

硅中氧的结构组态及热扩散行为*

陈畅生 曾繁清 熊传铭

(武汉大学物理系, 测试中心, 武汉, 430072)

沈 学 硕

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理开放实验室, 上海, 200083),

1990年9月27日收到 1991年3月25日修改定稿

利用变温 FTIR 测量和变温 Hall 效应测量方法, 探讨了在室温(RT)至475°C 温度范围内, 硅中 9 μm 峰的中心位置及其红外吸收系数随温度变化的规律。实验证实了氧在硅单晶中存在两种不同的组态: 在 RT—325°C 范围内为 Si₂O 组态, 其束缚能为 $E_b \sim 0.8 - 1.0 \text{ eV}$; 在 325—475°C 范围内, Si₂O 组态和准自由间隙氧原子组态同时并存, 准自由氧原子扩散所须克服硅晶格的势垒为 $E_L \sim 1.5 - 1.6 \text{ eV}$ 。由此很好地解释了硅中氧的热扩散行为。

一、导言

硅单晶中氧原子呈现极复杂的热扩散行为。它不但与热处理温度有关, 还与硅材料的热历史、材料所含的杂质成份及杂质浓度等因素有关。压力诱发红外吸收的二向性实验发现^[1]: 对于经过色散处理(1350°C, 20h)的硅样品, 在 377°C 时氧的扩散系数值与高温时测量所得的扩散系数表示式:

$$D = 0.17 e^{-2.9 \text{ eV}/kT}, \quad (1)$$

的计算结果($3 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$)几乎一致; 但是对于经过氧稳定性处理(900°C, 2h)的硅样品, 其扩散系数则增大了约一个数量级。Bergholz 等人对 485°C 热处理的硅样品的氧沉淀形貌分析, 认为此温度时氧的扩散系数可达到 $1.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[2]。Gwarzewski 等人通过对热施主(TD)浓度与其相应的氧沉淀 SiO₄ 的简单关系估算^[3], 甚至得到在 450°C 温度时硅中氧的扩散系数高达 $2.7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

人们提出氧和空位或氧和自隙原子的复合体模型来解释硅中氧的这种反常热扩散行为^[4]。但迄今尚无实验证实硅单晶内氧和空位复合体或氧和自隙原子复合体的存在。最近, Markevich 等人关于 TD-2 浓度的生成率与 TD-1 浓度成线性正比的实验结果^[5]、陈畅生等人关于 TD 能级位置与其相应氧沉淀缺陷内单个氧原子数增加的理论和实验结果^[6,7]似乎表明: 在 300—500°C 温度范围内, 硅中氧的扩散实际上是单个原子的迁移行为。

在这篇文章, 作者利用 FTIR 谱仪及温控装置和温控 Hall 效应测量了硅中 9 μm 峰

* 中国科学院上海技术物理所红外物理实验室开放基金和武汉大学测试基金资助课题。

中心位置随温度变化的规律, 以及在扣除了背景吸收和载流子吸收等因素后, $9\mu\text{m}$ 峰的吸收系数 α 随温度变化的性质; 证实了在 $RT-325^\circ\text{C}$ 范围内, 氧在硅单晶中主要以成键的间隙氧 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Si}_2\text{O})$ 组态存在, 其束缚能为 $E_b \sim 0.8-1.0\text{eV}$; 在 $325-475^\circ\text{C}$ 范围内, 硅单晶中除了 Si_2O 组态外, 还存在不成键的准自由间隙 (QFO) 原子组态, QFO 原子在硅晶格中迁移所须克服的晶格势垒为 $E_L \sim 1.5-1.6\text{eV}$ 。由此, 很好地解释了硅中氧的各种热扩散行为。

二、实 验

选取洛阳单晶硅厂, 广州半导体材料研究所以及美国 motorola 公司生产的五种不同规格型号的直拉硅单晶片作为样品。样品的导电类型、厚度、初始电阻率、载流子浓度及间隙氧浓度由表 1 给出。每个样品分为二部分: 一部分为原生样品, 不做任何预处理; 另一部分进行 $1200^\circ\text{C}, 2\text{h}$ 的高温预热处理。

