第2卷 第2期 半导体学报 Vol. 2, No. 2
1981年5月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTOR May., 1981

差示光谱法测定硅中的氧和碳*

许振嘉 江德生 宋春英 孙伯康 刘江夏
(中国科学院半导体研究所)

提 要

本文提出了一种利用差示光谱测定硅中氧、碳含量的方法. 对于该方法的误差进行了讨论.

氧和碳是硅中常见的杂质. 这些杂质不仅对材料的性质有影响,而且对器件的性能也有严重影响. 在热处理过程中,硅中的氧和碳可以彼此结合,相互作用,行为比较复杂. 因此,研究硅中的氧、碳杂质成为半导体材料物理的重要课题之一[1].

对硅的红外吸收研究表明: 在 1106 cm^{-1}(~9μm) 处存在氧的特征吸收峰. 这峰归因于晶格中填隙氧产生的 Si—O 键的反对称伸张振动[2]. 在 607 cm^{-1}(~16.5μm) 处存在碳的特征吸收峰,这峰归因于代位碳的局部模振动[3]. 利用这些特征吸收峰,可以建立测定硅中氧[4]、碳[5]含量的常规方法. 但是,由于硅在 ~9μm 处存在三声子晶格吸收(吸收系数 ~0.8cm^{-1}),在 ~16.5μm 处存在双声子晶格吸收(吸收系数 ~8cm^{-1}),所以利用红外吸收法测定硅中氧、碳含量,常常需要消除晶格吸收对杂质吸收峰的影响,特别是当氧、碳含量较低时,则更为必要[6]. 目前,广泛采用的样品参比法其主要目的就在于此. 但是,样品参比法不但要求参比样品的氧、碳含量十分低,而且要求待测样品与参比样品的相对厚度差也很小(不大于 0.5%),这就给测量带来许多不便和困难. 随着计算机技术在红外光谱中应用的发展,近年来差示光谱的应用也很活跃. 本文目的是利用差示光谱来测定硅中的氧、碳含量,以解决用样品参比法所遇到的不便和困难.

一、原 理

在样品参比法中,

若待测样品厚度 $d_s = d$,

参比样品厚度 $d_r = d + \Delta d$,

T_s, T_r 分别为光线通过待测样品和参比样品后的透过率,

α_s, α_r 分别为待测样品和参比样品的吸收系数,

设除晶格吸收和杂质吸收外,在中红外区无其它吸收,即

* 1980 年 6 月 6 日收到.

$$\alpha_s = \alpha_L + \alpha_i$$

α_L, α_i 分别为吸收峰处的晶格吸收系数和杂质吸收系数.

而

$$\alpha_r \simeq \alpha_L \quad (\because \alpha_i = 0)$$

当忽略多次内反射时,

$$T = \frac{T_s}{T_r} = \exp(-\alpha_i d + \alpha_L \Delta d) \tag{1a}$$

$$\alpha_i = \frac{1}{d} \ln \frac{T_r}{T_s} + \frac{\Delta d}{d} \alpha_L \tag{1b}$$

当 $\frac{\Delta d}{d} \leqslant 0.5\%$ 时,式(16)中右端第二项可以忽略. 即

$$\alpha_i = \frac{1}{d} \ln \frac{T_r}{T_s} \tag{2}$$

从式(2)由基线法可以直接求得 α_i.

在差示光谱法中,令

待测样品的光密度 $A_s = \ln \frac{1}{T_s}$,

参比样品的光密度 $A_r = \ln \frac{1}{T_r}$,

厚度因子 $\beta = \frac{d_s}{d_r} = \frac{d}{d + \Delta d}$, 或 $(1 - \beta) = \frac{\Delta d}{d_r}$.

当忽略多次内反射时,如取样品表面反射率为 R,则

$$T_s = (1 - R)^2 e^{-\alpha_s d_s} = T_0 e^{-\alpha_s d_s},\ A_s = \ln \frac{1}{T_0} + (\alpha_L + \alpha_i) d_s.$$

$$T_r = (1 - R)^2 e^{-\alpha_r d_r} = T_0 e^{-\alpha_r d_r},\ A_r = \ln \frac{1}{T_0} + \alpha_L d_r.$$ 式中 $T_0 = (1 - R)^2$.

