

用光伏法及红外吸收法分析硅单晶质量

吴建国 刘士毅
 (华侨大学) (厦门大学)

摘要 本文用光伏法测定样品的少子扩散长度,论证放宽直线拟合的 T. S. Moss 条件,用红外吸收法测定样品的氧、碳含量并样品的品质. 实验发现,硅单晶的红外吸收光谱($\alpha-\lambda^{-1}$)的基线愈高,则其中的少子扩散长度愈短,反之亦然. 还探讨了基线的物理性质.

关键词 硅单晶, 光伏, 红外吸收, 少子扩散长度, 氧含量, 碳含量, 基线

0 引言

硅单晶质量是提高半导体器件性能和成品率的基础,对 LSI 和 VLSI 以及高反压器件等尤其重要^[1]. 少子扩散长度是硅单晶品质的重要参数,它与晶体结构完整性和晶体中的杂质、缺陷密切相关,但仍不能完全表征硅单晶的内在质量. 氧、碳是硅中主要、最活跃的非金属杂质,它们在晶体中的含量和所处的状态与晶体生长条件、热历史有密切关系,同时对晶体的性质、器件工艺和质量有重要影响.

研究光与半导体相互作用规律,为检测半导体材料参数提供理论依据和手段. 本文用标准方法——光伏法和红外吸收法的无损检测手段,分别测定硅单晶的少子扩散长度和氧、碳含量,探讨了硅单晶的红外吸收光谱与少子扩散长度间的关系.

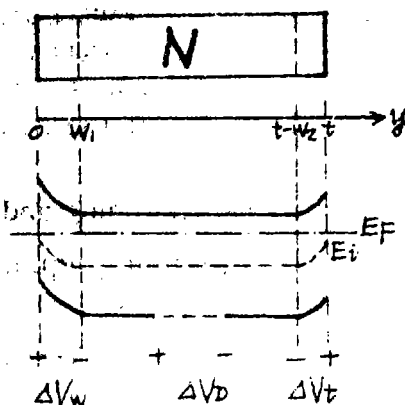


图1 样品结构与能带简图
 (图中, t 为样品厚度, w_1, w_2 分别为前、后表面势垒宽度)

1 理论

1.1 光伏法原理

图1为表示样品结构(以N型样品为例)及无光照时的能带草图.图中还标出光照前表面时的各光伏值符号. ΔV_{f} 和 ΔV_{r} 分别为前、后表面光电压值, ΔV_{b} 为体内Dember电压.光照后产生的总光伏值 ΔV_{g} 为

$$\Delta V_{\text{g}} = \Delta V_{\text{f}} + \Delta V_{\text{r}} + \Delta V_{\text{b}}. \quad (1)$$

由于 $|\Delta V_{\text{f}}| \ll |\Delta V_{\text{f}}|$ 或 $|\Delta V_{\text{r}}|$,光伏值取决于 ΔV_{f} 和 ΔV_{r} .当 λ 射光波长较短时,即吸收长度 $l < l/4$, ΔV_{g} 则主要由 ΔV_{f} 决定,因而

$$N \text{ 型: } \Delta V_{\text{g}} = |\Delta V_{\text{f}}|, \quad (2)$$

$$P \text{ 型: } \Delta V_{\text{g}} \approx -|\Delta V_{\text{r}}|, \quad (3)$$

$$\Delta V_{\text{f}} = \frac{KT}{q} \ln(1 + \frac{jw}{c})^{(2)}, \quad (4)$$

$$C = n_0 q (\frac{KT}{2\pi m^*})^{1/2} \exp(-\frac{q(V_{\text{f}})_0}{KT}). \quad (5)$$

式中, $(V_{\text{f}})_0$ 为光照前的表面势垒高度, n_0 为样品的多子浓度, m^* 为多子有效质量, j_{w} 为半导体表面光生电流密度并包括:(a)光子在势垒区被吸收,激发产生的电流密度 $j_{1\text{w}}$;(b)光子在势垒区后一个扩散长度内被吸收,产生的少子扩散到势垒边,被势垒电场扫向表面形成的电流密度 $j_{2\text{w}}$.故有

$$j_{\text{w}} = j_{1\text{w}} + j_{2\text{w}} \quad (j_{1\text{w}} = q \int_0^{x_1} g(y) dy, j_{2\text{w}} = q D_r \frac{d(\Delta p)}{dy}). \quad (6)$$

