

DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE CARBONO Y OXIGENO EN SILICIO POR ABSORCION INFRARROJA

A. Frigerio y A. Boselli

*División Energía Solar, Comisión Naciones de Energía Atómica
Av. del Libertador 8250, 1429 Buenos Aires*

El control de los niveles de contaminación por diversas impurezas durante el crecimiento de silicio monocristalino es un requerimiento básico en la fabricación de este semiconductor. Se ha puesto a punto la técnica para determinar la concentración de oxígeno intersticial y carbono sustitucional por espectrometría infrarroja. Estos elementos son las impurezas predominantes durante el tiraje de los monocristales crecidos por Czochralski.

Se presentan los resultados para uno de los lingotes crecidos en la división y se estiman los errores del método para distintos tipos de muestras.

INTRODUCCION

El contenido de oxígeno intersticial y carbono sustitucional en los monocristales de silicio puede ser determinado espectroscópicamente midiendo la bien conocida banda de $9,1 \mu\text{m}$ (1107 cm^{-1}) de la vibración Si-O-Si para el primer caso y la de $16,5 \mu\text{m}$ (607 cm^{-1}) para el segundo. Debido a que las vibraciones de la red contribuyen al coeficiente de absorción, es necesario descontarlas para obtener sólo la absorción por la impureza. Esto puede hacerse sustrayendo el espectro de una muestra de referencia de igual espesor al de la oblea a medir, pero con muy bajo contenido de dichas impurezas, como lo es una obtenida de un monocristal crecido por zona flotante (ZF). En el caso de los monocristales crecidos a partir de silicio fundido en crisol de sílice (SiO_2) por la técnica Czochralski (CZ), como son los producidos en la División Energía Solar, durante el proceso se incorporan al cristal cantidades importantes de oxígeno (hasta 10^{18} at/cm^3 o sea 20 ppm atómicas) y de carbono (hasta $5 \times 10^{16} \text{ at/cm}^3$ o sea 1 ppma). Con el objeto de realimentar el proceso de crecimiento, a través del control de los parámetros que influyen sobre estos valores, tales como por ejemplo las velocidades de rotación del crisol y de la semilla, en la División se ha puesto a punto la técnica de medición de concentraciones por absorción infrarroja. Este método no es absoluto (para cada tipo de impureza se determina un coeficiente de calibración por un método independiente, generalmente por activación) pero es no destructivo y de implementación sencilla. También se ha hecho una evaluación de la incerteza en las determinaciones, tema que por la

necesidad de contar con datos comparables internacionalmente, da lugar hasta el día de hoy a ajustes y mediciones comparadas entre laboratorios de primer nivel en todo el mundo. [1]

PARTE EXPERIMENTAL

Se midieron obleas de un lingote de silicio monocristalino crecido por CZ, dopado con Boro, de $4 \Omega\text{cm}$ de resistividad ($p=3,3 \times 10^{15}$ portadores/ cm^3) y orientación (100), con diámetro promedio de 24 mm. Como la muestra de ZF con la que se cuenta mide $3,97 \pm 0,01$ mm de espesor, se cortaron algunas de 4 mm aunque en su mayoría son de espesor menor (del orden del mm) porque es más conveniente para su posterior utilización. La muestra de ZF es también de tipo p, con $1500 \Omega\text{cm}$ de resistividad ($p=9 \times 10^{12}/\text{cm}^3$), con contenidos de oxígeno y carbono menores que 10^{16} at/cm^3 . En algunos casos, las muestras se pulieron en ambas caras con abrasivos de grano sucesivamente más pequeño, llegando hasta el micrón (pulido óptico). Esto es conveniente para evitar la dispersión de la radiación en las rugosidades y para tener una transmitancia cercana a la máxima obtenible para el silicio, que en la región del infrarrojo medio es del orden del 54%. En algunas se pulió ópticamente sólo una cara, manteniendo la otra con una rugosidad adecuada para un posterior contacto óhmico. Esto debe ser tenido en cuenta en la evaluación de los errores.

Los espectros se registraron a temperatura ambiente en un espectrointerferómetro Fourier Nicolett 5SXC con 4 cm^{-1} de resolución, entre 1300 y 340 cm^{-1} . En la Fig. 1 se muestra uno de los espectros

referidos al aire de la muestra ZF, pulida ópticamente en ambas caras en la zona de interés. En principio, en silicio crecido por ZF las bandas corresponden a las vibraciones de la red, pero sólo en cristales crecidos por ZF en vacío el contenido de oxígeno se reduce a concentraciones menores que 10^{15} at/cm³, con lo que ello se cumple estrictamente.

