

直拉硅中氮与氧的相互作用^①

刘培东 李立本 阙端麟

(浙江大学高纯硅及硅烷国家重点实验室, 杭州 310027)

余思明

(中南工业大学应用物理及热能工程系, 长沙 410083)

摘 要 应用红外光谱技术研究了CZ硅中氮与氧的相互作用, 实验发现硅中氮的行为不仅与热处理温度有关, 而且与热处理时间、样品的热历史等因素有关, 由此得出, 硅中氮与氧的相互作用实际上分为三个阶段: (1) 氮氧复合物的形成, (2) 氮氧复合物的脱溶, (3) 以氮为中心的氧沉淀的长大。

关键词 CZ硅 氮氧复合物 氧沉淀

硅中的氮与氧存在着相互作用, 这一点已被大家所公认, 近年来, 已有不少研究者做过大量的工作。然而, 系统地研究硅中氮与氧的相互作用还未见文献报道, 本文报道作者在这方面的的工作, 并在理论上进行探讨。

1 实验方法和结果

由于氮与氧的相互作用, 含氮直拉硅(NCZSi)的红外吸收光谱上出现了七条与氮有关的红外吸收峰^[1]。业已证明, 这七条吸收峰分别来源于四种不同振动中心的N—Si键的伸缩和弯曲振动^[2, 3]。本文仅选用 NA (963.5 cm^{-1})峰的强度表示硅中孤立的氮对的浓度, NA_1 (996 cm^{-1})、 NA_3 (1027 cm^{-1})两峰的强度表示硅中二种不同形式的氮氧复合物的浓度。

1.1 样品短时间热处理

样品经短时间热处理后, 各种形式的氮浓度变化反映了氮与氧相互作用的趋势。作者在前期的工作中发现NCZSi经463、750、950℃短时间热处理后, 样品中的氮浓度都有明显的回升^[3]。本实验选用氮浓度更高的样品, 其中NCZSi2已是收尾阶段的样品, 两块样品的实验数据绘于图1和图2。

由图1可以看出, NCZSi1中的氮浓度随着热处理温度的不同, 与原生样品相比, 有时变大, 有时变小。图2表明, NCZSi2经短时间热处理后, 在所有温度下, 样品中氮浓度都较原生单晶有所下降, 其降低程度与温度有关。

综合作者前期的结果^[3], 可以得出如下结论: NCZSi样品的短时间热处理行为不仅与热处理条件有关, 而且与样品的来源有关。初步的实验结果表明, 氮浓度较低的、有着较长时间热历史的样品, 短时间热处理后, 都可以观察到氮浓度的明显回升; 氮浓度高、有很短热历史的样品, 短时间热处理后氮的浓度都下降; 介于这两种情况之间的样品, 其氮浓度变化随热处理温度不同, 有时升高, 有时降低。

1.2 样品1h热处理

样品热处理1h, 可使硅中的氮与氧较为充分地作用, 而又不致于产生大量的氧沉淀, 妨碍对氮与氧相互作用的观察。

图3是NCZSi3经1h热处理后的结果, 它表明在600℃时氮最容易转变成氮氧复合物, 而在900℃时氮有大量析出。祁明维等人^[4]亦做过同样的实验, 只不过实验是在同一块样品上进行的, 两次结果比较, 其差别是: NCZSi3在800℃时氮已开始析出, 而1000℃

① 收稿日期: 1994-03-11; 修回日期: 1994-04-21

时氮浓度有明显回升。祁明维的结果指出, 800 °C 时氮浓度上升至最高点, 大于 800 °C, 三条吸收峰都下降, 至 1100 °C 完全消失。作者认为, 同一块样品上, 前一步的热处理对于后一步的热处理来说, 相当于已经进行了低温预处理。因此, 图 3 更能反映出 NCZSi 样品中氮对和氮氧复合体与热处理温度的关系。

1.3 样品长时间热处理的结果

样品经长时间热处理后, 可以观察到硅中氮的存在对氧沉淀的影响。

图 4 是 NCZSi4 经 10 h 热处理后的结果, 可以看出, 经长时间热处理后, 在所有的温度下, 三条吸收峰强度都下降, 在 1050 °C 时三

条吸收峰强度较 950 °C 都有所回升。

由图 4 还可以看出, NCZSi 中的氧沉淀与硅中氮浓度的变化有关。1050 °C 时, 伴随着氮浓度的回升, 氧析出的量大幅度减小。

1.4 NCZSi 热处理的时间效应

图 5 是 NCZSi5 在 750 °C 热处理时, 三条吸收峰强度随热处理时间的变化, 图中同时标出了间隙氧浓度的变化。图 5 表明, 750 °C 下热处理, 样品中氮浓度开始时升高, 在 64 min 时上升至最大, 而后略有下降, 直至 15 h 氮浓度基本保持不变, 其浓度仍比原生单晶高。15 h 前 NA_1 、 NA_3 的变化与 NA 的变化相反, 15 h 后, 三条吸收峰强度都下降, 硅中间隙氧浓

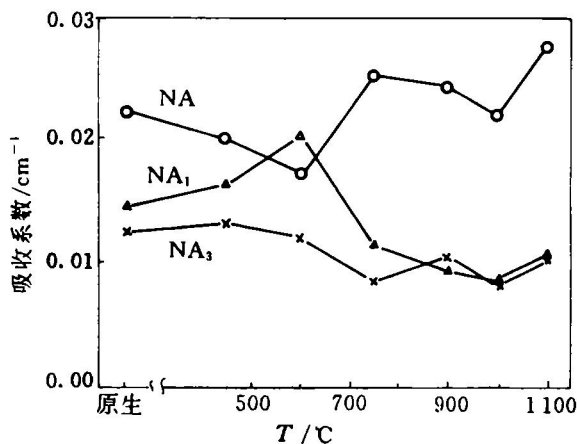


图 1 NCZSi1 短时间热处理后的效果

(图中 450、600、750 °C 热处理时间为 20 min, 900、1000、1100 °C 热处理时间为 10 min)

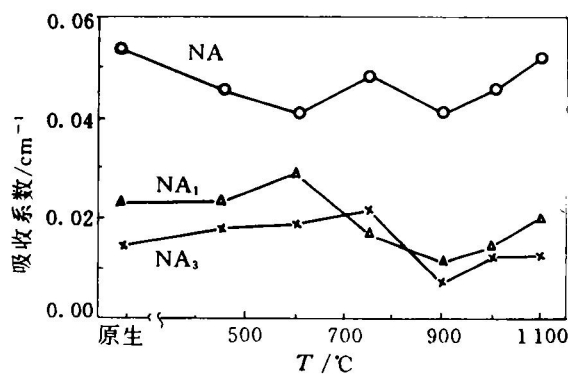


图 2 NCZSi2 短时间热处理后的效果

(热处理时间同 NCZSi1)

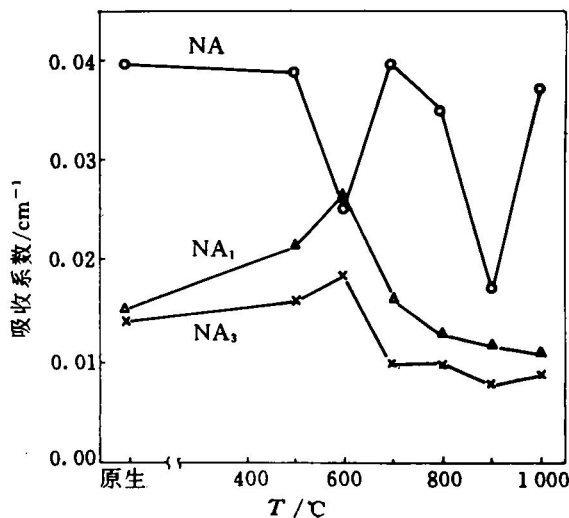


图 3 NCZSi3, 1 h 热处理后效果

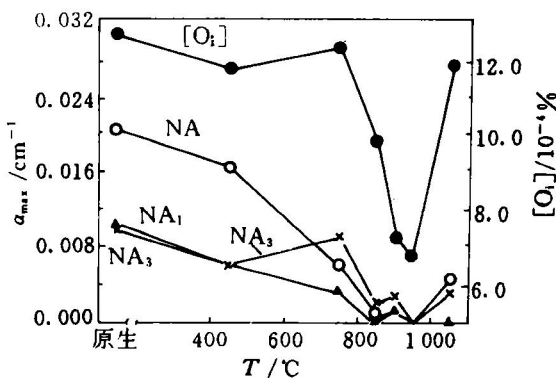


图 4 NCZSi4, 10 h 热处理后结果

度的变化趋势与氮浓度的变化趋势相同,只是在15 h后,当氮浓度急剧下降时,间隙氧浓度变化很小,表明没有大量氧沉淀生成。

经1200℃,2h均匀化处理的NCZSi6在750℃下热处理时,随着时间的延长,其 $[N_p]$ 和 $[O_i]$ 的变化示于图6,表明随时间延长,间隙氧浓度缓慢降低,氮浓度在4~16h之间急剧下降,这意味着氮集中于氧沉淀的核心。