若令 $A = A_s - \beta A_r$, 则

$$A = \alpha_i d_s + (1 - \beta) \ln \frac{1}{T_0} \tag{3a}$$

$$\alpha_i = \frac{1}{d_s}(A_s - \beta A_r) + \frac{(\beta - 1)}{d_s} \ln \frac{1}{T_0} \tag{3b}$$

式(3a)右端第二项与吸收无关. 当采用基线法计算时,可以认为是基线以下部分. 如图 1 所示.

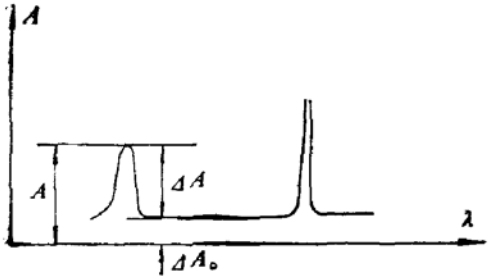

图 1 以光密度表示的差示光谱

令

$$\Delta A_0 = (1 - \beta) \ln \frac{1}{T_0},$$

$$\Delta A = \alpha_i d_s$$

即 $$A = \Delta A + \Delta A_0$$

则 $$\alpha_i = \frac{\Delta A}{d_s} \tag{4}$$

利用式(4)，可求得 α_i.

二、实　　验

测量工作是在 IFS-115 傅里叶光谱仪上进行的. 我们利用专用计算机 (NIC 1080，内存 12K，加扩充件后内存可达 40K，字长 20 位)所使用的汇编程序，编制了透过率 T 换算为光密度 A 的程序. T 采用定点值(单字长 2 位). 在取对数和倒数时，采用浮点双字长运算，以提高精确度.

实验中所采用的硅样品，其制备方法与一般光吸收实验的要求相同[6]，样品厚度一般在 2±0.5mm 范围内. 参比样品与待测样品的表面状况力求相同. 参比样品一般采用高真空(～10^{-6} 托)无坩埚区熔的低氧低碳样品.

具体实验过程是:

1. 选择获取光谱的合适的仪器参数，分别对空气、参比样品和待测样品进行扫描取样，经傅里叶变换后得三个单光束光谱图，分别为 $B_0(\nu)$，$B_r(\nu)$ 和 $B_s(\nu)$. 然后把这三个光谱分别存放在内存的三个位置中. 三次取样的时间间隔应尽可能短，以免各光谱强度的相对值受光源能量、电子学系统的缓慢变化的影响.

2. 通过 $B_r(\nu)/B_0(\nu)$ 和 $B_s(\nu)/B_0(\nu)$ 数据相除的处理，获得参比样品和待测样品的透射光谱 $T_r(\nu)$ 和 $T_s(\nu)$，如图 2(a) 所示. 然后由计算机分别将 $T_r(\nu)$ 和 $T_s(\nu)$ 取光密度，得到光密度谱 $A_r(\nu)$ 和 $A_s(\nu)$，如图 2(b) 所示.

3. 通过计算机，进行数据相减处理，得到 $A_s(\nu)-\frac{d_s}{d_r}A_r(\nu)$，即差示光谱. 如图 2(c) 所示.

4. 由式(4)

$$\alpha_i=\frac{2.3\Delta A}{d_s}$$

2.3 这个因子是由于光密度取 10 为底的对数所产生的.

