浓度下降的新事实,并结合红外吸收光谱的研究,提出微氮硅单晶中存在稳定性不同的二种氧氮复合体的观点。

PACC: 6170A, 6170R, 7280C, 7850

1 引言

氮是硅单晶中的重要杂质之一,对硅单晶的机械和电学性能都有较大影响^[1]。近年来,硅单晶中氮杂质的性质,引起了许多研究者的注目^[2,3]。现有的实验已经证明,在区熔(FZ)硅单晶中,氮杂质能抑制微缺陷的产生和提高机械强度,在直拉(CZ)硅单晶中,氮杂质能提高抗形变能力和促进氧沉淀^[4,5]。同时,有些研究者对硅单晶中的氧、氮的作用,氧氮复合体的形成进行了有益的探讨^[6,7],但很少有研究者对氮杂质在热处理时的行为作系统而深入的研究^[8]。

我国发展的氮保护气氛下生长直拉含微氮硅单晶,已在生产实际中得到了很好的应用^[9],因此深入而精细地研究氮杂质在热处理过程中的变化性质就显得尤其重要。本文主要利用红外光谱技术,对微氮硅单晶进行不同温度、时间的单步和两步退火(热处理)研究,发现了一些新的实验事实,并对此进行了详细的讨论。

2 实验

实验利用氮气气氛下生长直拉硅单晶技术,取得含不同氮浓度的n型〈111〉硅单晶样品,样品电阻率5—30Ωcm,直径54cm,厚度为2—3mm,化学机械抛光成镜面。为了便于实验比较,晶体的各种生长参数相近,同时截取单晶尾部作样品。

硅中氧、碳、氮杂质浓度的测试分别利用红外吸收光谱中的1107cm⁻¹,607cm⁻¹和963cm⁻¹峰。在红外吸收光谱中,963cm⁻¹吸收峰是硅单晶中双原子替位氮杂质的振动

* 本课题受国家自然科学基金资助

1992年10月17日收到初稿,1993年1月5日收到修改稿

吸收峰,当氮杂质和氧及其它杂质作用,形成沉淀或复合体时,替位氮浓度降低, 963cm^{-1} 吸收峰的高度也降低,当硅单晶体中氮杂质浓度下降到探测极限以下($5 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$), 963cm^{-1} 吸收峰便消失。实验在 Nicolet 公司的 5DX 型傅里叶红外光谱仪上进行,原始样品的杂质浓度如表 1 所示。硅样品经严格清洗后,在 N_2 气氛中热处理,处理温度分别为 $700^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C}, 1050^\circ\text{C}, 1250^\circ\text{C}$,以了解其热处理时氮杂质的性质。

表 1 样品的原始氧碳氮杂质浓度

晶 体	样 品	氧浓度 ($\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)	碳浓度 ($\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$)	氮浓度 ($\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$)
A	A ₁	5.82	2.55	3.39
	A ₂	7.78	1.75	2.95
	A ₃	8.07	1.75	2.25
	A ₄	8.23	2.10	2.24
B	B ₁	7.12	4.80	13.78
	B ₂	6.99	4.65	13.11
	B ₃	8.03	3.25	5.85
	B ₄	7.74	3.15	5.50
C	C ₁	5.26	23.00	3.94
	C ₂	8.03	14.05	2.25
	C ₃	8.89	17.00	3.99
	C ₄	6.3	19.65	4.11

3 实验结果及讨论

3.1 单步退火时氮浓度的变化

实验首先将 B₄ 样品分成两半,分别在 $350^\circ\text{C}, 450^\circ\text{C}$ 退火,长达 200 小时,退火前后杂质浓度的变化见表 2。由表中可知,经过 350°C 或 450°C 200 小时的退火,氮浓度几乎保持不变,而氧、碳浓度则有不同程度的下降。这就说明在低温长时间退火时,尽管氧、碳浓度有所变化,但氮浓度基本保持不变。

表 2 低温退火 200 小时氮浓度的变化

退火温度 \ 杂质浓度	氧浓度 ($\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)	碳浓度 ($\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$)	氮浓度 ($\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$)
原始样品	7.6	2.69	4.55
350°C	7.30	1.83	4.58
450°C	6.60	2.57	4.56

表 3 是含氮样品在中、高温退火时氮浓度的变化情况,表中可以看出,在 700°C 短时间退火时,样品的氮浓度有所上升(A₁, C₁ 样品),随退火时间的增加,氮浓度又逐渐下

