

# 微氮硅单晶中氧沉淀\*

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** 实验研究了微氮硅单晶在 700℃, 1050℃ 单步退火及二步退火的氧沉淀, 指出碳、氮杂质对低温退火生成的氧沉淀有明显促进作用, 而对中温退火的氧沉淀基本没有影响, 主要取决于原始氧浓度。实验还研究了低温预退火促进氧沉淀及氧沉淀延迟现象, 探讨了碳氮杂质在氧沉淀中的作用。

**PACC:** 7280C, 8130M

## 1 引言

直拉硅单晶 (CZ) 中的氧沉淀及其诱发的二次缺陷, 对硅片的机械、电学性能都有重要的影响, 一直是研究者重视的课题之一。经过不断探索, 氧沉淀的研究已经取得了许多成果<sup>[1-3]</sup>, 但由于研究者样品热历史的不同等原因, 使得许多研究结果有着不一致之处, 这有待更深入地探讨。硅中氮杂质作为硅单晶中的重要杂质, 近年来已受到人们的充分注意。Sumino 和 Wagner<sup>[4,5]</sup> 等探索了直拉硅单晶中氮、氧杂质的作用, 以及形成的 N-O 复合体的性质; Shimura 及其合作者<sup>[6]</sup> 通过比较掺氮硅单晶热处理后清洁区的大小, 认为氮原子对氧沉淀有促进作用; Abe<sup>[7]</sup> 等人研究 700℃ 以上退火时氮浓度的变化规律, 认为其随退火时间延长而减少, 参与了氧沉淀, 但没有确定氮的参与形式; Chiou<sup>[8]</sup> 及合作者进一步研究了氧沉淀情况, 认为氮浓度越高, 氧沉淀越高, 氮能促进氧沉淀。但他们的氮杂质是通过离子注入、融硅中加  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒或利用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  涂层石英坩埚而引入的, 且没有对不同氮浓度的微氮硅单晶在不同温度退火进行详尽研究。

本文利用氮保护气氛生长直拉硅技术, 拉制不同氧、氮、碳杂质含量的微氮硅单晶, 通过相似的生长参数, 以控制样品具有相同的热历史。在此基础上对不同氧、碳、氮含量, 不同晶体部位的硅单晶样品, 在 700℃, 1050℃ 进行单步和二步退火研究, 详细讨论了微氮硅单晶中低温退火的氧沉淀性质, 着重研究了氮、碳杂质对氧沉淀的作用。

## 2 实验

利用氮保护气氛生长直拉硅单晶技术<sup>[9]</sup>, 拉制不同氧、氮、碳含量的 n 型<111>微氮硅单晶, 在晶锭头、中、尾部各切样品数片, 厚度 3mm, 电阻率 10—20Ωcm, 双面机械化学抛

\* 本课题受国家自然科学基金资助

1992年10月21日收到初稿, 1992年12月21日收到修改稿

光。样品严格清洗后在  $N_2$  气氛中退火, 利用 Nicolet 公司的 5DX 型傅里叶红外光谱仪, 采用差示法, 在  $1107, 963, 607\text{cm}^{-1}$  吸收峰处分别测量退火前后的氧、氮、碳浓度。实验用样品的原始杂质浓度见表 1。

表 1 样品的原始杂质浓度

晶 体 部 位 样 品		杂质浓度	[O] $\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$	[C] $\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$	[N]* $\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$
A	头 部	AH-1	10.3	3.1	—
		AH-2	10.8	2.1	—
	中 部	AM-1	9.3	3.4	—
		AM-2	9.5	3.2	—
	尾 部	AE-1	8.5	5.4	—
		AE-2	7.9	4.6	—
		AE-3	7.9	4.6	—
		AE-4	7.9	4.6	—
		AE-5	7.8	4.1	—
	头 部	BH-1	10.4	6.6	—
		BH-2	10.6	5.5	—
	中 部	BM-1	8.9	9.6	—
		BM-2	9.5	9.1	—
	尾 部	BE-1	5.3	23.0	3.94
		BE-2	8.0	14.1	2.25
C	尾 部	CE-1	5.8	2.5	3.39
		CE-2	7.8	1.7	2.95

