

重掺硅中氧的测定

刘培东 黄笑容 沈益军 李立本 阙端麟

(浙江大学硅材料科学国家重点实验室, 浙江浙大海纳科技股份有限公司, 杭州 310027)

摘要: 研究了重掺硅中氧的测定, 实验首先选用轻掺 ($\rho > 10\Omega \cdot \text{cm}$) 样品分别用气体熔化分析法 (GFA 法) 和傅里叶变换红外法 (FTIR 法) 测氧, 而后用 GFA 法测定了重掺锑、砷、硼单晶的氧浓度. 实验发现用 GFA 法和 FTIR 法测氧, 二者的结果成很好的线性关系, 为便于比较可将重掺硅在 GFA 法下的测定结果转换为 FTIR 法下的测定结果, 还对影响 GFA 法测定结果的样品制取、样品处理、测试参数选择等方面进行了探讨.

关键词: 硅中氧; 气体熔化分析法; 红外光谱

PACC: 0630E; 0765G; 6170W; 7280

中图分类号: TN304.0

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)10-1284-03

1 引言

氧是直拉 CZ 硅中最主要的杂质之一, 氧含量的高低不仅影响硅材料的本征吸杂, 而且对材料的机械强度、电特性产生影响, 因此, 硅中氧含量的控制成为用来改善材料性能的一种重要手段, 然而, 要控制氧含量首先必须测准氧.

硅中间隙氧在红外光谱上 1107cm^{-1} 处有一强的吸收峰, 通常利用该吸收峰强度来测量硅中的氧, 这种方法简单易行, 对样品无破坏, 但是低阻 (小于 $0.1\Omega \cdot \text{cm}$) 硅中由于自由载流子的吸收, 常温红外光谱上氧的吸收峰淹没于自由载流子的吸收谱带中, 常温红外光谱不能测量重掺硅中的氧.

重掺硅中氧的测量通常可以采用带电粒子活化分析 (CPAA)、二次离子质谱技术 (SIMS)、光活化分析 (PAA) 等方法, 王启元等^[1] 通过对样品减薄, 并采用超低温红外光谱技术来消除自由载流子的吸收, 实现了氧的红外测量, 但是, 由于条件限制, 这些方法在生产检测中无实际应用价值.

金属中氧的测量采用气体熔化分析法 (GFA), 亦有报道^[2,3] 用该方法测定硅中氧的浓度. 石墨坩埚中的样品经加热熔化后, 样品中的氧与过量的碳反应生成一氧化碳, 一氧化碳经加热的氧化铜后转化

为二氧化碳, 二氧化碳由红外方法定量检出, 本文应用该方法研究重掺硅中氧的测定.

2 实验方法及结果

2.1 样品制备

实验选用常规 2mm 厚的样片, 在测氧位置用金刚刀划取 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的矩形小样, 或用电钻钻取 $\Phi 6\text{mm}$ 小圆片. 小样刻字标识后, 先用清洗液超声清洗去除表面的有机沾污, 然后用 3:1 的 HNO_3 和 HF 的混合酸化学抛光, 再用 HF 酸去除表面的氧化层, 最后用高纯水漂洗后甩干. 每次测定取 3 块小样, 样品重量为 300 到 400mg.

2.2 样品测试

LECO RO-416 测氧仪是专门用于金属中氧含量测试的仪器, 硅中氧的测定与金属中氧的测定在反应原理上没有什么差别, 但由于硅在熔化后 SiO 的挥发, 所以在测试参数的选择上与金属有很大的差别. 图 1 是硅中氧测定的过程图, 图中曲线 1 为氧的释放曲线, 曲线 2 为加热功率. 石墨坩埚经高温脱气除氧后, 样品掉入坩埚内, 而后分析过程如图 1 所示. 刚加热时硅未熔化, 氧的释放为零, 硅熔化后, 硅

刘培东 男, 1963 年出生, 在职博士研究生, 高级工程师, 现从事硅材料的研究与生产.

阙端麟 男, 1928 年出生, 教授, 中国科学院院士, 博士生导师, 现从事硅材料科学与技术的研究.

2000-10-05 收到, 2001-03-12 定稿

©2001 中国电子学会

中的氧与碳反应生成 CO 并随高纯氦的载气带出, CO 经加热的 CuO 转化为 CO₂, 由红外吸收法测出载气中 CO₂ 的浓度, 当 CO₂ 浓度低于事先设定的检出限时, 分析终止. 计算机根据峰的面积计算出释放的氧的质量, 最终输出样品中氧的重量百分比浓度.

