



中华人民共和国国家标准

GB/T 24574—2009

硅单晶中Ⅲ-V族杂质的 光致发光测试方法

Test methods for photoluminescence analysis of
single crystal silicon for Ⅲ-V impurities

2009-10-30 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准修改采用 SEMI MF 1389-0704《Ⅲ-V 号混杂物中对单晶硅的光致发光分析的测试方法》。本标准对 SEMI MF 1389-0704 格式进行了相应调整。为了方便比较,在资料性附录 B 中列出了本标准章条和 SEMI MF 1389-0704 章条对照一览表。并对 SEMI MF 1389-0704 条款的修改处用垂直单线标识在它们所涉及的条款的页边空白处。

本标准与 SEMI MF 1389-0704 相比,主要技术差异如下:

- 删除了“目的”、“术语和定义”中的讨论部分、“偏差”和“关键词”等章节的内容;
- 删除了 SEMI MF 1389-0704 中对砷铝含量测定的内容;
- 将实际测试得到的单一试验室的精密度结果代替原标准 SEMI MF 1389-0704 中的精度和偏差部分,并将原标准中的精度和偏差部分作为资料性附录 A。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会提出。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会归口。

本标准起草单位:信息产业部专用材料质量监督检验中心、中国电子科技集团公司第四十六研究所。

本标准主要起草人:李静、何秀坤、蔺娟。

硅单晶中Ⅲ-V族杂质的 光致发光测试方法

1 范围

本标准规定了硅单晶中Ⅲ-V族杂质的光致发光测试方法。

本标准适用于低位错单晶硅中导电性杂质硼和磷含量的同时测定。

本标准用于检测单晶硅中含量为 $1 \times 10^{11} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{15} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的各种电活性杂质元素。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 13389 掺硼掺磷硅单晶电阻率与掺杂物浓度换算规程

GB/T 24581 低温傅立叶变换红外光谱法测量硅单晶中Ⅲ、V族杂质含量的标准方法

3 术语和定义

下列术语和定义适应于本标准。

3.1

缺陷光荧光谱 defect luminescence lines

由硅中缺陷产生的那些特征吸收。

3.2

电子空位液滴(EHD) electron hole droplet(EHD)

由光激发产生的激子气体的冷凝相(液体)。

3.3

激子 excitons

是由一个空位晶格(自由激子)或杂质原子点(束缚激子)结合在一起的能发光的电子空穴对。

3.4

非本征谱(X_{TO} (BE)或 X_{NP} (BE)) extrinsic line (X_{TO} (BE)或 X_{NP} (BE))

由晶格中的杂质原子点(束缚激子)捕获激子而产生的光荧光谱。

在 4.2 K 温度下非本征激子的结合能,它的能量比本征发射低得多。 X 是杂质元素符号, BE 表示束缚激子荧光谱。非本征荧光同样包括特征吸收,是因为束缚的多个激子复合(b_1, b_2, b_3 分别表示第一、第二和第三束缚的多个激子复合)。在施主荧光谱中,这些复合在 TO 区域出现了两个系列的谱线,叫做 α 系列和 β 系列。在符号后面加撇号来表示弱的 β 系列特征吸收。(即 $P_{\text{TO}}(b_1')$)(见表 1 和表 2)。

3.5

本征谱(I_{TO} (FE)) intrinsic line (I_{TO} (FE))

无掺杂的纯净硅中激子复合而产生的光荧光谱。

3.6

声子 phonon

晶格振动中简谐振子的能量量子。

表 1 光致发光谱的发光峰位(真空波长)

硅本征发射光谱			
$I_{TO}(\text{FE})$ 在 $8\,848\text{ cm}^{-1}$; $I_{LO}(\text{FE})$ 在 $8\,860\text{ cm}^{-1}$; $I_{TA}(\text{FE})$ 在 $9\,166\text{ cm}^{-1}$			
主要的轻掺杂束缚激子(BE)发射光谱			
元 素	TO 区/ cm^{-1}	NP 区/ cm^{-1}	NP/TO 区 BE 发射强度比值
硼	8 812.6	9 281.3	0.017
铈	8 810.5	9 280.0	0.010
磷	8 806.8	9 275.4	1.4
铝	8 803.4	9 271.8	0.7
砷	8 801.0	9 269.4	2.0

表 2 硼和磷光致发光谱的发光峰位(真空波长)