对前、后表面反射系数均为 R 的样品,计及多次内反射,光生载流子产生率 $g(y)$ 则为⁽³⁾

$$g(y) = \frac{\beta I_0 (1 - R)}{l(1 - R^2 e^{-2y/l})} e^{-y/l} + \frac{\beta I_0 (1 - R) R e^{-2y/l}}{l(1 - R^2 e^{-2y/l})} e^{y/l}. \quad (7)$$

当入射光波长较短,可近似认为光尚未透到背面,即与单面抛光情形一样,因而式(7)简化为

$$g(y) = \frac{\beta I_0 (1 - R)}{l} e^{-y/l}. \quad (8)$$

式中, I_0 为入射光强, β 为量子产额,硅中 $\beta \approx 1$.

考虑入射光垂直照射样品表面.在一维近似及小注 λ 下,光生少子浓度满足方程

$$\frac{d^2 \Delta p}{dy^2} - \frac{\Delta p}{L_p^2} + \frac{1}{D_p} g(y) = 0, \quad (9)$$

式中, Δp , L_p , D_p 分别为光生少子浓度、少子扩散长度、少子扩散系数.对前、后表面的界面复合速度分别为 s_1 , s_2 的样品,依文献[3],当满足 $l > 4l$, $l > 2.5L_p$, $w_1 \ll l$, $w_2 \ll l$,解得

$$\Delta p(0) = \frac{\beta I_0 (1 - R)}{1 - R^2 e^{-2l/l}} \cdot \frac{1}{\frac{D_p}{L_p} + s_1} \cdot \frac{L_p}{l + L_p} = \frac{\beta I_0 (1 - R)}{\frac{D_p}{L_p} + s_1} \cdot \frac{L_p}{l + L_p}. \quad (10)$$

这与 T. S. Moss 条件即 $l \gg l$, $l \gg L_p$, $w_1 \ll l$, $w_2 \ll l$ 下的结果⁽⁴⁾完全一致.因而,T. S. Moss 条件可放宽为 $l > 2.5L_p$, $l > 4l$, $w_1 \ll l$, $w_2 \ll l$.故在等光强条件下,依式(2),(10)可得

$$\Delta V_{\text{g}}^{-1} = C(l + L_p), \quad (11)$$

式中, C 为与波长无关的常数. 式(11)对单、双面抛光样品均适用. 即由样品光伏谱, 直线拟合得到少子扩散长度. 在拟合中, $l-\lambda$ 采用 W. R. Runyun 经验公式

$$l = (0.526367 - 1.14425\lambda^{-1} + 0.585368\lambda^{-2} + 0.039958\lambda^{-3})^{-1} (\mu\text{m}). \quad (12)$$

1.2 红外吸收法原理

硅的红外吸收研究表明: 室温下硅的红外吸收光谱, 在 $9.0498\mu\text{m}$ (1105.0cm^{-1}) 处存在氧的特征吸收峰, 这峰归因于晶格中间隙氧产生的 Si-O 键反对称伸缩振动; 在 $16.47\mu\text{m}$ (607.2cm^{-1}) 处存在碳的特征吸收峰, 这峰归因于替位碳的局域模振动. 利用这些特征吸收峰, 可测定硅中(间隙)氧、(替位)碳含量^[6].