表 1 样品的初始数据

样品	导电类型	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	初始氧浓度 (10^{18}cm^{-3})	厚度 (mm)	初始热处理条件	生产厂家
1	p	1087.1	0.32	0.35	原生	Monterala 公司(美国)
1'	p	1087.0	0.33	0.35	$1200^\circ\text{C}, 2\text{h}$ 预热处理	Monterala 公司(美国)
2	p	9.16	1.08	0.68	原生	洛阳单晶硅厂
2'	p	9.16	1.10	0.68	$1200^\circ\text{C}, 2\text{h}$ 预热处理	洛阳单晶硅厂
3	n	10.12	1.36	0.52	原生	
3'	n	9.88	1.40	0.52	$1200^\circ\text{C}, 2\text{h}$ 预热处理	Monterala 公司
4	n	11.10	1.59	0.40	原生	广州半导体材料研究所
4'	n	11.15	1.65	0.40	$1200^\circ\text{C}, 2\text{h}$ 预热处理	广州半导体材料研究所
5	n	12.65	1.63	0.40	原生	广州半导体材料研究所
5'	n	12.64	1.67	0.40	$1200^\circ\text{C}, 2\text{h}$ 预热处理	广州半导体材料研究所

样品的变温红外测量是在武汉大学测试中心的 Nicolet FTIR-170SX 谱仪上进行的, 仪器的分辨率为 1cm^{-1} , 样品室内装置了 $0-600^\circ\text{C}$ 的温控装置。样品的变温 Hall 效应测量是利用 Van der pauw 法测量仪上加装 $0-500^\circ\text{C}$ 温控装置来进行的, 仪器的测量误差约为 10%。样品的载流子浓度通过 Hall 系数 R_H 与载流子浓度关系式求出:

$$n(p) = I \frac{\nu_n}{R_H q}. \quad (2)$$

测量为二种情况进行: 1, 样品的温度每升高 25°C (或 50°C) 并保温 5(或 10) 分钟, 测出样品的电阻率 $\rho(T)$ 、Hall 系数 $R_H(T)$ 和 $9\mu\text{m}$ 峰的透射光谱 $\nu(T)$, 直到 $\nu(T)$ 基本上消失的温度 ($\sim 475^\circ\text{C}$)。然后让样品自然冷却到 RT , 在对应的升温温度处, 再测量 $\rho(T)$ 、 $R_H(T)$ 和 $\nu(T)$; 2, 让样品从室温升高到 400°C , 保温 3.5 小时, 然后自然冷却到 RT , 分别测出样品在升温前、保温前、保温后及自然冷却到 RT 时样品的 $\rho(T)$ 、 $R_H(T)$ 和 $\nu(T)$ 。