硼的特征发光峰位/ cm^{-1}	磷的特征发光峰位/ cm^{-1}
$B_{NP}(\text{BE})=9\,281.3$	$P_{NP}(\text{BE})=9\,275.4$
$B_{NP}(\text{b1})=9\,263.6$	$P_{NP}(\text{b1})=9\,246.4$
$B_{NP}(\text{b2})=9\,245.9$	$P_{NP}(\text{b2})=9\,223.9$
	$P_{NP}(\text{b3})=9\,208.4$
	$P_{NP}(\text{b4})=9\,197.8$
$B_{TA}(\text{BE})=9\,130.1$	$P_{TA}(\text{BE})=9\,124.4$
$B_{TA}(\text{b1})=9\,112.4$	$P_{NP}(\text{BE}-2e)=8\,992.8^a$
$B_{TA}(\text{b2})=9\,095.2$	
$B_{TO}(\text{BE})=8\,812.6$	$P_{TO}(\text{b1}')=8\,812.7^b$
$B_{TO}(\text{b1})=8\,795.0$	$P_{TO}(\text{BE})=8\,806.8^c$
$B_{TO}(\text{b2})=8\,777.5$	$P_{TO}(\text{b2}')=8\,790.4^b$
$B_{TO}(\text{b3})=8\,763.2$	$P_{TO}(\text{b1})=8\,778.0^c$
$B_{TO}(\text{b4})=8\,752.1$	$P_{TO}(\text{b3}')=8\,771.3^b$
$B_{TO}(\text{b5})=8\,742.6$	$P_{TO}(\text{b2})=8\,756.0^c$
	$P_{TO}(\text{b4}')=8\,756.2^b$
	$P_{TO}(\text{b5}')=8\,745.4^b$
	$P_{TO}(\text{b3})=8\,740.2^c$
^a 两个电子转换用 $2e$ 表示;	
^b β 系列转换;	
^c α 系列转换。	

4 方法原理

本方法利用低温下样品的非辐射复合会减小,发光带的热展宽也相应地减少,可以观察到激子发光精细结构的原理,将单晶硅样品冷却到 4.2 K,用高于硅带隙能量的激光器激发它,测量本征硅发射强度和而非本征杂质发射强度的比值,做出强度比与杂质浓度之间的校正曲线,从而获得杂质浓度。

5 干扰因素

5.1 激发强度的变化——在相同的激发强度下,非本征束缚激子(BE)和本征自由激子(FE)的荧光特征吸收强度值不改变。随着激发强度的增强 FE 特征吸收会适当增强,同时 BE 特征吸收也会增强。但当激发强度较高时,达到了电子空穴液滴(EHD)的起始点以上时会很缓慢增强。因为计算杂质浓度由非本征特征吸收与本征特征吸收的比值得出,这一比值将随着激发强度的增强而减小。因此,如果一个样品在超过仪器校准水平的高激发强度下检测时,将会带来人为的测试误差,致使计算浓度偏低。

5.2 样品表面的损坏及缺陷等因素会造成样品辐射复合的减少,影响样品光荧光谱的强度,这是由于这些缺陷能级会俘获电子和空穴,形成不发光的非辐射复合中心,减弱样品的荧光强度。例如那些在 $6\,501\text{ cm}^{-1}$ 和 $7\,050\text{ cm}^{-1}$ 处的荧光都是典型的受热力学压力造成的,这些特征吸收可以用来定性分析缺陷。

5.3 硅的荧光特征值和线性宽度随温度的改变而剧烈变化,因此一定要避免测试过程中样品温度的改变,本测试方法在 6.1 对使用的降温系统进行了阐述。

5.4 光谱特征吸收的重迭

5.4.1 硼的 B_{TO} (BE)特征吸收在 $8\,812.6\text{ cm}^{-1}$ 与磷的 $P_{\text{TO}}(b1')$ 特征吸收 $8\,812.7\text{ cm}^{-1}$ 发生重迭,直接导致计算硼浓度时出现错误。一种方法是利用在 $8\,806.6\text{ cm}^{-1}$ 处 β 系列磷荧光谱 $P_{\text{TO}}(B1')$ 的强度是 α 系列磷荧光谱 $P_{\text{TO}}(\text{BE})$ 强度的十分之一,测硼的特征吸收时要减掉磷的量。另外一种方法是利用硼谱的 $B_{\text{TO}}(b1)$,用仪器对此特征吸收进行校准,从而消除磷谱线的影响。

5.4.2 在硼和磷的横向光学特征吸收之间,锑的荧光谱线 $Sb_{\text{TO}}(\text{BE})$ 会下降。因为相对于硼和磷的特征荧光谱的位置,锑的荧光谱很宽会影响硼和磷的横向光学(TO)的特征吸收强度。这些元素的零声子(NP)的特征吸收,可以用来校准仪器。

