

傅立叶变换红外光谱仪测试半导体材料硅片中氧碳含量

FTIR-087

摘要：傅立叶变换红外光谱仪广泛应用于半导体行业及其晶体材料结构、成分分析和杂质缺陷特性研究等领域。本文使用岛津 IRXross 测定半导体材料硅透射率，并根据 GB/T 1557-2006、GB/T 1558-2009 计算半导体材料硅中的氧碳含量。该方法简单、快速、样品无需前处理，可方便地扫描得到红外谱图，从而得到碳氧相关信息，对硅材料质量控制起到指导作用。

关键词：傅立叶变换红外光谱仪 晶圆 碳氧 定性

太阳能是人类取之不尽用之不竭的可再生能源，也是清洁能源，不产生任何的环境污染。制作太阳能电池主要是以半导体材料为基础，其工作原理是利用光电材料吸收光能后发生光电于转换反应，根据所用材料的不同，太阳能电池可分为：硅太阳能电池；以无机盐如砷化镓 III-V 化合物、硫化镉、铜铟硒等多元化合物为材料的电池；功能高分子材料制备的大太阳能电池；纳米晶太阳能电池等。

硅材料是半导体中用量最大的重要材料，他的生产规模，工业化程度，配置的检测手段等都是其它材料不可比拟的。但由于纯硅的导带和价带的距离过大（也称为禁带过宽），通常只有很少量的电子能够被从价带激发到导带上，所以纯硅的半导体

性质比较微弱，不能直接应用，为解决这个问题，科学家们想出添加杂质的方法。但是硅中一些杂质的存在对硅材料的性质产生深刻的影响。首先是氧，氧进入到硅液中，在凝固后，由于长晶、退火和冷却的时间较长，氧可以与空位结合，形成微缺陷，也可以团聚形成氧团簇，还可以形成氧沉淀，引入诱生缺陷，这些都会对太阳能电池的性能产生影响。其次是碳，碳过多的话，将会与硅反应，产生一定数量的碳化硅，碳化硅沉淀导致晶格位错，形成深能级载流子复合中心，从而影响少子寿命。这个负面影响可能要比碳原子单质的正面影响要大得多。

本文利用岛津 IRXross 和衰减全反射附件对硅片进行碳氧含量，对硅材料质量控制起到指导作用。

■ 实验部分

1.1 原理

硅中氧大多以共价键方式与周围硅原子相结合，形成 Si-O。含氧硅单晶的透射吸收光谱将出现与 Si-O 振动所对应的吸收带（峰），在中红外区出现 1205 cm^{-1} 、 1107 cm^{-1} 、 515 cm^{-1} 三个吸收带，其强度与氧浓度有关。根据 GB/T 1557-1989、GB/T 14143-93 测定 1107 cm^{-1} 处吸收系数来确定硅片中间隙氧的含量。氧含量大于或者等于 $1 \times 10^{17}\text{ at.cm}^{-3}$ 的样品厚度约为 2 mm，可采用空气参比或者差别法测量。氧含量小于 $1 \times 10^{17}\text{ at.cm}^{-3}$ 的样品厚度约为 10 mm，应采用差别法测量。

采用空气参比法，300 K 时，氧含量的计算公式如下：

$$N_{[O]} = 3.14 \times 10^{17} \times \alpha_{1107} \text{ at.cm}^{-3}$$

注：空气参比法时，300 K 下测量得到的吸收系数 α 应该减去 0.4 cm^{-3}

即：300 K 时，氧含量的计算公式如下：

$$N_{[O]} = 3.14 \times 10^{17} \times (\alpha - 0.4) \text{ at.cm}^{-3}$$

简化公式：

$$\alpha = (1/D) \ln (T_0/T)$$

α : 吸收系数

D: 试样厚度, cm

T₀: 基线处相应的透过率, %

T: 峰值处相应的透过率, %

硅中碳以取代原子方式存在于硅晶体中, Si-C 键的伸缩振动, 使得硅单晶的红外透射光谱出现 607.2 cm⁻¹ (78 K 时为 607.5 cm⁻¹) 和 1217 cm⁻¹ (只在 63K 以下出现) 吸收峰, 1217 cm⁻¹ 为 607.2 cm⁻¹ 的二次谐波, 其强度为 607.2 cm⁻¹ 的 1/50。