求得 α_i 后，我们分别用以下公式计算 300K 下硅中的氧、碳含量[4]:

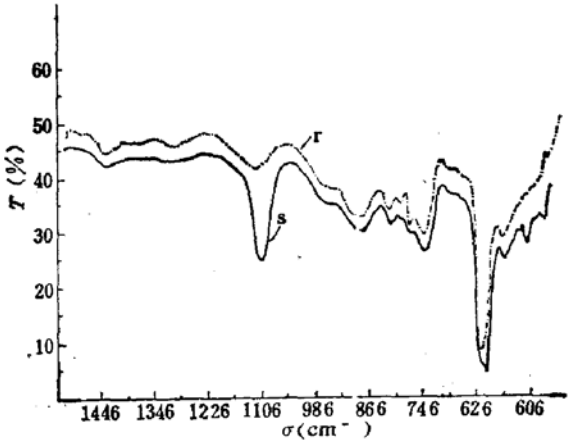

图 2(a)　参比样品和待测样品的透射光谱

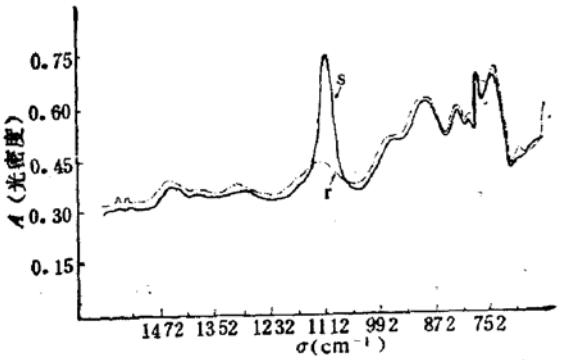

图 2(b) 参比样品和待测样品的光密度谱

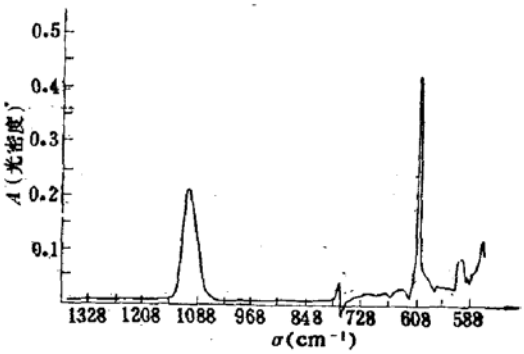

图 2(c) 差示光谱

$$N_{[O]} = 4.81 \times 10^{17}\alpha_{[O]} \text{ 氧原子} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$N_{[C]} = 1.1 \times 10^{17}\alpha_{[C]} \text{ 碳原子} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

三、结 果

我们用差示谱法对一些不同氧、碳含量和不同厚度的硅样品进行了实验．结果如下：

1. 氧含量的测定

表 1 三种不同方法测氧含量的比较

样品编号	厚 度 d(mm)	样品参比法 [O](10^{18}cm^{-3})	差示光谱法 [O](10^{18}cm^{-3})	空气参比法 [O](10^{18}cm^{-3})
R-Si-1	1.94	1.13	1.08	1.19
R-Si-2	1.91	1.15	1.33	1.44
R-Si-3	1.91	0.984	0.960	1.07
R-Si-4	1.90	0.996	0.970	1.09
R-Si-6	1.94	0.885	0.872	0.970
R-Si-7	1.92	1.31	1.32	1.39
R-Si-8*	1.54	1.18	1.16	1.28

参比样品 (S-Si-9): $d_r = 1.92$mm
* 参比样品 (Si-605-6): $d_r = 1.54$mm

表 1 的结果是选用一批厚度与参比样品 S-Si-9 (高真空 FZ 低碳、低氧单晶)相近的硅样品，用三种不同方法进行氧含量的测定．由表可见，三种方法相比，误差在 (0.8—4.4)% 之间．

表 2 列出了当参比样品厚度不同时，用差示法测得的氧含量．若以表 1 中 R-Si-6的样品参比法结果为标准，则从表 2 可见，当参比样品与待测样品的厚度相差 (3.5—55.2)%，所得氧含量的最大误差为～3%．由此可见，用差示法测定硅中的氧含量是可行的．

表 2　参比样品厚度不同，用差示谱法测得的氧含量

参比样品	厚　度 d_r(mm)	$\frac{\lvert d_s - d_r \rvert}{d_r}$(%)	氧　含　量 [O]($10^{17}cm^{-3}$)
Si-605-15	2.15	9.8	8.73
Si-605-13	2.03	4.4	8.58
Si-605-12	2.01	3.5	8.58
Si-605-10	1.70	14.1	8.58
Si-605-9	1.68	15.5	8.73
Si-605-6	1.54	26	8.58
Si-605-4	1.46	32.9	8.87
Si-605-2	1.38	40.6	8.73
Si-605-3	1.25	55.2	8.73

待测样品 R-Si-6：$d_s = 1.94$mm.