\*: “—”, 氮浓度低于探测极限  $5 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 。

### 3 实验结果及讨论

#### 3.1 700°C 单步退火

将各种样品在 700°C 退火 32 小时, 发现随原始碳浓度的增加, 退火时碳浓度的消失量也增加, 但氧沉淀量和碳沉淀量并不成比例。如果将头、中、尾部样品分开考虑, 就会有新的结论。图 1 是 A、B 晶体头部样品在 700°C 退火时氧沉淀量的变化, 由表 1 可知, 两样品的氧浓度相近, 氮浓度都在探测极限以下, BH-1 的碳浓度达  $6.6 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ , 是 AH-1 的二倍, 而其氧沉淀量始终大于 AH-1 样品。高碳的中部样品 BM-1 的氧沉淀量也始终大于低碳的 AM-1。由此说明, 碳杂质对低温氧沉淀有明显的促进作用。

再考虑氮的作用, 图 2 是各晶体尾部样品低温 700°C 退火时氧沉淀, 显然 CE-1 样品的氧沉淀量最大, AE-1 样品的次之, BE-1 样品的最少。AE-1 和 CE-1 样品相比,

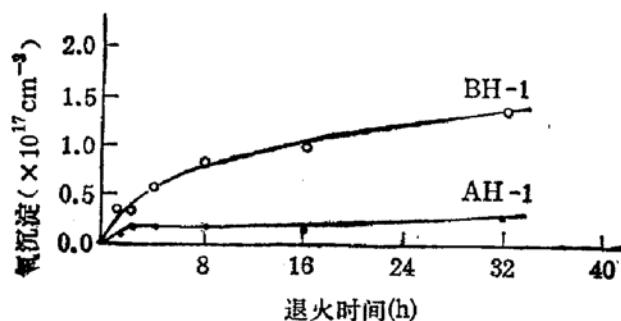


图 1 晶体头部样品 700℃ 退火时氧沉淀

AE-1 的氧、碳浓度都高于 CE-1 样品许多,但 CE-1 的氮浓度达  $3.39 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , AE-1 的氮浓度则低于探测极限,结果是 CE-1 的氧沉淀量大于 AE-1 样品,说明了氮也有促进氧沉淀的作用。BE-1 和 CE-1 相比,氧浓度略高,氮浓度略低,碳浓度远大于后者,结果 CE-1 的氧沉淀又大于 BE-1 样品,说明了在高氮样品中,碳促进氧沉淀的作用没有显示出来,此时的氧浓度起着重要作用。

实验还发现,同一晶体的头、中、尾部微氮硅样品在低温退火时,氧沉淀生成的趋势相同,头部样品的氧沉淀量始终最大,尾部样品的

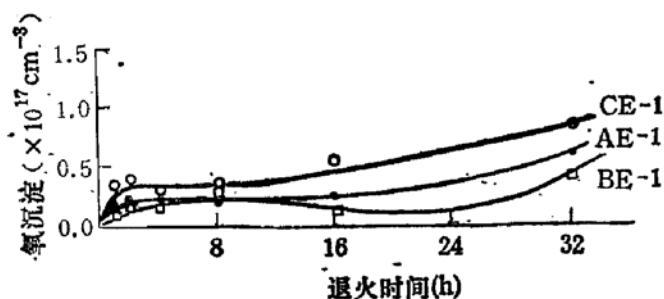


图 2 晶体尾部样品 700℃ 退火时氧沉淀

则始终最小,A、B 晶体有着相同的氧沉淀规律。由以上的实验表明,微氮样品低温 700℃ 退火时,碳、氮杂质都促进此时氧沉淀,碳沉淀量随原始碳浓度增加而增加,但氧沉淀量并不和碳沉淀成正比,而和晶体部位、氧浓度密切相关,头部的氧沉淀量最多,而尾部样品的氧沉淀量最少。

