

Krzysztof WACZYŃSKI, Edyta WRÓBEL, Kazimierz DRABCZYK

NISZCZĄCE I NIENISZCZĄCE METODY POMIARU PROFILU KONCENTRACJI DOMIESZEK W MATERIAŁACH PÓLPRZEWODNIKOWYCH

Streszczenie. W artykule przedstawiono wstępne rezultaty pomiarów profili koncentracji domieszki fosforowej dyfundowanej w krzem. Jako źródło domieszki wykorzystano rozwijowane roztwory domieszkowe (spin-on), których charakterystyki domieszkania nie są jeszcze do końca poznane. Głównym celem badań jest określenie pełnej charakterystyki domieszkowej opracowanych w Instytucie Elektroniki Politechniki Śląskiej rozwijowanych roztworów domieszkowych. Pomiary profili koncentracji domieszek wykonywano z wykorzystaniem elektrochemicznego profilera w Instytucie Techniki Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej. Uzyskane rezultaty pozwolą na zmodyfikowanie technologii wytwarzania rozwijowanych roztworów domieszkowych.

DESTRUCTIVE AND NON DESTRUCTIVE METHODS OF DETERMINING DOPANT CONCENTRATION PROFILE IN SILICON

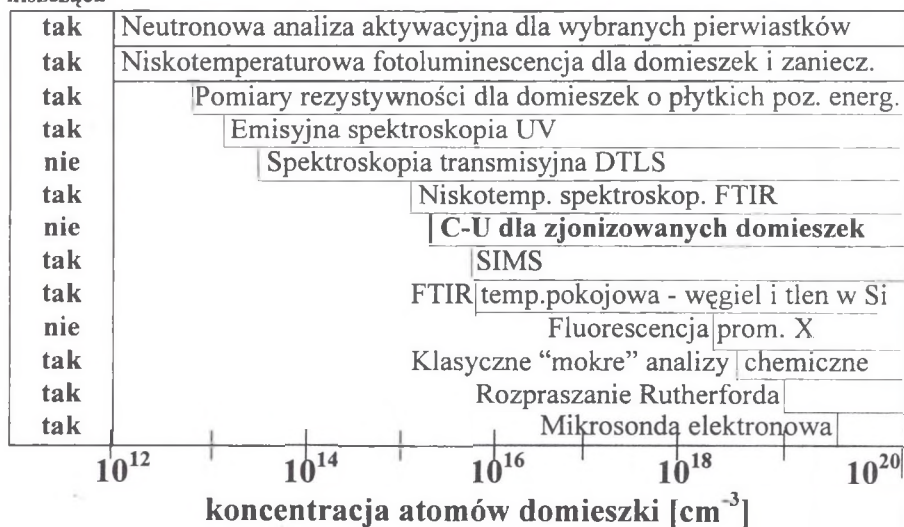
Summary. This paper presents preliminary results obtained from the research on defining phosphorus concentration profiles in silicon. As dopant source a spin-on phosphorus source was used, whose dopant characteristics are not entirely known. The aim of research is to completely define dopant characteristics of silica glasses produced on the surface of silicon by means of the spin-on method. To produce dopant glasses spin-on dopant solutions worked out and produced at the Institute of Electronics of the Silesian Technical University were used. The measurements of dopant concentration profiles were taken by means of the electrochemical profile plotter at the Institute of Microsystems Technology of the Technical University in Wrocław. The tests allow to gain some essential clues useful in the production of spin-on dopant solutions.

Wstęp

Podstawową informacją, która pozwala na właściwy dobór techniki domieszkania materiałów półprzewodnikowych, jest kształt możliwego do uzyskania profilu koncentracji domieszki. Dlatego też od wielu lat, równoległe z rozwojem metod technicznej realizacji proces-

