

N⁺ 注入硅中氮-空位复合体的红外光谱*

陈海龙 汪 雷 马向阳 杨德仁[†]

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 利用离子注入以 100 和 180keV 的能量和 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 的剂量向单晶硅片双面注入氮杂质, 然后进行不同温度的快速热处理(RTP). 利用傅里叶红外(FTIR)光谱研究不同温度 RTP 处理后的注氮硅中氮杂质的行为. 研究发现, 经过 750~900 的 RTP 处理 50s 后, 样品的 FTIR 图谱中出现四个新的红外吸收峰, 并随温度升高先增强后减弱, 这些红外吸收峰被认为与氮-空位复合体有关. 通过构建原子结构模型并进行理论模拟计算分析, 表明在新出现的红外吸收峰中有两个与双氮-双空位(N₂V₂)结构相关的红外吸收峰.

关键词: 硅; N 离子注入; 红外吸收光谱; 氮-空位复合体

PACC: 6172T; 7123A

中图分类号: TN305 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2006)07-1209-04

1 引言

氮杂质引入硅中能通过钉扎位错而提高硅片的机械强度^[1,2], 影响空位型缺陷(void)的形成^[3,4], 并能增强内吸杂能力^[5], 因此硅中氮行为的研究一直受到很大关注. 目前对普通掺氮硅中氮的性质研究较多, 但由于掺氮硅中氮的浓度通常很低, 给研究硅中氮的性质带来了一定的困难. 离子注入因不受固溶度的限制, 可以通过控制注入杂质的剂量来控制掺杂的浓度. 采用氮离子注入能在硅中注入超过普通掺氮硅中氮浓度几个数量级的氮杂质, 虽然这部分注入的氮只是分布在硅片近表面很浅的区域, 但仍然对研究硅中氮的性质提供了便利.

本文利用红外吸收光谱对不同温度下 RTP 退火的注氮硅样品进行分析, 研究硅中注入的氮杂质随 RTP 退火温度的变化而表现出的行为. 通过构建原子结构模型对实验结果进行了理论计算分析.

2 实验

本实验所选用的样品是区熔单晶硅(FZ-Si)和直拉单晶硅(CZ-Si), 晶向均为 111 的 n 型双面机械抛光硅片. 硅片厚度为 0.8mm, 电阻率范围为 20~30 $\Omega \cdot \text{cm}$. 硅片经 RCA-1 清洗液(NH₃·H₂O, H₂O₂, H₂O = 1:1:5)清洗, 以除去硅片表面的有机沾污, 然后经 RCA-2 清洗液(HCl, H₂O₂, H₂O = 1:1:5)清洗, 以除去硅片表面金属沾污.

实验所采用的离子注入机为日本真空株式会社

IM-200N 型离子注入机. 注入能量范围为 0~200keV, 注入剂量范围为 0~1 $\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. 根据离子与物质相互作用的 L. L. S 理论, 注入氮的浓度在硅中呈高斯分布, 并且注入的深度随注入能量而变化. 实验对硅片进行双面氮离子注入, 并采用 180 和 100keV 两种能量进行注入. 双能量注入使得注入的氮在硅片的近表面形成两个氮最高浓度峰位不同的高斯分布, 从而使氮注入量更多, 并且在硅片近表面的分布更加均匀. 双面注入更加有利于用 FTIR 来获得硅中氮的信息. 需要指出的是, 在硅中形成非化学剂量比的 SiN 绝缘埋层, 注入氮的临界剂量为 1 $\times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, 并且 RTP 的处理温度要达到 1200 左右^[6], 为了避免 SiN 的形成, 在两种不同注入能量下氮离子的注入剂量均为 5 $\times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. 注入能量为 180keV 时, 氮离子注入的射程约为 0.5 μm ; 注入能量为 100keV 时, 氮离子注入的射程约为 0.3 μm .