### 3.2 1050℃ 单步退火的氧沉淀

和 700℃ 退火时一样,1050℃ 退火时,头部样品的氧沉淀量最多,尾部样品的最少,但氧沉淀的变化趋势则完全相同。随氧浓度的增加,氧沉淀量也逐渐增加,当氧浓度达到一定程度时,此时的氧沉淀量几乎不再增加,显然原始氧浓度是决定氧沉淀量的重要因素。

晶体中部样品 AM-2, BM-2 在 1050℃ 退火时的氧沉淀量如图 3 所示,两者氧沉淀的量几乎相同,两者的变化趋势也相同,只是 BM-2 略多一点而已。两样品相比,氧浓度

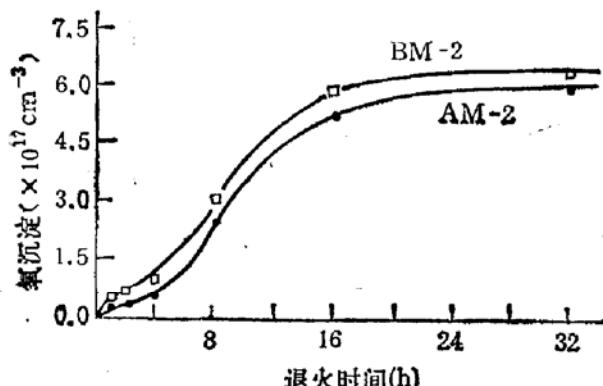


图 3 晶体中部样品 1050℃ 退火时氧沉淀

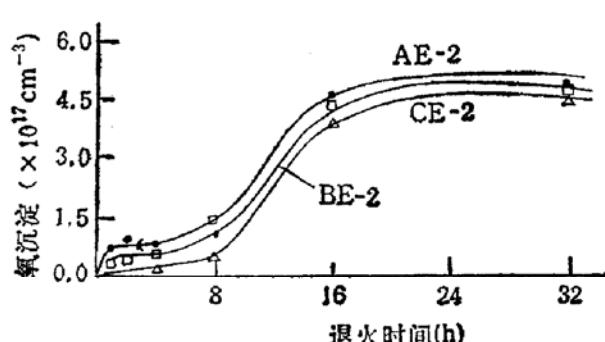


图 4 晶体尾部样品 1050℃ 退火时氧沉淀

几乎相同，氮浓度都在探测极限以下，但 BM-2 的碳浓度在 AM-2 多出 3 倍，结果两者的氧沉淀量、变化趋势都非常相近，说明此时的碳杂质对氧沉淀没有明显的影响。晶体头部样品的氧沉淀说明了同样的结果。

图 4 是晶体尾部样品在 1050℃ 退火时氧沉淀的变化，从图中看去，三者的氧沉淀量大致相近，AE-2 略多于 BE-2，而 CE-2 样品的氧沉淀最少。AE-2 和 BE-2 相比，BE-2 样品的氧浓度相近，碳、氮浓度远大于 AE-2，但氧沉淀的数量两者接近，甚至还略低一点，说明了碳、氮杂质此时对氧沉淀的影响不大。AE-2 和 CE-2 样品相比而言，两者的氧浓度相同，CE-2 的碳浓度小于 AE-2，而氮浓度又大于 CE-2，但两样品的氧沉淀量始终相近，AE-2 的沉淀量还稍大一点，这就说明了氮杂质对氧沉淀在 1050℃ 退火时没有明显的促进作用。