su domieszkowania, rozwijane są intensywnie techniki wyznaczania profilu koncentracji domieszek. Obecnie znanych jest wiele metod wyznaczania rozkładu koncentracji domieszek w materiale półprzewodnikowym [1]. Są to metody, takie jak: neutronowa analiza aktywacyjna dla wybranych pierwiastków (*Neutron activation analysis for select elements – NAA*), niskotemperaturowa fotoluminescencja dla domieszek i zanieczyszczeń (*Low Temperature photoluminescence for dopants & impurities – LTP*), pomiary rezystywności dla domieszek o płytkich poziomach energetycznych (*Resistivity for ionized shallow level dopants*), emisyjna spektroskopia UV (*UV emission spectroscopy*), spektroskopia transmisyjna do głębokich poziomów (*Deep-Level Transient Spectroscopy – DTLS*), niskotemperaturowa spektroskopia Fourierowska dla domieszek o płytkich poziomach energetycznych (*Fourier transform infrared – FTIR*), pomiary charakterystyk C-U dla zjonizowanych domieszek o płytkich poziomach (*CV for ionized shallow level dopants*), spektroskopia jonów wtórnych dla większości pierwiastków (*Secondary Ion Mass Spectroscopy – SIMS*), spektroskopia Fourierowska w temperaturze pokojowej dla identyfikacji atomów węgla i tlenu w krzemie (*Room temperature FTIR for carbon and oxygen in silicon*), fluorescencja promieni X (*X-ray fluorescence*), klasyczne „mokre” metody analizy chemicznej (*Classical wet analysis*), wsteczne rozpraszanie Rutherforda (*Rutherford backscattering*), mikrosonda elektronowa (*electron microprobe*). Przedstawione metody w większości mają charakter metod niszczących. Również zakresy czułości poszczególnych metod są bardzo różne. Możliwy do wykrycia przez daną metodę zakres koncentracji domieszek zmienia się w przedziale od $(10^{12}+10^{15})$ atomów/cm³ do $(10^{19}÷10^{20})$ atomów/cm³. Na rysunku 1 przedstawiono typowe zakresy czułości poszczególnych metod pomiaru koncentracji domieszek z jednoczesnym zaznaczeniem charakteru metody (niszcząca lub niszcząca).

metoda
niszcząca



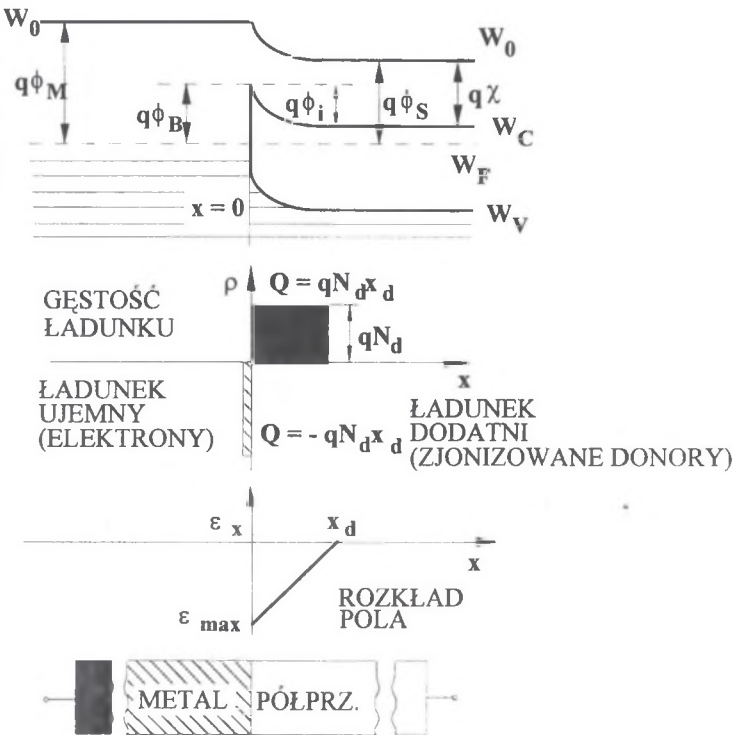
Rys.1. Typowe zakresy czułości poszczególnych metod pomiaru koncentracji domieszek w materiałach półprzewodnikowych [1]

Fig.1. Typical sensitives of various impurity measuring methods [1]

Jak wynika z przedstawionego przeglądu, jedną z metod, pozwalającą w pewnych określonych warunkach na wyznaczenie w sposób niszczący profilu koncentracji domieszki w materiale półprzewodnikowym, jest metoda pomiaru charakterystyki pojemnościowo-napięciowej C-U [2,3,4]. W pracy przedstawiono problemy związane z techniką wykonywania pomiarów przy wykorzystaniu elektrochemicznego profilera PN4300 bazującego na wykorzystaniu metody pomiaru charakterystyki pojemnościowo-napięciowej złącza metal-półprzewodnik, w której rolę metalu odgrywa elektrolit [5,6].