对注入氮离子的硅片分别进行 600, 700, 750, 800, 850, 900 和 1000 的 RTP 处理, 用高纯 Ar 气做保护气体. 热处理采用的是 RTP-300 型快速热处理炉. 对离子注入和 RTP 处理后的硅片进行 FTIR 分析, 使用的傅里叶红外光谱仪为德国 BRU KER 公司生产的 IFS66v/S 傅立叶红外光谱仪, 可抽真空以除去水分和 CO₂ 等杂质的干扰, 分辨率优于 0.25 cm^{-1} .

3 结果与讨论

图 1 是注入氮离子的 CZ-Si 样品, 在 Ar 气氛保

*国家自然科学基金(批准号:60225010)和教育部“新世纪”优秀人才支持计划资助项目

[†]通信作者. Email: mseyang@zju.edu.cn

2005-12-22 收到, 2006-02-10 定稿

护下进行不同温度 RTP 退火 50s 后的 FTIR 图谱. 在原生样品和 750 以下 RTP 处理的样品中, FTIR 图谱中观察到了两个非常明显的红外吸收峰, 峰位分别为 766 和 963cm^{-1} . Stein^[7] 也在氮离子注入硅的 FTIR 图谱中发现这两个峰, 认为它们与处在硅晶格间隙位的 N-N 对有关, 并对其进行了建模分析. 随着 RTP 温度的升高, N-N 对的红外吸收峰不断减弱. 当 RTP 温度升高到 750 时, FTIR 图谱中开始出现四个新的红外吸收峰, 新峰的位置分别为 789 , 806 , 855 和 893cm^{-1} . 这些新出现的红外吸收峰在以前的文献中未见报道. 当 RTP 温度升高到 850 时, 新峰的强度最强; 当 RTP 温度升高到 900 时, 新峰几乎消失. 当 RTP 温度从 750 升高到 900 的过程中, 四个新峰的强度均先增强后减弱. 可以认为, 新峰的出现与 N-N 对的消失有关.

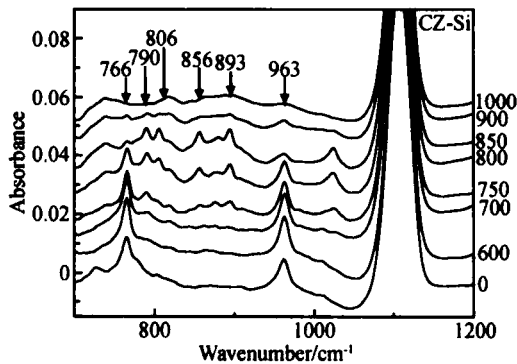


图 1 不同温度 RTP 处理 50s 后, 氮离子注入 CZ-Si 中 FTIR 的变化情况

Fig. 1 FTIR variation of nitrogen ion implantation CZ-Si after annealing by RTP at different temperatures for about 50s

为了考查上述新出现的红外吸收峰是否与 CZ-Si 中的氧有关, 我们选取氮注入的 FZ-Si, 做了上述相同条件下的 RTP 退火, RTP 处理后的 FZ-Si 样品的 FTIR 图谱如图 2 所示.

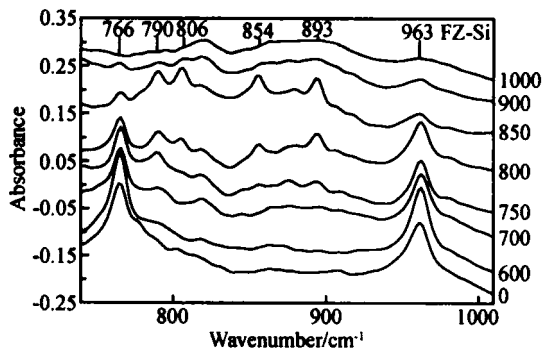


图 2 不同温度 RTP 处理 50s 后, 氮离子注入 FZ-Si 中 FTIR 的变化情况

Fig. 2 FTIR variation of nitrogen ion implantation FZ-Si after annealing by RTP at different temperatures for about 50s

可见 FZ-Si 在 RTP 温度升高到 750 时, 也开始出现和 CZ-Si 中峰位一致的新的红外吸收峰, 并且随着 RTP 温度的升高有与 CZ-Si 相同的变化规律, 这说明新红外吸收峰的出现与硅中的氧无关. 值得注意的是, 随着 RTP 退火温度的升高, 硅片中的离子注入损伤会不断地被消除, 而新出现的红外吸收峰却先增强后减弱, 可见新出现的红外吸收峰与离子注入所引起的晶格损伤无关.

