

CZ 硅中氧沉淀的红外光谱研究

钟 磊* 赵清华

(中南工业大学材料系,长沙)

1988年11月16日收到修改稿

本文利用红外光谱和透射电镜研究了不同氧含量 P-CZ 硅中氧沉淀。根据微小粒子的光吸收理论所做的计算表明,片状沉淀和球形沉淀分别产生位于 1220 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 的随波长缓慢变化的吸收,它们分别被指派为 LO 支和 TO 支吸收。已经将 1220 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 吸收与实验上观察到的 1224 cm^{-1} 和 1075 cm^{-1} 吸收联系起来。低温退火过程中,大量沉淀的形成,特别是球形和针状沉淀的形成,导致了 $9\text{ }\mu\text{m}$ 带的宽化。我们还发现,经 720°C $106\text{h} + 950^\circ\text{C}$ 二步退火的样品, $9\text{ }\mu\text{m}$ 带随高温退火时间的延长,吸收率回复且向长波方向漂移。电镜观察表明,这时样品中含有大量八面体状沉淀。认为,这种八面体状沉淀产生了类似于球形沉淀的吸收,引起 $9\text{ }\mu\text{m}$ 带的反常变化。

主题词: 直拉硅,氧沉淀,红外光谱,透射电镜, $9\text{ }\mu\text{m}$ 吸收

一、前 言

自从 1954 年 Collins 和 Fan^[1] 测量了硅的第一张红外光谱图以来,红外光谱一直被用作研究硅中氧的最有效手段之一。Hrostowski 和 Kaiser^[2] 将硅的 $9\text{ }\mu\text{m}$ (1106 cm^{-1}) 吸收带指派为处于间隙位置的氧的 Si-O-Si 单元三个正常振动中的反对称伸张振动吸收。现在普遍采用 $9\text{ }\mu\text{m}$ 吸收带来测量硅中间隙氧的含量^[3]。但是,硅片经过热处理之后, $9\text{ }\mu\text{m}$ 带会发生一系列变化,标志着间隙氧经历了某种相变。Capper 发现,经 $700\text{--}900^\circ\text{C}$ 长时间退火后, $9\text{ }\mu\text{m}$ 带在变弱的同时,半峰宽 FWHM 变宽,在吸收带的长波长一侧斜率明显变化。Capper 认为这种宽化的原因是由于氧的复合体聚团^[4]。Tempelhoff 等^[5]将 CZ 硅在真空或氩气氛下 $250\text{--}1100^\circ\text{C}$ 进行长达 240 h 的等时退火,发现经 $400\text{--}780^\circ\text{C}$ 退火的样品,宽化的 $9\text{ }\mu\text{m}$ 吸收带还发生连续频移。Tempelhoff 等根据薄膜沉积 SiO_2 的红外光谱数据,认为这种频移表征了硅中氧沉淀的变化。在 $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ 退火之后甚或在原生单晶中有时还观察到 1224 cm^{-1} 处存在吸收峰,许多作者认为^[6,7]这是方石英 SiO_2 沉淀的吸收。Hu 通过计算^[8],进一步指出 1224 cm^{-1} 吸收峰是片状 SiO_2 沉淀产生的 LO 支吸收。

本文将通过红外光谱和透射电镜分析以及理论计算,探讨 $9\text{ }\mu\text{m}$ 带宽化的机理。

* 现在地址:北京,中国科学院半导体研究所。

二、实 验

所用电路级 P 型 CZ 硅单晶来自生产厂家和研究单位。单晶参数如表 1 所示。原始单晶未经任何热处理。顺序地在垂直于生长方向上从单晶棒上切取 2mm 厚样品,采用铬离子双面抛光成镜面。热处理在 GK-2 型扩散炉中进行,采用高纯氮气气氛保护,入炉前,样品经严格清洗以防沾污。

红外光谱测量在 Perkin-Elmer 399 型红外分光光谱仪上进行。由于氧、碳含量在硅片中的分布不均匀,因此,光照面积的大小与取样位置对于测量的可重复性是极为重要的。本工作均采用 $\phi 8$ 光阑在硅片中心取样。为了避免偶然误差,对每块硅片的每一回合测量,均连续进行三次。