Teoria

Metoda wyznaczania koncentracji domieszek w półprzewodniku wykorzystująca charakterystyki pojemnościowo-napięciowe oparta jest na specyficznych własnościach złącza metal-półprzewodnik [2,3,4]. Na rysunku 2 przedstawiono klasyczny wykres pasmowy złącza metal-półprzewodnik typu n, na którym zdefiniowano podstawowe wielkości opisujące tego typu strukturę.



Rys.2. Wykres pasmowy złącza metal-półprzewodnik typu n: W_0 - energia odniesienia (energia elektronu w próżni), ϕ_M , ϕ_s - potencjał wyjścia z metalu, półprzewodnika, χ - powinowactwo elektronowe, ϕ_B - potencjał barierowy, ϕ_i - bariera potencjału dla elektronów od strony półprzewodnika, N_D - koncentracja donorów

Fig.2. Band structure of metal-semiconductor (type-p) junction

W sytuacji gdy praca wyjścia elektronów z metalu jest wyższa niż praca wyjścia elektronów z półprzewodnika: $q\phi_M > q\phi_S$, elektrony z półprzewodnika przemieszczają się do metalu. W rezultacie na granicy rozdziálu obu materiałów od strony metalu pojawi się skok w rozkładzie energetycznym równy:

$$q\phi_B = q(\phi_M - \chi) \quad (1)$$

gdzie:

ϕ_B , ϕ_M - potencjał dyfuzyjny (barierowy), potencjał wyjścia z metalu,

χ - powinowactwo elektronowe.

Wytworzona różnica potencjałów jest podtrzymywana przez elektryczną warstwę dipolową znajdującą się przy powierzchni styku materiałów. Dodatni ładunek zjonizowanych donorów rozciąga się na odległości x_d w głąb materiału półprzewodnikowego, przy czym:

$$x_d = (2\phi_i \epsilon_r \epsilon_0 / qN_D)^{1/2} \quad (2)$$

gdzie: ϕ_i - spadek potencjału na warstwie ładunku przestrzennego od strony półprzewodnika.

Spadek potencjału na warstwie ładunku przestrzennego ϕ_i zgodnie z rysunkiem wynosi:

$$\phi_M - \phi_S = \phi_M - \chi - (E_C - E_F) / q \quad (3)$$

Maksymalna wartość natężenia pola elektrycznego pola w miejscu styku metalu z półprzewodnikiem wynosi:

$$E_{\max} = -(qN_D / \epsilon_r \epsilon_0) x_d \quad (4)$$

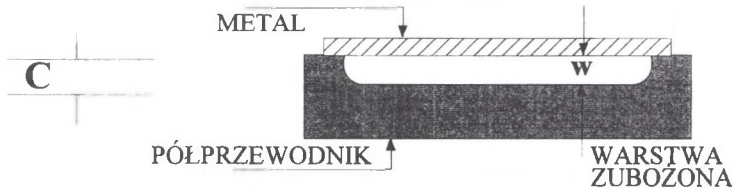
W rezultacie:

$$E_{\max} = -(qN_D / \epsilon_r \epsilon_0) (2\epsilon_r \epsilon_0 / qN_D \phi_i)^{1/2} = -[(2qN_D / \epsilon_r \epsilon_0) \phi_i]^{1/2} \quad (5)$$

Spadek napięcia na obszarze ładunku przestrzennego jest równy (ze znakiem minus) polu powierzchni pod krzywą z rysunku 2:

$$\phi_i = -1/2(E_{\max} x_d) = qN_D x_d^2 / 2\epsilon_r \epsilon_0 \quad (6)$$

W rezultacie złącze metal-półprzewodnik będzie się zachowywało jak kondensator (rys.3).



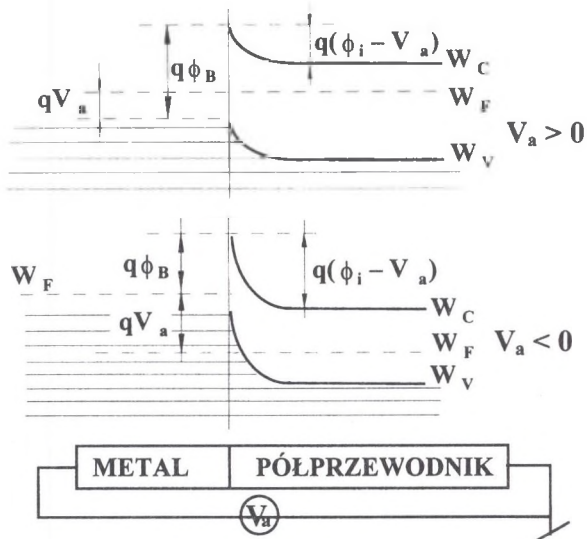
Rys.3. Schematyczne przedstawienie warstwy ładunku przestrzennego formującego się pod metalową elektrodą

