

The Determination of Oxygen in High Doping Silicon Crystal

Haibin Chen, Liming Ku, Yongtao Wang, Jiantao Liu, Lei Wang, Zhirui Yan

Youyan Semiconductor Materials Co., Ltd., Beijing
Email: chenhaibin@gritek.com

Received: Jul. 9th, 2020; accepted: Jul. 22nd, 2020; published: Jul. 29th, 2020

Abstract

The oxygen in high doping silicon crystal is mainly determined by inert gas fusion-infrared absorption method, but it is a problem that how get a result accurately. We discuss how to make standard curve and how to get test process to determine oxygen in high doping silicon crystal.

Keywords

Inert Gas Fusion-Infrared Absorption Method, High Doping Silicon Crystal, Oxygen

重掺硅单晶中氧含量的测试

陈海滨, 库黎明, 王永涛, 刘建涛, 王磊, 闫志瑞

有研半导体材料有限公司, 北京
Email: chenhaibin@gritek.com

收稿日期: 2020年7月9日; 录用日期: 2020年7月22日; 发布日期: 2020年7月29日

摘要

测定重掺硅单晶中的氧主要采用惰性气体熔融-红外光谱法, 然而如何保证测试结果的准确性却是一个问题。本文讨论了惰性气体熔融-红外光谱法中拉制标准曲线的方法和建立测试的分析方法, 通过该方法, 可以获得重掺硅中准确的氧含量数据。

关键词

惰性气体熔融-红外光谱法, 重掺硅单晶, 氧

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

半导体硅材料由于它的优良性能,使其在射线探测器、整流器、集成电路、硅光电池、传感器等各类电子元件中占有极为重要的地位;同时,由于它具有识别、存储、放大、开关和处理电讯号及能量转换的功能,因此,半导体硅实际上成了“微电子”和“信息”的代名词[1]。硅中氧含量的测定是评价硅单晶质量的重要参数之一。目前,硅中氧含量的测定一般有三种办法,一种为傅里叶红外法(也称为傅氏转换红外线光谱分析 FTIR),它的原理是由于硅氧键的震动,当一定频率的红外光通过硅样品时,在它们的振动频率附近就会出现各自的吸收峰;吸收峰的强度都取决于硅中氧浓度,因此可以通过红外光透射强度计算出氧含量[2];另一种为惰性气体熔融-红外光谱法(GFA),该方法主要用来测定重掺硅单晶中的氧;第三种为二次离子质谱法(SIMS),该方法用质谱法检测一次离子溅射产生的正、负二次离子,从而获得样品的成分信息[3]。由于测量过程中存在着与频率有关的自由载流子的强烈吸收,傅里叶红外法不适于重掺硅单晶中的氧的测定,同时二次离子质谱法(SIMS)测试费用昂贵,所以目前重掺硅单晶中的氧的测定主要使用惰性气体熔融-红外光谱法(GFA)。本文主要讨论用惰性气体熔融-红外光谱法来测定重掺硅单晶中的氧的问题。

2. 惰性气体熔融-红外光谱法原理

在高温条件下,样品在惰性气氛的石墨坩埚中熔融,样品中的O元素由于高温从熔体里逸出,并跟石墨坩埚里的碳元素发生反应,以CO的形式释放,通过氧化铜炉将CO转化为CO₂,由载气(高纯He)携带经过滤、除尘和除水装置后,以CO₂的形式进入红外检测器进行检测[4]。

当CO₂气体通过辐射IR能的池体时,特定波长的IR能被吸收,所有其他的IR能从到达检测器起就被特征波长过滤器消除,因此,IR只会被CO₂吸收;CO₂气体浓度可根据能量的变化由检测器测得。

下一部分,我们将探讨惰性气体熔融-红外光谱法测试重掺硅单晶氧含量的工艺。

3. 氧含量测试

本实验仪器采用美国力可公司的ROSI600氧含量测试仪,本实验测试流程如下:a,用酸处理合适大小的样品表面去氧化层;b,通过设定积分时间和分析功率等机器参数来建立分析方法;c,绘制校准曲线;d,通过测空白和标样来验证测量的精确性;e,测量样品。本文重点讨论绘制校准曲线和建立分析方法。

惰性气体熔融-红外光谱法测定硅中氧没有相应的标准方法和参考物质,可以选取傅里叶红外法测试的已知氧含量的标样,选取三组不同氧含量的标样,每组包含可以测试3~5次的样品量,这些标样的氧含量范围需要覆盖待测样品的氧含量。将这些标样投入ROSI600氧含量测试仪进行测试,得到标样的绝对氧含量相对应的积分面积(氧区域),以积分面积y对绝对氧含量x进行线性回归,得线性方程即为校准曲线。运用校准曲线,我们可以通过获得样品的氧区域来得到样品的氧含量值。

硅样品滴入坩埚前需要经过排气阶段,以去除坩埚中的氧;并且硅样品在熔化前需要排除表面氧元素,所以需要设定排氧功率和时间;表面氧释放后要到达CO₂池有一定的延迟,为了排除表面氧对积分面积的干扰,在氧区域积分前需要设定延迟时间,通过设定这些参数我们就建立了测试的分析方法。

