

9 微米红外吸收法测定硅单晶中 氧含量的标定曲线

李月珍 何焕南 赵关弟 严荣华 吕庆仁 祁明维
(中国科学院上海冶金研究所)

章家鼎 华芝芬
(中国科学院上海原子核研究所)

1982年1月21日收到

提 要

本文用氦载气熔化-气相色谱建立了红外吸收法测定硅单晶中间隙氧的标定曲线。由于熔化法中实验条件的控制和试样准备的改进,降低了空白,提高了数据的重现性,做出较可靠的标定曲线(其换算常数为 6.2 ppmA/cm^{-1})。优于文献中其它的标定曲线。

一、引 言

硅单晶的电学性质和它所含有杂质,缺陷密切相关。目前常用的物理参数已不能完全表征硅单晶的内在质量。氧、碳是硅单晶中主要杂质,在热处理过程中氧的形态要发生变化,这必然要影响器件的电学性能。

测量硅单晶中氧含量的方法主要有 9μ 红外吸收法(下简称红外法)、还原熔化法、活化分析法和顺磁共振法,其中红外法具有快速、经济、简便的特点,而且是非破坏性测量。因此是评价硅单晶质量的主要方法。但红外测得的是吸收系数,必需用还原熔化法(真空熔化法和惰性气体熔化法)或活化分析法的定量数据作为内标标定。

国外先后公布了几条标定曲线^[1-4], 1957年 Kaiser 等人^[1,2]用真空熔化法测得硅单晶中氧含量和红外空气参考法测得的吸收系数是线性关系,并给出了第一条标定曲线。1970年 Baker^[3]提出了用差别法测硅单晶的红外吸收系数,以补偿硅点阵振动的干扰。并用熔化法的数据标定了一条曲线,但所得实验点很分散,其换算常数为 $9.63 \text{ ppmA/cm}^{-1}$ 。因它和 Gross^[5]用 ^3He 活化分析得出的结果较一致,1971年 ASTM^[6]采用 Baker 的标定曲线作为红外测量硅单晶中氧含量的标准。1973年 Graff^[4]用红外吸收的差别法又报道了室温和 77K 的标定曲线,得换算常数 4.9 ppmA/cm^{-1} ,比 Baker 小得多。这条曲线,1977年被德国工业标准 DIN 采用为红外测氧的标准。

二、实 验

本工作所用试样有N型和P型的直拉(氩气,真空)和区熔(氩气,真空)<111>原生单晶。气体分析试样为 $0.7 \times 0.7 \times 0.5 \text{cm}^3$ 六面均经二氧化硅胶体(或铬离子)抛光成镜面。活化分析试样为 $\phi 1.8 \times 0.2 \text{cm}$, 二面抛光成镜面。

红外吸收系数用 Perkin-Elmer 577 型光栅红外分光光度计测量。光照面积为 $\phi 5 \text{mm}$ 。直拉单晶和区熔单晶都用差别法测量, 然后按比耳-兰柏定律计算吸收系数, $\Delta H = 35 \text{cm}^{-1}$ 。对吸收系数进行多次内反射修正^[7]。气体分析的样品每个均先测定红外吸收系数。活化分析样品上测四点的红外吸收系数, 取其平均值。由于样品的大小和红外光照面积接近。因此排除了硅单晶氧分布不均匀性引起的误差。

测好吸收系数的试样用二次 H_2O_2 溶液法清洗。清洗后表面形成一层氧化薄膜。根据文献[8], 表面氧化薄膜的厚度为 $13-15 \text{\AA}$ 。在计算气体分析氧含量时, 必须扣除这层氧化膜中的氧含量。我们样品的表面积为 2.38cm^2 , 氧化膜体积为 $3.33 \times 10^{-7} \text{cm}^3$, 其氧含量为 $3.9 \times 10^{-7} \text{g}$, 试样重 0.57g , 相当于硅中含氧量 1.2ppmA 。