室温下硅的双声子晶体振动吸收出现在 625 cm⁻¹ 处, 与 607.2 cm⁻¹ 处 Si-C 吸收峰相重叠, 且晶格吸收 (吸收系数为 8 cm⁻¹) 比杂质碳的吸收强得多, 光谱出现严重的晶格吸收背景, 所以硅中碳浓度只能采用差分法, 以扣除双声子的影响。

300 K 下, 碳含量的计算公式如下:

$$N_{[C]} = 1.0 \times 10^{17} \times \alpha_{607.2} \text{ at.cm}^{-3}$$

简化公式:

$$\alpha = (1/D) \ln (T_0/T)$$

α: 吸收系数

D: 试样厚度, cm

T₀: 基线处相应的透过率, %

T: 峰值处相应的透过率, %

1.2 仪器及测定条件

仪器: IRXross

波长范围: 4000 ~ 400 cm⁻¹

分辨率: 4 cm⁻¹

扫描次数: 65

测试方式: 透射率

切趾函数: Happ-Genz

■ 测试结果

2.1 氧含量测试

样品为双面抛光过的单晶硅, 厚度为 1 mm 采用空气作参比测定硅中氧含量, 测定谱图如下

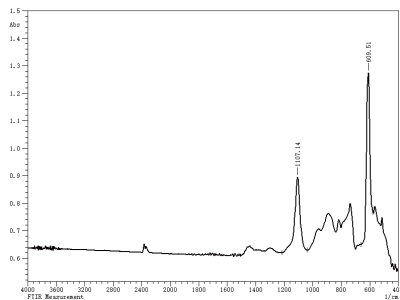


图 1 单晶硅样品透过谱图

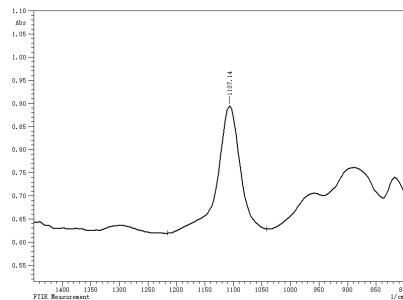


图 2 部分 (1107 cm⁻¹ 处) 放大谱图

根据国标计算:

$$\alpha = (1/D) \ln (T_0/T)$$

$$= (1/10^{-2}) \ln (T/0.897)$$

$$N_{[O]} = 3.14 \times 10^{17} \times (\alpha - 0.4) \text{ at.cm}^{-3}$$

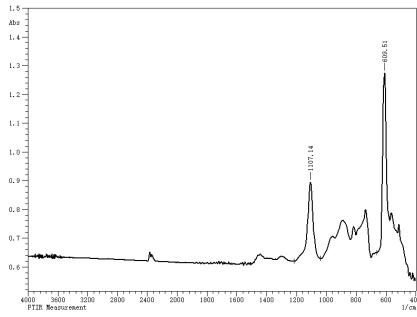


图3 单晶硅样品透过谱图

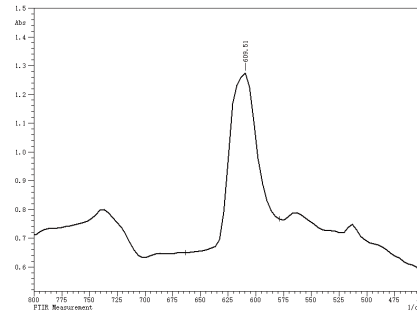


图4 部分 (607.2 cm⁻¹ 处) 放大谱图

根据国标计算：

$$\alpha = (1/D) \ln (T_0/T)$$

$$= (1/10^{-2}) \ln (T/1.275)$$

$$N_{[C]} = 1.0 \times 10^{17} \times \alpha_{607.2} \cdot \text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$$

■ 结论

目前硅集成电路向大规模的方向发展，对材料的质量控制提出了更高的要求，要控制硅材料中氧碳的含量。用傅立叶红外光谱仪可以方便的测定了半导体材料单晶硅的透过率，根据国标可以计算出半导体材料硅中的氧碳含量，对于半导体材料硅的质量控制起到很好的作用。

岛津应用云

