

## О необычной "полосе" поглощения в инфракрасном спектре кремния, отжигающегося при высокой температуре с последующим быстрым охлаждением

© Н.С. Жданович

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 7 февраля 1996 г. Принята к печати 11 апреля 1996 г.)

В инфракрасных спектрах поглощения полученного зонной плавкой кремния, подвергнутого циклической термообработке при  $1250^\circ\text{C}$  с быстрым охлаждением после каждого отжига и с частичным снятием термического окисла в каждом цикле, обнаружена необычная "полоса" поглощения с гигантской полушириной. Предложена модель, объясняющая наблюдаемые особенности спектра трансформацией в процессе термообработки нанопреципитатов примесей, содержащихся в исходном кремнии, и микроблочной структурой материала.

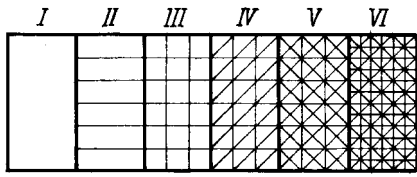
Технологический процесс изготовления кремниевых полупроводниковых приборов включает обычно ряд высокотемпературных термообработок (ТО) с частичным снятием термического окисла после некоторых из них. С целью приближенного моделирования этого процесса и изучения влияния таких ТО на внутреннее окисление и другие процессы в кремнии, существенные для качества приборов, проводился следующий эксперимент. Из полученного зонной плавкой слитка кремния диаметром 26 мм были вырезаны вдоль оси слитка плоскопараллельные пластины одинаковой толщины около 1 мм и в несколько см длиной. Каждая пластина была отполирована с обеих сторон по заводской технологии. Две пластины отжигались в потоке кислорода при  $1250^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Затем лодочка с одной из пластин как можно быстрее выдвигалась из печи на воздух, а вторая остывала вместе с печью. С обеих сторон каждой пластины с части поверхности снимался окисел, после чего на этом участке записывался инфракрасный (ИК) спектр пропускания в области  $2\div 25$  мкм. Пропускание измерялось с использованием образца сравнения, которым служила неотожженная пластина из того же слитка, такой же толщины. Из величины пропускания для каждой длины волны  $\lambda$  рассчитывался коэффициент поглощения  $\alpha(\lambda)$ . Затем отжиг повторялся, но окисел снимался с большей площади поверхности, чем в первый раз, после чего спектры пропускания записывались на тех же участках пластин, что и после первого отжига, и на вновь обнаженных участках. И так далее. Топографию поверхности образца и последовательность операций поясняет рис. 1.

В спектрах всех участков (зоны I–VI на рис. 1) проходившей закалку после каждого отжига пластины обнаружена необычная полоса поглощения (рис. 2), настолько широкая, что без сильного сжатия масштаба по  $\lambda$  ее можно было бы и не увидеть. На ее фоне виден пик межзельного кислорода вблизи 9 мкм. Оказалось, что при постепенном удале-

нии кремния с поверхности образца интенсивность этого пика убывает, т.е. кислород, ответственный за пик, сосредоточен в приповерхностных областях пластин. В процессе отжига кислород проникает в образцы из окружающей атмосферы и диффундирует в глубь кремния. Оценка коэффициента диффузии ( $D$ ) в приповерхностном слое, содержащем после ТО повышенное относительно объема образца количество межзельного кислорода, дала результат  $1.1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , хорошо согласующийся с величиной  $0.9 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , полученной из приведенной в работе [1] температурной зависимости  $D$ . Эта зависимость, по-видимому, наиболее корректна, так как в [1] достигнуто совпадение данных разных авторов и в разных температурных интервалах на протяжении 11 порядков изменения величины  $D$ .

Полоса поглощения с гигантской полушириной является объемным эффектом. Абсолютная величина поглощения в максимуме зависит, по-видимому, в первую очередь от скорости охлаждения после отжига и растет с ростом скорости. Заметного изменения интенсивности этого поглощения от числа проведенных отжигов не наблюдается — для кривых 3 и 4 на рис. 2, кроме максимума пика в области 9 мкм, экспериментальные точки, полученные в первых 6 отжигах, мало различаются. Различия в кривых 3 и 6, относящихся к одной и той же зоне, но к разным отжигам, обусловлены скорее влиянием промежуточного отжига с медленным охлаждением и (или) большей скоростью закалки после 8-го отжига. Наблюдаемый эффект легко обратим. Так, после 7-го отжига, сопровождавшегося медленным охлаждением (6 первых сопровождались закалкой), интенсивность полосы уменьшается почти до нуля (кривая 2), но следующий отжиг с закалкой восстанавливает величину этого поглощения (кривая 6).

