

高温退火硅单晶中氧和氮杂质性质*

杨德仁 阙端麟 Koji Sumino¹

(浙江大学硅材料科学国家重点实验室 杭州 310027)

(¹ Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980, Japan)

摘要 利用低温红外光谱技术(8K),研究了微氮硅单晶中氧和氮杂质在高温1300℃退火时的性质,实验指出,在此高温退火时,硅单晶中的原生氮-氧复合体被逐渐分解,氮杂质以很高的扩散速率,迅速外扩散.

PACC: 6170R, 7850, 8140G

1 前言

直拉硅单晶中氮杂质是除氧、碳杂质之外的另一种重要杂质,它和其它Ⅳ族元素在硅中的性质不同,一般认为它是以双原子氮的形式存在于硅单晶中,并不具有电活性.同时,它的存在还能引起硅单晶的缺陷、机构性能和电学性能发生变化^[1~3],因而引起了研究者的注意.近十年来,已有许多论文报道了氮在硅单晶中的性质^[4~8],着重研究了氮杂质和氧、氧沉淀、硅片高温抗变形能力和漩涡缺陷间的关系.国外的研究,主要利用 Si_3N_4 颗粒熔解在融硅中或在石英坩埚上有 Si_3N_4 涂层而引入氮杂质,而我国独创的氮保护气氛生长直拉硅单晶,已在实际生产中广泛应用,产生了重大经济效益.因此,硅单晶中氮杂质性质的研究有着重要的意义.

一般认为,高温1300℃退火将导致硅单晶中氧沉淀的分解,间隙氧杂质大量外扩散,同时原生硅晶体中的微缺陷将被均匀化处理(homogenous),在研究硅单晶中杂质与缺陷性质时,被用来作为消除热历史的主要措施^[9].但是,到目前为止,尚没有研究者对氮杂质在此温度的性质进行报道.另外,近年来,Itoh^[10]和 Hara^[11]等研究者利用不同的实验方法指出,氮杂质在硅中的高温扩散系数比原先报道的值要高5个数量级,即在1200℃退火20小时硅中氮杂质的扩散长度达1.27mm.由于集成电路工艺中有多道高温热处理程序,也常常利用氮气作为保护气或载体,因此,如果上述论点被证实,则氮杂质对硅单晶性质的影响将更为重

* 国家自然科学基金部分资助项目

杨德仁 男,1964年生,副教授,工学博士,目前从事硅材料杂质和缺陷的研究

阙端麟 男,1928年生,教授,中国科学院院士,博士生导师,目前从事硅材料科学与技术的研究

1994年8月3日收到初稿,1994年11月16日收到修改稿

要和引人注目.

本文利用低温(8K)红外光谱分析技术,研究了经历高温1300℃退火的微氮硅单晶中氧和氮杂质的性质,指出高温退火时硅单晶中原生氮-氧复合体分解,氮杂质外扩散迅速,证实了硅单晶中氮的高扩散速率.

2 实验

实验样品是利用氮保护气氛生长的直拉微氮硅单晶,样品为<111>,n型,电阻率为5—10 $\Omega\cdot\text{cm}$,样品大小为3mm $\times$ 6mm $\times$ 10mm,双面机械化学抛光.实验在JIR100型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)上进行,波长范围为10~10 000 cm^{-1} ,分辨率为1 cm^{-1} .在室温下测量的微氮硅样品中氧和氮浓度分别为 $1.19\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 和 $1.16\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$,其计算转换因子分别为 $3.14\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 和 $1.82\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$.在热处理前后,低温(8K)分别测量微氮硅单晶的中红外和远红外光谱图,以低氧无氮区熔硅单晶作参比标样.样品分为两组,在真空中热处理,温度为1300℃,一组处理0.5小时,一组处理1小时,随炉快速冷却.

3 结果与讨论

当样品在低温(8K)测量时,硅单晶晶格热振动对红外吸收的影响被抑制,得到了相关杂质的精细红外吸收峰图.图1是微氮硅单晶原始样品在700~1200 cm^{-1} 的中红外吸收光谱图,图中的1136 cm^{-1} 峰是间隙氧的振动吸收峰,967 cm^{-1} 和770 cm^{-1} 是氮原子的振动吸收峰,而1030 cm^{-1} 、1000 cm^{-1} 及806 cm^{-1} 则被认定为氮-氧(N-O)复合体的振动吸收峰^[7],另外,在1206 cm^{-1} 处的吸收峰是和氧沉淀相关的(见表1).说明了原生微氮硅单晶中存在着间隙氧杂质、氮杂质、氮-氧复合体和氧沉淀.

