

## 研究简报

# 硅中碳含量的低温红外光谱测量和 碳带的温度特性

何秀坤 王 琴 李光平 阎 萍 汝琼娜 李晓波

(天津电子材料研究所, 天津, 300192)

1991年6月29日收到, 同年12月28日修改定稿

本文报告了硅单晶中替位碳红外吸收带温度特性和光谱分辨率对碳带特征参数影响的研究结果。在80~310K温度范围, 碳带半宽度随测量温度降低而线性减小, 吸收系数和峰位分别随温度下降而线性增加和有规律地向高频方向移动; 液氮温度时碳带吸收系数较室温增加一倍; 低于液氮温度时碳带特征参数不随测量温度而变。不同光谱分辨率( $1\text{--}4\text{cm}^{-1}$ )测量结果表明: 碳带吸收系数和半宽度分别随光谱分辨率提高增加和减小。室温和液氮温度碳含量的定量测量, 光谱分辨率分别以 $2\text{cm}^{-1}$ 和 $1\text{cm}^{-1}$ 为宜。

**PACC:** 3320E, 7280G, 7850

## 一、引言

碳是硅单晶中十分重要的非金属杂质, 其对材料和器件的影响是有害的。目前半导体工艺要求硅中碳含量小于 $3.0 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ , 因此需对其进行精确测量和有效控制。虽然红外吸收法测量硅中替位碳含量是目前广泛应用的常规方法<sup>[1-3]</sup>, 但由于碳带叠加在强的硅双声子晶格吸收峰肩上(室温晶格吸收系数为 $8\text{cm}^{-1}$ )。这强的背景干扰, 给碳含量特别是低碳含量的精确测量带来困难。测量仪器精度的不同和测量条件的变化, 均将导致测量结果的偏差<sup>[4]</sup>。因此, 提高红外吸收法碳含量测量精度、降低检测限及减小测量误差, 是人们一直关心的问题。

本文将报告硅中碳含量低温红外光谱测量、碳带特征参数温度特性和光谱分辨率对测量数据影响的研究结果。

## 二、实验方法

测量仪器为 Nicolet 170SX FTIR 光谱仪。变温测量使用氦气循环致冷系统, 温度范围为10~310K, 控温精度 $\pm 0.5\text{K}$ 。低温窗口为 KBr 晶片。样品为 Cz-Si 单晶片, 双面机械磨抛, 尺寸为 $22 \times 14 \times 1\text{--}2\text{mm}$ , 电阻率 $\geq 1.0\Omega\text{cm}$ , 碳含量 $2.0\text{--}30.0 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。以“低碳”晶片为参样, 采用差别法测量。

### 三、实验结果

图1是三个典型温度时测得的碳带的红外吸收光谱。由图1我们可以明显地看到碳带特征参数: 即半宽度  $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ , 吸收系数  $\alpha(\text{cm}^{-1})$  和峰位  $\nu(\text{cm}^{-1})$  随测量温度的变化是显著的。

图2是  $\alpha_T/\alpha_{310\text{K}}$  (温度  $T$  和 310K  $\alpha$  比)与测量温度  $T$  关系曲线及  $\Delta\nu_T/\Delta\nu_{310\text{K}}$  (温度  $T$  和 310K  $\Delta\nu$  比)与  $T$  的关系曲线。

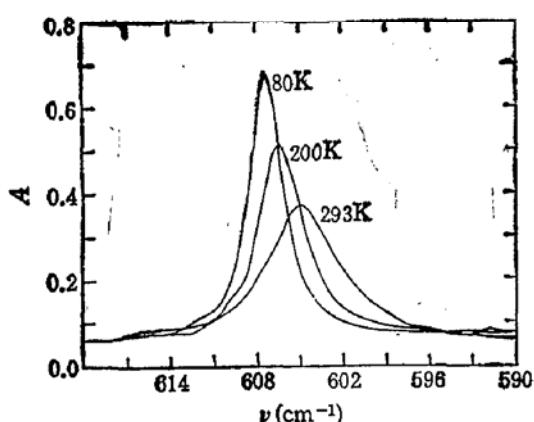


图1 碳带变温红外光谱  
 $d = 2\text{mm}$ ;  $1\text{cm}^{-1}$  分辨率;  $N_c = 2.0 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$

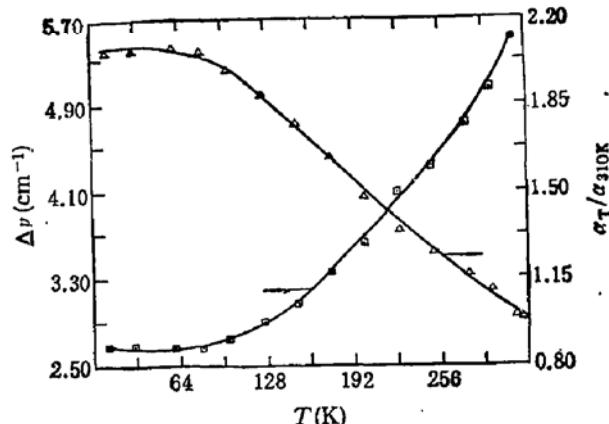


图2  $\alpha_T/\alpha_{310\text{K}} \sim T$  和  $\Delta\nu_T/\Delta\nu_{310\text{K}} \sim T$  关系曲线

图3是  $\nu$  和测量温度  $T$  的关系曲线, 由图3发现, 随测量温度的降低, 碳带峰位有规律地向高频方向移动。

图4是室温条件下碳带半宽度随光谱分辨率  $R_e(\text{cm}^{-1})$  变化曲线及  $\alpha_{R_e}/\alpha_1\text{cm}^{-1} \sim R_e$  关系曲线。

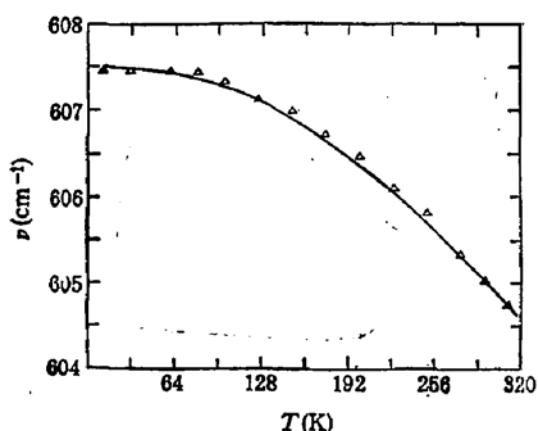


图3  $\nu \sim T$  关系曲线

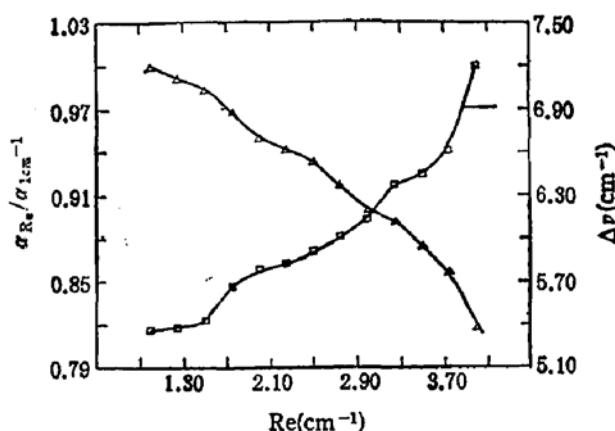


图4  $\Delta\nu \sim R_e$  和  $\alpha_{R_e}/\alpha_1\text{cm}^{-1} \sim R_e$  关系曲线

## 四、结果讨论

### 1. 碳带特征参数的温度特性

由图2我们可以看到,在10~310K温度范围,  $\Delta\nu$  和  $\alpha_T/\alpha_{310K}$  随测量温度T的变化可分为两个过程: 在80~310K时,  $\Delta\nu$  随T下降而线性减小;  $\alpha_T/\alpha_{310K}$  则随下降低而线性增加。在液氮温度以下,  $\Delta\nu$ ,  $\alpha_T$  已不随温度而改变。图2结果表明: 低温较室温对于提高碳含量的测量精度、降低检测下限和减小测量误差都是有效的。但在液氮温度以下, 温度的进一步降低对于提高测量精度、降低检测下限和减小测量误差没有改善。

我们认为, 低温红外光谱提高碳含量测量精度、降低检测下限和减小测量误差取决于以下两个方面的因素。第一, 在碳带波长范围内, 属于电矩允许的双声子过程, 晶格吸收基本与原子均方热位移有关<sup>④</sup>。随着样品温度的降低, 原子均方热位移减小, 晶格吸收亦随之减小。文献[6]认为, 在 $610\text{cm}^{-1}$ 附近的双声子晶格吸收, 是由横向光学声子  $\nu_1 = 680\text{cm}^{-1}$  和横向声学声子  $\nu_a = 200\text{cm}^{-1}$  耦合的贡献。其吸收强度和下式成正比:

$$(1 + N_1)(1 + N_2) - N_1N_2, \quad (1)$$

其中,

$$N = \left[ \exp \left( \frac{hc\nu}{RT} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2)$$

这里,  $h$ —普朗克常数;  $c$ —光速;  $R$ —玻耳兹曼常数;  $T$ —绝对温度,  $\nu$ — $\nu_1, \nu_2$ 。

计算结果表明: 在80K时, 晶格吸收系数较室温减少近50%, 这与实验结果吻合; 在80K以下, 温度的进一步降低, 式(1)的变化不明显。

第二, 硅中杂质碳, 作为局部性晶格缺陷所引起的特征吸收峰, 随测量温度的降低半宽度减小, 吸收峰变锐, 吸收系数增加。

由上面的分析可知, 碳带吸收系数增加, 且背景干扰下降, 这样可以较容易地从背景干扰中区分开来。

在液氮温区以下, 双声子晶格吸收随温度变化较其它温区要缓慢的多, 这时降低温度对减小背景干扰不明显。另一方面, 由于杂质碳在硅单晶中处于替位状态, 其力常数受温度变化的影响较间隙杂质要小的多。当温度低至液氮温度以下, 其力常数已不再随温度而变化。因此, 这时碳带特征参数不随温度而变化。

### 2. 碳含量的低温红外光谱测量

我们的实验结果表明: 液氮温度和室温碳带吸收系数比为 $2.0 \pm 0.2$ , 即  $\alpha_{80K}/\alpha_{293K} = 2.0 \pm 0.2$ , 这与文献报告的结果吻合。对于硅单晶中的间隙氧和替位碳杂质, 当测量光谱分辨率为 $1\text{cm}^{-1}$ 时,  $\alpha_{80K}/\alpha_{293K}$  基本都接近于2, 但所不同的是测量光谱分辨率的进一步提高, 对于碳带  $\alpha_{80K}/\alpha_{293K}$  没有变化, 而氧带  $\alpha_{80K}/\alpha_{293K}$  则明显增加, 且出现精细结构。

低温(80K)红外光谱测量碳含量, 选择 $1\text{cm}^{-1}$ 光谱分辨率较为适宜。当样品厚度为2mm时, 室温检测下限为 $1.0 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ , 80K时为 $5.0 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 。低温测量时, 由于晶格吸收减小, 样品厚度可增加至4mm, 其对应的检测下限为 $2.5 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ , 但这时

“无碳”参样的选择是十分重要的。

### 3. 光谱分辨率对碳带特征参数的影响

图4是室温时碳带半宽度和吸收系数随光谱分辨率的变化曲线。不难看出， $\Delta\nu$  和  $\alpha$  随分辨率的变化是明显的，这就是说，碳含量的定量分析，光谱分辨率的选择是重要的。光谱分辨率的选择，我们认为应该基于下面的原则，即分辨率要尽可能低，但又要保证特征谱带的不失真。对于傅里叶变换红外光谱仪，信噪比与光谱分辨率成反比。因此，在确保谱带尽可能不失真的前提下，降低分辨率有助于提高光谱信噪比。这样不仅可保证测量结果的准确性，又可减少测量时间和降低对测量仪器的要求。根据我们的实验结果，硅中替位碳含量室温和液氮温度的红外光谱测量，定量分析时，光谱分辨率分别以  $2\text{cm}^{-1}$  和  $1\text{cm}^{-1}$  为好。

## 五、结 论

液氮温度和室温碳带吸收系数比为  $2.0 \pm 0.2$ ，即  $80\text{K}$  较室温时碳含量测量灵敏度可提高一倍。在  $80\sim 310\text{K}$  范围，随测量温度的降低，碳带吸收系数线性增加，半宽度线性减小；峰位有规律地向高频方向移动。液氮温度以下，碳带特征参数不随温度而变化。

## 参 考 文 献

- [1] Newman R. C and Willis J. B *J. Phys. Chem. Solids.*, **26**, 373(1965).
- [2] ASTM F123-81, *Book of ASTM standards*, part 8(1981).
- [3] German Standards DIN 50 438 parts 1 and 2.
- [4] 新井敏弘等，电子工业月报(日)，**29**, 371(1986).
- [5] 许振嘉等，物理学报，**29**, 867(1980).
- [6] D. G. Mead, *Applied Spectroscopy*, **34**, 171(1980).

## Measurements of Carbon Content and Temperature Character in Silicon with Low-temperature Infrared Spectra

He Xiukun, Wang Qin, Li Guangping, Yan Ping,  
Ru Qiongna and Li Xiaobo

(Tianjin Electronic Materials Research Institute P. O. Box 55, Tianjin, 300192)

### Abstract

This paper reports the temperature property of infrared absorption band of substitutional carbon (C) in Si crystals. The experimental results show that spectral resolution has influence on C band specific parameter. As temperature falls in the range of 80—310K, the full width at half maximum (FWHM) of the C band has a linear reduction, the absorption coefficient increases linearly and C peak shifts regularly towards high photon energy. At LN-temperature, the C band absorption coefficient is double than that at room-temperature. The characteristic parameters of C band does not change below 78K. The measuring results with different spectral resolution ( $1\sim4\text{ cm}^{-1}$ ) show that the absorption coefficient of the C band is increased and the FWHM decreased with raising spectral resolution. At room and LN-temperatures, it is suitable to determine C content by using  $2\text{ cm}^{-1}$  and  $1\text{ cm}^{-1}$  spectral resolution, respectively.

PACC: 3320E, 7280G, 7850