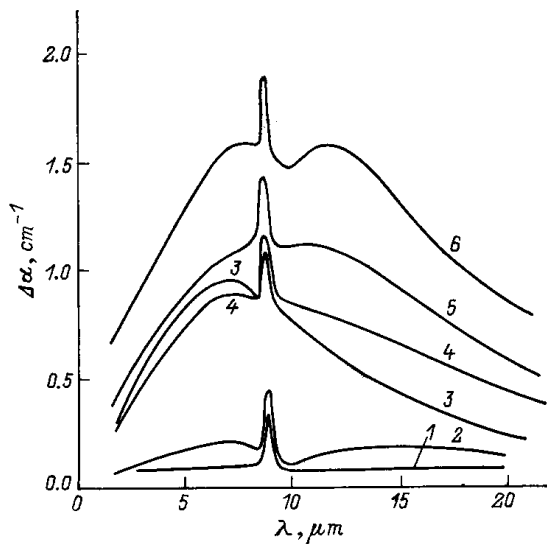
Как видно из рис. 2, форма полосы и положение максимума различаются в разных зонах проходившей закалку рабочей пластины. Так, при перемещении светового зонда вдоль оси слитка (от зоны I к зоне VI)



**Рис. 1.** Схематическое изображение рабочего образца. Термический окисел снимался с обеих сторон пластины после каждого отжига — зона I, после 2-го и всех следующих отжигов — зона II, после 3-го и всех следующих отжигов — зона III и так далее.

полоса превращается в суперпозицию сильно перекрывающихся компонент (кривые 3–5). Особенно четко такое изменение формы полосы проявляется после промежуточного отжига с медленным охлаждением. В этом случае в результате следующего отжига с закалкой появляются два максимума в спектре того участка пластины (зона I), где после первых 6 отжигов с закалкой наблюдался один максимум (ср. кривые 3 и 6). В спектре, где такое раздвоение наиболее четко, эти максимумы находятся около 8 и 12 мкм.

Совокупность всех вышеизложенных наблюдений наталкивает на мысль, что появление в ИК спектре полосы поглощения с гигантской полушириной скорее всего следует связать с наличием в исходном кремнии и (или) трансформацией в процессе проводимой обработки нанопреципитатов оксида и карбида (или, возможно, нитрида) кремния, оптически неактивных



**Рис. 2.** Поглощение ( $\alpha_1$ ) в кремнии, прошедшем цикл термообработки при  $1250^\circ\text{C}$  с медленным (1,2) или быстрым (3–6) охлаждением, относительно поглощения ( $\alpha_0$ ) неотожженного материала,  $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_0$ . 1,3 — зона I после первых 6 отжигов; 2 — зона I после 7-го отжига; 4 — зона V после 5-го и 6-го отжигов; 5 — зона VI после 6-го отжига; 6 — зона I после 8-го отжига.

до ТО. Речь идет не о выпадении частиц второй фазы, что часто имеет место в кремнии при ТО, — полосы поглощения в таком случае имеют существенно меньшую полуширину, чем рассматриваемая здесь полоса. Кроме того, подобные образования в кремнии имеют тенденцию рассасываться при температурах порядка  $1250^\circ\text{C}$  и выше. Здесь скорее может идти речь о слабо упорядоченных и очень мелких скоплениях связей Si–O и Si–C (или Si–N), имеющих необычно широкий разброс по углам между связями и, возможно, по длинам связей. Только в этом случае суперпозиция множества более узких полос с максимумами в широком интервале  $\lambda$ , соответствующих разным вариантам встраивания этих связей в кремниевую матрицу, могла бы дать результат, аналогичный наблюдаемому эффекту. В пользу такого предположения, по-видимому, говорит и результат рентгеновских дифрактометрических измерений на исследуемом кремнии. Кривая качания для этого материала оказалась уширенной по сравнению с обычной для используемого в полупроводниковой технике кремния, что наводит на мысль о возможной микроблочной структуре исследуемого материала. В этом случае интервал  $\lambda$ , в котором распределены пики поглощения встроенных примесных образований, может быть действительно весьма широк. Если вышеизложенные предположения справедливы, то о чрезвычайно малых размерах таких образований может говорить и легкость возникновения и исчезновения полосы с гигантской полушириной при чередовании отжигов с быстрым и медленным охлаждением (рис. 2, кривые 2 и 6). К сожалению, у автора нет информации о происхождении и предыстории использованных в эксперименте пластин, которая несомненно была бы полезна для данного обсуждения.