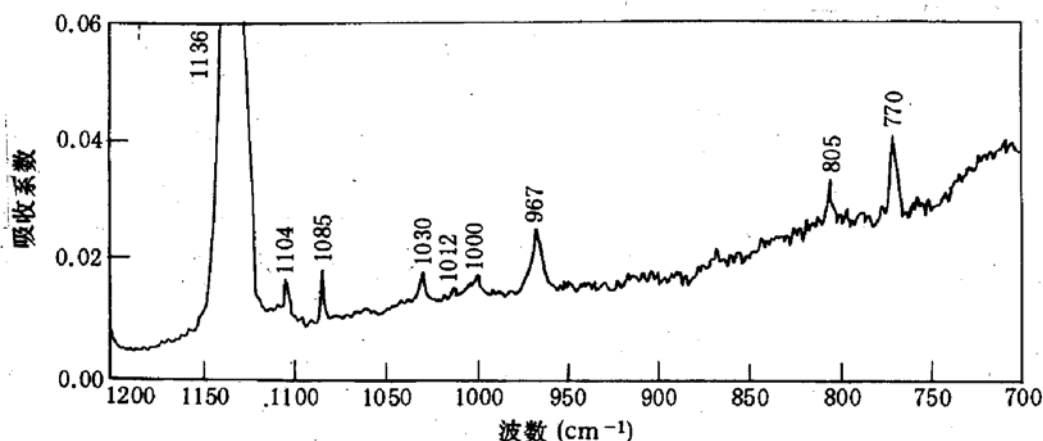


图1 微氮硅单晶原始样品的中红外光谱图

图2是微氮硅单晶样品在1300℃退火30min和60min前后的远红外吸收谱图,图中的249 cm^{-1} 、242 cm^{-1} 和240 cm^{-1} 吸收峰是氮-氧(N-O)复合体的电子激发吸收峰线^[5],表征了N-O复合体的相对浓度.以图中可以看出,在1300℃退火后,249 cm^{-1} 、242 cm^{-1} 和240 cm^{-1} 都迅速降低,退火时间越长,峰强度降低得越多,说明了氮-氧复合体浓度随退火时间增加而减少.

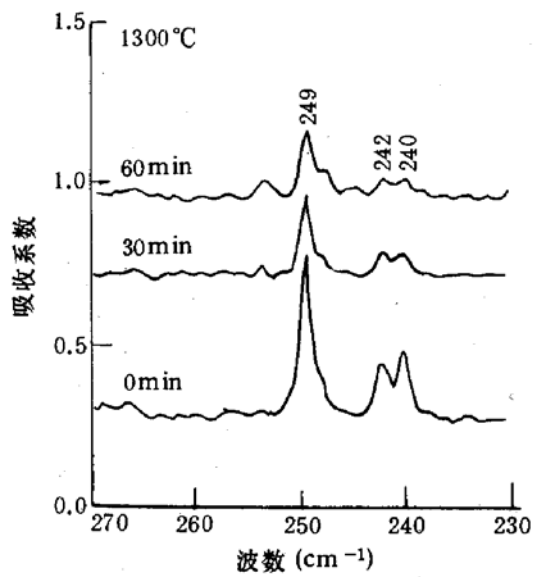


图2 微氮硅单晶热处理前后的远红外光谱图

图3分别是氧杂质、氧沉淀以及氮杂质的吸收峰强度在1300℃退火时,随退火时间的变化.从图3中可以看出,氧杂质(图3(a))和氧沉淀(图3(b))的相对浓度在最初的半小时退火时,减少很少,在退火1小时后,却大幅度下降;而氮杂质的相对浓度(图3(c))随退火时间延长,几乎呈线性下降.

表1是微氮硅单晶样品1300℃热处理前后,相关杂质的红外吸收系数的变化,从表中可以看出,在1300℃退火时,所有相关的吸收峰强度都有不同程度的下降,即氧浓度、氮浓度、氮-氧复合体浓度及氧沉淀浓度都随退火时间延长而减少.