2. 碳含量的测定

表 3 列出用一批厚度与参比样品相近的硅样品，以两种不同方法进行碳含量测定的结果．由表 3 可见，两种方法所求得的碳含量，误差范围为(0.5—10.4)%．

表 3　两种不同方法测碳含量的比较

样品编号	厚　度 d(mm)	样品参比法 [C] ($10^{17}cm^{-3}$)	差示光谱法 [C] ($10^{17}cm^{-3}$)
R-Si-1	1.94	0.974	0.913
R-Si-2	1.91	1.13	1.09
R-Si-3	1.91	1.89	1.88
R-Si-5	1.94	5.40	5.39
R-Si-6	1.94	3.44	3.78
R-Si-7	1.92	7.77	8.58

参比样品 S-Si-9：$d = 1.92$mm.

表 4 列出不同参比样品厚度，不同碳浓度，用两种不同方法所求得的碳浓度．从表 4-1 可见，当碳浓度比较高时 ($\sim 1.13 \times 10^{18}cm^{-3}$)，尽管与参比样品的厚度相差高达 22%，差示谱法仍是可用的．与样品参比法相比较，此时误差小于 3%．随着碳浓度的减少，虽然厚度差达 (20—30)%，但误差仍在 10% 以下．但是当碳浓度为 $\sim 4 \times 10^{17}cm^{-3}$ 时，与样品参比法比较，误差可达～14%．碳浓度在 $\sim 1 \times 10^{17}cm^{-3}$ 时，误差可高达～40%．

表 4 参比样品厚度不同，用差示谱法测得的碳含量

4-1

参比样品	厚度 d_r(mm)	$\frac{\lvert d_s - d_r \rvert}{d_r}$(%)	碳含量 [C]($10^{18}cm^{-3}$)
1	2.48	22.6	1.16
3	2.19	12.3	1.16
6	2.10	8.57	1.14
9	2.03	5.41	1.16
15	1.92	0	1.13
17	1.60	20.0	1.15
19	1.57	22.3	1.12

待测样品 Si-80-9：$d_s = 1.92$mm。

4-2

参比样品	厚度 d_r(mm)	$\frac{\lvert d_s - d_r \rvert}{d_r}$(%)	碳含量 [C]($10^{17}cm^{-3}$)
1	2.48	14.9	7.77
3	2.19	3.65	8.23
6	2.10	0.476	8.05
9	2.03	3.94	8.05
16	1.68	25.6	7.61
19	1.57	34.4	7.92

待测样品 Si-80-7：$d_s = 2.11$mm。

4-3

参比样品	厚度 d_r(mm)	$\frac{\lvert d_s - d_r \rvert}{d_r}$(%)	碳含量 [C] ($10^{17}cm^{-3}$)
1	2.48	21.0	3.9
3	2.19	10.5	4.3
6	2.10	6.67	4.1
12	1.96	0	4.3
16	1.68	16.7	3.7
19	1.57	24.8	4.1

待测样品 Si-8005：$d_s = 1.96$mm。

4-4

参比样品	厚　度 d_r(mm)	$\frac{\lvert d_s - d_r \rvert}{d_r}$(%)	碳　含　量 [C] ($10^{17}cm^{-3}$)
1	2.48	21.0	0.96
3	2.19	10.5	1.13
6	2.10	6.67	0.86
12	1.96	0	1.09
16	1.68	16.7	0.66
19	1.57	24.8	0.73

待测样品 Si-8007：$d_s = 1.96$mm.