与红外光谱的研究相配合,我们还在 H-800 型扫描透射电镜上对各种样品进行了观察。电镜试样亦取自硅片中心区域,采用 HF:HNO₃:HAc = 1:9:1 腐蚀液进行最终化学减薄。加速电压为 200 KV。

表 1 样品参数

| 样 品 \ 参 数 | 原始电阻率 (Ωcm) | 氧含量 (cm^{-3}) | 碳含量 (cm^{-3}) |
|-----------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 高氧 H | 16—20 | 2.5×10^{18} | — |
| 中氧 M | 40—45 | 1.6×10^{18} | — |
| 低氧 L | 10—13 | 1.1×10^{18} | 2.5×10^{17} |

三、结果与讨论

低氧样品经 670°C 或 720°C 长达 72h 退火, $9\mu\text{m}$ 吸收带形状不变,仅峰高略有减少。与此相反,由 607cm^{-1} 吸收峰计算出来的碳含量^[9],却随退火时间的延长,几乎呈指数地下降。一般认为,这种富碳单晶在低温下退火,产生了 C-O 复合体沉淀^[10],或者是以 C-O 复合体为核心的氧沉淀^[11]。

中氧样品在退火过程中, $9\mu\text{m}$ 带吸收率逐步降低,表征着间隙氧的消失和转变。与此同时,半高宽 FWHM 逐渐增大,在中心波数 1106cm^{-1} 的长波方向,吸收带的宽化更显著一些。原始单晶在 1224cm^{-1} 附近还存在一个微弱的吸收峰,这个吸收峰随着退火时间的增加而加强。这些现象正是以往文献曾经报道过的^[1-3]。

高氧样品经低温退火后的红外光谱,可以放大上述宽化的一些细节,如图 1 所示。我们看到,随着退火时间的延长,在 1106cm^{-1} 吸收的两侧,分别出现两个缓变的吸收,其中短波长一侧的吸收是由存在于原生单晶的 1224cm^{-1} 吸收峰发展起来的,而处于长波长一侧的吸收是随着退火过程出现的。对于 670°C 的情况,2 小时后便可分辨出一个位于 1075cm^{-1} 左右的吸收峰,它经历了一个宽化过程,逐渐与 $9\mu\text{m}$ 吸收带重叠起来。670°C 45h 退火后,尚可看到退化的 1106cm^{-1} 。以及宽化的 1224cm^{-1} 和 1075cm^{-1} 三个

吸收,整个积分面积变化不大。但 720°C 45 h 退火后,原来的三个吸收都失去了各自的特征,除了在 1106 cm^{-1} 附近还留下一点痕迹外,已经重叠为一个很宽的缓变的吸收带。所以,长时间低温退火过程中,CZ 硅 $9\mu\text{m}$ 带的宽化事实上是由于 1075 cm^{-1} 附近的吸收和宽化。