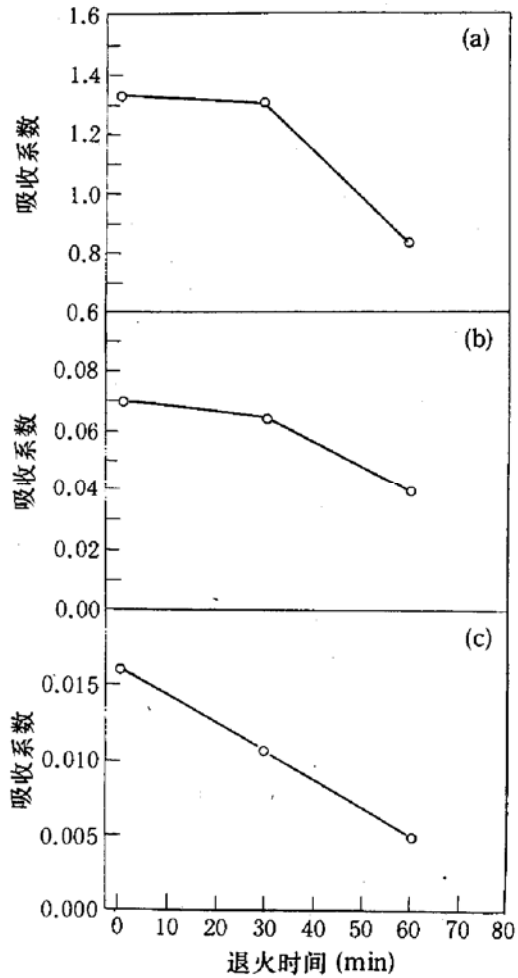


图3 微氮硅单晶相关杂质1300℃退火红外吸收峰强度变化

表1 微氮硅样品1300℃热处理前后红外吸收系数

杂质	峰位/cm ⁻¹	红外吸收系数		
		退火前	退火30min后	退火60min后
氧沉淀	1206	0.0691	0.0653	0.0409
氧	1136.4	1.3325	1.3072	0.8303
氮	967.6	0.0162	0.0108	0.0050
		0.0238	0.0184	0.0102
氧-氮	1030.3	0.0057	0.0036	0.0014
	1000.01	0.0053	0.0031	0.0010
	805.6	0.0098	0.0052	0.0040
复合体	249.7	0.5793	0.2888	0.1682
	242.51	0.1759	0.0888	0.0614
	240.058	0.1724	0.556	0.0507

4 结果与讨论

当 CZ 硅单晶在氮气气氛中生长时,少量氮杂质将被引入硅单晶,以双原子对形式替位存在于晶体结构中,故而在原始微氮硅单晶中有 967cm^{-1} 和 770cm^{-1} 的红外吸收峰出现,是 N-N 对原子的振动吸收^[12]. 在晶体生长时,由于熔硅和石英坩埚的作用,象普通氩气氛单晶一样,微氮硅单晶也会引入氧杂质,以间隙态形式存在于硅晶体中,因此,原始微氮硅单晶的红外吸收谱图中有 1136cm^{-1} 吸收峰存在,强度最高,杂质浓度达 10^{18}cm^{-3} 数量级. 在硅晶体生长完成后的炉内冷却过程中,硅单晶遭受到相当于热处理的热过程影响,部分过饱和的间隙氧杂质,形成了原生氧沉淀,故而在低温红外谱中有 1206cm^{-1} 吸收峰存在,是 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的振动吸收. 同时,在晶体冷却过程中,由于样品中较高浓度的氧杂质和氮杂质相互作用,形成了氮-氧复合体,所以原始微氮硅样品中,存在着 1030cm^{-1} , 1000cm^{-1} 和 806cm^{-1} 吸收峰,表征着氮-氧复合体的存在(图1). 因此,原始微氮硅单晶中除了含有较高浓度的氧、氮杂质外,还存在一定数量的 N-O 复合体和原生氧沉淀.

当微氮硅单晶样品经历 1300°C 退火时, 1136cm^{-1} 吸收峰强度逐渐降低(图3(a)),表1),说明了高温退火时间隙氧浓度的降低. 其原因可能是(1)外扩散,(2)形成 N-O 复合体,(3)形成氧沉淀,但在 1300°C 高温热处理时, 1206cm^{-1} 吸收峰强度降低,即原生氧沉淀浓度减少,说明在 1300°C 退火时原生氧沉淀部分溶解,没有新的氧沉淀生成(图3(b)),表1). 显然,造成间隙氧浓度降低的原因,只能是外扩散和形成 N-O 复合体.