Fig.3. Schematic drawing of metal-semiconductor junction

Całkowity ładunek Q_S przypadający na jednostkę pola powierzchni złącza metal-półprzewodnik wynosi:

$$Q_S = qN_D x_d = (2q\epsilon_r \epsilon_0 N_D \phi_i)^{1/2} \quad (7)$$

Odpowiednie spolaryzowanie złącza metal-półprzewodnik powoduje zmiany w obrazie pasm energetycznych struktury:



Rys.4. Struktura pasmowa spolaryzowanego złącza metal-półprzewodnik
 Fig.4. Band structure of polarized metal-semiconductor junction

Zewnętrzne napięcie U_a zmienia wartość spadku potencjału $\phi_i - U_a$, przy czym dla $U_a > 0$ wysokość bariery zmienia się do wartości $\phi_i - U_a$, natomiast dla $U_a < 0$ do wartości $\phi_i + U_a$.
 W rezultacie ulega zmianie wartość ładunku przestrzennego:

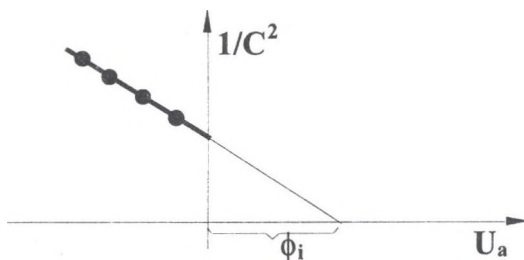
$$Q_s = [2q\epsilon_r\epsilon_0 N_D (\phi_i - U_a)]^{1/2} \tag{8}$$

Pojemność struktury wyznaczana jest z zależności:

$$C = |\partial Q_s / \partial U_a| = \{ [q\epsilon_r\epsilon_0 N_D] / [2(\phi_i - U_a)] \}^{1/2} = (\epsilon_r\epsilon_0) / x_d \tag{9}$$

Po przekształceniu powyższego równania otrzymano:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon_r\epsilon_0 N_D} (\phi_i - U_a) \tag{10}$$



Rys.5. Zależność parametru $1/C^2$ od wartości napięcia przyłożonego do idealnej struktury metal-półprzewodnik
 Fig.5. The inverse square of the capacitance versus applied voltage U_a

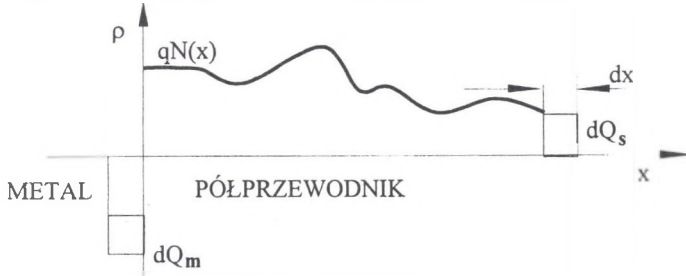
Wykresem (rys. 5) zależności (10) $1/C^2=f(U_a)$ jest linia prosta o nachyleniu:

$$\frac{d(1/C^2)}{dU_a} = \frac{2}{q\epsilon_{rs}\epsilon_0 N_D} \quad (11)$$

Zależność (11) pozwala na wyznaczenie koncentracji domieszek:

$$N_D = -\frac{2}{q\epsilon_{rs}\epsilon_0} \cdot \frac{dU_a}{d(1/C^2)} \quad (12)$$

Rozważania przedstawione powyżej można rozszerzyć na przypadek nierównomiernie domieszkowanego materiału półprzewodnikowego (rys.6).



Rys.6. Schematyczne przedstawienie ładunku przestrzennego w złączu metal-półprzewodnik w przypadku nierównomiernego domieszkowania półprzewodnika
Fig.6. Charge distribution of metal semiconductor junction

