

氮气气氛下直拉硅中氮含量的 红外光谱测定^①

谢书银 石志仪

(中南工业大学应用物理与热能工程系, 长沙 410083)

摘要 提出了利用直拉硅中与氮有关的特征红外吸收峰 963、996、1081 及 1027 cm^{-1} 确定直拉硅中氮含量的计算公式, 并进行了多种样品实测。该法克服了只用 963 cm^{-1} 峰测定直拉硅中氮使结果偏低的弊病, 方法相对偏差为 5%~20%。

关键词 硅 氮 红外吸收光谱法

减压氮气气氛下生长的含氮直拉硅单晶 (NCZ-Si), 以其较低的成本和优良的机械性能已成功用于功率晶体管生产, 准确地测定 NCZ-Si 中氮含量已提到了日程上。Itoh Y^[1] 利用硅中氮的 963 cm^{-1} 吸收峰的吸收系数给出了用红外光谱法测定硅中氮的计算公式:

$$[N] = (1.83 \pm 0.24) \times 10^{17} \alpha_{963 \text{cm}^{-1}} \text{ at.} / \text{cm}^3 \quad (1)$$

此式测定的是以氮对状态存在于硅中的氮含量, 当它用于测定区熔硅中的氮含量时取得了满意结果。在研究含氮直拉硅中氮行为时, 一般也使用此公式表示 CZ 硅中的氮含量^[2, 3], 但是发现计算的氮含量总是比实际含量偏低且不稳定。目前对于直拉硅单晶中氮含量的测定还没有一个公认的较准确、方便的测定方法。Wagner P^[4] 在掺氮 CZ 硅中发现在氮的特征吸收峰 963 cm^{-1} 附近有三个伴生峰, 并认为这些伴生峰来源于硅中氮与氧的络合。刘培东^[5] 等进一步提出附近的三个伴生峰 966 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} 及 1027 cm^{-1} 分别是由于氮-硅键上的硅原子上插入一个、两个和三个氧原子引起 N-Si 键的伸缩振动频率的增加所致。作者^[6] 发现 NCZ 硅在 550 $^{\circ}\text{C}$ 热处理时, 随着 963 cm^{-1} 峰的逐渐变弱, 996 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} 及 1027 cm^{-1}

峰则逐渐变强, 表明 NCZ 硅中的氮在 550 $^{\circ}\text{C}$ 时由 N-N 形式逐渐转变为 N-Si-O 络合物。大量实验表明由一个 N-N 对转变为相应的氮-硅-氧络合物引起 963 cm^{-1} 峰吸收系数的下降与 966 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} 或 1027 cm^{-1} 峰吸收系数的上升之间有着某种固定比例关系。CZ 硅在拉晶过程中经历了这个热处理过程, 因此硅中氮不仅以氮对形态存在, 还与 CZ 硅中固溶的氧发生络合, 以氮-硅-氧络合物形态存在, 为此作者认为测定 CZ 硅中氮含量时, 不仅应考虑以 N-N 对形态存在的氮, 还应考虑络合物中的氮, 即用红外吸收光谱法测定 CZ 硅中氮含量时不仅要考虑 963 cm^{-1} 峰, 还要同时考虑其三个相应的伴生峰。刘培东^[7] 对此曾做了粗略修正。本文从实验出发得出 963 cm^{-1} 峰吸收系数的下降与其三个伴生峰吸收系数的增加之间的比例关系, 给出综合考虑四个吸收峰测定 CZ 硅中氮含量的经验公式, 并用于实际样品的测定。

1 试验部分

1.1 仪器及工作条件

Nicolet-700FTIR 仪, 用差减法测定含氮 CZ 硅中 963 cm^{-1} , 996 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} 及 1027 cm^{-1} 的吸收系数, 参比样品为厚 4 mm 的真空区熔单晶硅。分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 100 次。