气体分析是在氦载气熔化-气相色谱装置中进行^[9]。石墨坩埚 ($\phi_{外} 18 \times \phi_{内} 11 \times 50 \text{m/m}$) 在纯氦中于 2100°C 左右充分脱气, 空白值可降至 $0.1 \mu\text{g}$ 以下。在分析第一个样品之前制备 4g 镍加 6g 锡熔池。熔池在 1750°C 脱气 10 分钟后降至 1700°C (分析温度控制在 $1690^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$)。气体抽取时间 5 分钟, 在每分析一只试样之前, 制备一个新鲜的熔池(加入 2g 镍和 0.3g 锡)。每只坩埚分析 4 只样品, 在两次分析之间, 以同样条件做一次空白。硅中氧被熔池中碳还原成一氧化碳。抽取气体时, 从熔池中释出的一氧化碳气体捕集在液氮下 5\AA 分子筛浓缩管中, 然后转至气相色谱仪。用 100°C 沸水解吸, 从色谱图测出一氧化碳含量, 换算成氧含量。色谱仪热导检测器工作电流为 195mA 时, 每毫米峰高相当于 $1.5 \times 10^{-2} \mu\text{g}$ 氧。

α 粒子活化分析法^[10]在迴旋加速器上进行。用 31.2MeV α 粒子辐照, 活化后腐蚀掉样品表面沾污层。根据 $^{16}\text{O}(\alpha, \text{Pn})^{18}\text{F}$ 反应测出氧含量。灵敏度为 0.07ppmA 。

三、结果和讨论

1. 结果

用 67 只试样建立了气体分析法测出的氧含量和 9μ 红外吸收系数间的标定曲线(图 1), 用 7 只样品建立了活化分析氧含量和 9μ 红外吸收系数间的标定曲线(图 2)。

图 1 的数据用最小二乘法处理, 使成为通过原点的直线, $Y = bx$ 。式中 x 表示红外吸收系数 (cm^{-1}); Y 表示气体分析值 (ppmA); 斜率 b 为换算常数 ($\text{ppmA}/\text{cm}^{-1}$)。计算结果为 $6.2 \text{ppmA}/\text{cm}^{-1}$ 。剩余标准差 S 为 1.16ppmA 。同理得到活化分析对红外吸收系数的换算常数, 为 $6.2 \text{ppmA}/\text{cm}^{-1}$ 。剩余标准差 S 为 1.50ppmA 。

2. 讨论

(1) 本工作数据重现性好。主要是因为采用 Ni-Sn 熔池法能使分析温度降低, 同时

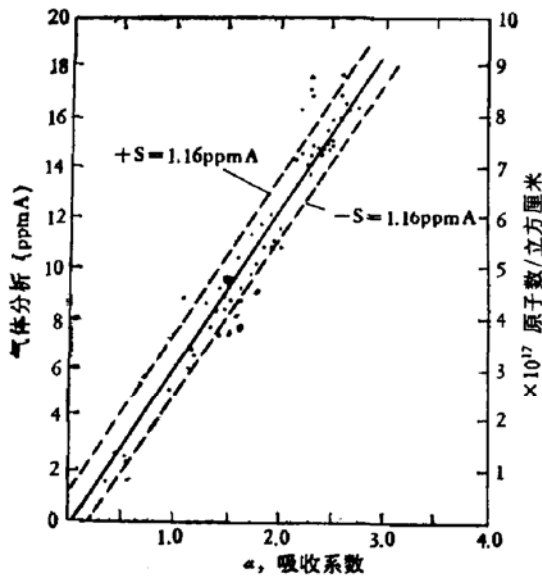


图1 气体分析和9 μ 红外室温吸收系数标定曲线

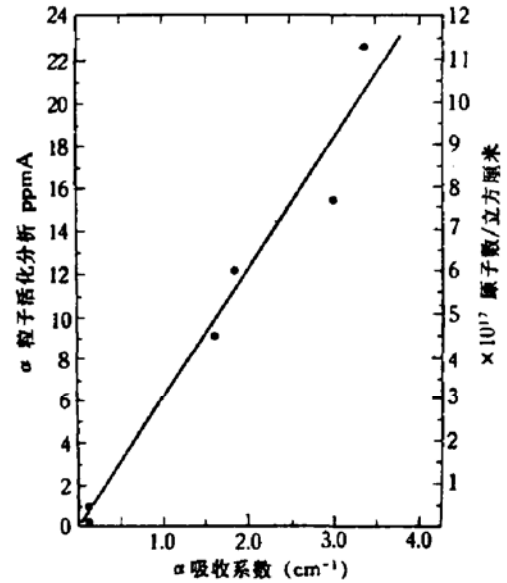


图2 α 粒子活化分析与9 μ 红外吸收系数的关系

可使熔池保持良好的流动性, 易释出一氧化碳气体。在空坩埚法中, 相继加入硅单晶时, 随着碳化硅的不断生成, 熔池粘度逐渐增大, 流动性变坏, 妨碍了还原过程中生成的一氧化碳气体全部逸出。采用 Ni-Sn 熔池法便能克服这个缺点。为使工作温度稳定, 感应线圈和石墨坩埚相对位置必须适当, 使温度波动范围小($1690^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$), 数据重现性就好。

(2) 本工作气体分析系统空白值可低至 $0.1\mu\text{g}$ 以下, 检测极限可达 1ppmA 以下。Graff^[4] 系统的空白值为 $1.1 \pm 0.15\mu\text{g}$, 检测极限为 8ppmA , 比我们高一个数量级。还原熔化法的检测极限取决于系统空白值的高低, 本法使用水冷石英炉管和小型裸体石墨坩埚, 无需使用石墨粉绝热。石墨坩埚在 2100°C 左右, 脱气时间超过 8 小时, 系统空白值可降至 $0.1\mu\text{g}$ 以下。当石墨坩埚脱气温度低于 2000°C 或脱气时间不够, 在相继分析样品过程中, 将把坩埚壁上残留的氧化物还原成一氧化碳, 使系统空白值逐渐升高, 并导致结果偏高。在测定低氧含量样品时, 石墨坩埚尤其必需在 2100°C 左右充分脱气, 使系统空白值小于 $0.1\mu\text{g}$, 但脱气温度也不能太高。如超过 2200°C , 石墨强烈挥发, 随后又冷凝在石英管的冷却部分, 形成活性升华物, 会吸附一氧化碳, 使分析结果偏低。

(3) 和其他作者们标定曲线的比较

本工作由于气体分析空白值可低于 $0.1\mu\text{g}$, 所以标定曲线氧含量范围可以小于 1ppmA — 20ppmA 以上, 而文献^[1-4]的标定曲线, 上述低氧处数据仅为偶见。

由于所用试样都经单独测量红外吸收系数, 因此排除了氧含量不均匀性的影响, 加上分析方法精确度较高, 所以标定曲线的相关系数为 0.965, 优于 Baker^[3] 标定曲线的相关系数。

以剩余标准差 S 作为衡量 Y 值精确度的标志, 本工作的 S 为 1.16ppmA , 而 Baker 的 S 为 9.5ppmA (见图 3), 是我们的 8.2 倍。我们在 $\pm 1.16\text{ppmA}$ 范围内包括 68% 实验点, 而 Baker^[3] 则在 $\pm 9.5\text{ppmA}$ 范围内才包括 68% 实验点。