在整个测量过程中, 样品室内均通以 N_2 气作为保护气氛。

三、实验结果

在 RT 至样品的非本征激发温度范围内, 随着温度的升高, 样品的电阻率逐渐增大,

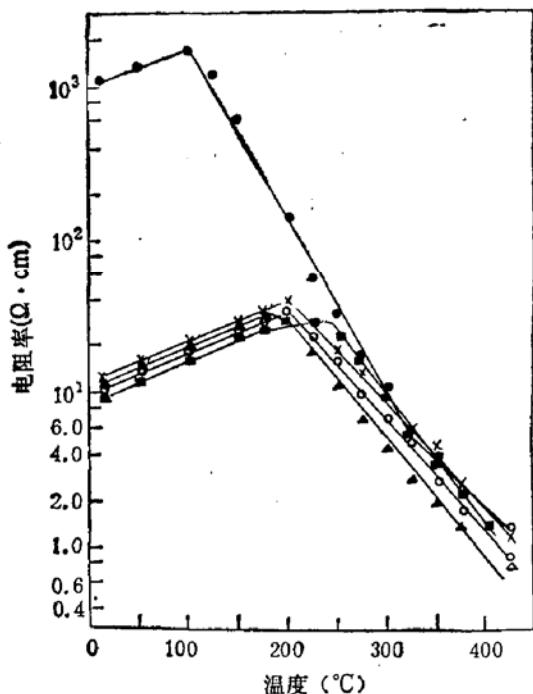


图 1 硅样品的电阻率随温度的变化
● 1#样品, ■ 2#样品, ○ 3#样品, ▲ 4#样品
× 5#样品

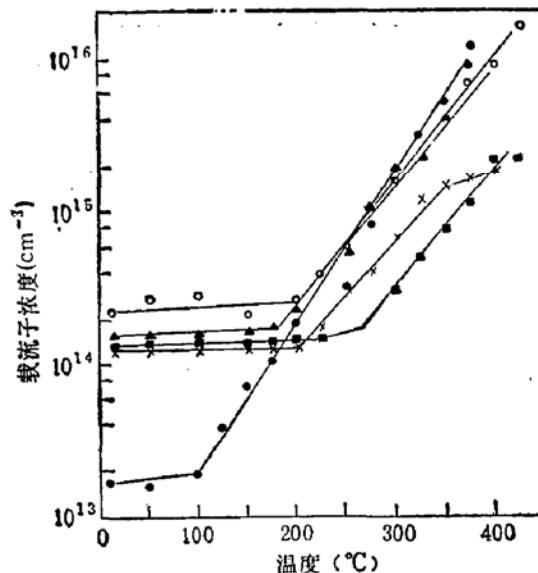


图 2 样品的载流子浓度随温度的变化
● 1#样品, ■ 2#样品, ○ 3#样品, ▲
4#样品, × 5#样品

而载流子浓度则几乎保持不变(见图 1、图 2); 当温度高于本征激发温度时, 随着温度的升高, 电阻率急剧地减小, 载流子浓度则急剧增加; 在 475°C 温度附近, 载流子浓度高达 10^{17} cm^{-3} , 它在 $9 \mu\text{m}$ 峰处的载流子吸收强度足以掩盖 $9 \mu\text{m}$ 峰^[8]. 当样品从 475°C 自然冷却到 RT 时, 在与升温时相同的位置处, 样品的电阻率和载流子浓度也基本上回复到升温时相应的值。

所有样品的 $9 \mu\text{m}$ 峰的位置和吸收强度随温度的变化呈现出完全相同的图样, 如图 3 所示。随着温度的升高, $9 \mu\text{m}$ 峰的中心逐渐向长波方向频移; 样品的背景吸收和 $9 \mu\text{m}$ 峰的吸收强度在 RT—150°C 范围内几乎保持不变; 在 150—325°C 范围内, 背景吸收和 $9 \mu\text{m}$ 峰的吸收强度都稍有增加; 在 325—475°C 范围内, 背景吸收急剧地增加, $9 \mu\text{m}$ 峰的吸收强度则急剧地减小; 在 475°C 处, $9 \mu\text{m}$ 峰基本上消失。当样品从 475°C 自然冷却到

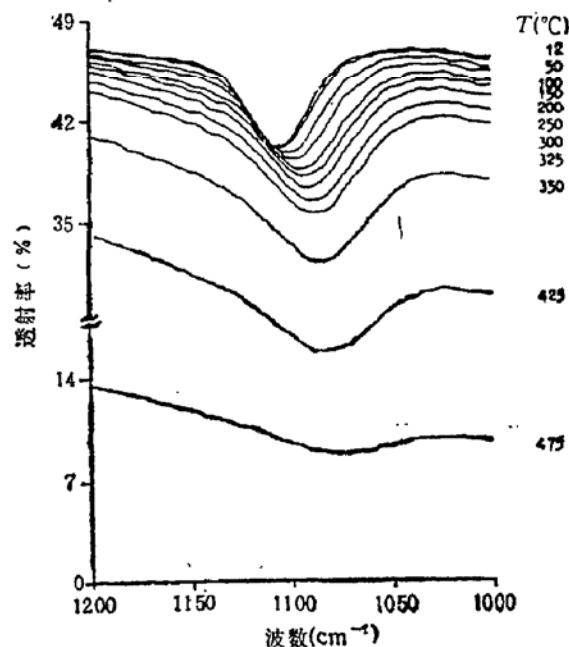


图 3 $9 \mu\text{m}$ 峰位置和吸收强度随温度的变化

室温时,在与升温时相应的温度处, $9\mu\text{m}$ 峰的中心位置和吸收强度也回复到升温时的测量值。

经过高温预热处理的样品,它们的电阻率、载流子浓度及 $9\mu\text{m}$ 峰随温度的变化与原生样品的基本相同。

经 400°C 、3.5小时退火的样品,其升温前、保温开始,保温结束及自然冷却到室温时的电阻率、载流子浓度、 $9\mu\text{m}$ 峰中心位置及吸收系数 α_T 的变化如表2所示。在保温的3.5小时内, $9\mu\text{m}$ 峰的位置没有变化(保持为 1084cm^{-1}), α_T 的值则减小了 $\sim 0.1\text{cm}^{-1}$,与此同时,载流子浓度增加了 $\sim 1.0 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。升温前与自然冷却到室温后的情况对比,间隙氧浓度减小了 $\sim 1.0 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$,载流子浓度则增加了 $\sim 1.0 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 。这个增加的载流子浓度即为TD浓度。