为了考察新峰的热稳定性, 延长了在 800 时的 RTP 处理时间, 处理时间分别为 50 , 100 和 200s . 如图 3 所示, 随着 RTP 时间的延长新红外峰仍稳定存在并有增强趋势, 表明这些新的红外吸收峰在特定的温度范围内具有一定的热稳定性.

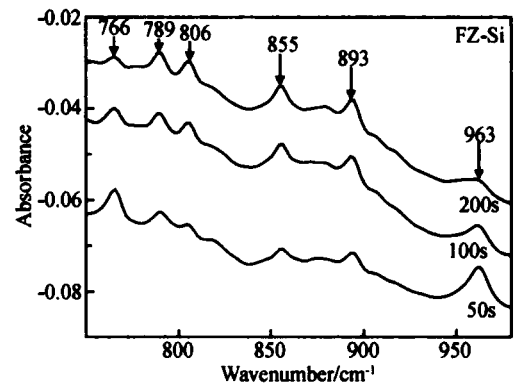


图 3 RTP 温度 800 , 进行不同时间的热处理, 注氮硅的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of nitrogen ion implantation silicon, RTP at 800 , annealing on the different times

氮离子注入过程中, 在硅片近表面区域形成损伤层, 并产生一定数量的空位^[8]. 后续 RTP 退火对注入损伤具有很好的恢复作用, 而空位仍然会保留在硅晶体中. 我们推测新出现的红外吸收峰与氮-空位复合有关. 为了验证这一猜想, 对硅中氮和空位复合体进行了原子结构建模. 关于氮-空位复合体的理论模型, 目前较为公认的为双氮双空位复合体 (N_2V_2) 模型^[9-12]. 根据文献^[9] 我们建立了硅中 N_2V_2 的原子模型. 选取 N_2V_2 复合体近邻的部分硅原子组成原子团簇, 并对原子团簇周围的硅悬挂键给予氢原子饱和, 这是理论计算所要求的. 对此模型进行了半经验的结构弛豫计算, 得到了该模型原子团簇的稳定结构, 计算原子模型为 $\text{Si}_{23}\text{N}_2\text{H}_{38}$, 如图 4 所示.

在如上所述的原子模型基础上, 模拟计算了硅中 N_2V_2 复合体的红外吸收谱, 并与实验得到的红外吸收谱线进行了对比, 结果如图 5 所示. 可以看出, 计算得到两个明显的红外吸收峰, 峰位分别为 810 和 850cm^{-1} , 这与实验得到的新峰 806 和 856cm^{-1} 的位置基本一致.

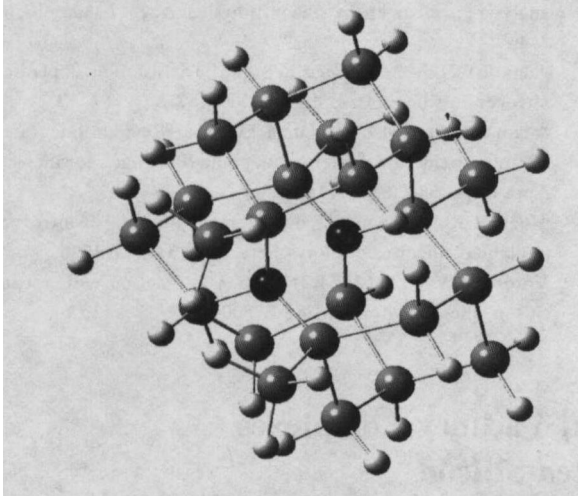


图 4 N₂V₂ 的理论计算模型 中间两个黑色实心球为氮原子,浅色大球为硅原子,周围小球为氢原子.