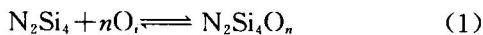
2 讨论

祁明维等人^[4]把NCZSi的N-N对的热退火行为分为三个温度段来说明,认为NCZSi在400~600℃的退火行为是不可逆的,对应于N-N对与氧作用生成N-N-O络合物,在600~800℃退火,存在着N-N对和N-N-O络合体的平衡,而在大于800℃以后,氮开始产生

沉淀。然而,新的实验表明,NCZSi中的N-N对的热退火行为不仅仅与温度有关,而且与样品的热历史、样品的热处理时间等诸多因素有关。我们认为硅中的氮与氧的相互作用实际上分为三个过程。

(1) 氮氧复合物的形成

硅中的氮对-硅四面体具有吸引间隙氧在其上聚集的作用,并形成氮对-硅-氧复合物^[2,3],用反应式表示为



(氮对-硅四面体) (氮对-硅-氧复合物)

上述反应实际上是一个自由能降低的放热的可逆反应,它表现为NCZSi样品在低温和不太长时间的热处理后,NA、NA₁、NA₃三条吸收峰强度有很强的互补性,体现了氮对-硅与氮对-硅-氧复合体的相互转变。

原生单晶中,不同部位的样品,由于氮和氧的分布不同,所经历的热历史也不同,所以氮与氧相互作用所处的状态也不同,短时间的热处理恰好反映了氮与氧相互作用的趋势。一般来说,单晶较前部的样品,氮与氧有充分的作用时间,并在单晶的缓慢冷却过程中于低温的状态下达到平衡,样品再经短时间的加热,使得(1)式的平衡向生成氮对的方向移动,表现为NA的强度增大,而NA₁和NA₃的强度降低;处于收尾阶段的样品,由于氮和氧远没有充分的作用,短时间热处理后,氮与氧继续反应而生成氮对-硅-氧复合物,所以,在所有的温度下热处理后,NA的强度都较原生单晶有所降低;介于这两种情况之间的样品,由于温度对化学平衡的影响,低温下平衡向生成氮对-硅-氧复合体的方向进行,高温下平衡向生成氮对的方向移动,所以氮浓度有时升高,有时降低。

(2) 氮氧复合物的脱溶

图3表明,样品经800、900℃,1h热处理后,NA、NA₁、NA₃三条吸收峰强度都下降,图5表明,样品在750℃热处理15h后,三条吸收峰强度也都下降,这表明氮氧复合物已脱溶于基体。

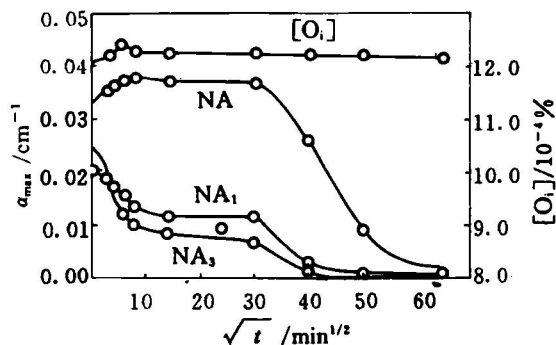


图5 NCZSi5, 750℃热处理的时间效应

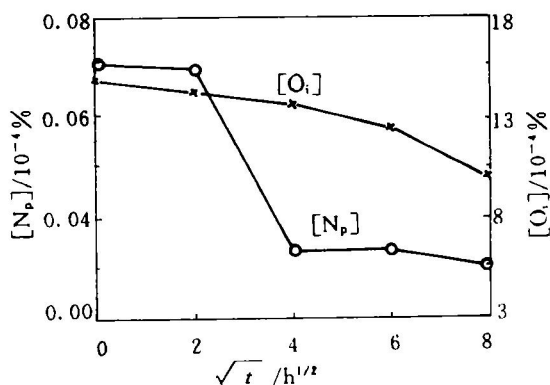


图6 $[O_i]$ 和 $[N_p]$ 随热处理时间的变化

氮对-硅-氧复合体从硅基体中分离,并脱溶为氧沉淀的胚核,可表示为:



氮对-硅-氧复合体的脱溶,必然产生 Si—O 键或 Si—Si 键的断裂,并产生新的界面,因此,脱溶是一个吸热过程,高温有利于它的进行,脱溶于硅基体的氮对-硅-氧复合体就失去了红外活性,导致三条吸收峰强度都下降。高于 750 ℃ 的短时间热处理亦可观察到氮氧复合物的脱溶,如图 1、2 中 NCZSi1 和 NCZSi2 在 1000 ℃ 和 900 ℃ 下,氮的析出已很明显。

(3) 以氮对-硅-氧复合体为成核中心的氧沉淀的长大。

微氮硅中的氮浓度,通常要比高碳样品中的碳浓度低 1~2 个数量级,但硅中的氮却显示出比碳更为显著的促进氧沉淀的作用,红外光谱表明^[3],同一块样品中尽管碳浓度比氮浓度高出十几倍,但氮氧复合物的伴生峰强度却比碳氧复合物的伴生峰强度高出很多。可以认为氮氧复合物、碳氧复合物的形成和脱溶是氮和碳促进氧沉淀的根本原因。由于氮比碳的电负性大得多,氮更易与间隙氧作用,并极大地促进氧沉淀的生成。

氮对-硅-氧复合体与基体脱溶后构成了氧沉淀的异质成核中心,间隙氧不断向这个中心上扩散,导致氧沉淀的长大,图 6 直观地表明了这一过程。

应用化学反应速度和化学平衡的理论,对氮与氧相互作用的三个阶段分析,可以很好地解释 NCZSi 的热处理行为。

如果热处理时间不太长,可以不考虑氧沉淀的影响,而低温热处理由于脱溶困难,也可以忽略反应(2)的影响,所以,低于 750 ℃ 的不太长时间的热处理主要考虑反应(1),由于温度对化学反应速度和化学平衡的影响,决定了在某一中间温度,氮对-硅-氧复合体最容易形成。图 1~3 中都显示出 600 ℃ 时氮浓度有一

个最低点。

高于 750 ℃,反应(2)的影响已不可忽视,温度升高使反应(2)变得容易进行,并且反应(2)的进行亦促进了(1)式的平衡向右移动,氮的析出越来越易,但是,温度太高将强烈地抑制氮对-硅-氧复合体的形成,甚至已经形成的氮对-硅-氧复合体也可能在未脱溶前分解,这就决定了硅中氮的析出在某个中间温度最为容易,图 3 表明,900 ℃ 时氮的浓度降至最低。

样品经长时间的热处理后,必须考虑到氧沉淀的影响,氧沉淀的长大导致胚核数的减少,从而促进(2)式的进行,进而促进(1)式的平衡向右移动,这样,经长时间热处理后,三条吸收峰强度都将降低,其降低程度与氧沉淀密切相关。

3 结论

(1) 硅中存在着氮对与氮氧复合物的平衡

$$\text{N}_2\text{Si}_4 + n\text{O}_i \rightleftharpoons \text{N}_2\text{Si}_4\text{O}_n$$

低温和不太长时间的热处理,不同形式的氮之间可以相互转化。

(2) 硅中氮与氧的作用实际上分为三个阶段:氮对-硅-氧复合体的形成;氮对-硅-氧复合体的脱溶;以氮对-硅-氧复合体为成核中心的氧沉淀的长大。

(3) NCZSi 的热处理行为,与样品的热历史、热处理温度、热处理时间等因素有关。

参考文献

- 1 Wagner P, Oeder R, Zulehner W. Appl Phys, 1988, 484: 73.
- 2 刘培东,余思明,廖平婴等.中南矿冶学院学报,1991, 22: 696.
- 3 刘培东,余思明,李立本等.半导体学报,1992, 13: 698.
- 4 祁明维,潭漱生,朱 斌等.半导体学报,1991, 12: 218.