降。相比而言 C_1 样品氮浓度的回升幅度较大,时间较长,浓度下降也缓慢(图 1),当样品

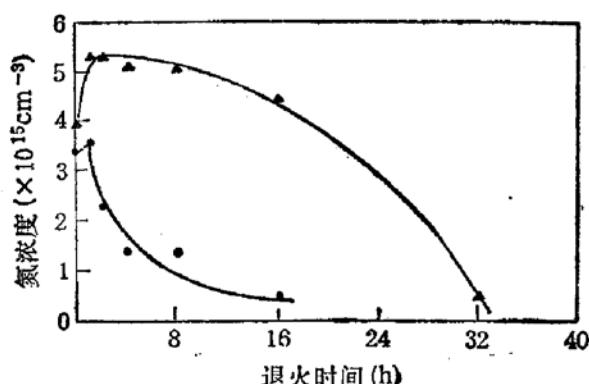


图 1 A_1 (●), C_1 (△) 样品在 700℃ 退火时氮浓度变化

退火至 32 小时,氮浓度都下降到探测极限以下。在 800℃ 退火时, C_4 样品的氮浓度首先上升,但经 4 小时退火时, 963 cm^{-1} 吸收峰消失,氮浓度降到探测极限以下,但 A_4 样品经 2 小时退火氮浓度便迅速降到探测极限以下。

当含氮样品在 1050℃、1250℃ 退火时,氮浓度迅速消失,在 1 小时内便降到探测极限以下。显然,氮浓度的下降速率和退火温度密切相关,温度越高,氮浓度下降速率越大。在中高温退火时,氮浓

度下降和退火时间相关,在中温短时间退火时,还观察到氮浓度的回升现象。同时,氮浓度的消失还和其它条件相关,相比而言, C 晶体的氮浓度下降速率总是低于 A 晶体(表 3)。

表 3 氮浓度在热处理时的变化

退火温度(℃)	样 品	杂质浓度	氮浓度 ($\times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$)						
			0	1	2	4	8	16	32
			—	—	—	—	—	—	—
700	A_1	3.39	3.54	2.26	1.14	1.14	—	—	—
	C_1	3.94	6.30	6.30	6.17	6.20	5.65	—	—
800	A_4	2.24	—	—	—	—	—	—	—
	C_4	4.11	5.89	4.66	—	—	—	—	—
1050	A_2	2.95	—	—	—	—	—	—	—
	C_2	2.25	—	—	—	—	—	—	—
1250	A_3	2.25	—	—	—	—	—	—	—
	C_3	3.99	2.34	—	—	—	—	—	—

3.2 二步退火时氮浓度的变化

将 B_1 、 B_2 、 B_3 样品进行不同温度和不同时间的高温-低温, 低温-高温处理, 其结果如表 4 所示。 B_1 样品低温退火 4 小时, 氮浓度有所回升, 从 $13.78 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 上升到 $15.63 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$, 而 B_2 样品低温退火 8 小时, 氮浓度略有下降, 但两样品再经 1050℃ 退火, 2 小时内氮浓度便下降到探测极限以下。这也就证实了单步退火时的结论, 含氮硅单晶的氮浓度在中温退火时, 首先回升, 尔后又随退火时间逐渐下降, 在高温退火时则迅速下降到探测极限以下。

B_3 样品是首先经历了短时间高温退火后, 再中温 700℃ 退火, 从表 4 可知, 当样品在

1250℃退火 0.5 小时后, 氮浓度很快下降到探测极限以下, 963cm^{-1} 吸收峰消失, 但在随

表 4 两步退火时氮浓度的变化

样品	热 处 理	氮浓度 ($\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$)					
		原始	首步退火	二次退火(小时)			
				2	4	8	16
B ₁	700℃ 4 小时 + 1050℃ 16 小时	13.78	15.63	—	—	—	—
B ₂	700℃ 8 小时 + 1050℃ 16 小时	13.11	12.09	—	—	—	—
B ₃	1250℃ 0.5 小时 + 700℃ 16 小时	5.85	—	3.43	2.72	1.88	1.46

后 700℃第二步热处理时, 963cm^{-1} 峰重新出现, 再随退火时间的延长而逐渐减少。也就是说, 高温退火消失了的双原子氮杂质, 低温退火时重新出现, 在红外图谱中, 963cm^{-1} 吸收峰重新出现, 随着退火时间的延长, 氮浓度也逐渐降低。