四、讨　论

如前所述，由式(1)和(3)：

样品参比法
$$\alpha_i = \frac{1}{d}\ln\frac{T_r}{T_s} + \frac{\Delta d}{d}\alpha_L$$

差示谱法
$$\alpha_i = \frac{1}{d_s}(A_s - \beta A_r) + \frac{(\beta - 1)}{d_s}\ln\frac{1}{T_0}$$

当 $\Delta d \neq 0$，且相当大时，前述实验结果证明了差示谱法的优点，特别是在硅的双声子晶格吸收波段范围(如碳杂质吸收)内，更是如此。用差示谱测定硅中的氧、碳含量的误差问题，可以分为两方面：一是方法本身引入的误差，另一是实验引入的误差。现讨论如下：

1. 当考虑多次内反射的影响，完整的透过率公式为：

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{1 - R^2 e^{-2\alpha_s d_s}} e^{-\alpha_s d} \quad (\alpha_s = \alpha_L + \alpha_i)$$

$$T_r = \frac{(1-R)^2}{1 - R^2 e^{-2\alpha_r d_r}} e^{-\alpha_r d} \quad (\alpha_r \simeq \alpha_L)$$

式中 R 为反射率，在现用的波段范围，我们取 $R = 0.3$。

取光密度后，

$$A_s = \ln\frac{1}{T_s} = \alpha_s d_s + K_s,\ K_s = \ln\frac{(1 - R^2 e^{-2(\alpha_L+\alpha_i)d_s})}{(1-R)^2}$$

$$A_r = \ln\frac{1}{T_r} = \alpha_r d_r + K_r,\quad K_r = \ln\frac{(1 - R^2 e^{-2\alpha_L d_r})}{(1-R)^2}$$

$$\begin{aligned} A = A_s - \beta A_r &= \alpha_i d_s + (K_s - \beta K_r) \\ &= \alpha_i d_s + \ln(1 - R^2 e^{-2(\alpha_L+\alpha_i)d_s}) - \beta\ln(1 - R^2 e^{-2\alpha_L d_r}) \\ &\quad + (\beta - 1)\ln(1-R)^2 \end{aligned} \tag{5}$$

如图 1 所示，$A = \Delta A + \Delta A_0$。

式(5)右端第 4 项 $(\beta - 1)\ln(1-R)^2$ 与波长 λ 无关，在我们的应用范围内，可以证明[7]

$$\Delta A_0 \simeq (\beta - 1)\ln(1 - R)^2$$

$$\therefore \quad \Delta A = A - \Delta A_0 = \alpha_i d_s + \ln(1 - R^2 e^{-2(\alpha_L+\alpha_i)d_s}) - \beta \ln(1 - R^2 e^{-2\alpha_L d_r})$$

或

$$\Delta A = \alpha_i d_s + (K_s^* - \beta K_r^*) \tag{6}$$

其中

$$K_s^* = \ln(1 - R^2 e^{-2(\alpha_L+\alpha_i)d_s})$$

$$K_r^* = \ln(1 - R^2 e^{-2\alpha_L d_r})$$

在前述的实验中，我们取式(4)，即 $\alpha_i' = \frac{\Delta A}{d_s}$，与式(6)比较得：

$$\frac{|\alpha_i' - \alpha_i|}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_i d_s} |(K_s^* - \beta K_r^*)|$$

即

$$\frac{|\alpha_i' - \alpha_i|}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_i}\left|\frac{1}{d_s}\ln(1 - R^2 e^{-2(\alpha_L+\alpha_i)d_s}) - \frac{1}{d_r}\ln(1 - R^2 e^{-2\alpha_L d_r})\right| \tag{7}$$

设在 9μm 和 16.5μm 处的 α_L 分别取 0.8cm^{-1} 和 8cm^{-1}，并设 $d_r = 2\text{mm}$，则当 d_s 和 α_i 各为某一数值时，因忽略多次内反射引入的误差 $\frac{|\alpha_i' - \alpha_i|}{\alpha_i}$ 的估算结果，对氧和碳分别如图 3 和图 4 所示.

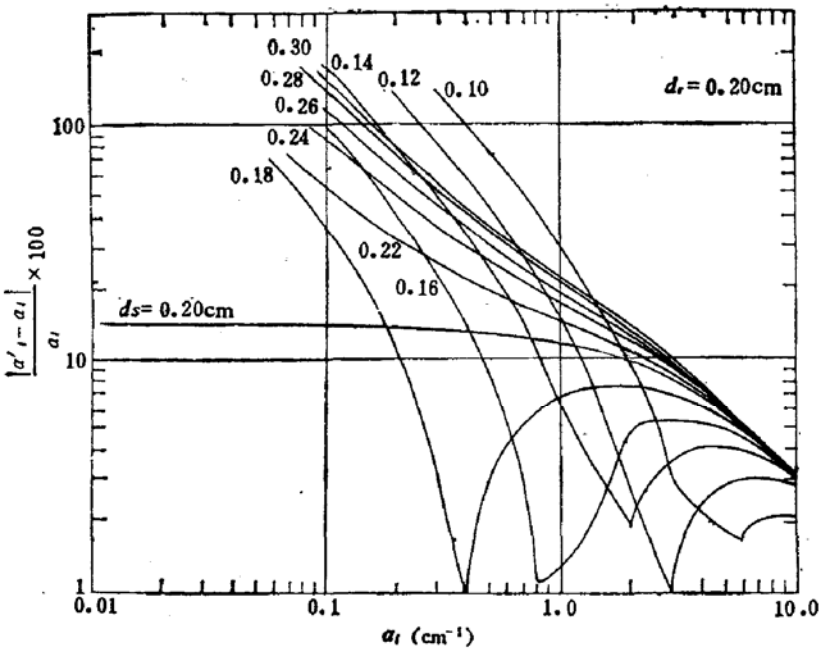

图 3 对硅中氧的 $\frac{|\alpha_i' - \alpha_i|}{\alpha_i} \sim \alpha_i$

从图 3 与 4 可以清楚看出，α_i 越小，误差越大；厚度差越大，误差也越大. 对于碳，若选取 $\alpha_i = 0.1\text{cm}^{-1}$([C] = $1.1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$)，$|\Delta d| = 0.02\text{cm}$ ($|1-\beta| = 10\%$)，则 $\frac{|\alpha_i' - \alpha_i|}{\alpha_i} < 10\%$. 对于氧，若选取 $\alpha_i = 1\text{cm}^{-1}$ ([O] = $4.81 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)，$|\Delta d| = 0.02\text{cm}$ ($|1 - \beta| = 10\%$)，则 $\frac{|\alpha_i' - \alpha_i|}{\alpha_i}$ 在(8—15)%，与用等厚度的样品参比法(即 $d_s = 0.20\text{cm}$ 的曲