En la Fig. 2 se puede observar el espectro de una oblea CZ, también pulida ópticamente en ambas caras, de aproximadamente el mismo espesor que la de referencia, y el de la diferencia con la de ZF. En este último pueden verse, además de la banda de 1107 cm⁻¹ (9µm) del oxígeno, con un ancho a altura mitad de 33 cm⁻¹, dos pequeñas bandas laterales en 1127 y 1013 cm⁻¹ que limitan la zona donde se debe tomar la línea de base, otra banda asignada al oxígeno en 515 cm⁻¹, y en 605.45 cm⁻¹ (16.5 µm) la correspondiente al carbono sustitucional, con un ancho de 6.6 cm⁻¹. En ambos casos los anchos a altura mitad de las líneas concuerdan con los anchos naturales de las mismas.

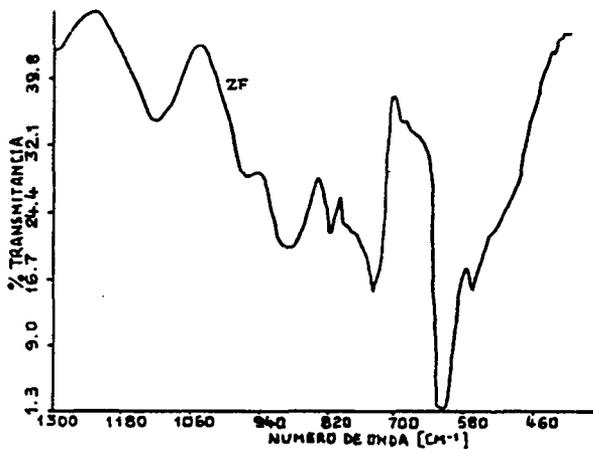


Figura 1: Espectro IR de una oblea de silicio crecido por zona flotante (ZF), de 4mm de espesor, con pulido óptico en ambas caras.

En caso particular del oxígeno, que es el más estudiado, se acepta como alternativa al método diferencial, descontar la distribución de la red restando $\alpha_r=0.4$ cm⁻¹ al coeficiente obtenido del espectro referenciado al aire para 1107 cm⁻¹ a T_{amb} (Norma ASTM F 121-83); el valor obtenido de nuestros espectros de la oblea de ZF es de $\alpha_r(1107\text{cm}^{-1})=0.62$ cm⁻¹, lo que podría indicar la presencia de oxígeno residual, al que se hizo mención más arriba.

RESULTADOS

El cálculo del coeficiente de absorción para una dada longitud de onda se hace tomando del espectro diferencia, por el método gráfico de la línea de base, el valor de T_0 y del mínimo de transmitancia, T_{min} (ver Fig. 2), y luego usando la ley de Lambert-Beer $T(\lambda)=T_0 \exp(-\alpha d)$ se obtiene el coeficiente de absorción del cristal para esa longitud de onda. Finalmente, para obtener la concentración de impurezas, se multiplica por un factor de calibración, que en el caso del oxígeno sería 2.45×10^{17} at/cm² según la norma antes mencionada, y para el carbono 1.0×10^{17} at/cm² (ASTM F 123-85).

Para la muestra CZ de 4mm (pulido óptico doble faz) cortada de la zona central de un lingote de 50 cm de largo, de la fig. 2 y usando la fórmula indicada más arriba, se obtiene $\alpha_{ox}=1.6$ cm⁻¹ y $\alpha_c=0.28$ cm⁻¹, por lo que las concentraciones medidas son $O_i=3,93 \times 10^{17}$ at/cm³ para el oxígeno intersticial o sea 7,87 ppm, y $C_i=2.8 \times 10^{16}$ at/cm³ para el carbono o sea 0.56 ppm. Si medimos el pico de absorción en el espectro de esta misma muestra obtenemos un valor mayor para el coeficiente de absorción $\alpha=\alpha_{ox}+\alpha_r=2.04$ cm⁻¹, llegando finalmente a $\alpha_{ox}=1.64$ cm⁻¹. Por lo tanto $O_i=4.01 \times 10^{17}$ at/cm³, que difiere en un 2% del valor obtenido por el método diferencial.

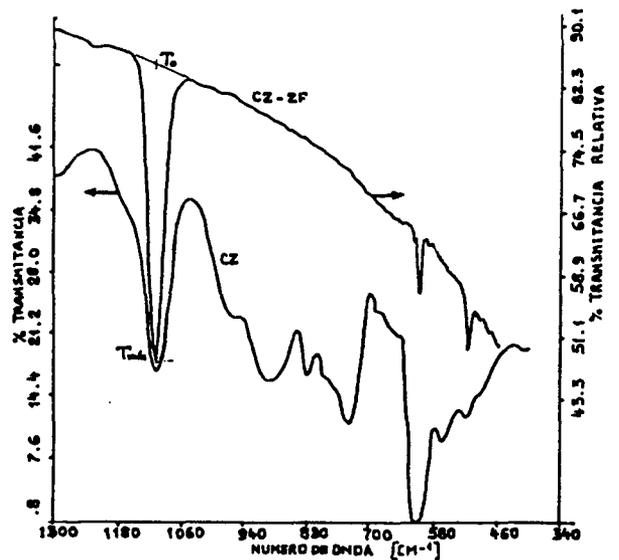


Figura 2: Espectro IR de oblea de silicio crecido por Czoehralski (CZ) de 4 mm de espesor, con pulido óptico de ambas caras (curva inferior) y bandas del oxígeno intersticial y carbono sustitucional de dicha oblea después de sustraer el fondo de absorción de la red del silicio (curva superior).