Fig.4 N₂V₂ theoretical calculation model The two black solid balls are the nitrogen atoms ,the big tinted balls are the silicon atoms ,and the pellets around them are hydrogen atoms.

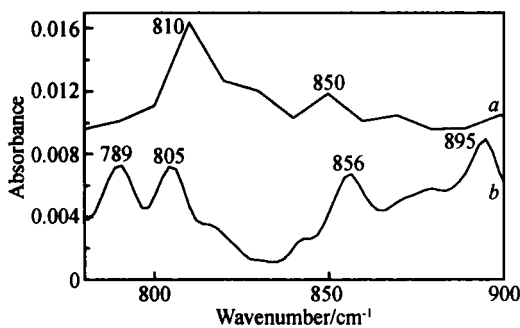


图 5 理论计算得到的 N₂V₂ 红外吸收峰和实验结果的对比 曲线 a:理论模拟结果;曲线 b:实验结果

Fig.5 Contrast of the theoretical calculation obtains N₂V₂ infrared absorption peak and experimental result Curve a: Theoretical simulation results ;Curve b: Experimental results

由于构建原子模型所选取的原子团簇结构较小,与单晶硅中 N₂V₂ 复合体的实际结构具有一定的偏差,因此计算得到的峰位与实际峰位存在一定的偏差是可以理解的.

对于其他两个红外吸收峰,我们认为它们可能与氮和空位结合形成其他结构的复合体相关,例如 N₂V 复合体等,对此将做进一步研究.

从以上给出的实验结果可知,氮和空位形成复合体需要在 RTP 退火温度升高到 750 以上发生,这是可以理解的.只有在一定温度以上,氮和空位才有较快的扩散速度,并能获得足够的能量克服反应势垒,从而结合形成复合体.但另一方面,当温度升高到 850 以上时,如图 1 和 2 所示,与氮-空位复合

体相关的红外吸收峰显著减弱,表明在硅中氮-空位复合体的数目显著减少.这有以下两种可能的原因:(1)由于离子注入的氮仅分布在硅片近表面亚微米深的区域内,当温度足够高的时候,由于氮的扩散系数很大,注入的氮大部分外扩散^[13-15].与此同时,空位也会发生外扩散,从而导致硅中氮和空位浓度显著降低.(2)氮和空位在较高的温度下仍能形成复合体,显然这些复合体分布在硅片近表面亚微米区域,在温度较高时,这些复合体会发生外扩散.

上述两种可能究竟哪一种是真正发生的机制,目前仍不清楚.但一般认为氮-空位复合体(如 N₂V₂)具有较好的热稳定性,在 1000 仍能稳定存在^[16].不管怎样,由图 1 和 2 显示在 RTP 温度升高到 850 以上与氮-空位复合体相关的红外吸收峰减弱的这一现象,并不能说明氮-空位复合体在 850 以上是不稳定的或者说是不能形成的.

4 结论

在 750 ~ 900 之间进行 RTP 处理时,硅中离子注入的氮和空位会形成复合体,在 FTIR 图谱中有相应的红外吸收峰出现.通过原子结构建模并进行理论计算分析,证明了注氮硅中氮-空位的复合体结构中存在一种 N₂V₂ 结构的复合体.