Wzrost wartości U_a powoduje przyrost ładunku Q_S , gdzie:

$$Q_S = q \int_0^{x_d} N(x) dx \quad (13)$$

Stąd przyrost napięcia dU_a spowoduje przyrost ładunku o wartość:

$$dQ_S = qN(x_d)dx = -C \cdot dU_a \quad (14)$$

Stąd:

$$N(x_d) = -C/q(dx/dU_a) \quad (15)$$

gdzie x_d jest grubością ładunku przestrzennego odpowiadającą stałemu napięciu U_a , przy którym mierzona jest małosygnałowa pojemność C . Zależność (15) może być przepisana w innej postaci. Ponieważ małosygnałowa pojemność C określona jest wyrażeniem $C = \epsilon_{rs} \cdot \epsilon_0 / x_d$, pochodna dx/dU_a może być zapisana w postaci:

$$dx/dU_a = (dx/dc)(dc/dU_a) = -(\epsilon_{rs}\epsilon_0/C^2)(dC/dU_a) \quad (16)$$

Stąd:

$$N(x_d) = (C^3/q\epsilon_{rs}\epsilon_0)(dC/dU_a) \quad (17)$$

Równanie (17) może być przepisane w bardziej dogodnej postaci, przy uwzględnieniu że:

$$d(1/C^2)/dU_a = -(2/C^3)dC/dU_a \quad (18)$$

wówczas:

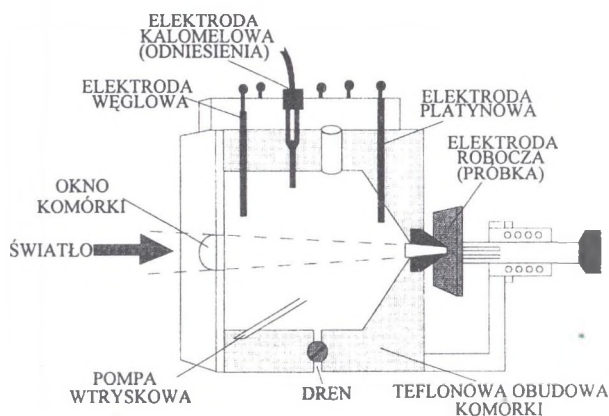
$$N(x_d) = -2/q\epsilon_{rs}\epsilon_0 [d(1/C^2)/dU_a] \quad (19)$$

Z zależności (19) wynika, że nachylenie wykresu zależności $1/C^2$ od napięcia polaryzującego złącze metal-półprzewodnik w kierunku zaporowym pozwala na wyznaczenie koncentracji domieszek na granicy warstwy ładunku przestrzennego. Przedstawione powyżej rozważania stały się podstawą do budowy wielu komercyjnych urządzeń służących do wyznaczania profili koncentracji domieszek w materiałach półprzewodnikowych.

Budowa i zasada działania plotera elektrochemicznego

Do wyznaczania profilu koncentracji fosforu dyfundującego w krzem ze szkliv domieszkowych, wytworzonych z wykorzystaniem rozwirowywanych roztworów domieszkowych, posłużono się automatycznym elektrochemicznym profilerem typ PN4300 firmy Biorad Microscience Division [5,6]. Wyznaczanie profilu koncentracji domieszki z wykorzystaniem profilera elektrochemicznego opiera się na pomiarach charakterystyk C-U kontaktu Schottky'ego, w którym rolę elektrody metalowej pełni warstwa elektrolitu. Metoda ta pozwala na wyznaczenie koncentracji nośników większościowych w półprzewodniku. Głównym ograniczeniem tej metody wyznaczania profilu koncentracji domieszek jest głębokość, na jaką można wykonać pomiary. Zastosowanie elektrolitu zarówno do formowania kontaktu Schottky'ego, jak i do trawienia powierzchni półprzewodnika pozwala na znaczne rozszerzenie zakresu stosowania metody C-U do wyznaczania rozkładu koncentracji domieszek w głąb półprzewodnika. Zasadniczym elementem automatycznego elektrochemicznego profilera C-U jest komórka elektrochemiczna pozwalająca na pomiary koncentracji domieszek w różnych półprzewodnikach. Specyficzne właściwości pomiaru oraz trawienia różnych półprzewodników wymagają zastosowania specjalnych roztworów oraz komórek elektrochemicznych odrębnych dla krzemu oraz półprzewodników z grupy $A_{III}B_V$.