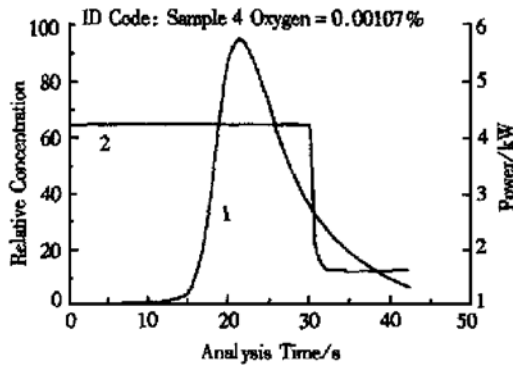


图1 硅中氧的分析过程图

FIG. 1 Analysis Procedure Chart of Oxygen in Silicon

2.3 定标曲线

GFA 法测氧通常使用 CO₂ 标气或金属标样, 通过选择校正系数进行定标, 也有通过其它方法如 FTIR 法和 SIMS 法^[4] 标定. 本文使用 LECO 公司提供的 18±2ppm 的金属标样, 初步确定校正系数和硅中氧浓度.

实验选用轻掺磷的硅样品, 电阻率为 15—50 Ω·cm, 晶向 {111}, 先在 1200℃ 高温中处理 2h, 使硅中的氧尽可能地转化为间隙氧. 样品经化学抛光后, 再用 HF 酸浸泡, 而后用 FTIR 方法和 RO-416 测氧仪分别测氧. 图 2 是二种方法测定结果的相关性, 横坐标是 FTIR 的测定结果, 氧浓度的换算按 ASTM F723-79 标准, 即, $[O_i] = 4.81\alpha_{\max}$ (1107cm^{-1})/ppma, 纵坐标是 RO-416 测定的结果, 单位为重量 ppm 浓度, 由图 2 可以看出二种方法有很好的相关性.

2.4 重掺硅中氧的测定

重掺硅先用 LECO RO-416 测氧仪测氧, 然后再根据图 2 的定标曲线, 或直接根据图 2 给出的方程式换算成 FTIR 方法下的氧浓度, 为保证测定的准确度, 每次开机后, 用高阻、已知氧浓度 (FTIR 方法测定) 的样品作日常点检, RO-416 测定误差在 ±1ppm 时, 为点检合格. 一般情况下, 在样品处理、测

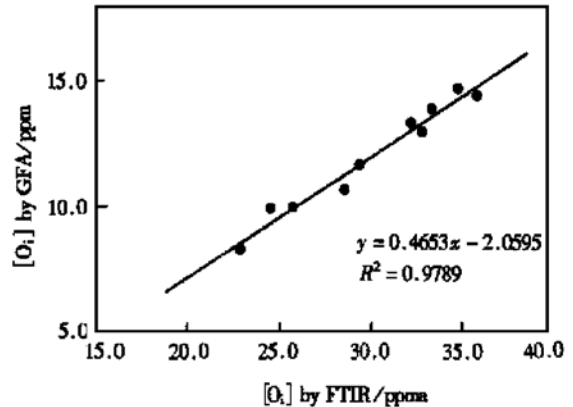


图2 GFA 法与 FTIR 法的相关性

FIG. 2 The Correlation Between FTIR and GFA

试条件都不变的情况下, 测定的结果是稳定的, 图 2 的定标曲线可以在很长的时间内适用.

表 1 是重掺硅中氧的测定结果, 表中数值已根据图 2 的结果转换为 FTIR 下的值, 为便于比较, 近似热场下的轻掺样品的氧浓度一同列于表 1. 由表 1 可以看出, 重掺锑、砷硅单晶氧浓度比轻掺硅单晶的低, 一般头部低 3ppm 左右, 尾部低 8ppma 左右. 重掺硼与轻掺硼单晶相比, 头部氧浓度接近, 但重掺硼单晶尾部氧浓度明显抬高, 且接近头部氧浓度.

表1 重掺硅中氧的测定结果

Table 1 Determination Result of Oxygen in Heavily Doped CZ-Silicon

晶锭编号	品种	直径/mm	掺杂	电阻率/(Ω·cm)	氧浓度/ppma			
					头	- 2	- 3	尾
H3-2152	N ⁺ {111}	75	As	< 0.005	31.6	30.8	26	15.7
C1-3088	N {111}	75	P	> 15	35.1	31.2	26.5	26.2
H3-1890	N ⁺ {111}	100	As	< 0.005	34.3			20.8
H3-2220	N {111}	100	P	> 15	35.6			26.5
H3-2145	N ⁺ {111}	75	Sb	< 0.02	30.3			18.1
S1-526	N {111}	75	P	> 15	35			23.9
H3-2143	N ⁺ {111}	100	Sb	< 0.02	32	23.6		19.6
H3-2224	N {111}	100	P	> 15	33.3	29.8		23.1
M1-48	P ⁺ {111}	100	B	< 0.008	30.3	32.1		30
M1-127	P {111}	100	B	8—12	31.8	27.8		25.3

3 分析与讨论

应用气体熔化分析法并结合 FTIR 方法测定重掺硅中的氧浓度, 一方面保证了二种测定方法的可对比性, 另一方面可通过日常点检保证测定结果的准确可靠.