参考文献

[1] Abe T,Harada H,Chikawa J I.1983 in defects in semiconductors ,edited by Mahajan S,Corbett J W. MRS Symposium Proceedings 14669 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1983) :1

[2] Li Dongsheng ,Yang Deren ,Zhu Aiping ,et al. Effects of nitrogen on dislocations in CZ-silicon. Chinese Journal of Semiconductors , 2001 ,22(11) :1420 (in Chinese) [李东升,杨德仁,朱爱平,等.氮杂质对直拉单晶硅中位错的作用.半导体学报,2001,22(11):1420]

[3] Stein H J. In:Oxygen ,carbon ,hydrogen and nitrogen in crystalline silicon. Edited by Mikkelsen J C Jr ,Pearton S J ,Corbett J W ,et al. Mater Res Soc Symp ,1985 ,59 :523

[4] Yu Xuegong ,Yang Deren ,Ma Xiangyang ,et al. Vacancy-type defects in nitrogen-doped silicon. Chinese Journal of Semiconductors , 2002 ,23(12) :1286 (in Chinese) [余学功,杨德仁,马向阳,等.微氮硅单晶中的空洞型原生缺陷.半导体学报,2002,23(12):1286]

[5] Abe A ,Masui T ,Harada H ,et al. 1987 in defects and properties of semiconductor :Defect engineering. Edited by Chikawa J ,Wada K ,Tokyo : KTK Scientific Publisher :185

[6] Barbadillo L ,Hernández MJ ,Cervera M ,et al. Shallow buried SiN_x layers. J Appl Phys ,2000 ,87(11) :8201

[7] Stein H J. Vibrational absorption bands for implanted nitrogen in crystalline silicon. Appl Phys Lett ,1983 ,43(3) :296

[8] L'Écuyer P ,Nielsen H K ,Pellegrino P ,et al. Vacancy and interstitial depth profiles in ion-implanted silicon. J Appl Phys ,

- 2003,93(2):871
- [9] Sawada H, Kawakami K. First-principles calculation of the interaction between nitrogen atoms and vacancies in silicon. *Phys Rev B*,2000,62(3):1851
- [10] Kageshima H, Taguchi A, Wada K. Theoretical investigation of nitrogen-doping effect on vacancy aggregation processes in Si. *Appl Phys Lett*,2000,76(25):3718
- [11] Okubo I, Harada H, Mikayama T, et al. Analysis of localized vibration of nitrogen complexes in CZ silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*,2003,5:397
- [12] Harada H, Ohkubo I, Mikayama T, et al. Valence force field analysis on nitrogen in silicon. *Physica B*,2001,308~310:244
- [13] Adam L S, Law M E, Jones K S, et al. Diffusion of implanted nitrogen in silicon. *J Appl Phys*,2000,87(5):2282
- [14] Adam L S, Law M E, Dokumaci O, et al. Physical integrated diffusion-oxidation model for implanted nitrogen in silicon. *J Appl Phys*,2001,91(4):1894
- [15] Hockett R S. Anomalous diffusion of nitrogen in nitrogen-implanted silicon. *Appl Phys Lett*,1989,54(18):1793
- [16] Voronkov V V, Falster R. Nitrogen interaction with vacancies in silicon. *Mater Sci Eng B*,2004,114/115:130

Infrared Spectrum of Nitrogen-Vacancy Complexes in Nitrogen-Implanted Silicon*

Chen Hailong, Wang Lei, Ma Xiangyang, and Yang Deren[†]

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Nitrogen ions are implanted into silicon wafer on both sides, followed by rapid thermal processing (RTP) at different temperatures. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is employed to characterize the nitrogen behavior in the as-nitrogen-implanted silicon and RTP-treated nitrogen-implanted silicon samples. It is found that four new IR absorption bands appear in the FTIR spectra of the nitrogen-implanted silicon subjected to RTP at 750~900 °C, which are believed to be related to nitrogen-vacancy complexes. Theoretical calculation based on a specific atomic configuration model shows that among the newly observed four IR absorption bands there are two bands that are related to the N₂V₂ complex.

Key words: silicon; N⁺ implantation; infrared spectroscopy; N-V complex

PACC: 6172T; 7123A

Article ID: 0253-4177(2006)07-1209-04

*Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60225010) and the Plan of Excellent Talented Person of New Century of the Education Ministry

[†]Corresponding author. Email: mseyang@zju.edu.cn

Received 22 December 2005, revised manuscript received 10 February 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics