

# 关于半导体硅表面处理的某些問題\*

宿 昌 厚

## 提 要

本文根据实验結果,敘述不同腐蝕剂对于硅的表面复合速度  $S$  的影响及其時間稳定性,簡短地論述了利用稳定光电导測量  $S$  方法的实质,介绍了运算公式及实验設備。指出了在怎样的条件下进行表面处理才能正确測量硅的体寿命。同时也表明了硅的电阻率对表面复合速度的影响。由实验数据証明,在 10% 的 KOH 水溶液中进行腐蝕,能够在硅表面上得到較低的复合速度。

## 1. 引 言

在半导体器件的生产过程中,对于鍺或硅的表面处理問題是很重要的一环。我們知道,  $p-n$  結的反向电流和击穿电压、三极管的电流放大系数和噪声电平等都在很大程度上决定于半导体的表面状态,同时各种半导体器件工作的稳定性和可靠性也都与表面状态密切相关。因此对表面处理的探討以及有意识的控制表面复合速度  $S$  的数值,就成为重要課題之一。此外,研究表面复合速度对于正确測量少数載流子的体寿命也极为重要。与半导体其他参数如电阻率、体寿命等不同,表面复合速度  $S$  依赖于表面处理的条件,如研磨、腐蝕、环境介质的影响等。

关于鍺的表面处理对于复合速度的影响,过去已經研究得很多,也找到了不少有效的处理方法,能够得到数值上低而時間上較为稳定的表面复合速度<sup>[1]</sup>。而对于硅來說,目前有关这方面的資料还較少,仅仅已知个别的,有时互相矛盾的处理方法;对于表面稳定性的問題几乎沒有說明。Buck 和 Mekim<sup>[2]</sup> 认为,強  $p$  型表面在煮沸的去离子水或重鉻酸鈉溶液中处理后,而強  $n$  型表面在浓氫氟酸中处理后,可得到較低的复合速度。同时指出,化学处理較之环境介质对于表面势垒和复合速度的影响更为強烈。С. М. Файнштейн<sup>[3]</sup> 在硅中測得有效寿命并計算出复合速度后,确认在 CP-8( $\text{HNO}_3 + \text{HF}, 2:1$ ) 內处理后,  $S$  較小,它等于 700~1500 厘米/秒,而在 KOH (10%) 中腐蝕后,  $S = 3000 \sim 4500$  厘米/秒。Ю. А. Концевой 和 М. И. Иглицын<sup>[4]</sup> 在实验中发现,重鉻酸鉀和氫氟酸能够把  $S$  的数值降低到 200~1000 厘米/秒。

本文根据我們实验的結果,綜述一下不同腐蝕剂对于硅的表面复合速度的影响及  $S$  的穩定性,并探討在何种处理条件下,才能正确地測量硅中少数載流子的体寿命,所得实验結果对于硅器件的生产可能也有益处。

\* 1961年10月23日收到。

## НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОБ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Су Чан-хоу

### Резюме

В настоящей работе рассматриваются влияние травления на значения скорости поверхностной рекомбинации  $S$  в кремнии и её стабильность во времени. Кратко описываются основная идея и установка измерения  $S$  по методу стационарной фотопроводимости, даются расчетные формулы. Приводятся экспериментальные результаты по измерению  $S$  на кремниевых образцах, протравленных в различных травителях. Даны кривые, её временной зависимости. Выясняются благоприятные условия обработки поверхности для правильного измерения объемного времени жизни в кремнии. Кроме того, показано влияние удельного сопротивления кремния на значения  $S$ . По нашим данным, наилучшим для кремния травителем, дающим низкие значения скорости поверхностной рекомбинации, является водный раствор щёлочи (КОН 10%).

## 2. 表面复合速度的測量方法

文献中已知不少关于表面复合速度的測量方法, 其中应用較多的, 例如首先利用非平衡載流子的扩散現象<sup>[5,6,7,8]</sup> 或半导体光电导的調制現象<sup>[9]</sup> 測量有效寿命, 然后再計算  $S$ 。根据半导体电阻在磁場中的变化<sup>[10]</sup>, 利用半导体光电导的光譜依賴关系<sup>[11]</sup> 及稳定光电导法<sup>[12]</sup>, 都可以測量表面复合速度。其中大多数方法要求样品有一定的几何形状与尺寸。

我們在实验中应用了文献[4]中提出的利用稳定光电导的新方法, 它可以在任意形状的样品上測量  $S$ , 并可求出  $S$  的局部数值。其实質如下: 以在表面上激发載流子的非貫穿光或者在材料体内产生載流子的貫穿光照射半导体样品(薄片), 在任意一点上測量两个表面上的与被注入非平衡載流子浓度成比例的开路光生电动势。为此需要两个滤光器, 在第一种情况(非貫穿光), 对鍺来說是厚度为 2~3 厘米的水层, 对硅来說是 2.5% 的  $\text{CuCl}_2$  水溶液。第二种情况(貫穿光)是利用抛光后的鍺或硅片(厚度为 3~5 毫米左右)。样品被照射部分的寬度(或直径)应当比其厚度与載流子的扩散长度大得多。光生电动势用点接触探針进行測量。因为把探針从一个表面上取下置于另一相反表面上时, 光生电动势和非平衡載流子浓度之間的比例常数可能有变动, 所以在工作中, 我們首先測量被照射表面上的光生电动势, 然后不动探針, 将样品連同其支架一起圍繞着通过光束中心的軸旋轉  $180^\circ$ , 这样探針相对于光束来說, 就处于相反的表面了。全部測量工作必須在稳定条件下进行。

### a) $S$ 的絕對測量法

当以非貫穿光照射半导体样品, 而此光束寬度比样品厚度与其扩散长度大得多时, 如果二个表面处理相同( $S_1 = S_2$ ), 那么在解出一維場合时的扩散-复合方程以后, 我們可以得到

$$S = \frac{D}{L \text{Sh } d/L} \left[ \left( \frac{P_0}{P_d} \right)_s - \text{Ch } d/L \right], \quad (1)$$

此处  $D$ ——少数載流子扩散系数;  $L$ ——少数載流子扩散长度;  $d$ ——样品厚度;  $P$  和  $P_d$  分别为照射面和黑暗面上非平衡載流子的浓度。如果探針是直綫性的, 那么

$$S = \frac{D}{L \text{Sh } d/L} \left[ \left( \frac{V_0}{V_d} \right)_s - \text{Ch } d/L \right], \quad (2)$$

式中  $V_0$  和  $V_d$  分别为二个表面上的光生电动势。

很明显, 如果已知  $D$ ,  $L$ ,  $d$ , 在測得  $V_0$  和  $V_d$  后, 即可迅速决定  $S$ 。假若  $d \ll L$  (比如  $d/L \leq 0.2$ ) 那么

$$S = \frac{D}{d} \left[ \left( \frac{P_0}{P_d} \right)_s - 1 \right]. \quad (3)$$

为避諱探針非綫性关系对測量結果造成的誤差, 測量工作应当在“恆光生电动势”条件下进行, 此时計算公式可写作

$$S = \frac{D}{L \text{Sh } d/L} \left[ \left( \frac{J_d}{J_0} \right)_s - \text{Ch } d/L \right], \quad (4)$$

而当着  $d \ll L$  时,

$$S = \frac{D}{d} \left[ \left( \frac{J_d}{J_0} \right)_s - 1 \right], \quad (5)$$

式中  $J_d$  和  $J_0$  分别为探针处于黑暗面和照射面时的光束强度。在运用上述各式时, 必须遵循下列条件:

$$K^{-1} \ll d, \quad K^{-1} \ll D/S.$$

而  $K$ ——光吸收系数。

### 6) $S$ 的相对测量法(双滤光器法)

倘若用贯穿光和非贯穿光相继照射样品, 当  $S_1 = S_2$  时, 相对于载流子平均浓度解出扩散复合方程后, 我们可以得到

$$S = \frac{D}{L} \left[ \frac{\left( \frac{P_v}{P_s} \right)_{cp} \frac{R}{gd} - 1}{\left( \text{Cth} \frac{\alpha}{2} - \frac{2}{\alpha} \right)} \right], \quad (6)$$

这里,  $\alpha = d/L$ ,  $R$  和  $g$  分别为载流子表面和体内激发速度。  $P_v$  和  $P_s$  分别为体内激发和表面激发时被注入非平衡载流子的平均浓度。利用(6)式, 在测得与  $P_v$  和  $P_s$  成正比的平均光生电动势  $V_v$  和  $V_s$   $\left[ \left( \frac{P_v}{P_s} \right)_{cp} = \left( \frac{V_v}{V_s} \right)_{cp} \right]$  以后, 即可求出  $S$ 。不过, 此时必须知道  $R/g$  才行。为此, 可首先用绝对测量法将设备进行标定, 求出  $R/g$  ( $R$  与  $g$  主要决定于滤光器的结构)。

当  $d \ll L$  时, (6)式可写作

$$S = \frac{6D}{d} \left[ \frac{R}{gd} \left( \frac{P_v}{P_s} \right)_{cp} - 1 \right]. \quad (7)$$

用绝对法进行测量有以下缺点: 1) 所得  $S$  值是某一点的局部值。2) 并不是任何表面处理情况下都可以得到稳定的光生电动势 (对硅来说尤其明显)。但是它比相对法准确度高, 因为在后一种情况下, 当光线波长大于  $1.1\mu$  时, 可能产生杂质光电导 (因在室温下, 在硅中并不是所有杂质中心都已离化), 此外, 很难保证, 不论在何种条件下, 非平衡载流子在体内激发都是均匀的。

## 3. 测量设备

利用稳定光电导法测量  $S$  的设备如图 1 所示。其中 1) 光源(灼热灯) (300~500 瓦对 Ge; 500~700 瓦对 Si); 2) 聚光器; 3) 透镜; 4) 狭缝, 其宽度可以自由调整; 5) 光线断续器, 用来调制光束, 频率 90 周, 是由电磁继电器(14)带动的弹性舌片做成, 而电磁继电器由音频发生器(15)供电。当然, 最好是利用带齿形圆盘的同步电动机, 因为这样可以避免由于供电系统频率的某些变动而引起的整个设备的失调现象; 6) 滤光器; 7) 物镜; 8) 被测样品; 9) 探针 ( $p$  型硅—磷青铜丝或钼丝,  $n$  型硅—钨丝或铍青铜); 10) 选频放大器; 11) 振荡式检流计 (БГ)。为要测知光线强度, 在物镜和样品之间设有一只用有机玻璃作成的反射片, 被反射的部分光束 (5% 左右) 照射到锗光电二极管(12)上, 其电势差由电子管伏特计 ЛБ-9(13)来测量。

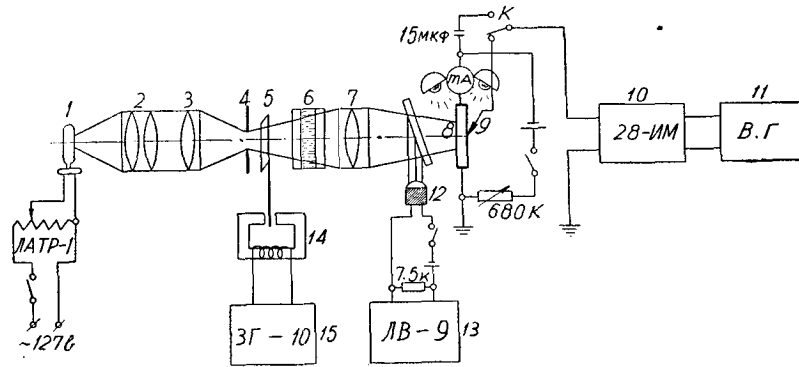


图1 试验设备线路图

#### 4. 实验技术条件

**样品制备** 将切割好的样品用最细金钢砂 M7 把其二个表面细致研磨 1.5~2 小时左右,在研磨过程中每隔 15~20 分钟更换金钢砂一次,致使表面上没有任何伤痕、沟道及其他不良征象。然后,用自来水冲洗,再用汽油(Б-70)和纯四氯化碳相继去油,在煮沸的蒸馏水中煮 3~5 分钟。最后以滤纸擦干。

**腐蚀剂配制** 腐蚀剂必须在运用以前 30~40 分钟配制,因为配制后开始一段时间腐蚀速度不稳定。必须对腐蚀剂的纯洁度给予足够的注意。

**样品腐蚀** 腐蚀是整个实验过程中的最重要的一环,表面复合速度及其时间稳定性都直接与腐蚀质量有关系。为了探讨各种不同腐蚀剂对表面的作用,在每一个具体情况下,应根据需要和希望选择腐蚀时间、温度、腐蚀剂成分等等。此外,为避免空气的氧化作用,由于硅的比重轻,必须使腐蚀剂溶液和样品体积(或重量)之间保持一定的比例关系,使样品在腐蚀时或者是位于容器底部或者是在液体中处于悬浮状态,但不是浮在其表面上。腐蚀后冲洗时也不应使样品与空气相接触。

**欧姆接触** 为了使样品两端面没有注入现象,并把噪音电平减至最低。在样品两端镀以欧姆接触(钯或镍)。镀钯时电流密度 20~30 毫安/平方厘米,时间 3~4 分钟。镀镍时,电流密度是 10~15 毫安/平方厘米,时间 8~10 分钟。电镀以前在腐蚀过的样品两端以砂纸进行研磨。电镀时,必须使电解液不致弄到样品表面其余部分,否则会对  $S$  的测量结果造成误差。

**烘干** 样品腐蚀并镀上欧姆接触后放入烘箱进行烘干。温度 120~130°C。时间:30 分钟。

**测量** 测量时光束强度不应太大(弱注入电平)。为保证得到稳定条件,我们选用了 90 周的频率。光束脉冲形状应为方波。测量电流 0.5~0.8 毫安,为避免漂移影响,在用绝对法进行测量时,取测量电流等于零。

#### 5. 测量结果与讨论

大部分测量工作我们是在  $20 \times 8 \times 0.5$  毫米的  $p$  型硅中进行的。其扩散长度 0.4~

表 1

序号	腐 蚀 剂	腐 蚀 时 间 (分)	表 面 复 合 速 度		腐 蚀 后 表 面 状 况	文 献 中 已 知 数 据	备 注
			$S$ (厘米/秒)	稳定时间 (小时)			
1	CP-8 HNO <sub>3</sub> + HF + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH (2:1:1/2)	2	500~600	8-10	镜状	6000~8000 <sup>[4]</sup> 700~1500 <sup>[8]</sup>	
2	KOH (10%) 光谱纯, 自来水清洗(300欧姆)	5	大于1000~1200	18-19	光滑闪亮 发光	1000~2000 <sup>[4]</sup> 3000~4500 <sup>[8]</sup>	
3	KOH (10%) 光谱纯, 蒸馏水清洗(7千欧)	5	500~700	15-16			
4	KOH (10%) 光谱纯, 蒸馏水清洗(20千欧)	5	300~400	13-14			
5	KOH (10%) 光谱纯, 去离子水清洗(5兆欧)	5	50~70	10-12			
6	HNO <sub>3</sub> + HF + H <sub>2</sub> O + AgNO <sub>3</sub> (25:20:20 + 1克)	2~3	2000~5000	—			镜状
7	CrO <sub>3</sub> (25%) + HF (1:1)	5	4000~10000	—	昏暗, 无光泽		
8	CrO <sub>3</sub> (25%) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (25%) + HF (1:1:1)	2~3	380~650	3-4	无光泽		
9	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (10%) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (液) + HF(5:2:1)	5~6	1500~1600	3		400~1000 <sup>[4]</sup>	
10	HCl(液) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (20%) + HF (1:1:1)	—	4000~15000	—	较研磨面稍好		
11	NaBrO <sub>3</sub> (5~8%) + HNO <sub>3</sub> + HF (5:5:1)	小于5~6	650~800	13~15	光滑, 无光泽		
12	KOH (10%), n 型 Si( $\rho = 15$ 欧姆·厘米)	5	150~200	—			
13	M7 研磨表面	—	大于16000	—		30000 <sup>[4]</sup> 碳化硼 N220	

0.5 毫米。电阻率  $\rho = 7$  欧姆·厘米。对  $n$  型硅进行了少量试验。测量结果列于表 1 中。为了便于比较,表中同时摘录了文献中已知数据。考虑到表面陷阱的作用,实验时我们加了恒光微照。当没有恒光照射时  $S$  的值比表中所列数据小 20~30% 左右。从表中所得到的实验结果看来,能给予低复合速度的,有一定时间稳定性的腐蚀剂是碱(KOH 10%)。对某些腐蚀剂来说,我们的实验结果和文献中已知数据不同,有时且相差很多,甚至达到一个数量级。根据我们反复实验证明,这主要是由二个原因造成的:(1)腐蚀前样品的预处理过程不同;(2)腐蚀剂的纯度不同。例如,由于预处理不细致而造成了较粗糙的表面,而在碱中腐蚀后我们也曾经得到  $S = 1500 \sim 2000$  厘米/秒,甚至更高的数值。很明显,表面复合速度  $S$  不仅依赖于所选择的腐蚀剂(成分和纯度),而且在很大程度上取决于腐蚀前对半导体表面处理过程如何。

差不多对所有用过的腐蚀剂来说, $S$  随时间的变化都是遵循着 U 形曲线。腐蚀后开始一段时间  $S$  变化较快,然后出现一个稳定时间( $S =$  常数)。对各种腐蚀剂来说,这个稳定时间的长短也不同。最后, $S$  又较快的上升。 $S$  在开始时的迅速下降,可能是由于大气氧化作用或者氢氧基 OH 的替换作用,使刚刚腐蚀过的表面上快态的浓度及位置有较大的变化。腐蚀后出现的  $\text{SiO}$  可能减小载流子复合速度,而随着时间的推移表面上逐渐形成了  $\text{SiO}_2$ , 后者使  $S$  增加。图 2 中表示了  $S$  的时间变化曲线。对于大多数腐蚀剂来说,腐蚀后经过 2~4 小时, $S$  即达到稳定值。

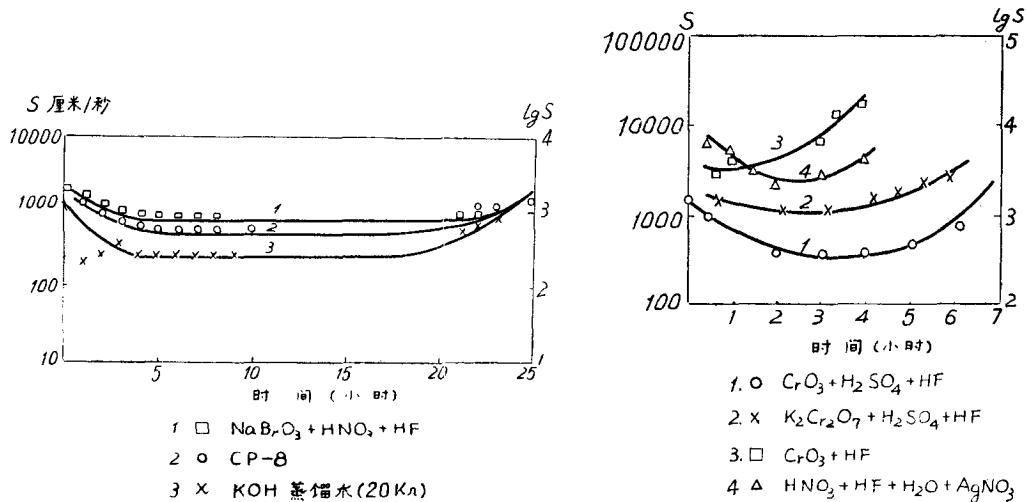


图 2 表面复合速度的时间变化曲线

腐蚀后冲洗用水的质量对于  $S$  有很大影响。用去离子水清洗可把  $S$  降到 50~70 厘米/秒。从表 1 中 2, 3, 4, 5 项可知,如  $S$  较大,稳定时间也稍长,而当  $S$  低时,这个时间就较短。

为了研究在“恒光生电动势”和“恒光照强度”的方式下测量结果的区别,我们在  $\rho = 20$  欧姆-厘米的  $p$  型 Si 中,用二种方法进行了测量,其结果列于表 2 中。

表 2 中数据说明,二种测量方式的结果是一致的,这说明,在一定光照强度的范围内,探针和光电二极管都在自己特性曲线的直线部分上工作。为进一步证实这一点,我们制

取了探針的伏特(相对单位)——勒克司曲綫,它們都极其近于直綫。

表 2

时 間 $t$ (小时)		8	9	10	23	25
$(P_0/P_d)_s$	“恒光照强度”法	1.82	2.0	1.80	2.14	2.6
$(I_d/I_0)_s$	“恒光生电动势”法	1.84	2.1	1.85	2.2	2.5

为了探討硅中体内多数載流子浓度对表面复合速度的影响,我們取了电阻率  $\rho$  分别为 2, 7, 15, 27 欧姆·厘米的 4 块  $p$  型样品,在同样的表面預处理的条件下,用 KOH 同时进行了腐蝕,在  $S$  达到稳定值之后,測量了  $S$ , 結果列于表 3 中。

表 3

$\rho$ 欧姆·厘米	2	7	15	27
$S$	1000	270	120	70
$\rho \cdot S$	2000	1890	1800	1900

从表 3 中所得数据,我們可以得出結論:电阻率与表面复合速度的乘积( $\rho \cdot S$ )是不变的(在測量准确度范围内)。  $\rho$  的增加导致了  $S$  的减小。从 Stevenson 和 Kyes 的关于表面复合速度的理論<sup>[14]</sup>中可以推出,在一定的条件下,如果  $C_p$ ,  $e\varphi_s$  和  $\mu$  与載流子浓度无关,則  $\rho \cdot S = \text{常数}$ 。对于鍍来說,过去也曾得到过类似的結果<sup>[13]</sup>。可見,我們的实验結果是和理論分析相符合的。当然,需要在电阻率变化較大的范围内,对此进行进一步的研究。但是,已經可以初步断定,表面复合速度  $S$  不仅是半导体表面处理方法的特性参数(当然这是最主要的),而同时也随电阻率的不同而变化。

## 参 考 文 献

- [1] McKelvey J., Longini R., *J. Appl. Phys.*, **25**, 5 (1954).
- [2] Buck T. M., McKim F. S., *J. Electrochemical Society*, **105**, No. 12 (1958).
- [3] Файнштейн С. М., Научно-технический сборник по полупроводниковой технике, вып. 7 (1959).
- [4] Концевой Ю. А. Иглицын М. И., *Ф.Т.Т.*, т. III, вып. 5 (1961).
- [5] Brattain W. H., Bardeen J., *The Bell Syst. Techn. Journ.*, **32**, No. 1 (1953), 1.
- [6] Сорокин О. В., *Ж.Т.Ф.*, **26**, вып. 11 (1956).
- [7] Сорокин О. В., *Ж.Т.Ф.*, **26**, вып. 11 (1956).
- [8] Harten H. U., *Philips Research Reports*, **14**, No. 3 (1959).
- [9] McKelvey J., Longini R., *J. Appl. Phys.*, **25** (1954), 5.
- [10] Жузе В. П., Пикус Г. Е., Сорокин О. В., *Ж.Т.Ф.*, **27** (1957), 1167.
- [11] Benny A. H., Morten F. D., *Proc. Physical Soc.*, **72** (1958), 12.
- [12] Bath H. M., Cutler M., *The Physics and Chem. of Solids*, **5**, No. 3 (1958).
- [13] Schultz B., *Physical*, **20**, 11 (1954).
- [14] Stevenson A., Keys R., *Physical*, **20**, 11 (1954).