需要指出的是 FTIR 方法测氧先后有过几种换算关系式, 如 ASTM F723-79 标准, $[O_i] = 4.81\alpha_{\max}$

(1107cm^{-1})/ppma; ASTM F723-82 标准, $[O_i] = 2.45\alpha_{\max}(1107\text{cm}^{-1})/\text{ppma}$; ASTM F723-88 标准, $[O_i] = 3.14\alpha_{\max}(1107\text{cm}^{-1})/\text{ppma}$, 应用不同的标准换算出的氧浓度差别较大, 目前公认的较为准确的结果采用 88 标准^[5], 但硅材料厂家一直沿用 79 老标准. 从二种方法的测定结果看, 图 2 中气体熔化分析方法的 14.2ppm 对应于老标准的 35ppma, 由于硅中氧的重量 ppm 浓度换算成原子 ppma 浓度须乘以 1.756. 14.2ppm 对应于 25.4ppma, 这个值比按老标准换算的氧浓度的值要小, 但比按 ASTM F723-88 标准, 换算的氧浓度(22.9ppma)要大, GFA 方法测定的结果与 88 标准换算出的结果更接近. 由图 2 的定标曲线外推到 X 为零时, 截距为 -2.06ppm , 这可能与 SiO 挥发有关, 考虑到气体熔化分析方法测定的是氧的总浓度, 所以, 实际上挥发的氧可能比 2.06ppm 更大.

衡量气体熔化分析方法测定结果的好坏, 一是看测量的重复性, 二是看它与 FTIR 方法的相关性. 测量中我们在圆片上等径的地方取样, 6 次测定的结果为: 16.2、15.7、15.8、16.0、15.9 和 15.9, 它们的相对标准偏差为 1.22%, 一般来说, 偏差应控制在 5% 以下, 典型值在 2% 左右. 实验发现, 样品取样和处理不当会影响测量的重复性, 而测试参数的选

择不当会造成 GFA 方法与 FTIR 方法的相关性较差. 总之, 要获得理想的结果, 须经过多次试验, 反复比较, 最终才能确定.

4 结论

(1) 应用钢铁厂常用的 RO-416 测氧仪, 可实现重掺硅中氧的测定, 测量样品的电阻率无限制.

(2) 应用气体熔化分析法(GFA)并结合傅里叶红外(FTIR)方法测氧, 保证了测量结果的准确可靠, 并与常用的 FTIR 法的测定结果有可比性.

参考文献

- [1] WANG Qiyuan, WANG Jun, HAN Xiufeng *et al.*, Low Temperature 10K Infrared Measurement of Interstitial Oxygen in Heavily Doped Silicon via Wafer Thinning, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(8): 588—591(in chinese) [王启元, 王俊, 韩秀峰, 等, 借助硅片减薄重掺硅间隙氧含量低温(10K)红外测量, 半导体学报, 1997, **18**(8): 588—591].
- [2] He huannan, Li yuezhen, Zhao Guandi *et al.*, Talanta, 1983, **30**(10): 761.
- [3] A. Baghdadi *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1991, **138**(2): 582.
- [4] G. Stinger, S. Gara, S. Pahle *et al.*, Fresenius Z. Anal. Chem., 1989, **333**: 576.
- [5] A. Baghdadi *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1989, **136**(7): 2015.

Determination of Oxygen in Heavily Doped CZ-Silicon

LIU Pei-dong, HUANG Xiao-rong, SHEN Yi-jun, LI Li-ben and QUE Duan-lin

(State Key Laboratory of Silicon Material Science, Zhejiang University,
Haina Semiconductor Science & Technology Co. Ltd., Hangzhou 310027, China)

Abstract: A method for the determination of oxygen in doped silicon (arsenic, stibium or boron) by Gas Fusion Analysis (GFA) is described. With Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), the oxygen content in a set of undoped silicon wafers is determined first, then it is used as the standards of the GFA calibration. The results obtained from GFA and FTIR are in good agreement with each other. Thus, for the sake of convenience, the oxygen determination results from GFA can be transformed into that from FTIR. The sample preparation, analysis constants are also proposed.

Key words: oxygen in silicon; gas fusion analysis; infrared absorption spectrometry

PACC: 0630E; 0765G; 6170W; 7280

Article ID: 0253-4177(2001)10-1284-03

LIU Pei-dong male, was born in 1963, senior engineer. He is engaged in the research on Si material.

QUE Duan-lin male, was born in 1928, professor, academicien of the Chinese Academy of Sciences. He is engaged in the research on Si material.

Received 5 October 2000, revised manuscript received 12 March 2001

©2001 The Chinese Institute of Electronics