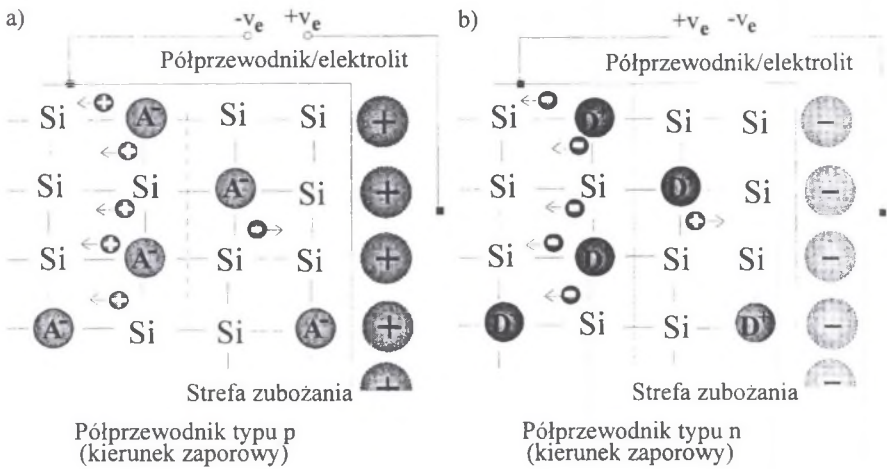
Na rysunku 7 przedstawiono komórkę elektrochemiczną oferowaną przez producenta profilera elektrochemicznego do wyznaczania profili koncentracji domieszek w krzemie.



Rys.7. Konstrukcja komórki elektrochemicznej

Fig.7. The electrochemical cell

W celu wykonania pomiaru koncentracji domieszki metodą C-U konieczne jest wytworzenie w obszarze przypowierzchniowym półprzewodnika obszaru zubożonego. Dla półprzewodnika o określonym typie przewodnictwa (typ p lub n), w którym nośnikami większościowymi są odpowiednio dziury lub elektrony, polaryzacja układu elektrolit-półprzewodnik musi umożliwić w każdym przypadku powstanie przy powierzchni półprzewodnika obszaru opróżnionego z nośników większościowych. Przykłady polaryzacji podłoża krzemowego typu p oraz n przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Polaryzacja podłoża krzemowego typu p oraz n umożliwiająca zubożanie przypowierzchniowej warstwy półprzewodnika.

Fig. 8. Depletion regions for n-type and p-type samples

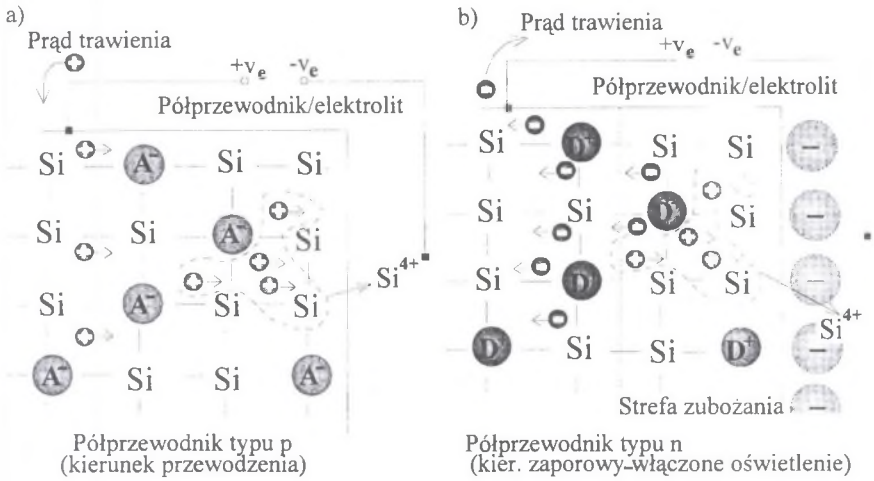
W komórce plotera elektrochemicznego realizowany jest również proces trawienia, który w przypadku krzemu przebiega zgodnie z reakcją:



gdzie:

\oplus - dziury w materiale półprzewodnikowym.