5.4.3 当样品含有许多不同含量的杂质时,宽的横向光学声子(TO)区域特征吸收会干扰测量。例如,当硼的含量远远超过磷的含量时,必须用磷的零声子 $P_{\text{NP}}(\text{BE})$ 特征吸收谱线测量。而当磷的含量远远超过硼的含量时,必须采用 5.4.1 所述的两种测量方法中的一种进行测量。

5.5 样品中的应力会引起零声子(NP)区域特征吸收发生分裂,影响杂质的 TO/NP 荧光谱的比值,造成计算结果偏低。利用峰面积的计算方法,可以减小谱线分裂的影响。

5.6 本测试方法中的校准曲线源于两种方法,第一种为“电阻系数的测定”(见 GB/T 13389),第二种为“低温下红外吸收光谱(FT-IR)的测定”(见 GB/T 24581)。如果这两种测试方法中任一测试方法测量不精确,都会影响校准曲线的精确度,从而造成光荧光谱测量结果的不准确。

6 测量仪器和材料

6.1 低温恒温器:能保持样品测试温度在 4.2 K 。可以选用三种方式:开式循环液氮浸没、交换气体低温恒温器、闭合制冷系统。浸入型低温恒温器可以精确地稳定温度,而交换气体和闭式循环系统要特别注意热浸和精确测量样品温度。

6.2 样品架:用有良好热传导性的金属制成,在不引起样品应力的过度变化基础上,通过适当方法固定样品以避免谱线分裂。

6.3 激发光源:可以激发硅单晶产生发射光谱,为保证精确的测量激光强度必须可控并且稳定。

6.4 红外光谱仪:配有检测器,并且光响应范围在 $8\,750\text{ cm}^{-1}\sim 9\,300\text{ cm}^{-1}$ 之间,在 $9\,300\text{ cm}^{-1}$ 处的分辨率至少为 0.5 cm^{-1} 。

7 试剂及试样制备

7.1 试剂

7.1.1 纯水温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,电阻率大于 $18\text{ M}\Omega$ 的电子级水。

7.1.2 硝酸(ρ 1.42 g/mL),MOS 级。

7.1.3 氢氟酸(ρ 1.14 g/mL),MOS 级。

7.1.4 过氧化氢(ρ 1.10 g/mL),MOS 级。

7.1.5 混合酸($\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1 : 25$)按体积比配制。

7.2 试样制备

7.2.1 按 7.2.1.1 或 7.2.1.2 的程序操作以去除样品上所有工艺过程带来的损伤及表面污染物,经过化学-机械抛光的薄片,不需要做进一步的制备。

7.2.1.1 使用一种合适的腐蚀剂腐蚀样品(例如 7.1.5 中的混酸)。

7.2.1.2 或者使用一种合适抛光液,对样品表面进行化学-机械抛光。

7.2.2 腐蚀以后会造成样品的荧光效率下降,使用适当的化学-机械抛光会相应减少样品腐蚀造成的荧光效率下降,因此推荐在腐蚀后 2 h 之内将样品放入低温恒温器中。

8 操作步骤

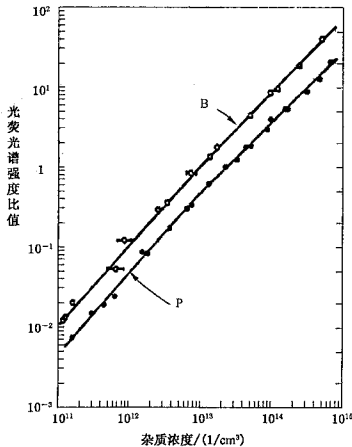
8.1 仪器校准

8.1.1 如果仪器性能没有漂移或硬件没有改变,只需测量一次硅标样。第二种标样为仪器的校准检验所用的校准样品,可以通过测量该标样提供仪器长期的性能统计。对每一条杂质校准曲线的校正都至少需要四种标样。

8.1.2 测量已知杂质含量的样品,按 8.2.1 中涉及的合适激发强度下测量光荧光谱,选择 8.2.2.2 中列出的分辨率类型。

8.1.3 按照 8.3 所述确定峰强度,并按 9.1 所述选择合适谱线的比值。

8.1.4 通过平移曲线使交叉点与已知样品的光荧光谱数据相符,从而调整图 1 或图 2 中的校准数据,使之与测试方法 A 或测试方法 B 相符。不要改变曲线的斜率,因为斜率仅仅是激子复合动力学的一个函数,而与给定仪器的光学响应无关。



注: 斜率为 1.0。

图 1 高激发强度条件下硼、磷校准曲线

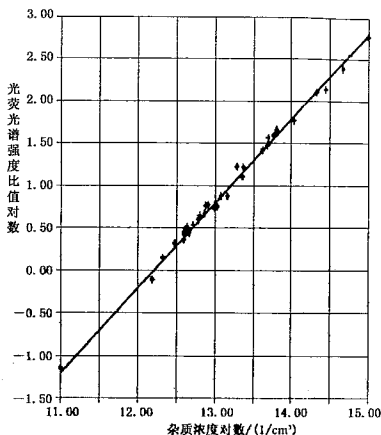


图2 低激发强度条件下杂质校准曲线

8.1.5 在固定的仪器上,这些曲线可以做为测量计算的依据。

8.1.6 仪器性能有漂移或硬件有所改变时,要测定仪器短期的 1σ 标准偏差。

8.1.6.1 用分析典型样品的常规测试条件,重复测试样品杂质浓度 9 次。

8.1.6.2 按照 8.3 所述确定峰强度和杂质浓度。

8.1.6.3 计算杂质浓度的 1σ 标准偏差。

8.2 测量步骤

8.2.1 激发条件

8.2.1.1 测试方法 A 高激发强度条件:调节激光器的输出为 300 mW,使光束通过红外滤波器。在样品和激光器之间光束可以被 2~3 个镜子反射,使未聚焦光束通过低温恒温器窗口,设置光束直径为 2.5 mm。

8.2.1.2 测试方法 B 低激发强度条件:考虑到信噪比要调节激光强度,使得荧光最大程度地接近 EHD 起始点。从上面提到的激光强度到低于 EHD 起始点信噪比允许的强度范围内,测量硅标样在不同激光强度下的光荧光谱。在线性坐标 $8\,720\text{ cm}^{-1}$ 处画出相对于激光器强度的 EHD 荧光强度,EHD 起始能量可以由外延直线从非零 EHD 点到零强度来确定。

8.2.2 光谱仪参数

8.2.2.1 光谱范围

TO 区域: $8\,757\text{ cm}^{-1}\sim 8\,889\text{ cm}^{-1}$ (1 142 nm~1 125 nm)

NP 区域: $9\,242\text{ cm}^{-1}\sim 9\,294\text{ cm}^{-1}$ (1 082 nm~1 076 nm)

8.2.2.2 分辨率

在不需要或不必要计算铝或砷浓度时使用标准分辨率,否则使用高分辨率。

标准分辨率= 2 cm^{-1}

高分辨率= 0.5 cm^{-1}

8.2.3 保留一组典型样品的测试数据作为备用标准,复测该样品用来阶段性检测仪器性能。通过重复测试两次同一样品,对比数据来确认测试仪器的重复性。

在检测未知样品前,先测试标准样品的光荧光谱,如果测试标样的结果超过了仪器允许误差范围以外,应调节激光器能量来补偿。如果光源的损失不能靠这一简单的过程来解决,就需要彻底检查并修复,必要时对仪器进行重新校准。

8.2.4 按 8.2.2 光谱仪参数测量未知样品的光荧光谱,按 8.3 所述确定峰强度。

8.3 峰强度的确定

8.3.1 采用基线作图法,在图 3 中作图。对于 $I_{TO}(FE)$ 谱,在(a)8 880 cm^{-1} 到(b)8 840 cm^{-1} 附近的最小值之间画基线。对于 TO 区含杂质的基线,从(b)点到(c)点或(d)点:8 785 cm^{-1} 或 8 768 cm^{-1} 附近的最小值点之间画线。

8.3.2 测量峰高及峰面积。使用 TO 线来测 B 和 P,用 NP 线来测 Al 和 As。如果 $P_{TO}(BE)$ 不适用,同样可以用 NP 线来测 P。具体见图 4。

8.3.3 通过从 $B_{TO}(BE)$ 线强度中减去十分之一 $P_{TO}(BE)$ 线强度,可以修正 $P_{TO}(b1')$ 线优先于 $B_{TO}(BE)$ 线的情况。

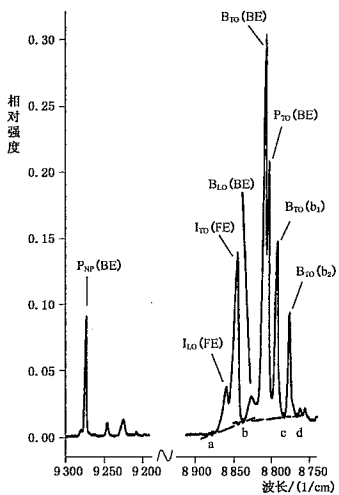


图 3 样品基线图

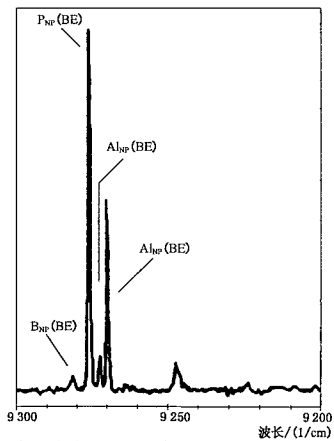


图 4 高分辨率(0.5 cm^{-1})NP 零声子区域荧光光谱

9 结果计算

9.1 计算杂质的非本征杂质发射强度和本征硅发射强度的比值。

9.2 利用 8.1.4 中获得的经校正的校准曲线,采用图像或计算方法确定校准曲线上与 9.1 得到的比值(或比值的对数)一致的点。

9.3 记录杂质浓度,单位为 $\text{at} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

10 精密度

该方法单个实验室 10 次测试结果列于表 3,磷的平均值为 79.9 pg/g ,标准偏差为 2.08 pg/g ,相对标准偏差为 2.6% 。硼的平均值为 121 pg/g ,标准偏差为 5.59 pg/g ,相对标准偏差为 4.6% 。

注:该精密度数值是选取一片 43 英寸非掺、低位错 N 型硅单晶硅薄片,在其中心位置划取一合适尺寸的测量样品由同一试验人员在同一实验室重复测量十次该样品的磷含量和硼含量得到的。

表 3 单个实验室的测试结果

杂质元素	测量次数	PL 强度比	杂质浓度/ (pg/g)	平均值/ (pg/g)	标准偏差/ (pg/g)	相对标准偏差/ %
B	1	0.63	126	121	5.59	4.6
	2	0.60	120			
	3	0.55	110			
	4	0.60	120			
	5	0.64	128			
	6	0.60	120			
	7	0.60	120			
	8	0.62	124			
	9	0.58	116			
	10	0.64	128			
P	1	0.180	80	79.9	2.08	2.6
	2	0.180	80			
	3	0.176	78			
	4	0.191	85			
	5	0.176	78			
	6	0.178	79			
	7	0.182	81			
	8	0.180	80			
	9	0.176	78			
	10	0.180	80			

11 报告

测量报告应包括如下内容:

- 测量样品杂质浓度结果;
- 样品批号;
- 样品数量;
- 操作者姓名;
- 使用的测试方法(A 或 B)。

附 录 A
(资料性附录)

SEMI MF 1389-0704 中的精密度和偏差

单个实验室用光致发光法测量磷、硼的结果，一天分析两个样品，经过几个星期（每个样品进行 45 次测量），第一个样品包含 70 pg/g 的磷和 30 pg/g 的硼，第二个样品包含 20 pg/g 磷和 15 pg/g 硼。经过几天，两个操作者，两个样品的测量，得到单一实验室标准偏差值及基于平均测量值的相对标准偏差值，列于表 A.1 中。

表 A.1 单个实验室研究光致发光法测量磷和硼的标准偏差值变化

样品编号	杂 质	标准偏差/ (pg/g)	相对标准偏差/ %
1	P	2.43	3.4
1	B	1.69	6.2
2	P	1.13	5.6
2	B	1.00	7.0

附 录 B
(资料性附录)

本标准章条编号与 SEMI MF 1389-0704 章条编号对照表

表 B.1 本标准章条编号与 SEMI MF 1389-0704 章条编号对照

本标准章条编号	对应的 SEMI MF 1389-0704 章条编号对照
1	2
2	4
3	5
4	6
5	3
6	7
7.1	8
7.2	9
8.1	10
8.2	11
8.3	12
9	13
11	14
10	15
—	16
—	17

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
硅单晶中Ⅲ-V族杂质的
光致发光测试方法
GB/T 24574—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

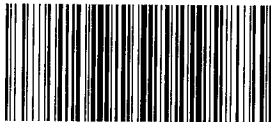
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 18 千字
2010年1月第一版 2010年1月第一次印刷

*

书号: 155066·1-39578 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 24574—2009