表2 样品在室温, 400°C , 400°C 保温3.5小时热处理,以及自然冷却到室温时的电阻率载流子浓度
 $9\mu\text{m}$ 峰位置及间隙氧浓度

样品	室温(12°C)				400°C			
	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	载流子浓度 (10^{14}cm^{-3})	波长 λ (cm^{-1})	间隙氧浓度 (10^{18}cm^{-3})	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	载流子浓度 (10^{14}cm^{-3})	波长 λ (cm^{-1})	吸收系数 $\alpha_T(\text{cm}^{-1})$
2	10.12	2.44	1108	1.36	0.81	3.13×10^2	1084	1.80
2'	9.88	2.35	1108	1.43				
400°C 保温 3.5 小时								
样品	自然冷却到室温 12°C							
	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	载流子浓度 (10^{14}cm^{-3})	波长 λ (cm^{-1})	吸收系数 $\alpha_T(\text{cm}^{-1})$	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	载流子浓度 (10^{14}cm^{-3})	波长 λ (cm^{-1})	间隙氧浓度 (10^{18}cm^{-3})
2	0.78	3.23×10^2	1084	1.70	6.60	3.64	1108	1.28
2'					7.80	3.01	1108	1.33

1. $9\mu\text{m}$ 峰的中心位置随温度的变化

$9\mu\text{m}$ 峰的中心位置随温度的频移,可以用三个不同温区的三根不同斜率的直线段来描述(见图4):

$$\lambda_1(T) = 1108 - 0.079 \times (T - 10)(\text{cm}^{-1}) \quad (0 \leq T \leq 150^\circ\text{C}), \quad (3)$$

$$\lambda_2(T) = 1097 - 0.063 \times (T - 150)(\text{cm}^{-1}) \quad (150 \leq T \leq 325^\circ\text{C}),$$

$$\lambda_3(T) = 1086 - 0.040 \times (T - 325)(\text{cm}^{-1}) \quad (325 \leq T \leq 475^\circ\text{C}).$$

可以看出,随着温度的升高,频移的斜率逐渐减小,频移逐渐减弱。

2. $9\mu\text{m}$ 峰的吸收系数随温度的变化

变温过程中,表征硅中间隙氧浓度的 $9\mu\text{m}$ 峰的吸收系数 $\alpha(T)$ 的确定,要考虑样品的厚度、不同温度时样品的背景吸收和载流子吸收等因素的影响。室温(RT)时, $9\mu\text{m}$ 峰吸收系数 α_{RT} 可以表示为^[3]:

$$\alpha'_{RT} = \alpha_{RT} + \frac{1}{d} \ln \frac{1 - R^2 e^{-2(\alpha_{RT} + \alpha_b)d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha_b d}} (\text{cm}^{-1}). \quad (4)$$

这里, R 为硅单晶的反射率, $\alpha_b = 0.4$ 为室温时晶格和载流子的吸收系数, α'_{RT} 为由入射光强 I_{RT}^0 、出射光强 I_{RT} 及样品厚度 d 决定的吸收强度:

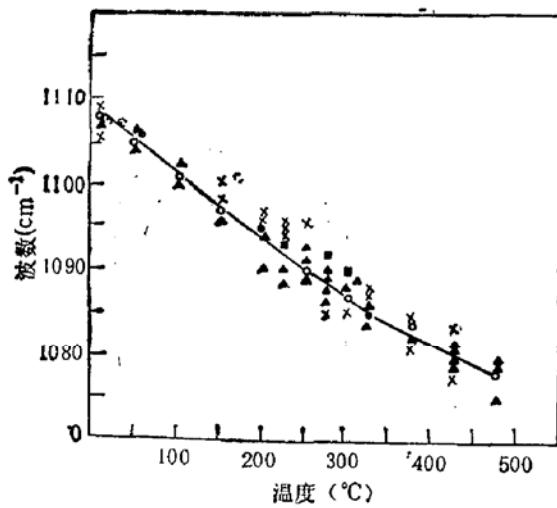


图 4 $9\mu\text{m}$ 峰中心位置随温度的变化(对 10 个样品测试的结果) ○ 6 个样品出现的位置, ● 4 个样品, ■ 3 个样品, ▲ 2 个样品, × 1 个样品