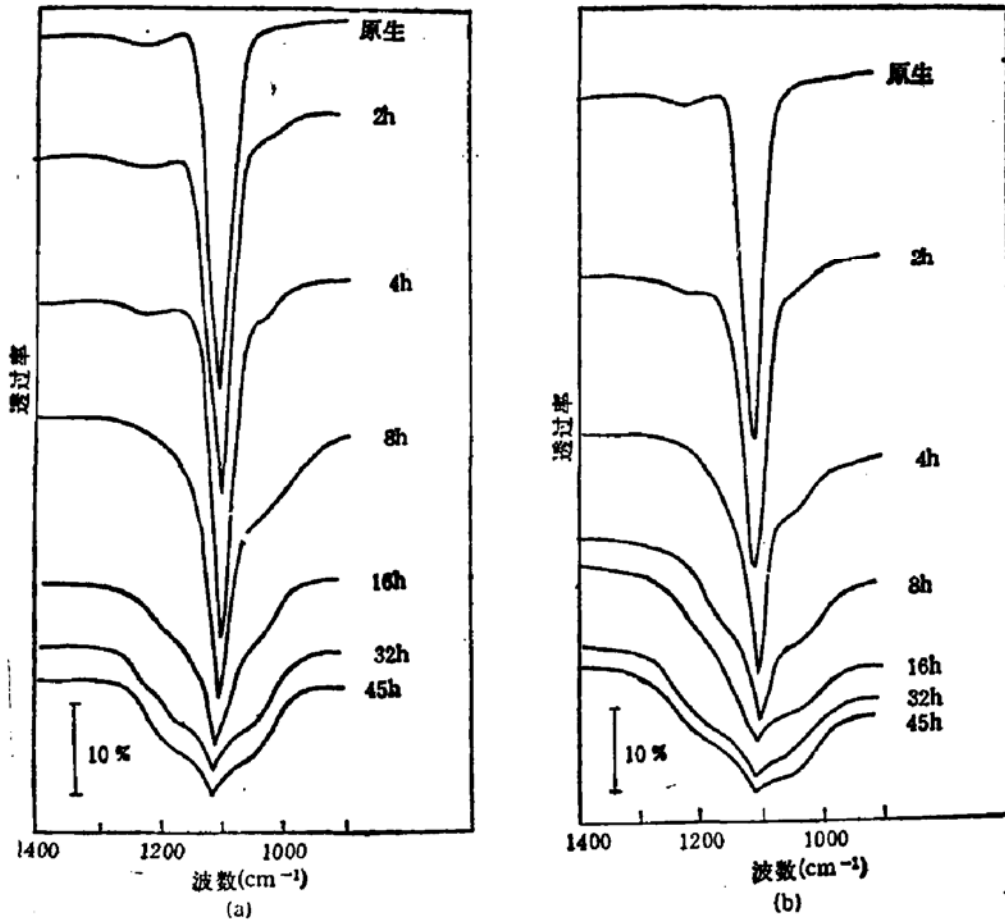


图1 高氧样品经 670°C (a) 和 720°C (b) 退火, $9\mu\text{m}$ 带随时间的变化

由于本征吸杂工艺愈来愈受到重视,研究低温-高温退火后硅片红外光谱的变化是有意义的。图 2(a) 给出了经 720°C 106h 退火的中氧样品再经 950°C 退火, $9\mu\text{m}$ 吸收带的变化情况。我们发现,随着退火时间的延长,原 $9\mu\text{m}$ 吸收带逐渐向长波方向漂移,且吸收率逐步回复,图 2(b) 给出了吸收带中心波数的漂移曲线和吸收率的回复曲线。低温退火形成的宽化的吸收带,在高温退火时,不仅中心峰位向长波漂移,而且吸收带的半峰宽 FWHM 也随之减小。同时,在短波方向逐渐隆起一个新的吸收峰,我们很容易想到将它与前面提到的 1224 cm^{-1} 峰联系起来。由于在 950°C 下,氧仍处于过饱和状态,氧沉淀分解回到间隙位置的可能性是不存在的,因此, $9\mu\text{m}$ 带的漂移与回复只能解释为某种 SiO_2 沉淀的形成。

上面的结果,可以用 $\text{Hu}^{[6]}$ 的方法做一个半定量的讨论。这个方法是建立在 Ruppin 和 Engleman^[2] 理论上的。Ruppin 和 Englemann 指出,对于镶嵌在介质中的具有不同折射率且尺寸小于入射波长的微小粒子,用声子波矢 q 的简谐格波来描述晶格的振动模式是不适宜的,因为在粒子中存在一定程度的极化。我们就从粒子的极化过程来讨论问