4 讨论

表 2 的结果表明, 在 350℃、450℃ 低温退火 200 小时, 氮的浓度基本保持不变, 氧、碳浓度有不同程度的下降。显然, 氧、碳浓度的变化和热施主的形成有关, 而氮杂质在低温退火时不参与氧碳浓度的变化, 和 Griffin^[10] 等人的结论是一致的, 即氮杂质对热施主的形成只起一种媒介作用。祁明维等人^[9]的短时间退火(1小时)实验首认为 400℃以下, 氮浓度在退火时, 基本保持不变, 我们的实验证明氮浓度保持不变的退火温度阈值更有所上升, 且较长时间退火时, 氮浓度仍保持不变。这可归因于低温退火时, 氮杂质的扩散系数很小, 基本不扩散, 且氮原子的浓度比氧、碳杂质要低 1—2 个数量级, 密度很低。同时, 氧、碳的扩散系数也小, 难以迅速扩散。因此, 低温退火时, 氧原子和其它氧原子或碳杂质作用, 形成热施主, 而氮杂质的浓度保持不变。

中温退火时, 氮浓度迅速回升, 随后又随退火时间延长而降低, 在 1050℃ 以下退火时, 氮浓度迅速下降到探测极限以下。这些实验结果和以前研究者^[9]的结论相同。不仅如此, 实验还发现 C 晶体和 A 晶体在相同条件下退火时, C 晶体的氮浓度下降速率都比 A 晶体小(图 1, 表 3), 两晶体相比, 拉晶条件相似, 氧氮浓度完全相近, 同是晶体尾部样品, 有相同的热历史, 而 C 晶体的碳浓度极高, 几乎是 A 晶体的 10 倍, 显然, 硅晶体中的碳杂质可以抑制氮浓度在热退火中的下降速率。这是因为在 700℃ 退火时, N、C 的扩散都很慢, 由于它们都处于晶格替代位置, 原子半径小, 造成晶格畸变, 具有吸引间隙氧扩散到这些晶格点沉淀的能力。碳浓度本来就比氮浓度高一个数量级, 因此当碳浓度很高时, 扩散的氧大部分和碳结合形成 O—C 复合体, 仅形成少量的 O—N 复合体。故而相对来说, 高碳浓度抑制了 O—N 复合体的形成, 也就是抑制了氮浓度在热处理中的减少。

跟祁明维^[9]等人的实验相比(图 2), 我们实验中氮浓度的下降要比他们实验的快得多, 含氮样品 700℃退火 16 小时, 氮浓度便降至探测极限以下, 而他们的样品 750℃退火

200 小时, 氮峰才消失。这可能有两个原因造成的: 一是氮浓度的不同, 二是热历史的不同。

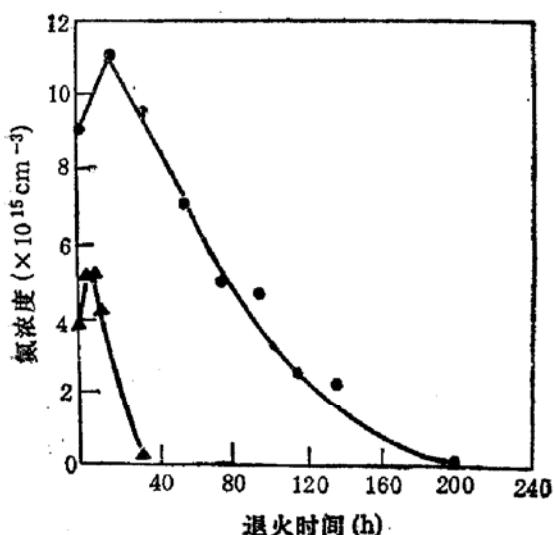


图 2 含氮样品低温退火的氮浓度变化
● 750°C 退火^[8] ▲ 700°C 退火

我们实验原始样品的氮浓度约为 $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 而他们样品的氮浓度为 $9.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 明显的是氮浓度越高, 退火时下降得越慢。两种样品热历史的不同也有可能造成氮浓度下降速率的悬殊, 我们的样品可能经过了更多的热历史, 故而氮浓度下降速度很快, 他们的实验也证实低温 450°C 预退火, 能促进中温退火时氮浓度的迅速下降。

值得注意的是含氮硅单晶高温退火后消失的氮峰, 在其后的低温退火中能够重新出现并随退火时间增加而减小(表 4)。祁明维等人^[9]曾提出 N—N—O 络合体模型, 在 750°C 退火时, 有二个相