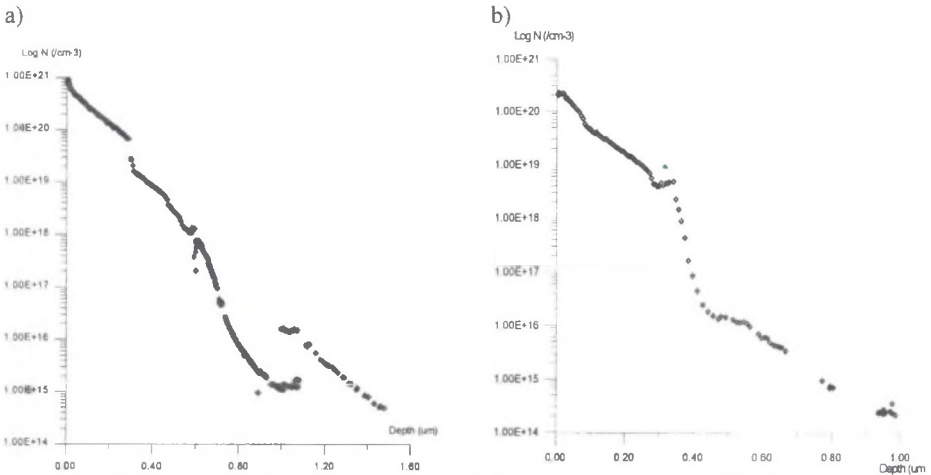
Zgodnie z przedstawioną powyżej reakcją, aby mógł zajść proces trawienia, konieczna jest obecność dziur w przypowierzchniowym obszarze materiału półprzewodnikowego. W przypadku krzemu typu p warunki te są w sposób naturalny spełnione przy polaryzacji złącza półprzewodnik-elektrolit w kierunku przewodzenia. Aby zapewnić obecność odpowiedniej liczby dziur w przypowierzchniowej warstwie materiału typu n, konieczne jest wygenerowanie odpowiedniej liczby par elektron-dziura poprzez oświetlenie powierzchni półprzewodnika. Trawienie materiału typu n przebiega przy polaryzacji układu półprzewodnik-elektrolit w kierunku zaporowym. Zjawiska zachodzące podczas procesu trawienia przedstawiono na rysunku 9.



Rys.9. Zjawiska zachodzące w przy powierzchniowej warstwie krzemu typu p oraz n podczas procesu trawienia elektrochemicznego

Fig.9. Depletion regions for n-type and p-type samples

Poniżej przedstawiono podstawowe parametry techniczne elektrochemicznego profilera PN4300 PC: zakres pomiarowy koncentracji nośników $10^{13} \text{ cm}^{-3} \div 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, głębokość pomiaru $0.05 \mu\text{m} \div 50 \mu\text{m}$, rozdzielczość głębokości 1 nm, częstotliwość nośna 0.3 kHz do 25 kHz, częstotliwość modulacji 0.01 kHz do 2.55 kHz (), amplituda sygnału nośnego 0.1V do 2V, napięcie polaryzujące $\pm 10\text{V}$, integrator prądowy $\pm 2\%$ do 1024 μA , źródło światła 24V kwarcowy halogen.



Rys.10. Rozkład koncentracji fosforu w krzemie: a) domieszkowanie w $T = 1333 \text{ K}$ w czasie 40 minut, b) domieszkowanie w $T = 1333 \text{ K}$ w czasie $t = 60$ minut

Fig.10. Concentration profiles of dopant in silicon: a) diffusion at 1333K in 40 minutes, b) diffusion at 1333 K in 60 minutes

Pomiary

Do pomiarów wykorzystano próbki krzemu domieszkowanego fosforem, którego źródłem było szkliwo fosforo-krzemowe wytworzone na powierzchni krzemu metodą spin-on. Procedura wytwarzania rozwijanych roztworów domieszkowych była szczegółowo opisana w pracach [7,8,9,10]. Po wytworzeniu szkliwa proces domieszkowania dyfuzyjnego prowadzono w piecu dyfuzyjnym w temperaturze $T=1333$ K, w czasie $t=40, 60$ min w atmosferze azotu. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 10.

Podsumowanie i wnioski

W Zakładzie Technologii Elektronowej Instytutu Elektroniki Politechniki Śląskiej od szeregu lat prowadzone są badania nad technologią wytwarzania i własnościami rozwijanych roztworów domieszkowych. Stwierdzono, że mechanizm dyfuzji ze szkliwa domieszkowo-krzemowych nie jest do końca poznany. Dostępne modele matematyczne, które opisują proces domieszkowania ze szkliwa domieszkowych, nie w pełni pozwalają na opis dyfuzji. Wynika to z konieczności precyzyjnego sformułowania warunków brzegowych, w jakich odbywa się proces. W rezultacie na obecnym etapie prac konieczna jest znajomość rzeczywistych profili koncentracji domieszki aktywnej elektrycznie. Znajomość rozkładu koncentracji domieszki w głąb materiału półprzewodnikowego jest podstawową informacją pozwalającą na modyfikowanie technologii domieszkowania materiałów półprzewodnikowych. Z szeregu metod, które umożliwiają wykonanie pomiarów profilu koncentracji domieszki aktywnej elektrycznie, wydaje się, że metoda wykorzystująca charakterystykę C-U złącza metal-półprzewodnik pozwala, przy użyciu profilera elektrochemicznego, na wygodne wykonanie pomiarów. Użycie elektrochemicznego profilera PN-4300PC pozwoliło na wykonanie wielu serii pomiarów, przy czym stwierdzono, że uzyskane wyniki wymagają niejednokrotnie złożonej interpretacji.