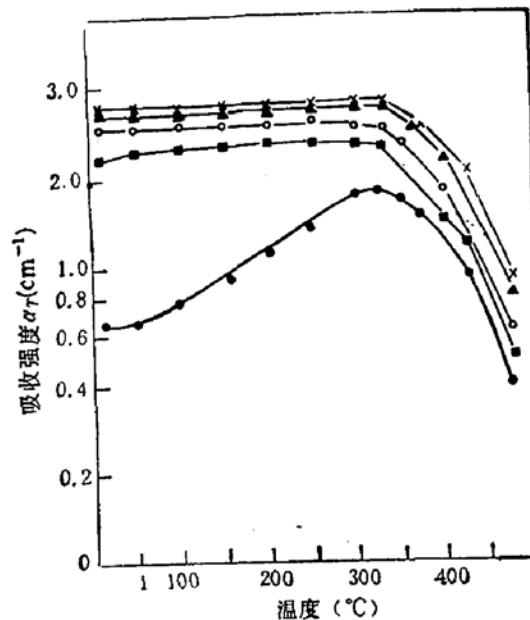


图 5 $9\mu\text{m}$ 峰的 α_T 值随温度的变化
● 1# 样品, ■ 2# 样品, ○ 3# 样品,
▲ 4# 样品, × 5# 样品

$$\alpha'_{RT} = \frac{1}{d} \ln \frac{I_{RT}^o}{I_{RT}}. \quad (5)$$

变温过程中, 晶格振动和自由载流子浓度都随温度的升高而增大, 它们对红外光的吸收明显地增强。温度为 T 时, $9\mu\text{m}$ 峰的入射光强 I_T^o 明显小于 RT 时的 I_{RT}^o . $I_T^o - I_{RT}^o$ 为温度从 RT 升高到 T 时, 由于晶格振动的增强以及载流子浓度的增加引起背景吸收的增加量。扣除了背景吸收的因素后, T 温度时 $9\mu\text{m}$ 峰的吸收强度 α'_T 可以表示为:

$$\alpha'_T = \frac{1}{d} \ln \frac{I_{RT}^o}{I_T + I_{RT}^o - I_T^o}. \quad (6)$$

图 5 给出了 T 温度时样品的 $9\mu\text{m}$ 峰的 α_T 值。可以看出, 在非本征激发的温度范围内, α_T 的值几乎与温度无关; 在温度高于本征激发温度时, α_T 值随温度升高而增加, 但在温度高于 325°C 时, α 值随温度的升高而减小。对于高阻低氧样品(1#), α_T 在本征激发区增加幅度较大, 注意到本征激发区的自由载流子浓度也急剧增加(见图 2)。温度高于本征激发时 α_T 随温度的变化归因于载流子浓度急剧增加在 $9\mu\text{m}$ 峰处产生的附加吸收 $\Delta\alpha_e(T)$ 。它的值由下式决定^[8]:

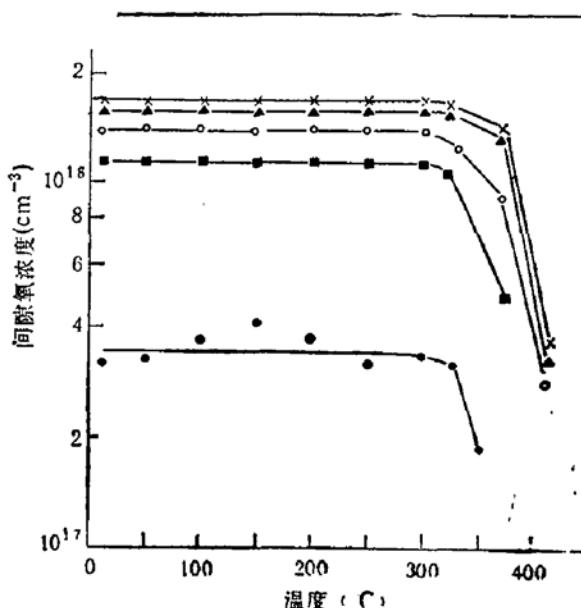


图 6 硅样品中间隙氧浓度 $O_i(T)$ 随温度的变化
● 1# 样品, ■ 2# 样品, ○ 3# 样品, ▲ 4# 样品, × 5# 样品

$$\Delta\alpha_e(T) = \frac{e^2\lambda^2}{4\pi^2 n \epsilon_0 c^3 m^*} [N(T)^2 \cdot \rho(T) - N(RT)^2 \cdot \rho(RT)]. \quad (7)$$

这里, e 和 m^* 分别为载流子的电荷和有效质量, n 为硅单晶的折射率, ϵ_0 为真空介电常数, c 为光速, $N(T)$ 、 $\rho(T)$ 、 $N(RT)$ 、 $\rho(RT)$ 分别为样品在温度 T 和 RT 时的载流子浓度和电阻率。

扣除了自由载流子浓度增加产生的附加吸收 $\Delta\alpha_e(T)$ 后, T 温度时 $9\mu\text{m}$ 峰的吸收系数 $\alpha(T)$ 及间隙氧浓度 $O_i(T)$ 为:

$$\alpha(T) = \alpha_T - \Delta\alpha_e(T)(\text{cm}^{-1}), \quad (8)$$

$$O_i(T) = 4.81 \times 10^{17} \alpha(T)(\text{cm}^{-3}). \quad (9)$$

图 6 给出了各个样品的 $O_i(T) \sim T$ 曲线。在温度低于 325°C 时, $O_i(T)$ 值几乎没有变化, 当温度高于 325°C 时, $O_i(T)$ 值随温度的升高急剧地减小。对低氧样品, 在 400°C 时, O_i 的值已基本上降到 FTIR 的检测极限以下; 对高氧样品, 在 420 — 450°C 时, O_i 的值也几乎不能被测出。

四、硅中氧的结构组态

变温过程中, $9\mu\text{m}$ 峰的中心位置及间隙氧浓度随温度变化的规律(如图 4、图 6 所示), 很好地揭示了在不同温度时氧原子在硅晶格中的结构组态及其热行为: 温度低于 325°C 时, 氧在硅晶格中基本上保持其 (Si_2O) 组态, 键对间隙氧的束缚能为 E_b 。当温度升高时, $\text{Si}-\text{O}$ 键间距增大, E_b 的作用力常数变小, 导致了 $9\mu\text{m}$ 峰中心位置作相应的频移。温度高于 325°C 时, $\text{Si}-\text{O}$ 键的结合变得很弱, 对温度的敏感性也大大减弱, 因此频移的幅度也随之减小; 与此同时, 一部份能量较高的间隙氧原子则能挣脱 E_b 势的束缚, 成为与其最近邻硅原子间没有键作用的 QFO 原子, Si_2O 组态随之消失, O_i 浓度开始减小。随着温度升高, QFO 原子的数量迅速增加, O_i 浓度急剧下降。处于硅晶格中的 QFO 氧原子, 还受到硅晶格势垒 E_L 的作用。因此, 只有能量足够大的 QFO 原子能够多次穿越晶格势垒的阻挡, 扩散到较远的间隙位置, 或与其他晶格缺陷或杂质结合, 组成新的氧缺陷, 大部分能量较小的 QFO 原子则只能在其原来的间隙位置附近作一定的振动。当样品从高温冷却到室温时, 这些位于不同间隙位置处的 QFO 原子会重新与其最近邻的硅原子组合成 Si_2O 组态。

经 400°C 长时间退火的样品, 具有长程扩散的 QFO 原子数量较多, 与其他杂质缺陷(包括 TD 缺陷)结合成新的氧缺陷的几率也较大。表 2 所示的 2# 号样品经 400°C 、3.5 小时退火处理后, O_i 浓度减小了 $\sim 8.0 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$, TD 浓度增加了 $\sim 1.2 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 。若按每个 TD 缺陷平均含有 8 个氧原子^[6]估算, 可以知道扩散长度 $l > 10\text{nm}$ 的 QFO 原子数 $\sim 1.0 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。也就是说, 经过 400°C 、3.5 小时的热处理后, 富氧硅样品中约有 0.1% 的氧原子的扩散长度大于 10nm , 每个 FQO 原子扩散 10nm 平均需要 $\tau \sim 0.5$ 秒。由 $l = \sqrt{D\tau}$ 可以得到此温度时, 硅中氧的扩散系数 $D \sim 2.0 \times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$, 晶格势垒 $E_L \sim 1.5$ — 1.6eV 。