在表1和图2中可以看出,和 N-O 复合体相关的吸收谱线强度都在降低,无论是中红外还是远红外吸收谱,这说明在 1300°C 高温退火时,随退火时间延长 N-O 复合体浓度在降低;显然,在高温退火中,没有新的 N-O 复合体形成,只是原有 N-O 复合体在分解. 原生氧沉淀和 N-O 复合体分解后,氧原子重新溶入硅基体,增加了硅单晶中间隙氧浓度;与此同时,硅中氧原子又能以外扩散方式扩散到外表面,从而使间隙氧浓度降低;由于外扩散的氧浓度大于原生氧沉淀和 N-O 复合体分解的氧浓度,所以最终硅晶体中实际氧浓度下降. 间隙氧在硅中扩散系数为^[12], $D = 0.17\exp(-2.54\text{eV}/kT)$, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度,在高温 1300°C 退火时, $D \approx 1.42 \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$. 有较快的扩散速率,足够造成氧杂质本身的大量外扩散.

当 N-O 复合体分解时,相应的氮杂质浓度应该有所增加,而实际结果指出氮浓度在高温 1300°C 退火时几乎呈线性下降(图3(c),表1). 这只能说明,在真空中高温热处理时,大量氮杂质已经外扩散. 如果根据原先的氮在硅中扩散系数^[12]: $D = 0.87\exp(-3.29\text{eV}/kT)$, 那么在 1300°C 退火1小时,氮杂质的扩散上长 $L = 3.12\mu\text{m}$, 显然这么慢的扩散速率,不可能造成大量的氮杂质外扩散. 而利用最近 Itoh 和 Abe^[10]建议的氮杂质的扩散系数: $D = 2.1 \times 10^3\exp(-2.8\text{eV}/kT)$, 比原先实际扩散要大5个数量级,在 1300°C 退火1小时,氮杂质扩散长度为: $L = 0.869\text{mm}$, 完全有可能造成氮杂质的大量外扩散,和本实验的结果是一致的. 因此,高温 1300°C 退火时,氮杂质是以很快的扩散速率外扩散的.

5 结论

在真空中1300℃高温热处理直拉微氮硅单晶时,所有和氧、氮-氧复合体相关的红外吸收峰强度都随热处理时间增加而下降.氮-氧复合体逐渐分解,氧杂质和氮杂质大量外扩散,导致硅中氧、氮杂质浓度降低,实验证实,氮杂质在高温1300℃退火时有很高的扩散速率.

致谢 作者杨德仁感谢日本 Tohku 大学 Institute for Materials Research 的 I. Yonenaga 博士和 M. Suezawa 教授在真空热处理和红外测试所提供的帮助和有益的讨论.

参 考 文 献

- [1] Deren Yang, Jun Lu, Liben Li *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**:1227.
- [2] K. Sumino and N. Imai, Phil. Mag., 1993, **A47**:753.
- [3] 杨德仁,半导体技术,1990,**2**:47.
- [4] F. Sumira and R. S. Hockett, Appl. Phys. Lett., 1986, **48**:224.
- [5] M. Suezawa, K. Sumino, H. Harada and T. Abe, Jpn. J. Appl. Phys., 1986, **25**:L859.
- [6] J. A. Griffin, J. Hartung, J. Weber *et al.*, Appl. Phys., 1989, **A468**:47.
- [7] P. Wagner, R. Oeder and W. Zuulwhner, Appl. Phys., 1986, **A46**:73.
- [8] Que Duanlin, Li Liben, Chen Xiuzhi *et al.*, Science in China, 1991, **34**:1017.
- [9] A. Bourret, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1986 **59**:223.
- [10] T. Itoh and T. Abe, Appl. Phys. Lett., 1988, **53**:39.
- [11] A. Hara, T. Fukuda, T. Miubabo and I. Hirai, Appl. Phys. Lett., 1989, **54**:626.
- [12] H. J. Stein, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1986, **59**:523.

The Behaviour of Nitrogen in Silicon During Heat Treatment at High Temperature

Yang Deren, Que Duanlin and K. Sumino¹

(National laboratory of Silicon Material Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(1 Institute for Materials Research, Tohoku University Sendai 980, Japan)

Received 3 August 1994, revised manuscript received 16 November 1994

Abstract The behaviour of nitrogen atoms in silicon annealed at 1300℃ has been studied by means of infrared absorption spectroscopy at low temperature (8K). The density of all optical lines related with oxygen atoms, nitrogen atoms and O-N complexes descends as increasing annealing time. The results show that the oxygen-nitrogen complexes in N-doped are dissolved slowly. Oxygen and nitrogen impurities out-diffuse rapidly during annealing. It is confirmed that nitrogen in silicon annealed at high temperature has a high diffusive coefficient.

PACC: 6170R, 7850, 8140G