4. 结果与分析

准备三组各 5 份标样在氧含量测试仪进行测试, 这三组标样用傅里叶红外法测试的氧含量分别为 17.09 ppma, 24.27 ppma, 30.86 ppma, 每份标样因为氧含量和质量的差异获得 15 个不同的氧区域结果, 对这 15 个结果进行线性回归, 得线性方程为 $y = 2.02529x + 9.83638 \times 10^{-6}$, 即为标准曲线。

在同一个样片邻近的区域取两份样品, 一份用于惰性气体熔融 - 红外光谱法测定, 另一份用于二次离子质谱法测定, 取 10 个样片共获得 20 份样品用于测试, 测试采用上述标准曲线, 结果见下表 1:

Table 1. Comparison of test results by GFA and SIMS

表 1. GFA 和 SIMS 测试结果比较

样片编号	取样位置	SIMS (ppma)	GFA (ppma)	差值(ppma)
1	单晶头部	25.22	25.6	0.38
2	单晶头部	32.45	32.11	0.34
3	单晶头部	28.21	28.52	0.31
4	单晶头部	28.57	28.85	0.28
5	单晶头部	27.05	26.86	0.19
6	单晶头部	27.52	27.75	0.23
7	单晶尾部	12.52	12.63	0.11
8	单晶尾部	18.38	18.25	0.13
9	单晶尾部	17.28	17.49	0.21
10	单晶尾部	17.64	17.17	0.47

从上表可知, GFA 测试结果跟 SIMS 测试结果非常接近, 说明 GFA 测试的样品氧含量数据是准确的。选取傅里叶红外法测试的已知氧含量的标样, 用 ROSI600 氧含量测试仪得到标样的绝对氧含量相对应的积分面积, 通过线性回归获得校准曲线, 运用该校准曲线, 我们可以通过获得样品的氧区域来得到样品的氧含量值, 这种方法是可行的。

建立方法 SI (排氧功率 1800 瓦和排氧时间 25 秒, 积分功率 3800 瓦和积分延迟时间 20 秒) 和方法 SI-4 (排氧功率 1800 瓦和排氧时间 35 秒, 积分功率 3800 瓦和积分延迟时间 45 秒), 在同一个样片邻近的区域取两份样品, 一份用于惰性气体熔融 - 红外光谱法测定, 另一份用于二次离子质谱法测定, 选取 10 个样片共获得 20 组样品, 其中 10 组样品用二次离子质谱法测定, 5 组样品用惰性气体熔融 - 红外光谱法中的方法 SI 测定, 5 组样品用惰性气体熔融 - 红外光谱法中的方法 SI-4 测定, 方法 SI 和方法 SI-4 均采用标准曲线 $y = 2.02529x + 9.83638 \times 10^{-6}$; 用方法 SI 测定的氧区域图见图 1, 用方法 SI-4 测定的氧区域图见图 2, 样品氧含量测试结果见表 2。

从表 2 可以看出, 用方法 SI-4 测定的氧含量数据跟 SIMS 测定的氧含量数据非常接近, 用方法 SI 测定的氧含量数据跟 SIMS 测定的氧含量数据差距很大, 说明用方法 SI-4 测定的氧含量数据是准确的, 用方法 SI 测定的氧含量数据是不准确的。为什么方法 SI-4 和方法 SI 测定氧含量数据准确率差别如此之大, 我们可以从图 1 和图 2 中寻找答案。从图 1 可以看出, 方法 SI 由于将排氧时间设定为 25 秒, 将氧区域积分开始时间(积分延迟)设定为 20 秒, 氧区域积分开始的时候, 样品的表面氧还没有排除干净, 这就会影响到氧积分的零点取值, 进而输出异常的峰形, 从而影响总个氧积分面积, 这样测定的样品氧含量数据就会失真; 图 2 中的方法 SI-4 由于将排氧时间延长为 35 秒, 排氧时间充分, 同时氧区域积分开始