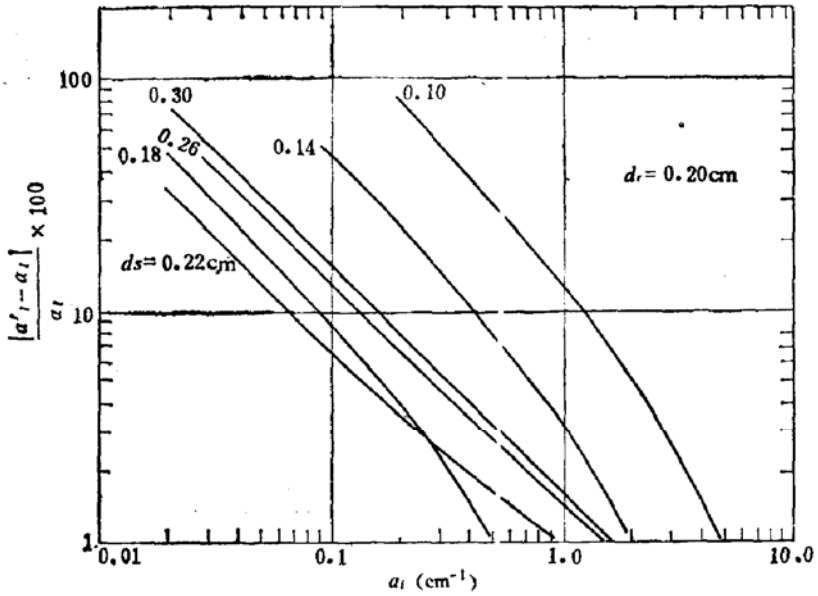

图 4　对硅中碳的 $\frac{|\alpha'_i - \alpha_i|}{\alpha_i} \sim \alpha_i$

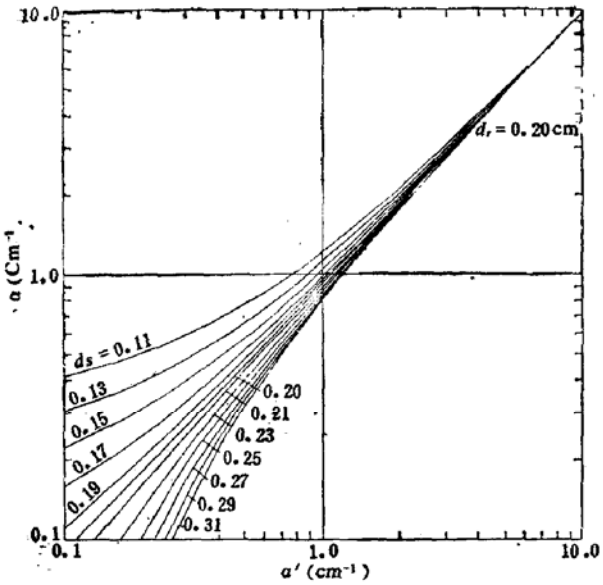

图 5　对硅中氧的 $(\alpha_i \sim \alpha'_i)$ 关系

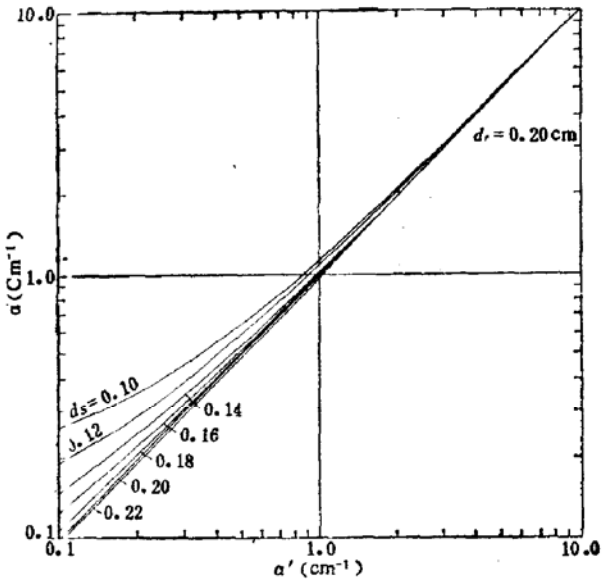

图 6　对硅中碳的 $(\alpha_i \sim \alpha'_i)$ 关系

线)的误差相近.

硅中氧和碳的 $(\alpha_i \sim \alpha'_i)$ 关系的计算曲线分别如图 5 和 6 所示. 从这两组曲线(设 $\alpha_L(O) = 0.8cm^{-1}$, $\alpha_L(C) = 8cm^{-1}$, $d_r = 0.2cm$), 我们可以由测得的吸收系数 α'_i 值查到经(考虑多次内反射影响)修正后的 α_i 值.

2. 通常在用红外吸收法测量硅中含碳量时，由于在 16.5μm 处存在的晶格双声子吸收很强烈,因此必须用等厚度的无碳参比样品去抵消晶格吸收. 厚度稍不匹配,引入相当大的误差. 在差示谱法中,由于抵消了厚度差带来的误差,晶格吸收强这一点反而减弱了多次内反射的影响,从而使由于忽略多次内反射而引入的误差减少了.这一点从图 5 和 6

的比较可以清楚地看到.