1.2.1 杂质吸收系数的计算

$$\text{定义吸光度 } A = \ln \frac{1}{T}. \quad (13)$$

考虑一束红外光垂直入射到样品表面, 计及多次内反射, 则透过率为

$$T = \frac{(1-r)(1-R)e^{-\alpha_0 l}}{1 - rRe^{-2\alpha_0 l}}, \quad (14)$$

式中, R, r 分别为样品前、后表面反射系数; α_0 为样品吸收系数, 且存在关系

$$\alpha_0 = \alpha_i + \alpha_g + \alpha_c = \alpha_i + \alpha_s, \quad (15)$$

$\alpha_i, \alpha_g, \alpha_c$ 分别为样品的杂质、晶格、自由载流子吸收系数. 对我们的样品, 电阻率大于 $0.1\Omega \cdot \text{cm}$, α_c 可忽略. 由式(13—15)得

$$\alpha_i = \frac{1}{l} (A_s - A_r) - \frac{1}{l} \ln \left[\frac{1 - rRe^{-2(\alpha_i + \alpha_g)l}}{1 - rRe^{-2\alpha_0 l}} \right] \quad (16)$$

$$\stackrel{\text{当 } R=r}{=} \frac{1}{l} (A_s - A_r) - \frac{1}{l} \ln \left[\frac{1 - R_2 e^{-2(\alpha_i + \alpha_g)l}}{1 - R^2 e^{-2\alpha_0 l}} \right] \quad (17)$$

$$\stackrel{+}{=} \alpha_i' - \Delta\alpha_i, \quad (18)$$

式中, $\alpha_i' = \frac{1}{l} (A_i - A_r)$ 为不计薄片修正的 α_i .

$$\Delta\alpha_i = \frac{1}{l} \ln \left[\frac{1 - R^2 e^{-2(\alpha_i + \alpha_g)l}}{1 - R^2 e^{-2\alpha_0 l}} \right]. \quad (19)$$

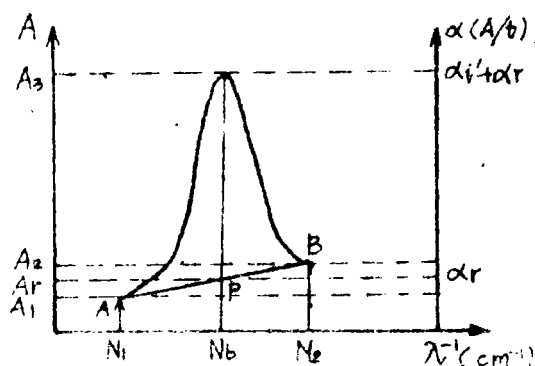


图2 红外吸收光谱图(A_r 即为基线)

由于 $\Delta\alpha_i > 0$, 因而加上薄片修正值后的 α_i 变小. 式中参量详见样品的吸收光谱示于图2.

$$A_i = A_2 - \frac{A_2 - A_1}{N_2 - N_1} \cdot (N_2 - N_i). \quad (20)$$

在空气参比法下, $\alpha_i = \frac{A_i}{l}$ 为基线点 P 的高度. 我们的样品为双面化学抛光和机械化学抛光的样品, 考虑光垂直入射样品表面, 由文献[6], 算得样品在 $9.0498\mu\text{m}$ 和 $16.47\mu\text{m}$ 处的反射系数分别为 0.300 和

0.2998.

1.2.2 氧、碳含量的确定

在空气参比法下,采用新的 ASTM⁽⁶⁾,即

$$\left. \begin{aligned} \text{间隙氧} \quad [o] &= 2.45 \times 10^{17} \alpha, \text{原子} \cdot \text{cm}^{-3} \\ \text{替位碳} \quad [c] &= 1.0 \times 10^{17} \alpha, \text{原子} \cdot \text{cm}^{-3} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

因而,通过红外光谱测量,利用式(17)迭代出 α ,再依式(2)就可得到硅中氧、碳含量.

2 实验方法

2.1 光伏测量

用常规方法清洗完的样品,烘干后装入放有硅胶的样品盒 4h 以上,待样品表面和溴钨灯光源稳定后,进行等光强光伏测量,得到重复性好的可靠数据.具体采用电容器耦合法⁽²⁾.入射波长范围选择:0.6—1.1 μm .