互竞争的动力学反应, 其中一个是 N—N—O 的解体, 使 N—N 对浓度增加; 另一个反应是氮的沉淀, 使 N—N 对浓度降低。而在 800°C 以上温度退火时, 将是不可逆的氮沉淀过程。显然, 这种 N—N—O 络合物理论, 不能解释表 4 的实验事实, 并且也忽略了原生的氧氮复合体的作用。而我们的实验证实, 含氮硅单晶中存在着两种和氮杂质相关氧硅氮复合体, 一种是稳定的 $(\text{SiNO})_1$, 一种 $(\text{SiNO})_2$ 是非稳定的, 在一定条件下, 非稳定的复合体就会转变为稳定的复合体。当晶体生长完成时, 在炉内要经过冷却过程, 相当于不同程度的热处理, 因此原生含氮样品除了双原子氮浓度外, 本身就含有两种不同稳定性的氧氮复合体存在。当含氮硅单晶在低温退火时, 氮杂质不参与氧碳杂质的作用, 两种复合体都没有产生, 而原有的 N—N—O 复合体也没有消失。在中温退火时, 晶体中原生不稳定的氧氮复合体逐渐分解, 形成氮浓度的回升, 同时, 硅中间隙氧和氮对作用又形成稳定的氧氮复合体, 氮浓度下降, 样品总的氮浓度变化则属于二者之和。退火初始阶段, 不稳定的氧氮复合体分解占主要地位, 所以氮浓度缓慢回升, 到最高点后, 稳定的氧氮复合体形成开始占主要地位, 氮浓度逐渐下降; 随退火时间延长, 非稳定的氧氮复合体分解完毕, 最终是形成稳定的氧氮复合体作氧沉淀核心(图 1)。

在高温退火时, 氮浓度迅速消失(表 4), 形成稳定的氧氮复合体, 但在第二步低温退火后, 原生样品中非稳定的氧氮复合体分解, 使氮浓度出现回复现象, 随后分解的氮杂质又形成另一种稳定的氧氮复合体, 作为氧沉淀的核心, 而导致氮峰的消失。显然, 稳定的氧氮复合体是不可逆的。因此将经历中温-高温退火的 B₁、B₂ 样品, 再经 700°C 处理, 氮峰不再出现, 氮浓度不再回复, 从侧面对此论点作了佐证。

现有的研究表明, 红外吸收光谱中 1026cm^{-1} 、 1018cm^{-1} 、 996cm^{-1} 、 801cm^{-1} 等吸收峰和硅中氧氮复合体相关^[6,8]。我们的实验也发现了新的 839cm^{-1} 吸收峰^[11], 同样和氧氮复合体相关。我们相信, 其中的 1026cm^{-1} 、 1018cm^{-1} 、 996cm^{-1} 吸收峰代表着一种不稳定的氧氮复合体 NO-1, 而 801cm^{-1} 和 839cm^{-1} 则代表另一类的稳定氧氮复合体 NO-2。以

上讨论中认为 C₁ 样品中温 700℃退火时, 原始样品中有不稳定的氧氮复合体 NO-1, 而退火 32 小时后最终转变成稳定的 NO-2 复合体, 这论点可以由红外图谱加以证明。图 3 是 C₁ 样品 700℃32 小时退火前后的红外光谱, 显见退火前有 1026 cm⁻¹、996 cm⁻¹、963 cm⁻¹、801 cm⁻¹ 和 766 cm⁻¹, 其中 963 cm⁻¹ 和 766 cm⁻¹ 是替位氮的振动峰, 退火后, 氮原子峰 963 cm⁻¹、766 cm⁻¹ 消失, 而 801 cm⁻¹ 峰仍在, 839 cm⁻¹ 出现, 说明存在了稳定的氧氮复合体。至于具体的两种氧氮复合体的结构及在热处理中氧氮复合体变化将在其它文章中讨论。