Para una muestra cortada del extremo final del lingote, pero de (504 ± 50) μm y pulida ópticamente sólo en una cara, del espectro referenciado al aire, se obtiene $\alpha(1107) = 4.5 \text{ cm}^{-1}$, por lo que descontando $\alpha_r = 0.4 \text{ cm}^{-1}$ resulta $O_i = 10^{16} \text{ at/cm}^3$ o sea 20 ppm. Los valores de concentración obtenidos están en el rango de los típicos para silicio crecido por Czochralski.

DISCUSION

Se han reportado los cálculos de concentraciones para dos muestras de características diferentes de un mismo lingote, para ejemplificar sobre ellos los diversos aspectos a considerar en estas mediciones. En particular se discutirá el caso del oxígeno, aunque la mayoría de las consideraciones se aplican también al caso del carbono.

Las principales fuentes de error en la medición de las muestras pulidas en ambas caras que exceden el $\pm 1\%$ de desviación standard son [2]: la absorción por portadores libres, si la concentración de estos excede los 10^{15} at/cm^3 , la temperatura de la muestra durante la medición y la concentración residual del oxígeno en la muestra de referencia. Menos importantes son las diferencias de espesor entre muestra y referencia y otros errores instrumentales diversos. Cabe señalar que la mayoría de estos errores son asimétricos: el signo positivo indica que el contenido medido de oxígeno fue más alto que el resultante pesando adecuadamente las fuentes de error (lo inverso para el signo negativo); el máximo error, determinado sumando todas las desviaciones positivas y separadamente todas las negativas, fue $\Delta(O_i) = (-4,4 / + 2,6) \%$. Esta discusión, aplicada al caso de la muestra gruesa reseñado anteriormente, da, como intervalo de valores posibles para el contenido de oxígeno, $O_i = [3.75, 4.03] \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$.

La mayor fuente de error para las muestras pulidas sólo en una cara es debida a la pérdida de intensidad por dispersión de la radiación en las rugosidades de la cara no pulida, que puede ser tratada como un proceso adicional de absorción en el volumen de la muestra estimable en un 20% y que es asimétrico. En este caso, considerando también los otros posibles errores, se tiene $\Delta(O_i) = (-20 / +5)\%$, que en el caso

citado de la muestra delgada, da $O_i = [8.0, 10.5] \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$ como intervalo posible para el valor de la concentración de oxígeno intersticial en la cola del lingote estudiado.

Otro elemento que hay que tener en cuenta al dar los valores de concentración es el coeficiente de calibración. Para el del oxígeno, aún en las más recientes determinaciones existía una dispersión del 20%. La última determinación que involucró ocho laboratorios de Europa, Japón y USA (1) da el valor $(6,28 \pm 0,18) \text{ ppma/cm}^{-1}$ (o sea $3,14 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$). En este mismo trabajo se reporta el valor del coeficiente de absorción por la red $\alpha_r = 0,85 \text{ cm}^{-1}$, medido en el National Institute of Standards and Technology a partir del espectro de una muestra ZF de 4,7 mm de espesor. Probablemente, estos valores sean tomados en cuenta para la próxima revisión de las normas internacionales al respecto. Si adoptamos estos valores, el contenido de oxígeno para la muestra gruesa sería de $O_i = 2,35 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$ y el intervalo de valores posibles $[2,25, 2,41] \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$.

Como resulta evidente de esta discusión la comparación de valores de concentraciones debe realizarse muy cuidadosamente, pero en todo caso estas determinaciones son una guía muy importante en el seguimiento del efecto de variar los parámetros del crecimiento sobre el aumento o disminución de las concentraciones de impurezas y sobre su distribución en el cristal. Más allá de la precisión de los valores obtenidos, dichas concentraciones resultan dentro de lo esperable para este material.

El próximo paso que estamos encarando, es el estudio de la variación radial de las concentraciones de los monocristales de mayor diámetro crecidos en la División (entre 6 y 10 cm de diámetro).

AGRADECIMIENTOS

El equipo utilizado pertenece al CITIP del INTI y agradecemos mucho a su personal el registro de los espectros.

Referencias

- [1] J. Electrochem. Soc. Vol. 136 N° 7 July 1989.
- [2] J. Electrochem. Soc., Vol. 136, N° 7, July 1989.