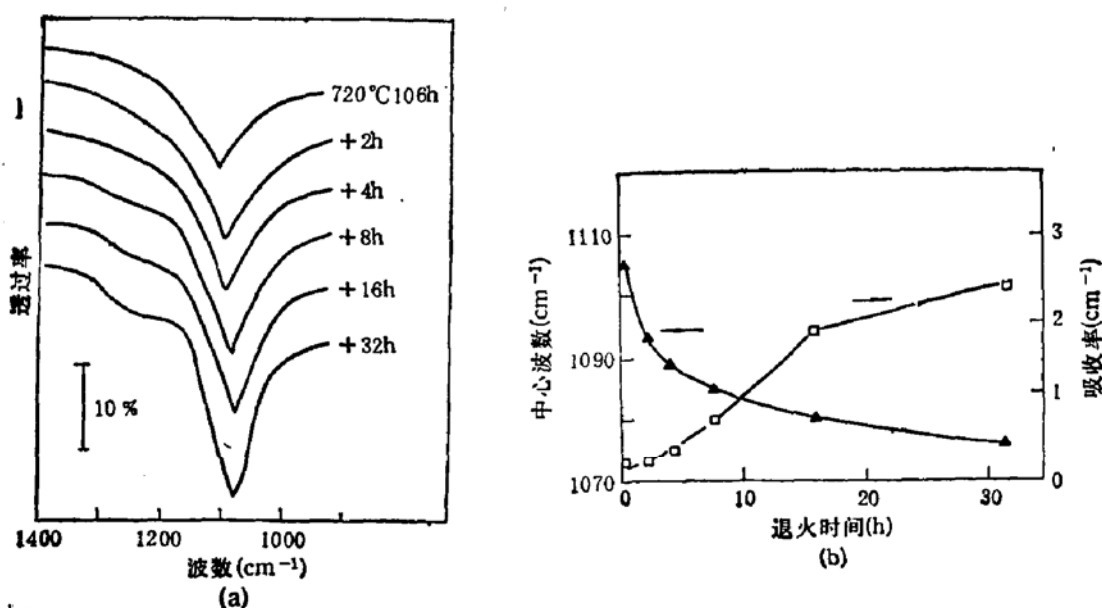


图2 (a)中氧样品经 720°C 106h 退火+950°C 退火, 9 μ m 带随退火时间的变化
(b) 中心波数(Δ)吸收率的变化

题。考虑镶嵌于介电常数为 ϵ_m 的基体中的介电常数为 ϵ_p 的椭球粒子(半轴 a 、 b 、 c)，由文献[13]可知，当粒子外部势为 ϕ_0 时，内部势 ϕ_i 为：

$$\phi_i = \frac{\phi_0}{1 + \frac{L_i(\epsilon_p - \epsilon_m)}{\epsilon_m}}$$

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{d\xi}{(\xi^2 + \xi)f(\xi)} \quad (1)$$

$$f(\xi) = \{(\xi + a^2)(\xi + b^2)(\xi + c^2)\}^{1/2}$$

粒子形状的影响反映在 L_i ($i = a, b, c$) 中, L_i 称为沿 i (a, b, c) 轴的去极化因子。几种特殊形状的去极化因子是,

$$\begin{aligned} \text{片状} & L_a = L_b = 0 \quad L_c = 1 \\ \text{球形} & L_a = L_b = L_c = 1/3 \\ \text{针状} & L_a = L_b = 1/2 \quad L_c = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

当粒子尺寸小于入射波长时,由式(1)可知,粒子内部场 E_i 是均匀的且方向与外场 E_0 一致。这样,

$$E_i = g' \cdot E_0 \quad (3)$$

其中 g' 是对角的张量,对角线上各元对应于沿粒子各主轴的去极化因子。将 E_i 和 E_0 的表述由粒子坐标变换到外场坐标,则相当于将张量 g' 作变换 $g = \bar{A}' \cdot g' \cdot A$, 其中矩阵 A 的各元是粒子坐标轴与外场坐标轴之间夹角的余弦,它是正交的。当粒子在空间取向完全无规时,很容易得到 $g = \frac{1}{3} g'$ 。

根据 Genzel 和 Martin^[14] 发展起来的平均介电常数 ϵ_{av} 的连续介质理论,

$$\epsilon_{eff} = 1 + \frac{(1-f)(\epsilon_m - 1) + f(\epsilon_p - 1)g}{(1-f) + fg} \quad (4)$$

而在半导体中行进电磁波, 介质对它的吸收可以表示为

$$\alpha = 4\pi\nu \cdot \text{Im}[n^*] \quad (5)$$

式中, n^* 是复折射率, $n^* = n - ik$, 它与复介电常数 $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ 通过麦克斯韦关系式相联系。

$$\begin{cases} \epsilon_1 = n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 = 2nk \end{cases} \quad (6)$$