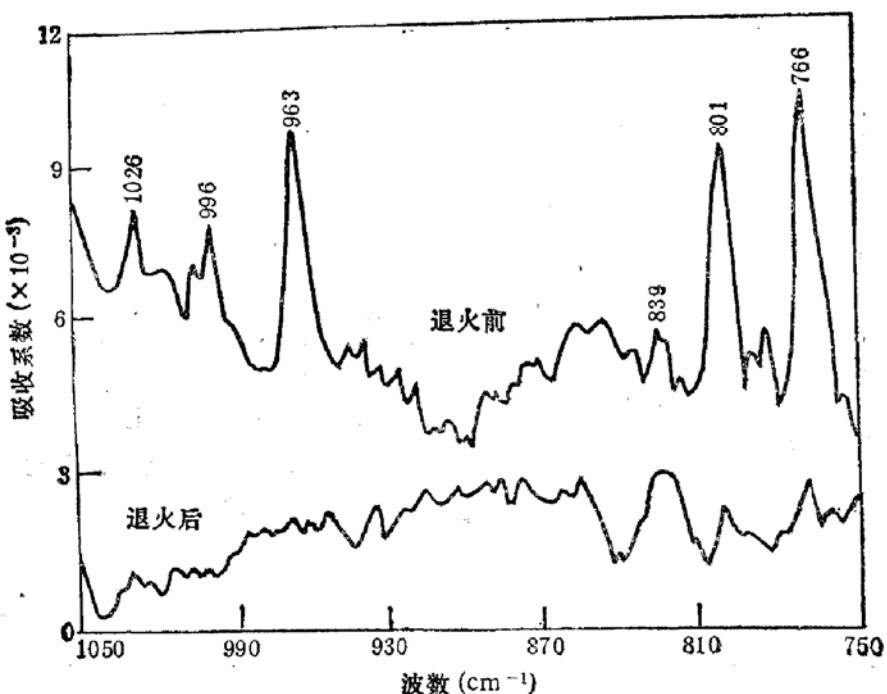


图 3 C₁ 样品 700℃32 小时退火前后的红外光谱图

5 结论

硅单晶中氮杂质的热处理性质和多种因素相关, 它取决于单晶热历史, 退火温度及其他杂质浓度。在低于 450℃ 的低温退火时, 氮浓度几乎保持不变, 在中温退火时, 氮浓度首先回升, 然后又随退火时间的增加而逐渐下降, 在高温退火时, 氮浓度迅速下降到探测极限以下, 但在其后的低温退火中又能回复。同时, 碳、氮浓度也影响氮浓度的下降。碳杂质有明显抑制的作用, 而氮浓度越高, 退火时下降得也就越慢。而这些实验结果和红外吸收光谱的研究结果, 可以认为这是归因于微氮硅单晶中含有不同热稳定性的两种氧氮复合体。

致谢 作者对浙江大学半导体厂李立本高工、张锦心高工以及浙江大学分析测试中心刘清老师在实验中给予的帮助, 表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 杨德仁,半导体技术,1990,4: 47.
- [2] H. J. Stein MRS Symp. Proc., 1986, 59:623.
- [3] T. Abe, H. Harada, N. Ozawa and K. Adomi MRS Symp. Proc., 1986, 59:537.
- [4] K. Sumino, I. Yonenaga, M. Imai and T. Abe, J. Appl. Phys., 1983, 54:5016.
- [5] F. Shimura and R. S. Hockett, Appl. Phys. Lett., 1986, 48:224.
- [6] P. Wagner, R. Oeder and W. Zulehner, Appl. Phys., 1986, A46:73.
- [7] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada and T. Abe, Jpn. J. Appl. Phys., 1986, 25:L859.
- [8] 祁明维、谭淞生、朱斌、蔡培新、顾为芳、许学敏、施天生、阙端麟、李立本,半导体学报,1991,12: 219.
- [9] Que Duanlin, Li Liben, Chen Xiuzhi, Lin Yuping, Zhang Jinxing, Zhou Xiao and Yang Jianxiang, Science in China 1991, 34, 1017.
- [10] J. A. Griffin, J. Hartung and J. Weber, Mater. Sci. Forum, 1989, 38—41:619.
- [11] Deren Yang, Jun Lu, Liben Li, Hongnian Yao and Duanlin Que, Solid State Phenomena, 1991, 19—20:235.

Heat Treatment Behaviours of Nitrogen Impurity in Silicon

Yang Deren, Yao Hongnian and Que Duanlin

(National Laboratory of High Purity Silicon and Silane, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The paper has studied the behaviour of nitrogen impurity in Czochralski silicon annealed. The experiments suggest that the decline of nitrogen concentration in heat treatments above 700°C depends on the heat treatment history, annealing temperature and other impurities in N-doped silicon. It is found that the dropped nitrogen concentration in silicon annealed at high temperature rises again at subsequent annealing at low temperature. Carbon impurity suppress the decline of nitrogen concentration during heat treatments. According to the study of infrared spectrum, it is suggested that there are two kind of different heat stability of oxygen-nitrogen complexes in silicon.

PACC: 6170A, 6170R, 7280C, 7850