2.2 红外吸收光谱测量

经光伏测量后的样品,再用丙酮,无水乙醇超声清洗,烘干后进行红外光谱测量.实验是在 N₂COLET 5DX-FTIR 光谱仪上,室温 300K 下采用空气参比法完成的.氧、碳峰的波数位置分别为 1108.4 cm^{-1} 和 613.48 cm^{-1} .

3 结果与讨论

(1)样品的少子扩散长度,氧、碳含量测量结果见表 1.2.表中样品 1 和 2 为区熔(F2)N 型硅单晶;样品 3,4,5 均为直拉(C2)P 型硅单晶.

表 1 样品的少子扩散长度和碳含量

样 品	No	$t(\mu\text{m})$	$L_s(\mu\text{m})$	$[c] \times 10^{17}$ (原子 $\cdot \text{cm}^{-3}$)	$\frac{\alpha' - \alpha}{\alpha} (\%)$
1	1	391	50.2 ± 0.8	7.71	2.57
	2	394	122.4 ± 1.8	8.06	2.31
	3	394	238.2 ± 8.7	7.50	2.45
	4	391	295.8 ± 14.4	7.11	2.60
	5	392	331.2 ± 7.1	7.27	2.13
2	1	390	50.6 ± 0.2	7.98	2.94
	2	392	253.4 ± 6.9	6.98	2.80

* 表 1 中样品的氧含量均在本仪器的检测限度($A=10^{-4}$)之下, $(\alpha' - \alpha)/\alpha$ 为 α 的薄样品修正百分比, $[c]$ 系加上薄样品修正值后的碳含量.表 2 的 $[c]$ 亦同样.

表2 样品的少子扩散长度和氧、碳含量

样 品	N ₂	<i>t</i> (μm)	<i>L_n</i> (μm)	[O] × 10 ¹⁷ (原子 · cm ⁻³)	$\frac{a'_1 - a_1}{a_1} \left \right _0$ (%)	[C] × 10 ¹⁷ (原子 · cm ⁻³)	$\frac{a'_2 - a_2}{a_2} \left \right _0$ (%)
3	1	562	32.9 ± 1.2	6.05	2.51	8.26	1.79
	2	560	64.7 ± 0.8	5.84	3.16	8.01	2.23
	3	564	227.7 ± 3.1	4.51	2.68	7.72	1.86
4	1	504	81.2 ± 1.6	8.13	2.45	7.82	1.98
	2	512	227.1 ± 9.5	7.65	2.97	7.88	2.47
	3	508	350.0 ± 12.3	7.69	3.65	7.83	3.09
5	1	554	57.8 ± 2.0	6.65	2.14	7.69	2.16
	2	556	229.0 ± 8.7	6.39	2.15	7.70	2.05
	3	551	313.0 ± 9.6	6.22	1.42	7.68	1.33

与硅单晶水平及 VLSI 的要求^[1]进行比较,结果表明:样品的少子扩散长度有部分达到 LSI (对 CZ 单晶)和高压器件(对 FZ 单晶)的要求,即对

$$\begin{cases} \text{FZ N-Si: } L_p \geq 240\mu\text{m}, \\ \text{CZ P-Si: } L_n \geq 300\mu\text{m}, \end{cases}$$

而氧含量均符合要求,即对

$$\begin{cases} \text{FZ N-Si: } [\text{O}] < 5 \times 10^{15} \text{ 原子} \cdot \text{cm}^{-3} \\ \text{CZ P-Si: } 2.5 \times 10^{17} < [\text{O}] < 12.5 \times 10^{17} \text{ 原子} \cdot \text{cm}^{-3} \end{cases}$$

碳含量则普遍偏高,特别是对测量的 CZ P-Si 离 VLSI 的要求尚远,这需要工艺水平的改进提高及光进分析技术的发展。

硅中碳,对半导体器件性能只有不利影响^[1],因而要求碳含量尽可能低。碳在高浓度时会引起堆垛层错,并促成氧的沉淀;氧的沉淀产生的形变压力,使得原生缺陷发展成二次缺陷^[7],影响半导体器件的成品率、稳定性和可靠性。而硅中氧的行为复杂,对器件性能等影响利弊兼有,其害处除了上述会形成的二次缺陷外,还会(在低温下)产生热施主使得电阻率发生变化^[6];其益处即可增加硅片的机械强度,这对 VLSI 极其主要,因而氧含量一般控制在一定范围之内; $2 \times 10^{17} - 20 \times 10^{17}$ 氧原子 · cm⁻³^[8]而且要求均匀分布。