这里, f 是粒子所占分数, ν 是波数 (cm^{-1})。联立式(1)至式(6)各式, 就可以计算出含不同形状的沉淀粒子在不同的沉淀分数下, 硅样品的吸收率。

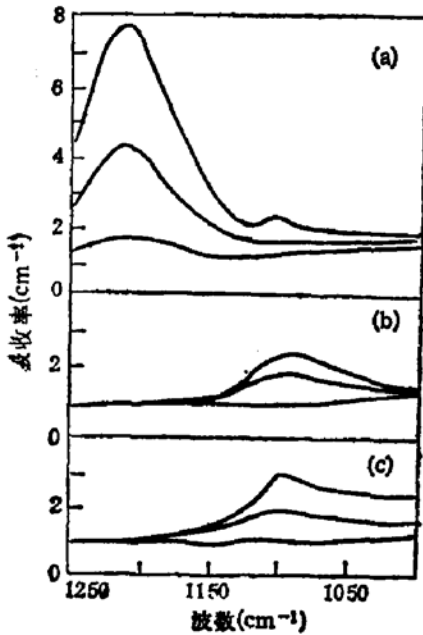


图3 硅中氧沉淀产生的红外吸收的计算结果 (a) 片状, (b) 球形, (c) 针状, 每个图中, 自上而下, 对应的沉淀分数为 $f = 5\text{ppm}$, 20ppm , 40ppm

在我们感兴趣的波长范围, 硅和 SiO_2 的光学数据可以由 Schumann^[23] 和 Hoffman^[24] 等人的工作得到。

图3是在 IBM PC-XT 微机上得到的计算结果。图中按顺序分别给出了片状、球形和针状氧沉淀在三种有代表性的沉淀分数下的吸收曲线。对于片状和球形沉淀, 的确分别在 1220cm^{-1} 和 1090cm^{-1} 附近出现了两个吸收峰, 它们可以令人满意地各自与前面提到的 1224cm^{-1} 和 1075cm^{-1} 两个吸收联系起来, 即 1224cm^{-1} 对应着片状氧沉淀的吸收, 而 1075cm^{-1} 可能对应着球形的, 不过, 在相同的沉淀分数下, 片状氧沉淀引起的吸收比球形的大两倍。针状粒子的结果有点不同, 它产生的吸收强度与球形粒子的相当, 但峰的位置随沉淀分数的增加而逐步向长波方向移动当 $f = 40\text{ppm}$ 时, 峰的位置是 1100cm^{-1} 。

图3可以用来解释我们所得到的的一些实验事实。首先, 少量(约 5ppm) 片状沉淀就可以引起明显的 1224cm^{-1} 吸收, 而高、中氧单晶在生长后期极易产生少量沉淀, 故这些晶体在原生态下便存在 1224cm^{-1} 吸收, 而产生相同强度的 1075cm^{-1} 吸收, 约需 20ppm 的球形沉淀, 故原生态晶体中见不到这个吸收峰。其次, 图3表明各种形状产生的吸收都不是尖锐的而是缓变的。因此, 低温退火过程中, 各种形状沉淀的大量增加, 导致 $9\mu\text{m}$ 带的宽化, 其中, 1075cm^{-1} 吸收的加强, 以及介于球形沉淀吸收和 1106cm^{-1} 吸收之间的针状沉淀产生的吸收, 可能构成了 $9\mu\text{m}$ 带宽化的主要原因。这些推论也为许多电镜研究结果做了一个说明。Salisbury 报道^[27], 650°C 处理, 主要缺陷是沿 $\langle 110 \rangle$ 方向伸长的棒形缺陷以及具有球形反差特征的微小缺陷。Tempelhoff 指出^[28], 在 $600-800^\circ\text{C}$ 的整个温区都存在上述棒状缺陷。高愈尊的实验表明^[28], 在 $700-800^\circ\text{C}$ 内主要是直径在 $125-500\text{\AA}$ 范围内的具有球形反差特征的沉淀物。而 Shimura 和 Tsuya 发现^[29], 750°C 退火得到的是直径小于 650\AA 的片状沉淀。井上直久^[20] 和阿布孝夫^[21] 等人的工作都支持这一结果。最近, Bergholz 等人的工作表明, 635°C 退