但是,从我们的实验结果看,碳含量测定的误差较大,特别是当碳含量较小时,更是如此. 我们认为,这不是由方法本身引起的. 而是因为 $607cm^{-1}$ 处存在的双声子晶格吸收的峰高而宽,碳杂质吸收峰相对于晶格吸收峰来说是比较弱的. 因此,在实验数据的获取和差示处理过程中容易引入较大的误差. 此外,由于差示法的 $d_s \neq d_r$, 造成在空气中的光程不等,而差示处理过程并不能消除光程差,因此,在 $607cm^{-1}$ 附近的大气吸收(主要是 CO_2 和水汽)也会给碳峰造成干扰,这也使碳测定的误差增大. 而在氧吸收峰附近则无明显的大气吸收.

3. 上述讨论中,我们一直假定在 $9\mu m$ 和 $16.5\mu m$ 处除了晶格吸收外,只有氧和碳的局部振动模吸收. 这对于高阻样品是成立的. 但在低阻样品中,还必须考虑自由载流子所引起的吸收. 如图 7 所示,我们在实验中观察到在长波方向吸收有一种缓慢上升的趋向. 这种随波长近似地成平方关系的吸收的上升正反映了存在自由载流子的吸收. 原则上,由于在我们所感兴趣的波长范围内其上升是缓慢的,同时局部模吸收峰又不太宽,因此,它不影响用基线法进行氧、碳含量的估算. 但对前面的误差估计,在有些情况下,需作一些小的修正.

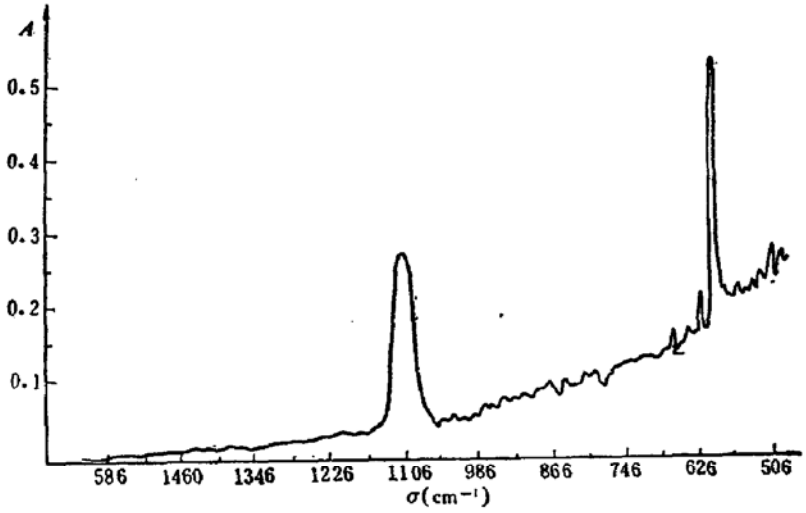

图 7 有自由载流子吸收的光谱

在工作过程中,冶金部有色冶金研究院,北京市 605 厂为我们提供低氧低碳的硅标样,半导体所材料室为我们提供掺碳样品,对此我们表示衷心感谢.

参 考 文 献

[1] R. C. Newman et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1493(1969); D. Helmreich et al., Semiconductor Silicon, p. 629(1977). J. R. Patei ibid., p. 521.

[2] B. Pajot, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 73(1967); D. R. Bosmworth et al., *Proc. Roy. Soc., London*, **A312**, 133(1970).

[3] R. C. Newman, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 373(1965).

[4] W. R. Thurber, NBS Technical Note, 529(1970); ASTM 121—70R, Annual book of ASTM Standards, 1972; ASTM 122—70T, ibid.

[5] ASTM Designation: F123-70T. Yoshiyuki Endo et al., *Analy. Chem.*, **44**(14) 2258(1972).

[6] 许振嘉等, 物理学报, **29**, 867 (1980).

[7] "差示光谱法测定硅中的氧、碳含量", 中国科学院半导体研究所工作报告, 1979年11月.

Measurement of Oxygen and Carbon Content in Silicon by Ratio Spectrum

Xu Zhenjia, Jiang Desheng Song Chunying,
Sun Bokang and Lin Jiangxia
(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

A method using ratio spectrum is described for measuring oxygen and carbon content in Silicon. Sources of error of this method have also been discussed.