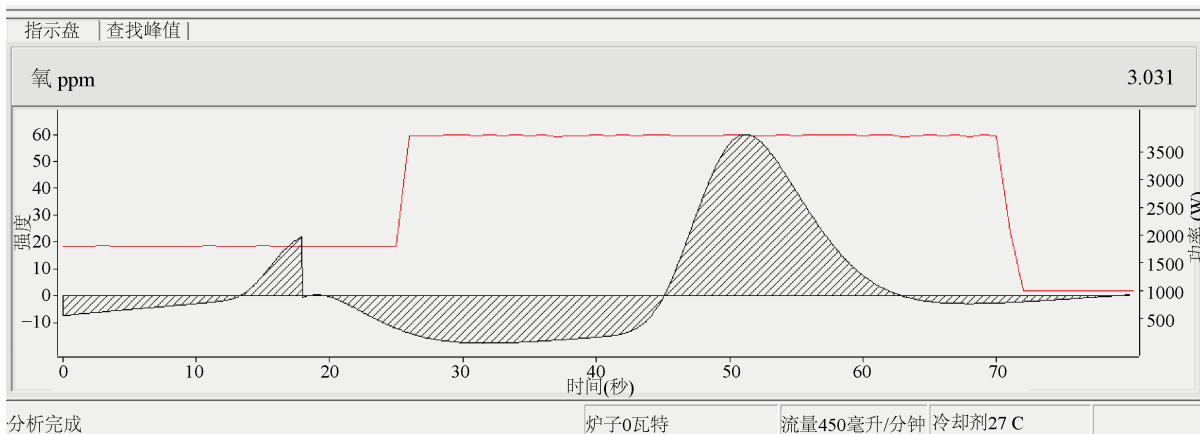


Figure 1. Oxygen area from process SI

图 1. SI 方法氧区域图

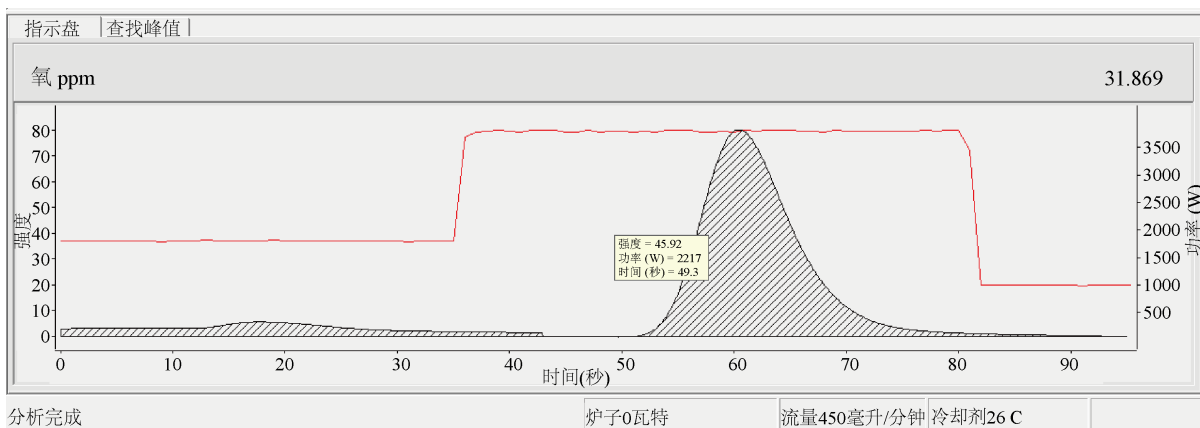


Figure 2. Oxygen area from process SI-4

图 2. SI-4 方法氧区域图

Table 2. Comparison of test results by GFA and SIMS

表 2. GFA 和 SIMS 测试结果比较

样片编号	取样位置	SIMS (ppma)	SI-4 (ppma)	SI (ppma)	差值(ppma)
1	单晶头部	30.35	30.62		0.27
2	单晶头部	29.56	29.28		0.28
3	单晶头部	33.75		23.27	10.48
4	单晶头部	26.85		20.58	6.27
5	单晶头部	28.62		16.53	12.09
6	单晶尾部	13.68	13.51		0.17
7	单晶尾部	16.58	16.72		0.14
8	单晶尾部	15.35	15.56		0.21
9	单晶尾部	14.24		-3.62	17.86
10	单晶尾部	18.63		2.36	16.27

时间(积分延迟)延长为 45 秒, 氧区域积分时表面氧已经排除干净, 氧积分的零点取值没有受影响, 积分峰形正常, 这样测定的样品氧含量数据准确。因此, 设定排氧时间和氧区域积分开始时间(积分延迟)应以输出峰形为参照, 并将氧含量结果与 SIMS 测定结果比对; 如果积分峰形正常, 同时氧含量结果与 SIMS 测定结果一致, 说明排氧时间和氧区域积分开始时间(积分延迟)设定合理。

5. 结论

(1) 选取傅里叶红外法测试的已知氧含量的标样, 用 ROSI600 氧含量测试仪得到标样的绝对氧含量相对应的积分面积, 通过线性回归获得校准曲线, 运用该校准曲线, 我们可以通过获得样品的氧区域来得到样品的氧含量值, 这种方法是可行的。

(2) 设定排氧时间和氧区域积分开始时间(积分延迟)应以输出峰形为参照, 并将氧含量结果与 SIMS 测定结果比对; 如果积分峰形正常, 同时氧含量结果与 SIMS 测定结果一致, 说明排氧时间和氧区域积分开始时间(积分延迟)设定合理。

参考文献

- [1] 胡波. 单晶硅中氧和碳的分布及控制方法[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湖南科技大学, 2009.
- [2] 冯冰. 红外吸收法测定硅中氧含量[J]. 半导体光电, 1980(4): 48-50.
- [3] 查良镇, 邹庆生. 复杂多层结构的二次离子质谱定量深度分析[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1997, 37(4): 14-18.
- [4] 杨倩倩, 郭飞飞. 惰性气体熔融-红外光谱法测定硅中的氧[J]. 化学分析计量, 2013, 22(5): 97-99.