1.2 试剂

硝酸、氢氟酸、均为分析纯。

1.3 样品制备

厚度为 4 mm 的 NCZ 硅片, 用 M20 金刚砂双面研磨至无肉眼可见切痕及划道, 用硝酸-氢氟酸混合液化学抛光至呈镜面。

2 结果与讨论

2.1 CZ 硅中含氮量计算公式的拟合

设 CZ 硅中 963 cm^{-1} 峰吸收系数 $\alpha_{963\text{ cm}^{-1}}$ 下降一单位, 引起 996 cm^{-1} 峰、 1010 cm^{-1} 峰或 1027 cm^{-1} 峰吸收系数上升 $\frac{1}{X}$ 、 $\frac{1}{Y}$ 或 $\frac{1}{Z}$ 单位, CZ 硅中氮的总含量可用下式表示:

$$[N] = 1.83 \times 10^{17} \Sigma \alpha \text{ at. / cm}^3 \quad (2)$$

式中 $\Sigma \alpha = \alpha_{963\text{ cm}^{-1}} + X \alpha_{996\text{ cm}^{-1}} + Y \alpha_{1018\text{ cm}^{-1}} + Z \alpha_{1027\text{ cm}^{-1}}$ 。通过大量实验, 拟合得到 $X = 1$, $Y = 1$, $Z = 2$ 。因此 CZ 硅中氮含量经验表达式为:

$$[N] = 1.83 \times 10^{17} (\alpha_{963\text{ cm}^{-1}} + \alpha_{996\text{ cm}^{-1}} + \alpha_{1018\text{ cm}^{-1}} + 2\alpha_{1027\text{ cm}^{-1}}) \text{ at. / cm}^3 \quad (3)$$

2.2 X、Y、Z 值准确度的验证

取一片 NCZ 硅片, 将其切成六瓣, 分别在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下经历不同时间热处理后, 测定各与氮有关的吸收峰的吸收系数, 代入 (3) 求得氮含量, 表 1 列出所得结果。六瓣硅片的氮含量平均值 $[\bar{N}] = 11.7 \times 10^{15} \text{ at. / cm}^3$, 标准偏差为 $S = 0.58 \times 10^{15} \text{ at. / cm}^3$, 相对标准偏差为 5%, 表明 X、Y、Z 值有良好的准确性。

2.3 样品分析

(1) 同一样品, 四次分析结果为 12.4×10^{15} , 10.8×10^{15} , 11.6×10^{15} 及 $11.6 \times 10^{15} \text{ at. / cm}^3$, 平均值为 $11.6 \times 10^{15} \text{ at. / cm}^3$ 。相对偏差为 6.5%。结果十分令人满意。

表 1 经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后 CZ 硅的各吸收峰吸收系数及氮含量

热处理时间/h	$\alpha_{1027\text{ cm}^{-1}}$	$\alpha_{1018\text{ cm}^{-1}}$	$\alpha_{996\text{ cm}^{-1}}$
0	0.0043	0	0.0048
4	0.0067	0.0005	0.0067
8	0.0056	0.0033	0.0084
16	0.0059	0.0041	0.0093
25	0.0065	0.0052	0.0081
36	0.0064	0.0062	0.0075

热处理时间/h	$\alpha_{963\text{ cm}^{-1}}$	$\Sigma \alpha$	$\frac{[N]}{10^{15} \text{ at. } \cdot \text{ cm}^{-3}}$
0	0.0121	0.0255	10.8
4	0.0086	0.0292	12.3
8	0.0038	0.0267	11.3
16	0.0040	0.0292	12.3
25	0.0013	0.0276	11.6
36	0.0015	0.0280	11.8