由 QFO 原子的平衡浓度 O_{eq} :

$$O_{QF} = (O_i Si_i)^{1/2} e^{-E_b/kT}. \quad (10)$$

及图 6 中 325°C 及 375°C 的间隙氧浓度的减小量，可以估算出 $E_b \sim 0.8-1.0\text{eV}$ 。这里， O_i 、 Si_i 分别为间隙氧浓度和晶格间隙位置浓度。

间隙氧原子在硅晶格中扩散所需克服的势垒为 $E = E_b + E_L = 2.3-2.6\text{eV}$ 。这个值与(1)式给出的 $E = 2.5\text{eV}$ 值很接近。

五、硅中氧的热扩散行为

根据上述氧在硅中的二种结构组态，可以解释氧在硅单晶中存在各种不同的氧扩散系数的原因。

在较高温度时 ($T > 700\text{C}$)，间隙氧原子能直接挣脱 Si-O-Si 键的束缚和晶格势垒的阻挡，进行长程扩散。在较低温度 ($T < 300\text{C}$) 时，大部分氧处于成键的 Si_2O 组态，小部分氧能挣脱键的束缚成为 QFO 原子，但能量较小，只能在其邻近位置运动，扩散距离较短。这二种情况的扩散机制都可以用(1)式来描述。

在 300~500°C 范围内，一部份具有较大能量的 QFO 原子具有长程扩散的能力，容易与其它氧原子或杂质或晶体缺陷结合，成为 TD 缺陷或其它氧缺陷，因此，通过 TD 浓度测量^[3]或氧缺陷形貌分析^[2]，可以得到较大的氧扩散系数。对于只经过氧稳定性处理的样品^[1]，在室温时其间隙氧浓度分布不均匀，或是存在一些氧缺陷，300—500°C 下热处理时，QFO 原子容易在间隙氧浓度大的地方或氧缺陷处沉淀，这时通过间隙氧浓度的减小来确定氧扩散系数也会给出较大的值。而经色散处理的样品，氧分布比较均匀，氧原子间彼此结合的几率较小，其扩散系数值就与(1)式计算的结果很接近。

广州半导体材料研究所和洛阳单晶硅厂提供了部份硅单晶样品。吴又生、王新同志协助完成了部份红外测试工作；周泽波、罗先清同志协助完成了部份电学测试工作；冯子刚副教授、牛菲、谷莹红等同志在 FTIR 测试中给予许多宝贵指导意见；许振嘉先生对本项研究提出许多宝贵意见。谨向他们表示深切的谢意。

参 考 文 献

- [1] M. Stavala, J. Patel, L. C. Kimerling and P. E. Freeland, *Appl. Phys. Lett.*, 42, 73(1983).
- [2] W. Bergholz, J. L. Hutchison and P. Pirouz, *J. Microscopy*, 141, 143(1986).
- [3] P. Gawarezowski and K. Schmalz, *Phys. Stat. Solid.*, 55(a), 699 (1979).
- [4] U. Gosele and T. Tan, *Appl. Phys.*, A28, 79 (1982).
- [5] V. P. Markevich, L. F. Makarenko and L. L. Martin *Materials Science Forum*, 38—41, 589(1989).
- [6] D. K. Schroder, C. S. Chen, J. S. Kang and X. D. Song, *J. Appl. Phys.*, 63, 136(1988).
- [7] C. S. Chen and D. K. Schroder, *J. Appl. Phys.*, 63, 5761(1988).
- [8] 孙以材，半导体测试技术，冶金工业出版社，1984，p221, p.246.
- [9] 李光平、何秀坤、王琴、郑驹、阎萍，半导体杂志，12(5), 36(1987).

Configuration and Thermal Diffusion of Oxygen in Silicon

Chen Changsheng, Zeng Fanqing and Xiong Chuanming

(Department of Physics, Center of Analysis & Test, Wuhan University, Wuhan, 430072)

Shen Xuechu

(Lab. of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200083)

Abstract

The central position and the absorption coefficient of 9 μm band of Si samples are studied in the temperature range from RT to 475°C by FTIR spectrometry and Hall coefficient techniques. Experimental results show that there exist two kinds of oxygen configuration in silicon: In the temperature range from RT to 325°C, the oxygen atoms are kept as bonded Si₂O configuration with a binding energy of $E_b \sim 0.8 - 1.0$ eV; In the temperature range from 325 to 475°C, the bonded Si₂O configuration and the quasi free interstitial oxygen configuration coexist. The lattice barrier E_L is $\sim 1.5 - 1.6$ eV.