火生成的氧沉淀包括棒状片状和球形等三种类型。这与我们红外光谱的分析结果是一致的。

我们尝试通过图 3 来解释经 720°C 106h + 950°C 退火处理的中氧样品 $9\ \mu\text{m}$ 带回复以及向长波方向漂移的现象。我们在 H-800 扫描透射电镜上分析了经 720°C 106h + 950°C 16h 中氧样品薄膜。图 4 给出了沿 $\langle 100 \rangle$ 投影方向的一个沉淀粒子^{*}, 其大小约为 $4500\ \text{\AA}$, 在这个投影方向上, 具有各边平行于 $\langle 110 \rangle$ 方向的方形衬度, 沿 $\langle 400 \rangle$ 方向存在四条黑棱, 所以这是一个八面体沉淀, 八个面为基体的 $\{111\}$ 面所包围, 没有观察到第二套衍射斑, 在沉淀附近还观察到大量的插入型层错, 这是氧沉淀释放出间隙硅原子引起的。许多作者都曾观察到大量的八面体或切角八面体沉淀, 但是经高温 (1000°C 左右) 处理后, 从未发现片状或针状氧沉淀, 当然也未曾发现球形沉淀, 但我们看到大量的八面体沉淀, 我们认为, 正是这种八面体状沉淀产生了类似于球形沉淀的 $1075\ \text{cm}^{-1}$ 吸收, 这就是 $9\ \mu\text{m}$ 带回复和漂移的原因。

我们可以根据 Robin 和 Engleman 的理论, 以及文献 [23, 24], 讨论图 3 计算出来的几个主要吸收的归属。文献 [23, 24] 分析了石英的喇曼振动谱, 表明位于 1072 和 $1235\ \text{cm}^{-1}$ (或 1065 和 $1200\ \text{cm}^{-1}$) 的喇曼谱峰是 TO-LO 对。但是, 由于选择性原则, 这里的 TO ($1072\ \text{cm}^{-1}$) 峰被认为是红外活性的 E_1 振动, 而 LO ($1235\ \text{cm}^{-1}$) 峰被认为是红外非活性的 E_1 振动。然而, 正如 Robin 和 Engleman^[22] 所指出的那样, 当镶嵌在介质中的粒子尺寸小于入射波长时, 粒子中存在一定程度的极化, 这时通常的选择吸收定则将得到修正。所以, 我们有理由将图 3 中的 $1090\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1220\ \text{cm}^{-1}$ 吸收分别指派为 TO 和 LO 支振动吸收。我们注意到, 由式 (2) 给出的薄片的法向去极化因子为 1, 这意味着薄片中的强烈极化。

本文中, 高、中氧含量样品的碳含量很低 (低于 $1 \times 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$), 所以没有考虑碳含量的影响。最近发表了 450°C 退火后, O-C 复合体吸收研究结果^[25], 区分这些吸收, 有待深入的工作。

四、结 论

我们对经低温 670°C 和 720°C 退火及低-高温二步退火后的不同氧含量的 P 型 CZ Si 样品进行了红外光谱研究。低温退火后, $9\ \mu\text{m}$ 吸收带在减弱的同时发生宽化。对于高氧样品, 一定时间后可以看到 $1075\ \text{cm}^{-1}$ 吸收。根据微小粒子的光吸收理论所做的计算表明, 片状沉淀和球形沉淀分别产生 $1220\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1090\ \text{cm}^{-1}$ 吸收, 它们被认为分别对应于实验上观察到的 $1224\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1075\ \text{cm}^{-1}$ 吸收, 并且被分别指派为 SiO_2 的 LO 支和 TO 支吸收。大量沉淀的形成, 特别是球形和针状沉淀的形成, 导致了 $9\ \mu\text{m}$ 带的宽化。发现, 经 720°C 106h + 950°C 二步退火的样品, $9\ \mu\text{m}$ 带随高温退火时间的延长, 吸收率回复且向长波方向漂移。电镜观察表明二步退火样品产生了大量八面体状沉淀。认为这种八面体状沉淀产生了类似于球形沉淀的吸收。