(2) 某原生 NCZ 硅棒各部位氮含量分析: 表 2 列出用公式 (1) 及公式 (3) 计算的 NCZ 原生硅单晶棒各部位的氮含量。由比较可见, 用 $\alpha_{963\text{ cm}^{-1}}$ 计算的结果比用 $\Sigma \alpha$ 计算的明显偏低。尤其是头部偏低更多, 这是因头部在拉晶冷却过程中在单晶炉内经历了更长时间的 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的保温时间, 更多的 963 cm^{-1} 峰所对应的 N-N 转化为伴生峰所对应的氮-硅-氧络合物所致, 故只用 963 cm^{-1} 吸收峰计算氮含量, 导致头部更大的测试误差。由表 2 可以看出, 用 963 cm^{-1} 峰计算氮含量, 只能测出总氮含量的 14% ~ 47%。

表 2 原生 NCZ 硅棒各部位氮含量

样号	用 963 cm^{-1} 计算 $\frac{[N]}{10^{14} \text{ at. } \cdot \text{ cm}^{-3}}$	用 $\Sigma \alpha$ 计算 $\frac{[N]}{10^{14} \text{ at. } \cdot \text{ cm}^{-3}}$	比值
A 头部	2.2	16	0.14
B 近头部	2.3	18	0.13
Z 中部	8.4	32	0.26
W 尾部	50.5	107	0.47

(3) 经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热循环的 NCZ 硅: 在经历 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热循环时, 硅中氮对与氮-硅-氧络合物建立起相互转化的热平衡, 在此热循环中, 氮含量应为定值, 表 3 给出用式 (3) 计算的 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热循环中 NCZ 中氮的含量。测定相对标准偏差为 20%, 这对含量仅为 $10^{15} \text{ at. / cm}^3$ ($\sim 10^{-7}$) 量级的痕量分析, 其精度也

是令人满意的。

表3 600~800℃热循环硅片的氮含量

序号	热处理	$\Sigma\alpha$	$\frac{[N]}{10^{15} \text{ at. } \cdot \text{ cm}^{-3}}$
1 [#]	600℃, 1h	0.0116	4.9
2 [#]	1 [#] + 700℃, 1h	0.0088	3.7
3 [#]	2 [#] + 800℃, 1h	0.0089	3.8
4 [#]	3 [#] + 700℃, 1h	0.0069	2.9
5 [#]	4 [#] + 600℃, 1h	0.0075	3.2

3 结论

用经验公式(3)计算CZ硅中氮的含量,其精密度相当令人满意,其结果显然比用公式(1)计算的更为合理,此法可作为实验室测定

CZ硅中氮含量的一个简便准确的补充方法。

参考文献

- 1 Itoh Y, Nozaki T, Masui T *et al.* Appl Phys Lett, 1985, 47: 488.
- 2 祁明维, 潭淞生, 朱 斌等. 半导体学报, 1991, 12: 219.
- 3 杨德仁, 阙端麟. 半导体学报, 1995, 16: 608.
- 4 Wagner P, Oeder R, Zulehner W. Appl Phys, 1988, A46: 73.
- 5 刘培东, 余思明等. 中南矿冶学院学报, 1991, 22: 696.
- 6 谢书银, 石志仪, 余思明等. 半导体学报, 1993, 14: 174.
- 7 刘培东. 见: 中国电子学会第七届信息电子材料测试与分析学术会议, 杭州: 中国电子学会电子材料专业学会, 1992: 159.

DETERMING NITROGEN IN CZOCHRALSKI-SILICON BY INFRARED ABSORPTION SPECTROMETRY

Xie Shuyin, Shi Zhiyi

*Department of Applied Physics and Heat Engineering,
Central South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT The calculation formula for determination of nitrogen in CZ-Si grown under nitrogen atmosphere by infrared absorption lines related to nitrogen at 963, 996, 1018 and 1027 cm^{-1} was given and the samples were measured with RSD 5% ~ 20%. This method eliminated the deviation caused by using only 963 cm^{-1} in CZ-Si.

Key words silicon nitrogen infrared absorption spectrometry

(编辑 吴家泉)