因此，微氮硅单晶在 1050℃ 退火时，原始氧浓度是氧沉淀的主要决定因素，晶体头部样品的氧沉淀量始终大于尾部样品，碳、氮杂质的浓度对氧沉淀量的影响不大。

### 3.3 两步退火的氧沉淀

将 A 晶体尾部样品 AE-4, AE-5, 分别在 700℃ 预退火 4 小时和 8 小时，然后在 1050℃ 退火，其氧沉淀量的变化如图 5。从表一可知，AE-4, AE-5, AE-2 是同一晶体同一位部位的相邻样品，各种原始条件都相同，AE-4, AE-5 经过预退火后，其沉淀量明显地要多于未经预退火的 AE-2 样品，显然低温预退火对氧沉淀有促进作用。再者，从图中可知，无论第一步低温退火，还是第二步高温退火，预退火 4 小时的 AE-4 样品的氧沉淀量都大于预退火 8 小时的 AE-5 样品，也就是说预退火时间越长，其后的高温退火产生的氧沉淀量减少。

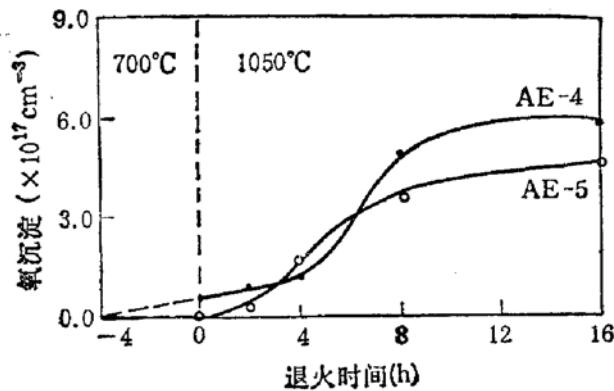


图 5 A 晶体尾部样品 700℃ + 1050℃ 两步退火氧沉淀

显然，微氮硅单晶 700℃ + 1050℃ 二步退火研究证实，低温预退火促进氧沉淀生成，但低温预退火的时间越长，其后高温退火的氧沉淀量反而减少。

## 4 讨论

### 4.1 低温退火

由图 1—2 可知，微氮硅单晶在低温 700℃ 退火时，氧沉淀量很少，对各种样品而言，氧沉淀量最多仅 2—3ppma\* 左右，随热处理时间的延长，氧沉淀量逐渐增加，与其它研究者的结论一致<sup>[1]</sup>。这是因为低温退火时，间隙氧的过饱和度大，形核临界半径小，氧沉淀易于形核，且密度很大，但由于温度较低，氧的扩散较慢，激活能小，氧沉淀的核心极小，难以长大，此时氧沉淀处于形核时期，证明氧沉淀的量较少，且随时间延长而增加。

硅晶体生长完成后，在炉内冷却时相当于经历了一场热处理，产生了原生氧沉淀，在

\* 1ppma =  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

红外图谱中有  $1224\text{cm}^{-1}$  吸收峰出现；相对而言，头部样品在炉内冷却的时间长，相当于经历了更多的热处理，原生氧沉淀也就多。在随后的热处理中，原生氧沉淀可以作为新生氧沉淀的核心。因为低温  $700^\circ\text{C}$  退火，对氧沉淀而言是形核阶段，而这些核心难以长大，所以原生氧沉淀对低温退火时氧沉淀的生成没有重要影响，主要取决于氧浓度。头部样品的氧浓度始终高于中部、尾部，虽然尾部样品的氮、碳高于头部，但最终是头部样品的氧沉淀多，这是因为氧浓度越高，过饱和度越大，形核驱动力也就越大，形成的沉淀核心也就越多。

#### 4.2 中温退火

微氮硅单晶  $1050^\circ\text{C}$  中温退火的氧沉淀变化，和其它研究者的结论基本相同(10)，随退火时间的延长，氧沉淀的产生首先表现出一孕育期，尔后迅速增加，最后则增加很少，氧浓度接近此温度时的溶解度；同时，氧沉淀量和原始氧浓度呈“S”曲线关系。但是，实验结果表明中温退火时氮、碳杂质对氧沉淀的影响不大(图 3,4)，取决于其它因素。已有的研究表明(3)在中温退火时，氧浓度的过饱和度小，形核驱动力小，此时，很少有新的氧沉淀核心形成；由于此温度下，氧的扩散能力强，氧沉淀易于长大。故而可以认为中温退火时，间隙氧浓度的消失主要归结于氧沉淀的迅速长大，而核心正是原生氧沉淀。

实验中的头部样品 AH-2, BH-2，原始氧浓度高，原生氧沉淀量也大，可以提供新生氧沉淀的核心也多，因此，头部氧沉淀的量也就最多。相比而言，尾部 AE-2, BE-2 样品的碳、氮浓度虽高，但碳、氮杂质对此时氧沉淀的长大没有重要影响，而取决于氧浓度和原生氧沉淀，所以尾部的氧沉淀量始终最少。对 AM-2, BM-2 而言，原始氧浓度和原生氧沉淀(相同热历史，相同部位)基本相同，生成的氧沉淀量也相近，虽然此时的 BM-2 碳浓度高达  $9.1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ；因此，碳杂质对氧沉淀的生长没有影响，氮杂质也是如此。碳、氮杂质对氧沉淀形核、生长的具体作用，将在 4.4, 4.5 题中进一步探讨。氧沉淀呈小立方体形，具体形态见文献[17]。

#### 4.3 氧沉淀延迟作用

低温预退火能促进第二步高温退火时氧沉淀的生成，微氮硅单晶的实验也是如此(图 5)。这是低温预退火，形成了更多的氧沉淀核心，从而在高温退火氧沉淀量就更多。但是长时间预退火的样品，第二步高温退火时，氧沉淀生成量反而少，和古典形核生长理论相悖，这种现象 Rogers<sup>[13]</sup> 及 Tan<sup>[14]</sup> 等人都观察到过，称为“氧沉淀延迟现象”。这被认为是自间隙硅原子引起的，随低温热处理时间的延长，氧沉淀核心增多，有大量过饱和自间隙硅原子生成，反过来抑制氧沉淀的生成，使大部分氧沉淀核心小于临界形核半径，在其次的中温处理时，仅有小部分氧沉淀核心能长大，大部分核心被收缩或湮灭，低温退火的时间越长，被收缩的核心越多，造成了两步退火中的氧沉淀延迟现象。Rogers<sup>[13]</sup> 通过测算表面层锗，证实低温长时间退火时，确有许多自间隙硅原子生成，从侧面证实了这种解释。

#### 4.4 碳对氧沉淀的影响

有关碳杂质对氧沉淀的作用历来就有不同看法，许多研究者认为碳能促进氧沉淀<sup>[14,15]</sup>，但也有部分研究者认为碳杂质能抑制氧沉淀或者对其没有影响<sup>[16]</sup>。我们实验证明，碳杂质对氧沉淀的作用有二种不同的情况，在低温退火时，碳对氧沉淀的形核有促进作用；在中温退火时，碳对氧沉淀的生长没有影响。在红外光谱中，没有发现和 SiC 相对应的  $830\text{cm}^{-1}$  吸收峰，也没有发现和 Oi-Ci 复合体对应的  $850\text{cm}^{-1}$  吸收峰，从而可以

确定, 碳杂质吸引间隙氧偏聚, 形成 C-SiO<sub>2</sub> 复合体作为氧沉淀的核心。

在 700℃ 低温退火时, 随时间增长, 更多的碳杂质吸引氧偏聚, 成为氧沉淀核心, 导致了随退火时间延长, 碳浓度逐渐降低的结果。而碳浓度越高时, 碳杂质吸引氧原子偏聚的机会就越多, 从而碳浓度也就消失得越多, 符合我们的实验结果。中温退火时, 碳浓度和低温退火时一样, 随退火时间的增加而下降, 但无论碳浓度如何, 氧沉淀量总是取决于原始氧浓度, 和原始碳浓度无关。从现有的实验结果看, 碳杂质很可能和氧形成了稳定的 C-O 复合体, 因为这种核心很小, 小于此温度下氧沉淀的临界形核半径, 所以不能成为氧沉淀的核心; 更不能长大; 而且碳杂质含量要比氧浓度低 1 个数量级, 碳杂质和氧形成的 C-O 复合体仅消耗少量间隙氧, 尤其在大量氧沉淀发生时, 可以忽略其影响, 故而碳杂质不影响氧沉淀的长大和数量。按照这种结论, 随退火时间延长, 不断有新的 C-O 复合体形成, 所以碳浓度不断下降; 当氧浓度高时, 间隙氧首先扩散到氧沉淀上促使其长大, 但和碳结合成 C-O 复合体的机会就减少, 所以氧浓度较高时, 氧沉淀的速度和数量都大, 但碳杂质的消失却慢了; 实验结果也证实了这些推论。

#### 4.5 氮杂质对氧沉淀的影响

Shimura 和 Chiou<sup>[6,8]</sup> 等人提出了氮杂质能促进氧沉淀, 而我们的实验进一步说明了这个问题, 在低温退火时, 氮杂质对氧沉淀有促进形核的作用, 而中温退火时, 氮杂质对氧沉淀的生长没有明显影响, 和碳杂质对氧沉淀的作用相似。在低温退火时, 氮浓度随退火时间延长而逐渐下降(如图 6), 消失的氮原子和氧形成了 N-O 复合体, 成为氧沉淀的核心, 所以氮杂质在低温退火时, 作为氧沉淀的异质形核中心而促进氧沉淀。Shimura 等人的实验都包括了低温退火阶段, 故而显示出氮杂质能促进氧沉淀。中温退火时, 氮浓度在 1 小时内便迅速消失在探测极限以下, 我们认为这是因为形成了 N-O 复合体, 这些 N-O 复合体和 C-O 复合体一样, 具有一定的稳定性, 不易分解; 同时, 由于体积小, 低于氧沉淀的临界形核半径, 所以不能长大成新的氧沉淀, 更不能促进其它氧沉淀长大; 而且, 硅中氮浓度比氧浓度要低 3 个数量级, 此时消耗的氧和氧沉淀量比, 更可忽略不计。

相比而言, 氮杂质比碳杂质具有更大的电负性, 吸引氧原子的能力更强, 在高氮样品中, 氧杂质和氮杂质首先作用形成 N-O 复合体, 而较少和碳杂质作用形成 C-O 复合体, 所以, 在高氮样品中的氧沉淀主要受原始氧浓度和氮浓度, 而碳浓度的高低对氧沉淀量没有重要作用, 这就是图 2 中 BE-1 样品氧沉淀量较少的原因。

## 5 结论

微氮硅单晶氧沉淀的研究表明, 在低温(700℃)退火时, 氧沉淀量不仅取决于原始氧

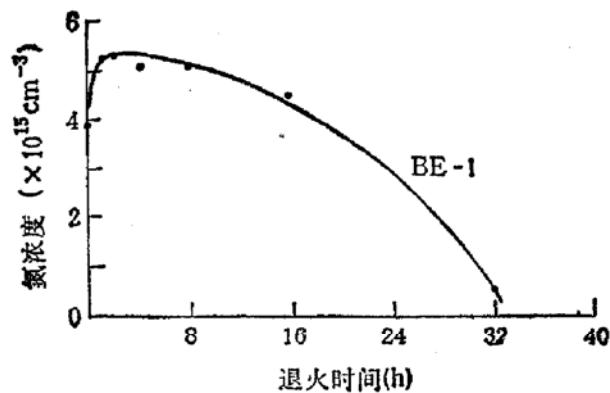


图 6 700℃ 退火时氮浓度的变化

浓度,而且和碳、氮杂质相关,中温(1050℃)退火时,氧沉淀量主要取决于原始氧浓度,原生氧沉淀对此也有影响。两步退火的实验证明,微氮硅单晶低温预退火能促进氧沉淀生成,也存在“氧沉淀延迟现象。”碳、氮杂质对氧沉淀的作用分成两种情况,在低温退火时,作为氧沉淀异质核心,促进氧沉淀形核;在中温退火时,碳、氮杂质和氧生成C-O复合体,N-O复合体,不影响氧沉淀长大,对氧沉淀量没有明显影响。

**致谢** 作者感谢浙江大学半导体厂李立本高工,张绵心高工提供了样品及实验条件,感谢浙江大学分析测试中心刘青老师为红外实验提供的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] K. Sumino, in *Semiconductor Silicon* edited by H. R. Huff, R. J. Kriegler and Y. Takeishi, ECS, 1981, 208.
- [2] B. Leroy, C. Plongonven, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**: 961.
- [3] 杨德仁, 材料科学与工程, 1990, **2**: 13.
- [4] M. Suezawa, K. Sumino and H. Harada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**: 62.
- [5] P. Wagner, R. Oder, W. Zulehner, *Appl. Phys.*, 1983, **A46**: 73.
- [6] F. Shimura, R. S. Hockett, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**: 224.
- [7] T. Abe, T. Masai, H. Harada and J. Chikawa, in *VLSI Sci. & Tech.*, edited by W. M. Bullis and S. Broydo, ECS, 1985, 543.
- [8] H. D. Chiou, J. Moody, R. Sandfort, F. Shimura, in *VLSI Sci. & Tech.*, edited by K. E. Bean, G. A. Rozgonyi, ECS, 1984, 59.
- [9] Que Duanlin, Li Liben, Chen Xiuzhi, Zhang Jinxin, Lin Yupin Zhou Xiao and Yang Jiansong, *Science in China*, 1991, **A34**: 1017.
- [10] H. D. Chiou, *Solid State Tech.*, 1987, **3**: 77.
- [11] S. Kishino, Y. Matsushita, M. Karamori and T. Iizuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **121**: 1.
- [12] G. Fraudorf, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, **132**: 1701.
- [13] W. B. Rogers, H. Z. Massoud, R. B. Fair, V. M. Gosele, T. Y. Tan and G. A. Rozgonyi, *J. Appl. Phys.*, 1984, **55**: 825.
- [14] T. Y. Tan, C. Y. Kung, *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**: 917.
- [15] 许振嘉, 蒋四南, 孙佰康, 刘江夏, 半导体学报, 1982, **3**: 450.
- [16] S. Kishino, M. Kanamori, N. Yoshihizo, M. Tajima, T. Iizuka, *J. Appl. Phys.*, 1978, **50**: 8240.
- [17] 杨德仁, 王幼立, 姚鸿年, 阙端麟, 自然科学进展, 1993, **2**: 173.

### Oxygen Precipitation in Nitrogen-Doped Silicon

Yang Deren, Yao Hongnian and Que Duanlin

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

**Abstract** The oxygen precipitation in N-doped silicon annealed at 700℃ and 1050℃ has been studied. The experiments suggest that carbon, nitrogen impurities and original oxygen precipitates enhance the formation of oxygen precipitate nuclei at lower temperature, but do not effect on the one at higher temperature. The properties of oxygen precipitates in low-high two step annealing have also been discussed. It is considered that carbon and nitrogen impurities in N-doped silicon enhance the nucleation of oxygen precipitates as heterogeneous nuclei, but do not effect on the growth of oxygen precipitates.

**PACC:** 7280C, 8130M

Received 21 October 1992, revised manuscript received 21 December 1992