Literatura

1. Runyan W.R., Shaffner T.J.: *Semiconductor Measurements and Instrumentation*. McGraw-Hill, New York-Toronto 1998.
2. Muller, R.S., Kamis: T.I.: *Device Electronics for Integrated Circuits*. Tłum. z j. angielskiego, MIR, Moskwa 1989.
3. Ahrenkiel R.K.: *Measurement of Carrier Concentration In Semiconductors by Capacitance-Voltage*. Microelectronic Manufacturing and Testing, vol.11, No.13, pp.13-14, December 1988.
4. Ahrenkiel R.K.: *Measurement of Carrier Concentration In Semiconductors by Capacitance-Voltage*. Microelectronic Manufacturing and Testing, vol.12, No.1, pp.20-21, December 1989.
5. Materiały reklamowe: *Electrochemical CV Profiler - BIO-RAD PN4300PC*.
6. Materiały firmowe: *PN4300 Semiconductor Profile Plotter, An automatic electrochemical C-V profile. Instruction Manual* Bio-Rad Microscience Division, USA November 1989.

7. Waczyński K. i inni: *Badania nad zastosowaniem szkliv domieszkowanych arsenem i antymonem w półprzewodnikowej technologii krzemowej*. Zesz. Nauk. Pol.Śl. Chemia z.129 pp. 95÷111, Gliwice 1993.
8. Waczyński K. i inni: *Badania nad zastosowaniem szkliv domieszkowanych borem i fosforem w technologii półprzewodników krzemowych*. Zesz. Nauk. Pol.Śl. Chemia z.129 pp. 113÷125, Gliwice 1993.
9. Waczyński K. i inni: *Sposób wytwarzania rozwirowywanego źródła arsenu albo fosforu do dyfuzji planarnej w krzemie*. Pat. PRL No.151167, Warszawa 1991.
10. Waczyński K. i inni: *Sposób wytwarzania rozwirowywanego źródła antymonu do dyfuzji planarnej w krzemie*. Pat. PRL No.151168, Warszawa 1991.

Recenzent: Prof. dr hab. Zygmunt Kleszczewski

Abstract

This paper presents preliminary results obtained from the research on defining phosphorus concentration profiles in silicon. As dopant source a spin-on phosphorus source was used, whose dopant characteristics are not entirely known. The aim of research is to completely define dopant characteristics of silica glasses produced on the surface of silicon by means of the spin-on method. To produce dopant glasses spin-on dopant solutions worked out and produced at the Institute of Electronics of the Silesian Technical University were used. The measurements of dopant concentration profiles were taken by means of the electrochemical profile plotter at the Institute of Microsystems Technology of the Technical University in Wrocław. The tests allow to gain some essential clues useful in the production of spin-on dopant solutions.

The basic information that allows to choose an appropriate doping technique for semiconductor materials is the shape of the potential dopant concentration profile. Consequently, for several years, alongside the development of technical implementation methods for the doping process, techniques for doping dopant concentration profiles have been worked upon as well. There are several known methods for defining dopant concentrations in semiconductor materials.

For several years the measurements method for the concentration of carriers in semiconductors using the C-V characteristics of the junction metal semiconductor has been developed and improved. To define the concentration profile of phosphorus diffusing in silicon from dopant glasses produced with an application of spin-on dopant solutions, an automatic electrochemical C-V profiler of the type PN4300 of the BIORAD Microscience Division Company was used. The tests with the electrochemical profiler applied, are based on the measurements of C-V characteristics making use of Schottky's contact, where the function of metal electrode is performed by an electrolyte layer. This method allows to define majority for the dopant concentration profile is the depth at which the measurements can be taken. The application of electrolyte both for the formation of Schottky's contact and etching the semiconductor surface allows to broaden the range of use of the C-V method for defining dopant concentration distribution into the semiconductor. The principal element of an electrochemical C-V profiler is the electrochemical cell which allows to measure dopant concentrations in various semiconductors. Specific measurement and etching parameters of different semiconductors require the application of special solutions and electrochemical cells separate for silicon and semiconductors of the $A_{III}B_V$ group.