(2)基线测量结果。红外光谱测量结果发现,样品的红外吸收光谱(吸收系数与波数 λ^{-1} 的关系谱图)的基线与其中少子扩散长度存在如下关系:样品的基线愈高,则其少子扩散长度愈短;反之亦然,具体结果见表3、4。

表3 FZ 样品的基线

样 品	N ₂	<i>t</i> (μm)	<i>L_p</i> (μm)	<i>A_s</i> / <i>t</i> (cm ⁻¹)	<i>A_s</i> / <i>t</i> (cm ⁻¹)	(<i>A_s</i> + <i>A_s</i>)/2 <i>t</i> (cm ⁻¹)
1	2	394	122.4 ± 1.8	25.41	22.33	23.87
	3	394	238.2 ± 8.7	24.60	21.85	23.23
	4	391	295.8 ± 14.4	24.70	21.48	23.09
2	1	390	50.6 ± 0.8	25.94	22.38	24.16
	2	392	253.4 ± 6.9	23.95	20.55	22.25

表4 CZ 样品及其扩金层的基线

样 品	扩金温度 (℃)	扩金时间 (min)	λ (μm)	L_n (μm)	A_0/l (cm^{-1})	A_c/l (cm^{-1})	$(A_0 + A_c)/2l$ (cm^{-1})
未扩	未扩	512	227.1 ± 9.5	16.18	15.83		16.00
未扩	未扩	504	81.2 ± 1.6	18.26	18.28		18.287
900	60	409	49.6 ± 0.5	23.95	23.93		23.94
1000	60	409	22.2 ± 0.3	28.63	28.81		28.72

表中参量含义详见图3,图中 H, K 分别为氧、碳峰的基线点; Q 点(HK 的中点)的高度 $\frac{(A_0 + A_c)}{2l}$ 定义为红外吸收光谱的基线高度,硅单晶的少子扩散长度正是与此量发生关系。

这里值得说明的是,我们先在(未扩金)的 FZ 单晶中发现了上述关系. 为了得到进一步证实,再用扩金的 CZ 单晶加以测量. 原因是金为硅中深能级杂质,随着扩金浓度的增加,其形成的复合中心的俘获作用,载流子复合衰减变快,使得少子扩散长度明显变短,即硅中金浓度为其少子扩散长度的敏感因子. 实验结果(表4)更加肯定了上述关系,表明:红外吸收光谱基线亦是表征硅单晶品质的重要参数之一. 样品的红外光谱及基线测量谱图参见图4.

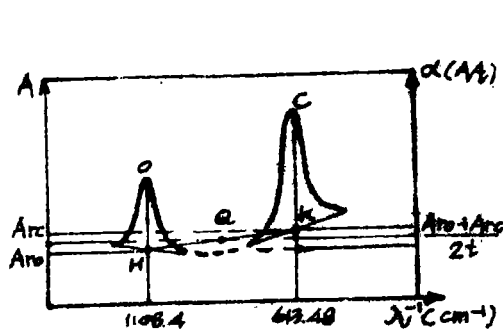


图3 样品的红外吸收光谱示图

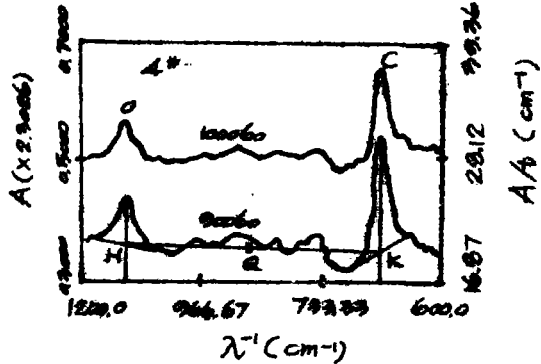


图4 (扩金)样品的红外吸收光谱及基线测量图

(3)基线的讨论. 低温下的红外吸收,由于晶格吸收小,杂质(包括电活性)和非电活性的红外特征吸收峰变锐,易与晶格吸收宽带背景区别开来,因而可提高探测灵敏度. 如在液氮温度下,硅单晶的红外吸收谱在 $30\mu\text{m}$ 周围出现了浅能级硼和磷的吸收峰,在 $20\mu\text{m}$ 附近则出现略为深些的浅能级铝和镓的吸收峰^[9]. 硅中浅能级硼和磷的能级位置分别在 $E_v + 0.045\text{eV}$ 和 $E_v - 0.044\text{eV}$ ^[9], 对应的光吸收峰分别在 $27.6\mu\text{m}$ 和 $28.2\mu\text{m}$ (比 $30\mu\text{m}$ 略低); 硅中略为深的浅能级铝与镓的能级位置分别在 $E_v + 0.057\text{eV}$ 与 $E_v + 0.065\text{eV}$ ^[9], 对应的光吸收峰分别在 $21.8\mu\text{m}$ 与 $19.1\mu\text{m}$ (在 $20\mu\text{m}$ 附近). 而且这些吸收伴随有电荷在杂质能级与能带之间的跃迁,因而为电活性的光吸收,与氧、碳的光活性吸收不同. 随着温度的升高,晶格吸收逐渐变大,探测灵敏度降低,

一些杂质吸收峰逐渐被掩盖.如图4的室温下红外光谱除氧、碳峰外几乎没有其它杂质吸收峰,杂质吸收似乎减小,原因在于红外吸收光谱的基线抬高了.通过分析认为:基线是单晶中杂质种类、含量的综合反映,杂质(包括深、浅能级杂质)的种类和含量的增加均将会使基线进一步抬高;而且基线点(H, K)的高低为对应的(不完整)晶格吸收.正因此,本文在计算氧、碳含量时,没有再额外扣除所谓的晶格吸收.

参 考 文 献

- [1] Einspruch, N. G., Larabbee, G. B., *VLSI Electronics Microstructure Science*, Academic Press, New York, (1983), 4.
- [2] 黄任、谢希德, 半导体物理学, 科学出版社, (1958), 207.
- [3] 刘士斌、孙志鹏、黄原昭, 半导体表面光伏效应, 厦门大学学报(自然科学版), 12, 1(1965), 51.
- [4] Moss, T. S., *J. Electronics and Control*, 1(1955), 126.
- [5] *Annual Book of ASTM Standards*, F121—83, F123—83, (1985).
- [6] Palik, E. D., *Handbook of Optical Constants of solids*, Academic press, INC., New York, (1985), 567—568.
- [7] Pinizzotto R. F., Schuake H. F., *Defect in Semiconductors*, North-Holland Publ., New York, (1981), 387.
- [8] Tarui Y., *VLSI Technology*, Springer-Verlag, New York, (1986), 199—202.
- [9] Sze, S. M., *Physics of Semiconductor Devices*, A Wiley-Interscience Publication, New York, (1981), 21.

Quality Analysis of Silicon Monocrystal by IR Absorption Method and Photovoltaic Method

Wu Jianguo

(Huaqiao University)

Liu Shiyi

(Xiamen University)

Abstract For analysing the quality of silicon monocrystal, the minor diffusion length of the sample is determined by photovoltaic method and the T. S. Moss condition for widening the linear-fitting is demonstrated; oxygen and carbon contents of the sample are determined by infrared absorption method and the quality of the sample is analysed. It is found experimentally that the higher the baseline of IR absorption spectrum ($\alpha-\lambda^{-1}$) of the silicon monocrystal, the shorter the minor diffusion length in it, and vice versa. The physical nature of the baseline is discussed.

Key words silicon monocrystal, photovoltaic, carbon content, baseline