* 图 4 见图版 L

参 考 文 献

- [1] R. J. Collins and H. Y. Fan (范绪筠), *Phys. Rev.*, **93**, 674, (1954).
- [2] H. J. Hrostowski and W. Kaiser *J. Chem. Phys.*, **33**, 980, (1960).
- [3] ASTM, F121-79, vol. 43.
- [4] P. Capper, *J. Appl. Phys.*, **48**, 1648(1978).
- [5] K. Tempelhoff *et al.*, *Semiconductor 1977* pp. 585, N. J. (1977); *Semiconductor 1981* pp. 244 N. J. (1981).
- [6] F. Shimura, Y. Ohnishi and H. Tsuya, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 867, (1981).
- [7] S. M. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 561, (1980).
- [8] S. M. Hu, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5945, (1980).
- [9] ASTM, F121-76, Vol. 43.
- [10] A. R. Bean and R. C. Newmann, *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 255, (1972).
- [11] G. S. Oerelen J. L. Lindström and J. W. Corbett, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 241, (1980).
- [12] R. Ruppin and R. Englemann, *Rep. Prog. Phys.*, **33**, 149, (1970).
- [13] C. F. Bohren and D. R. Huffmann, *Absorption and Scattering of light by small particles*, N. Y, (1982).
- [14] L. Genzel and T. P. Martin, *Surf. Sci.*, **34**, 33(1973).
- [15] P. A. Schumann *et al.*, IBM Tech. Rept, TR. 22. 1008 (1970).
- [16] G. Hoffman A. Nagy and L. Puskas, *J. Phys.*, **D8**, 1044, (1975).
- [17] I. G. Salisbury, *Phys. Status Solidi (a)*, **61**, K133(1980).
- [18] 高愈尊, *物理学报*, **33**, 841(1984).
- [19] F. Shimura and H. Tsuya, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1062, (1982).
- [20] K. Wada J. Osaka and N. Inoue, *应用物理*, **48**, 1126(1979); *J. Crystal. Growth*, **49**, 749, (1980).
- [21] 阿布孝夫 原田博文, *应用物理*, **55**, 333, (1986).
- [22] W. Bergholz J. L. Hutchison and G. R. Bocker, *Semiconductor Silicon*, 1986, pp874, N. J. (1986).
- [23] J. E. Scott and S. P. S. Porto, *Phys. Rev.*, **161**, 903(1967).
- [24] F. L. Galeener and G. Lucovsky, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 1474(1976).
- [25] J. L. Lindström, H. Weman, and G. S. Oehrlein, *Phys. Status Solidi (a)*, **99**, 581(1987).

Infrared Absorption of Oxygen Precipitation in CZ Silicon

Zhong Lei* and Zhao Xinghua

(Central South University of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Changsha)

Abstract

The oxygen precipitation in P-CZ silicon with various oxygen content has been studied by means of IR absorption and TEM. The calculation based upon the theory of optical absorption by small particles shows that platelet and spheric precipitates lead to the absorption bands located at about 1220 cm^{-1} and 1090 cm^{-1} , respectively, which have been assigned to LO and TO bands and related with experimentally observed 1224 cm^{-1} and 1075 cm^{-1} absorption. It is believed that the formation of numerous precipitates, pecially the spherical and noddle-like, results in the broadening of $9\mu\text{m}$ band during the low temperature annealing. It is found that in samples undergoing two-step annealing, $720^\circ\text{C}106\text{h} + 950^\circ\text{C}$, the absorption of $9\mu\text{m}$ band recovered and its peak shifted toward long wave direction. TEM observation shows the existence of a lot of octahedral precipitates in these samples, which is thought to produce the similar absorption as that of spheric precipitates and to be responsible to the change of $9\mu\text{m}$ band.

KEY WORDS: CZ Silicon, Oxygen precipitate, IR, TEM, $9\mu\text{m}$ absorption

*: Present address: Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing.