

研究简报

电子辐照激活硅中不激活铜的 DLTS 测量方法*

陈开茅

(北京大学物理系)

钱思敏 兰李桥

(北京师范大学低能所)

1985年3月6日收到

一般情况下, 硅中的铜只有很小一部分是电激活的。因此当硅中含铜量微小时, 就难于用 DLTS 等方法来测量它。本文提出一个用电子辐照使硅中不激活的铜电激活并用 DLTS 测量的方法。这对于检测硅材料中铜污染很有用处。文中还提出一个能比较准确地估算深能级平均浓度的公式。

一、引言

铜在硅中是一种快扩散杂质^[1], 它易于对硅材料造成污染, 而且易于淀积, 尤其是在位错附近^[2]。这种污染严重地损害硅器件的性能, 如产生管道击穿、或使击穿电压降低、漏电流加大等。因此检测和控制硅中的铜杂质是很必要的。

一般情况下, 硅中的铜只有很小一部分是电激活的^[3], 当硅中所含铜杂质量微小时, 其中的电激活部分往往低于 DLTS 的测量灵敏度而被检测不到。铜在硅中的浓度也无法用 DLTS 测定。

本文提出了用高能电子辐照使硅中的铜电激活并用 DLTS 检测的方法。这方法具有很高的检测灵敏度。关于电子辐照激活硅中铜的作用与电子能量和剂量的关系以及其中的物理过程将在别处讨论。

二、电子辐照使硅中铜电激活的发现

在对一批未经扩铜的硅 n⁺-p 结做电子辐照前的 DLTS 测量中, 未曾发现任何与铜有关的峰, 见图 1 中的虚线所示。但是经过剂量为 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的 5MeV 电子辐照并在 N₂ 气保护下 450℃ 退火之后, 再用 DLTS 测量, 就出现了图 1 实线所示的两个主要的峰。它们不是电子辐照在硅中产生的常见缺陷, 因为象双空位和 K 中心(氧碳空位络合

* 本工作得到中国科学院基金委员会资助。

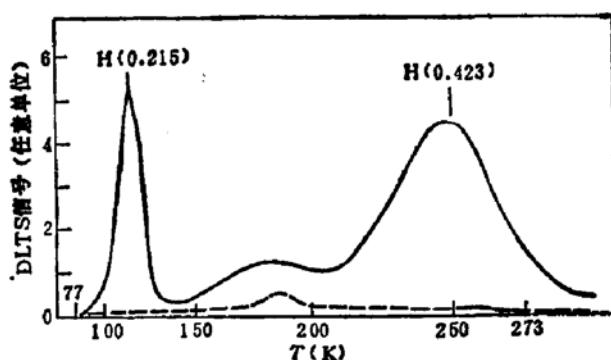


图1 不扩铜的电子辐照 FZ 硅 n^+ - p 结 450℃ 退火 20 分钟的 DLTS 谱

虚线和实线分别表示辐照前和后，电子能量 5MeV 剂量 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ，延迟取样时间 $t_1 = 0.2 \text{ ms}$, $t_2 = 2 \text{ ms}$

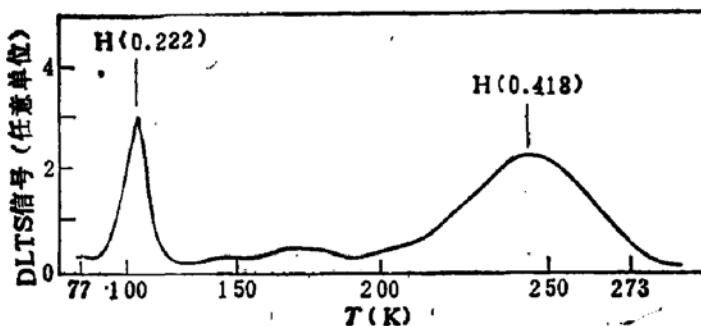


图2 扩铜 FZ 硅 n^+ - p 结的 DLTS 谱
延迟取样时间 $t_1 = 0.2 \text{ ms}$, $t_2 = 2 \text{ ms}$

物)等常见的缺陷在 410℃ 以前的退火中就完全消失了。将图 1 实线和有意扩铜的同种硅材料 n^+ - p 结的 DLTS 谱(见图 2)作比较,发现它们是何等相似,即出现峰的温度对应相同,峰的形状和谱线随温度变化的趋势也是相似的。为了证明图 1 实线峰是 P型硅中与铜有关的峰,我们测量了这些峰对应的深能级的空穴热发射率 ϵ_p 与温度 T 的关系。对于扩铜样品中的 H(0.222) 有

$$\epsilon_p = 4.16 \times 10^{13} \left(\frac{T}{300} \right)^2 \exp\left(-\frac{0.222 \text{ eV}}{kT}\right), (\text{s}^{-1}) \quad (1)$$

式中 k 为波尔兹曼常数。能级位置为 $E_v + 0.222 \text{ eV}$ 。对于扩铜样品中的 H(0.418) 有

$$\epsilon_p = 5.70 \times 10^{11} \left(\frac{T}{300} \right)^2 \exp\left(-\frac{0.418 \text{ eV}}{kT}\right), (\text{s}^{-1}), \quad (2)$$

能级位置为 $E_v + 0.418 \text{ eV}$ 。在不是有意扩铜的样品中,低温峰对应的深中心 H(0.215) 的空穴热发射率为

$$\epsilon_p = 2.34 \times 10^{13} \left(\frac{T}{300} \right)^2 \exp\left(-\frac{0.215 \text{ eV}}{kT}\right), (\text{s}^{-1}) \quad (3)$$

能级位置为 $E_v + 0.215 \text{ eV}$ 。高温峰对应的深中心 H(0.423) 有

$$\epsilon_p = 6.31 \times 10^{11} \left(\frac{T}{300} \right)^2 \exp\left(-\frac{0.423 \text{ eV}}{kT}\right), (\text{s}^{-1}) \quad (4)$$

能级位置为 $E_v + 0.423\text{eV}$ 。将不扩铜样品中的 H(0.215) 和 H(0.423) 与扩铜样品的 H(0.222) 和 H(0.418) 就上述参数作一一比较，发现两种样品的测量能级位置的差别不超过 7meV，在测量的发射率与温度关系中，指数前常数因子的差别不超过 50%。这说明两种样品中的深中心不论是空穴热发射率还是能级位置，在 DLTS 测量误差范围内，都是符合得很好的。根据这种一致性，可以认为 H(0.215) 和 H(0.423) 分别与 H(0.222) 和 H(0.418) 等同，即都是与 P 型硅中铜有关的深中心。

考虑到众多深能级之中，会有能级位置比较接近的不同深中心存在的可能，即使是象上述的能级和热发射率的测量结果能很好相互一致，为慎重起见，用实验验证 H(0.215)、H(0.423) 与 H(0.222) 和 H(0.418) 的等同是必要的。

三、电子辐照使硅中不激活铜激活的实验

硅中的铜只有很小一部分是电激活的^[1,2]。如果在较低的温度下将铜扩散到硅中去，硅中的铜含量小，其中的电激活部分就有可能小到 DLTS 检测不到，但经电子辐照和适当热处理，就可以为 DLTS 测量到。根据这个想法我们按下述方法制作实验样品。用一种经过电子辐照实验未发现与铜有关的 DLTS 峰的硅材料做成 n⁺-p 结。将这些 n⁺-p 结分成两部分，一部分背面蒸铜，另一部分是做对比用的，不蒸铜。将它们分别真空密封在小石英管内，在 N₂ 气保护下分别做成 850℃ 热处理一小时和 600℃ 热处理 4 小时的两类样品，每类都包含有扩铜和不扩铜的。

对扩铜样品和对比样品做电子辐照前的 DLTS 测量，测量结果均未发现和铜有关的 DLTS 峰，见图 3 中的实线和图 4 中的虚线所示。

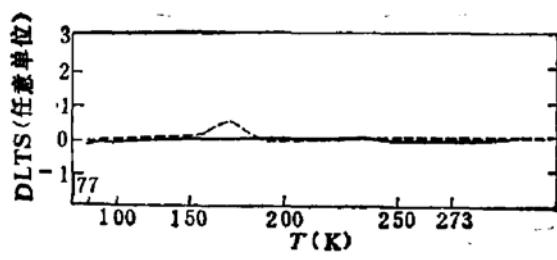


图 3 FZ 硅 n⁺-p 结电子辐照并 450℃ 退火前后的 DLTS 谱

实线和虚线分别表示前和后。电子能量 5MeV。
剂量 $6 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 。延迟取样时间 $t_1 = 0.2\text{ms}$
 $t_2 = 2\text{ms}$ 。

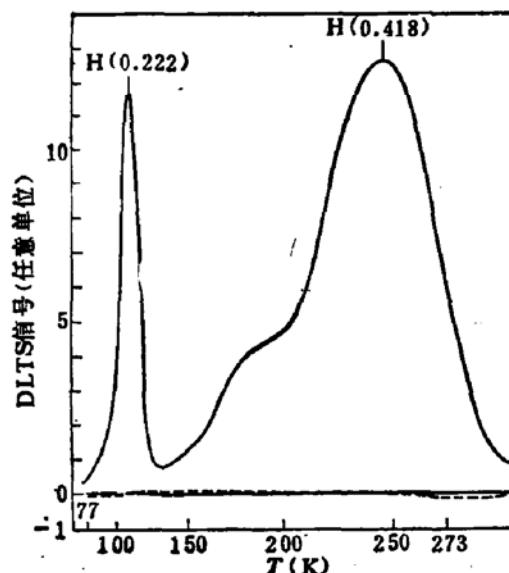


图 4 850℃ 扩铜一小时 FZ 硅 n⁺-p 结电子辐照并 450℃ 退火前后的 DLTS 谱

虚线和实线分别表示前和后。电子能量 5MeV，剂量
 $6 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 。延迟取样时间 $t_1 = 0.2\text{ms}$ $t_2 = 2\text{ms}$

将上述样品经剂量为 $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的 5MeV 电子辐照并在 N_2 气保护下 450°C 退火 15 分钟，在这个退火过程中，将样品中的辐照产生的晶格损伤退火掉。

对退火后的样品做 DLTS 测试。在对比样品中没有发现与铜有关的峰，见图 3 虚线所示。在掺铜样品中出现了两个和铜有关的大峰，而且就是前面所说的 H(0.222) 和 H(0.418) 所对应的。

同样材料同样的制作工艺，所不同的一个扩铜另一个不扩铜，在电子辐照前 DLTS 测量中两者都未出现与铜有关的峰，电子辐照并适当退火后，扩铜样品出现与铜有关峰，不扩铜的则没有。这就有力地证明了高能电子辐照和适当退火能够使硅中不激活的铜电激活。

四、深能级平均浓度测量

在以前 DLTS 测量中用于估算深能级平均浓度 N_{TT} 的公式为

$$N_{TT} = \frac{2\Delta C(0)}{C_R} N_A \quad (5)$$

式中 $\Delta C(0)$ 为 DLTS 峰高对应的瞬态电容初值， C_R 是反向偏压为 V_R 时样品的势垒电容， N_A 为浅受主浓度。当样品的反向偏压不能加得较高时，这个公式的估算结果与实际的偏差将会是相当严重的。原因是它既不考虑空间电荷区边区宽度的影响，也不考虑自建势空间电荷区宽度的影响。

参照陈开茅和秦国刚最近的工作^[4]，在 $N_A \gg N_{TT}$ 和脉冲宽度大于深中心束缚载流子热发射电容瞬态时间常数的一半以及脉冲高度等于反向偏压数值等条件下，我们导出一个比较切合实际的深能级平均浓度测量公式，即

$$N_{TT} = 2 \left(1 + \frac{\epsilon_s}{\epsilon_p} \right) \frac{\Delta C(0)}{C_R} N_A / C_R^2 \left[\left(1/C_0 - \frac{L_T}{A\epsilon_s} \right)^2 - \left(1/C_R - \frac{L_T}{A\epsilon_s} \right)^2 \right]. \quad (6)$$

式中 ϵ_s 是电子热发射率， C_0 为样品的自建势电容， A 为结面积， ϵ_s 为半导体的介电常数， L_T 为空间电荷区边区宽度，它可由费米能级 E_F 和深能级位置 E_T 算出，即

$$L_T = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(E_T - E_F)}{q^2 N_A}}. \quad (7)$$

令 f 表示 (5) 式与 (6) 式的比值。作为一个例子，图 5 示出 850°C 扩铜一小时 FZ 硅 n⁺-p 结中 H(0.418) 的这个比值与偏压的关系。由图可见当偏压为 2 伏时，用 (5) 式估算的平均深能级浓度比实际偏低 50% 多，当偏压为 4—7 伏时，它要比实际偏低 40—30%。因此应用 (6) 式估算深

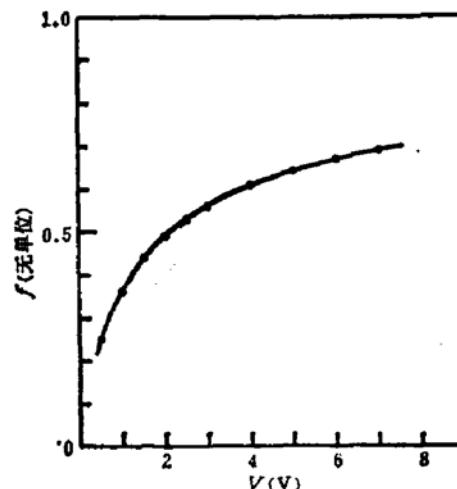


图 5 对于 850°C 扩铜一小时 FZ 硅 n⁺-p 结中 H(0.418)，(5) 式与 (6) 式之比值与偏压的关系。

表 1 5MeV 电子(剂量 $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$) 辐照激活的铜和硅中铜含量的估算

样品类别	1050°C 扩铜一小时		850°C 扩铜一小时		600°C 扩铜 4 小时		铜污染	
	H(0.222)	H(0.418)	H(0.222)	H(0.418)	H(0.222)	H(0.418)	H(0.222)	H(0.418)
辐照前 $N_{TT}(\text{cm}^{-3})$	5.8×10^{13}	5.7×10^{13}						
辐照后 $N_{TT}(\text{cm}^{-3})$	9.4×10^{13}	8.6×10^{13}	4.3×10^{13}	5.8×10^{13}	3.6×10^{12}	3.9×10^{12}	9.2×10^{11}	9.6×10^{11}
硅中含铜量 ^[6] (cm^{-3})	6×10^{17}		1×10^{17}		1×10^{15}			
净辐照激活率 (%)	0.011		0.10		0.75			
估计的铜含量 (cm^{-3})							2.5×10^{15}	

能级平均浓度是必要的。

表 1 给出应用(6)式对 1050°C 扩铜一小时、850°C 扩铜一小时、600°C 扩铜 4 小时以及铜污染等样品的电子辐照并适当退火前后的深能级平均浓度的估算。陈开茅等人^[5]最近的研究结果表明 H(0.222) 和 H(0.418) 不属于同一深中心, 即它们是属于和铜有关的两种深中心。目前尚不知道每一个深中心含几个铜原子。如果每一个深中心只包含一个铜原子, 则 600°C 扩铜 4 小时, 850°C 扩铜一小时和 1050°C 扩铜一小时等样品经剂量为 $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 的 5MeV 电子辐照并适当退火后, 电激活铜的增量分别为 7.5×10^{12} 、 1×10^{14} 和 $6.5 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ 。引用参考[6]关于铜在硅中固溶度的数据, 可以估计出这些样品中铜的净电子辐照激活率分别为 0.75%、0.10% 和 0.011% 等。表中表明这个激活率随着铜含量的增大而减小。这可能是因为硅中的铜主要是沉淀在位错等缺陷附近, 而这些沉淀铜是不易被电子辐照和适当退火激活所造成的。应该指出硅中铜的电子辐照激活率还与电子的能量和剂量有关, 关于这个问题将在别处讨论。我们用上述 600°C 扩铜样品的电子辐照激活率估算出铜污染样品的铜含量为 $2.5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。

对于浅杂质浓度为 10^{14} — 10^{16}cm^{-3} 的样品, 一般 DLTS 的可检测深能级浓度低于 10^{10} — 10^{12}cm^{-3} 。如果采用上述的电子辐照并利用 600°C 扩铜 4 小时的电子辐照激活率, 则可估算出 DLTS 可检测硅中铜的污染低于 10^{12} — 10^{14}cm^{-3} 。

五、讨 论

文中提出的高能电子辐照激活硅中不激活铜的物理现象, 对硅材料制作者以及硅器件的生产者是有参考意义的。如果硅材料或硅器件被铜污染了, 这些铜通常是不激活的。但是在有高能电子或高能粒子存在的环境中, 它将由不激活变成激活。这就使硅材料或硅器件的电学性能发生变化, 严重者使器件失效。

文中提出电子辐照激活硅中不激活铜的 DLTS 测量方法具有很高的测量灵敏度, 这对于研究铜在硅中的行为以及检测铜对硅材料和硅器件的污染是有用的。文中提出的公式(6)对于更准确地估算深能级平均浓度是有明显好处的。

在这个工作中和秦国刚、姚秀琛进行过多次有益的讨论。在测量中得到金泗轩、武兰青的帮助。邢妙香、常锦莲等为我们制作了实验样品。在此对他们表示感谢。

参 考 文 献

- [1] R. N. Hall and J. H. Racette, *J. Appl. Phys.*, **35**, 379(1964).
- [2] J. W. Chen and A. G. Milnes, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **10**, 157(1980).
- [3] A. A. Lebedev and M. M. Akhmedova, *Sov. Phys. Semicond.*, **10**, 1130(1977).
- [4] 陈开茅, 秦国刚, (待发表).
- [5] 陈开茅, 王忠安, (待发表).
- [6] E. R. Weber, *Appl. Phys.*, **A30**, 1(1983).

Method for Electrically Activating the Copper in Silicon

Chen Kaimao

(Department of Physics, Beijing University)

Qian Simin and Lan Liqiao

(Institute of Low Energy, Beijing Normal University)

Abstract

Only a very small proportion of copper in silicon is electrically active, therefore it can not be detected generally. A method is suggested for activating the copper in silicon with electron irradiation and detecting it by DLTS. It is useful for detecting trace copper in silicon. A formula which can be used to estimate the average density of deep levels quite accurately is suggested as well.