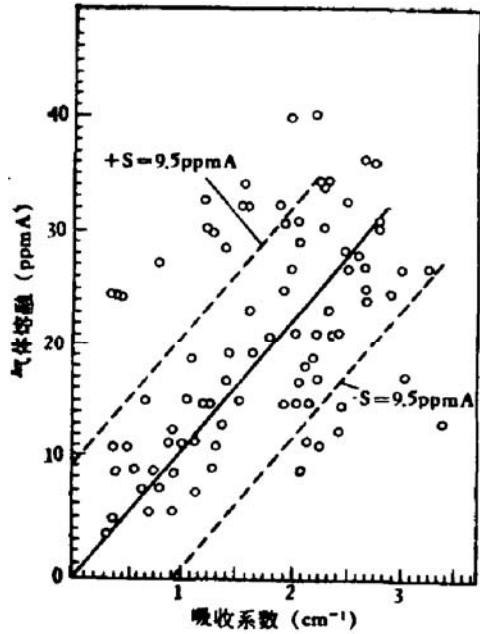


图 3 气体熔体分析和红外吸收系数的关系

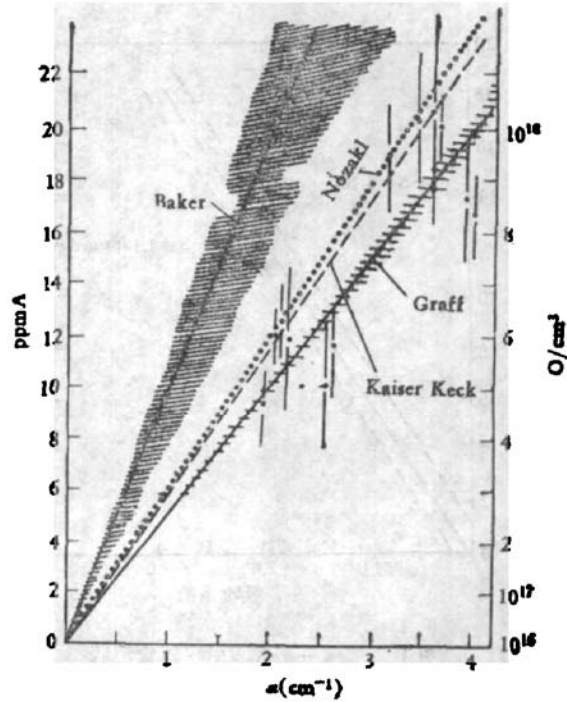


图 4 红外吸收系数和氧浓度的关系

本工作标定曲线和 Baker^[3]、Graff^[4] 的标定曲线(图 3、图 4) 换算常数的比较示于表 1。从图 1—4 可以看出, 我们的标定曲线更精确。本文两条标定曲线的符合程度也较国外为好。见表 1。

表 1 两种方法标定常数的比较

作 者	气体分析和红外标定曲线的换算常数, ppmA/cm ⁻¹	活化分析和红外标定曲线的换算常数, ppmA/cm ⁻¹
Baker ^[3]	9.63±2.29	8.1
Graff ^[4]	4.9±0.2	5.9
本 工 作	6.2±0.1	6.2±0.4

利用本工作室温标定曲线, 差别法计算公式为:

$$N_0 = 3.1 \times 10^{17} \times \alpha \text{ at/cm}^3$$

或

$$N_0 = 6.2 \times \alpha \text{ ppmA}$$

上式中: α 为红外吸收系数。

本工作在上海冶金研究所研究员吴自良指导下进行。

上海冶金研究所顾隆道、沈金媛同志开始阶段参加了工作。740 厂提供单晶。上海轻工电子材料厂支援单晶, 并协助样品加工。谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] W. Kaiser, P. H. Keck, and C. F. Lange. *Phys. Rev.*, 101, 1264 (1956).
- [2] W. Kaiser. and P. H. Keck., *J. Appl. Phys.*, 28, 882 (1957).

- [3] J. A. Baker, *Solid-State Electronic*, **13**, 1431 (1970).
- [4] K. Graff, E. Grallath, et al., *Solid-state Electronics*, **16**, 887, (1973).
- [5] C. Gross, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 248C. (1969).
- [6] 1971 Annual Book of ASTM Standards Part 43, F121—71.
- [7] W. R. Thurbor, NBS Technical Note 529 (1970).
- [8] R. C. Henderson, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 772 (1972).
- [9] “氮载气熔化-气相色谱法”测定硅中微量氧. 中国科学院上海冶金研究所“科技通讯分析专辑”(1980).
- [10] “用质子和 α 粒子活化分析硅中痕量氧”. 中国科学院上海原子核研究所(1978年4期).

A Calibration Curve for Measuring Oxygen Content in Single Crystal Silicon by 9 μm Infrared Absorption Method

Li Yuezhen, He Huannan, Zhao Guandi, Yan Ronghua, Lu Qingren, Qi Mingwei,
(*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica*)
Zhang Jiading and Hua Zhifen
(*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica*)

Abstract

A calibration curve for measuring interstitial oxygen content in single crystal silicon at room temperature using infrared absorption method has been established by He carrier gas fusion-gas chromatography method. Owing to the control of experimental conditions and improvements on the preparation of specimen, the blank of gas analysis has been lowered and the reproducibility of the results has been improved. We have obtained a more reliable calibration curve (the calibration constant is 6.2 ppmA/cm^{-1}) which is better than those published in the literature.