

铁杂质对微氮硅中氧沉淀的影响*

张溪文 杨德仁 阙端麟

(浙江大学硅材料科学国家重点实验室 杭州 310027)

摘要 通过研究微氮掺铁硅单晶的氧沉淀行为,发现低温预处理有助于高温退火时的氧沉淀,且氮、铁杂质均对氧沉淀有明显促进作用。首次发现氮杂质部分抑制了铁对氧沉淀的促进作用。

PACC: 6170T, 8130M, 6630J

1 引言

近年来,随大规模集成电路的飞速发展,器件有源区越做越浅,线宽不断缩小,硅单晶材料中微量的 3d 过渡族金属 (3dTM s) 对器件电学性能的致命影响越来越受到重视^[1]。内吸杂技术是较为有效的控制金属沾污的方法,而内吸杂关键在于控制氧沉淀及其诱生缺陷^[2]。因此,为更好地理解吸杂机制,必须研究氧及其诱生缺陷对金属吸除行为的影响,这方面已有许多学者开展了大量的研究。然而,金属杂质反过来也对氧沉淀有所影响,这方面的工作却少见报道^[3]。为此,我们着重开展了这方面的研究。由于铁是硅单晶中较为常见的 3d 过渡族沾污金属,其易于沉淀或参与形核,影响到氧的沉淀行为^[4]。本文便以铁杂质为研究对象,着重研究了铁在硅单晶中影响氧沉淀的行为。另外,鉴于近年来微氮硅单晶^[5]在集成电路应用方面的巨大潜力,本文也初步探讨了掺铁微氮硅单晶中氧沉淀的特殊规律。

2 实验

样品取自 Siltec 860D 单晶炉拉制的掺氮和不掺氮 P 型 111 向直拉硅单晶锭,电阻率 10~20 欧姆·厘米。采用傅立叶红外光谱仪 (FTIR),测出表征 Si-O 振动键的特征红外吸收峰 1106cm^{-1} 的峰高,进而可换算出间隙氧的含量 (转换因子取 $E = 4.81 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$)。样品在热处理前后间隙氧含量的差值基本可以表征氧沉淀形成量。热处理炉中通以高纯氮气以保持其洁净。铁掺杂采用国外通用的“刮擦”法^[6],即将纯铁片经 Dash 液腐蚀,除去表面的氧化杂质层后,在清洁的硅片表面轻轻擦刮数次。随后高温退火,使表面铁杂质扩散至

* 国家自然科学基金资助项目

张溪文 男,1968 年出生,博士,从事信息电子材料方面的研究

杨德仁 男,1964 年出生,教授,从事硅材料科研和教学工作

1997-03-24 收到,1997-05-05 定稿

体内,再将样品淬冷,使铁杂质的原始状态冻结在硅中

3 实验结果

将取自同一普通硅片的掺铁和不掺铁的样品在 600、750、950、1100 各温度分别热处理 20 小时,测间隙氧浓度 $[O_i]$,得 $[O_i] \sim T$ 的关系曲线(见图 1)。我们看到,在 600~1100 之间,掺铁样品的间隙氧含量明显低于不掺铁的样品,其中,950 左右的差异最大,而 1100 以上此差异有逐渐减小的趋势。这表明,950 左右退火时,氧沉淀量最大,而铁杂质对氧沉淀的促进作用最强。

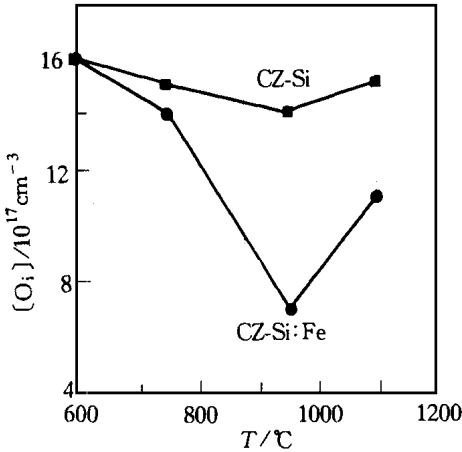


图 1 等时退火条件下掺铁和不掺铁硅单晶中间隙氧浓度与温度的关系

为充分研究铁、氮杂质及低温预处理对氧沉淀的影响,我们将热历史相似及碳、氧含量基本相同($[C] = 0.2 \text{ ppm a}$, $[O_i] = 35 \text{ ppm a}$)的掺氮以及不掺氮的各样品分成 A、B、C、D 四组。A、B 不掺氮, C、D 掺氮, A、C 掺铁, B、D 不掺铁。每一组都分为四份,分别经不同的热处理,结果见表 1。对比 A、B、C、D 各组中编号为 2、3、4 的样品可见,随 750 预退火时间的延长,氧沉淀量渐增,说明 750 预退火有助于高温退火氧沉淀的形成。

对比 A₂、B₂、C₂、D₂ 样品可见,950 4h 退火后,不掺氮样品没有氧沉淀,而掺氮样品有明显的氧沉淀现象。这说明氮杂质有促进氧沉淀的作用,与文献[7]的结论一致。

表 1 不同样品氧沉淀量 (单位: 10^{17} cm^{-3})

编号	热历史	不掺氮		掺氮	
		A (掺铁)	B (不掺铁)	C (掺铁)	D (不掺铁)
1	750 24h	2.5	2.5	3.1	3.1
2	950 4h	0	0	3.0	3.1
3	750 4h + 950 4h	8.0	4.5	5.1	7.6
4	750 24h + 950 4h	11.0	6.5	5.5	9.5

考察 3、4 号样品可见,对于 A、B 组不掺氮的样品,掺铁后的氧沉淀形成量大于不掺铁的样品,说明铁对氧沉淀有促进作用。而对 C、D 组掺氮样品而言,掺铁后氧沉淀量反而减少,即:同时掺铁、氮的 C 组样品氧沉淀形成量少于单独掺铁或氮一种杂质的 A、D 组样品。这说明,样品掺氮后铁对氧沉淀的促进作用被抑制,而掺铁后氮对氧沉淀的促进作用也被抑制。铁、氮之间可能有相互作用,减少了它们分别对氧沉淀的促进作用。

4 分析讨论

直拉硅单晶中过饱和氧在一定的热处理条件下,经历形核及沉淀长大过程后会脱溶沉

淀, 这已在氧沉淀的热力学理论中得到解释^[8]。一般认为, 低温预处理能形成形核中心, 在随后的高温退火中, 过饱和间隙氧在这些核心积聚长大而脱溶沉淀。在一定程度内, 形核数量随低温预处理时间的延长而递增, 高温后续退火时氧沉淀量也随之增大, 这在我们的实验中得到了反映(见表 1)。

随高温热处理时间的延长, 氧沉淀长大, 并伴有缺陷转化。950 °C 下可能形成小的体层错, 在位错环或半位错上将引起氧的新的沉淀。因此, 可以理解图 1 中 950 °C 退火时氧沉淀量达最大。掺铁后 750~1100 °C 氧沉淀形成量明显增加, 且以 950 °C 左右为最, 说明铁有可能在硅中引入某种微缺陷, 充当了氧沉淀的异质形核中心。此微缺陷有可能是 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 相, 且 950 °C 左右有最大形成量。因为氧沉淀的形核中心必须在高温下稳定, 而已知的其它铁的硅化物都在低温下形成, 高温(约高于 800 °C)下转化为稳定的 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 相^[9]。另外从能量观点看, 由经典形核理论, 氧原子要成核必须越过一个势垒。此势垒由沉淀-本体界面能和形成 SiO_x ($1 < x < 2$) 的化学位能组成。形成 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 相不但降低界面能, 而且轻微降低化学能, 因而会增进硅单晶中的氧沉淀。当然, 此观点还需进一步实验证实。

表 1 中掺氮 CZ-Si 在 950 °C 处理 4h 后, 掺铁和不掺铁样品氧沉淀量无明显差别, 似乎与图 1 中 950 °C 20h 退火下铁促进氧沉淀的现象不符。这可能是因为前者退火时间较短, 铁在硅中引入 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 异质核心进而促进氧沉淀的过程来不及孕育。而后者热处理时间较长, 氧沉淀有充分的时间长大, 因此两者有一定差异。另外, 表 1 反映出铁杂质对 750 °C 24h 间隙氧含量的变化没有影响, 这是因为 750 °C 主要是形核阶段, 氧沉淀尚未大量发生。

据我们所知, 氮杂质对铁促进氧沉淀作用的影响至今尚未见诸报道, 我们对此作了初步的探讨。实验结果表明(见表 1), 掺氮样品中铁杂质不仅不促进氧沉淀, 反而会减缓氧沉淀的进程。另外, 对比掺氮和不掺氮的样品可见, 氮杂质对铁促进氧沉淀的影响有所抑制。由此我们认为, 硅中氮杂质有可能与铁在一定程度上发生作用, 进而影响到铁的形核行为。研究表明^[10], 铁与氮能形成多种晶型结构的铁氮化物。在硅单晶中, 氮原子半径较小, 容易引起硅晶格畸变, 因此氮原子周围有较强的应力场。由于氮化铁比硅化铁更易形成, 因此在一定温度下, 部分快速扩散的铁原子有可能首先被氮捕获, 形成某种形式的铁氮化物, 相应减少了铁硅化物的形成数量。高温退火时, 铁氮化物被破坏释放出自由铁原子。由于在高温下铁扩散速率较快, 且不易与硅形成稳定的化合物, 因此它们可能优先沉积于某些缺陷周围或保留在硅晶格间隙位, 不对氧沉淀作出重要贡献。而低温下已经形成的硅铁化物将通过晶型转换成为稳定的 $\alpha\text{-FeSi}_2$, 作为异质成核中心而促进氧沉淀的生成。因此, 可以理解氮、铁相互作用从总体上抑制了氧沉淀。对掺氮样品而言, 大量的能充当氧沉淀形核中心的氮原子团与铁络合, 相对减少了氧沉淀形核中心的数量。虽然高温下铁氮化物分解能释放出氮, 但从整个过程看无疑会延缓氧沉淀的发生。目前, 我们正在作进一步的研究工作, 以期指证铁氮化物的存在, 并弄清其对氧沉淀的可能影响。

5 结论

不掺氮硅单晶中铁杂质参与形核, 有促进氧沉淀的作用。而氮杂质的掺入抑制了这种行为。硅中的铁和氮在一定程度上有可能相互作用, 进而影响到氧的沉淀行为。

参 考 文 献

- [1] S Naito and T. Nakshizu, *Mat Res Soc Symp. Proc* , 1992, **262**: 641.
- [2] D. Gilles and E. R. Weber, *Phys Rev. Lett* , 1990, **64**: 196
- [3] Y. X. Zhang, *Chin. J. Semicon.* , 1987, **8**: 300
- [4] B. Hackl, K. J. Range, H. J. Gores *et al* , *J. Electrochem. Soc.* , 1992, **139**: 3250
- [5] D. L. Que, L. B. Li, X. Z. Chen *et al* , *Science in China*, 1991, **34A**: 1017.
- [6] K. Graff and H. Pieper, *J. Electrochem. Soc.* , 1981, **128**: 669.
- [7] F. Shimura and R. S. Hockett, *Appl Phys Lett* , 1986, **48**: 224
- [8] K. Yasutake, M. Umeno, H. Kawabe, *Phys Stat Solid* , 1984, **83A**: 207.
- [9] J. M. Gallego and M. Miranda, *J. Appl Phys* , 1991, **69**: 1377.
- [10] M. Takahashi, H. Fujii, H. Nakagawa *et al* , *proc 6th Int Conf on Ferrites*, 1992 (Tokyo and Kyoto, Japan) Sept, 1992, 508

Influence of Iron Impurity on Oxygen Precipitation in NCZ-Si

Zhang Xiwen, Yang Deren, Que Duanlin

(*National Laboratory of Silicon Material Science, Hangzhou 310027*)

Received 24 March 1997, revised manuscript received 5 May 1997

Abstract Through investigation on iron impurity on oxygen precipitation in NCZ-Si, enhancement of by high temperature oxygen precipitation low temperature preannealing is verified. Iron and nitrogen impurity is discovered to enhance the oxygen precipitation, while nitrogen partially restrain the enhancement of iron on oxygen precipitation.

PACC: 6170T, 8130M, 6630J