Положение одного из максимумов вблизи 8 мкм позволяет связать более коротковолновую компоненту полосы с поглощением на связях Si–O. Именно в этой области находится наиболее часто наблюдаемая в спектрах кремния после ТО и обусловленная преципитатами  $\text{SiO}_2$  полоса поглощения с максимумом на  $1230\text{ см}^{-1}$  (см., например, [2]). Следует также отметить, что при изучении состояния кислорода в кремнии при разных ТО во многих спектрах у основания пика межузельного поглощения на 9 мкм имеется далеко распространяющееся в обе стороны по  $\lambda$  дополнительное поглощение (см., например, [3]), не получившее до сих пор какого-либо объяснения. Не исключено, что в основе его лежат процессы, родственные тем, которые привели в нашем исследовании к появлению полосы поглощения с гигантской полушириной.

Более длинноволновая компонента с максимумом около 12 мкм с наибольшей вероятностью может быть приписана скоплениям связей Si–C [4]. Тогда изменение соотношения этих компонент в спектрах от разных зон закаливавшейся пластины может отражать

различие в содержании и (или) состоянии О и С в разных частях слитка. Увеличение длинноволновой компоненты после проведения промежуточного отжига с медленным охлаждением может быть связано с образованием в процессе такого охлаждения зародышей для более интенсивного последующего формирования скоплений связей Si-C, проявившихся после отжига с закалкой. Одновременное формирование скоплений Si-O и Si-C связано, по-видимому, с компенсацией внутренних механических напряжений в образце. Встраивание в кремний скоплений связей Si-O создаст в кристалле напряжения сжатия, и одновременное встраивание связей Si-C должно уменьшать эти напряжения и понижать внутреннюю энергию системы. Такого рода процессы наблюдались, например, при имплантации в кремниевые пластины ионов кислорода [5]. Для компенсации обусловленных связями Si-O механических напряжений могут в принципе служить и скопления связей Si-N, тем более, что максимум поглощения на валентных колебаниях связей Si-N в нитриде кремния также находится вблизи 12 мкм. Хотя содержание азота в обычном промышленном кремнии много ниже, чем углерода и кислорода (см., например, [6]), отсутствие достаточной информации об исходном материале не позволяет полностью исключить такую возможность.

Несмотря на то что изложенные здесь соображения нельзя считать строго доказанными и все обсужденные наблюдаемые факты носит предположительный характер, ввиду отсутствия реальных возможностей для получения дополнительной информации, а также учитывая необычный характер наблюдаемого эффекта, автор считает целесообразным опубликование этих наблюдений даже на данной стадии работы.

В заключение автор выражает признательность М.П. Щеглову за проведение рентгеновских дифрактометрических измерений и В.И. Соколову за внимание и помощь на первом этапе работы.

## Список литературы

- [1] G.D. Watkins, J.W. Corbett, R.S. McDonald. *J. Appl. Phys.*, **53**, 709 (1982).
- [2] S.M. Hu. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5945 (1980).
- [3] K. Tempelhoff, F. Spigelbeig, R. Gleichmann, D. Wruck. *Phys. St. Sol. (a)*, **56**, 213 (1979).
- [4] A.R. Been, R.C. Newman. *J. Phys. Chem. Sol.*, **32**, 1211 (1971).
- [5] В.И. Соколов, И.Л. Шульпина, С.А. Гончаров, Н.С. Жданович. *Электрон. техн. Сер. 6, Материалы*, вып. 7(216), 6 (1991).
- [6] T. Nozaki, Y. Yatsurugi, N.A. Kiyama, Y. Endo, Y. Makide. *J. Radioanalyt. Chem.*, **19**, 109 (1974).

Редактор Л.В. Шаронова

## On the unusual absorption "band" in the infrared spectrum of silicon annealed at a high temperature with the subsequent rapid cooling

*N.S. Zhdanovich*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The unusual absorption "band" with enormous halfwidth was detected in the infrared spectrum of silicon subjected to the cyclic thermal treatment at 1250° C with the rapid cooling after every anneal and the partial removing of thermal oxide in each cycle. An attempt is made to interpret the observed features of spectrum.