

熱探針法量測半導體摻雜濃度之探討

修宇鋒

趙崇佑

蘭陽技術學院數位生活創意系

261 宜蘭縣頭城鎮復興路 79 號

Tel : 03-977-1997#235

Email : hsiou@mail.fit.edu.tw

摘要

我們發展了一種新的熱探針法應用來獲得主要載子濃度,一般的熱探針法僅運用於判別半導體載子的電性,我們發現可以藉由熱探針法量得的電壓配合理論上的簡化獲得摻雜濃度也就是異質半導體的主要載子濃度。

關鍵字 : 熱探針法、半導體、載子濃度

Study on Hot Probe Method for Estimate of Impurity Concentration in Semiconductor

Yu-Feng, Hsiou Chong-You, Zhao

Abstract

A novel approach to the “hot probe method” is proposed in our work. The conventional hot probe characterization method enables only the definition of a semiconductor type, P or N, by identifying the majority charged carriers. According to the new Hot Probe technique, one can get the majority carrier concentration.

keyword : hot probe method、semiconductor、carrier concentration

壹、緒論

在半導體產業快速發展的今天,半導體材料於製造過程中或使用時常需要知道其電、光或機械性質,特別是半導體材料的形式及摻雜濃度或是主要載子濃度的情形。目前來說對於半導體材料形式的分析,常見的方法有霍爾效應(Hall effect)或是熱探針(hot probe)法(徐有欽, 2003; 黃淑琦,



2006)等。霍爾效應是利用范德堡法(Van der Pauw method)將半導體置於外加磁場通過電流量測其感應到霍爾電壓來判斷傳導載子的電性種類。半導體材料的摻雜濃度或是主要載子濃度的量測根據文獻目前有霍爾效應(Hall effect) (徐有欽, 2003; 黃淑琦, 2006)、電容-電壓(capacitance-voltage)量測法(張茂男、潘扶民、張子云、吳柏偉, 2000)、交流阻抗分析法(黃鯤鵬, 2006)等。霍爾效應(Hall effect)是透過霍爾電壓及半導體薄膜的厚度藉由公式算出其濃度; 電容-電壓量測法是將導電探針與半導體表面接觸, 中間有一介電質以形成 MOS 結構, 在導電探針端所加的偏壓會反應出不同的電容量進而得到載子濃度。交流阻抗分析法是量測不同頻率下接面於施加各逆向電壓時之阻抗值, 輔以等效電路模擬, 可獲得接面電容值與電阻值, 再利用接面電容平方之倒數與逆向電壓之線性關係, 由其斜率與截距可分別進一步求得接面內建電場與半導體材料的載子濃度。

本文所提到的熱探針法多應用於判別半導體材料的形式, 是使用兩探針, 連接三用電表, 通常加熱端接正極而室溫端接負極, 當被測樣品是 n-type 半導體時三用電表會讀到正的數值, 若為 p-type 則會讀到負的數值。最常見的解釋是加熱會使該端的主要載子濃度及動能增加因而藉由擴散機制到室溫端, 如前所提之被測樣品, 電子流到室溫端而加熱端留下帶正電的施體離子, 因此三用電表會讀到正的數值。相較於霍爾效應需利用范德堡法(Van der Pauw method)及一數千高斯的磁場而言, 熱探針法只需使用一只三用電表配合一加熱源例如電烙鐵即可輕易得知半導體材料的形式。

至於用來檢測半導體材料的主要載子濃度則多以霍爾電壓及半導體薄膜的厚度經公式算出其濃度, 幾乎沒有濃度檢測是採用熱探針法。本文重新檢視量測的流程及相對應的理論, 試圖由量測的電壓值配合近似解求得半導體材料的摻雜濃度。

貳、理論分析

半導體載子的來源大致可分為兩種: 材料本身產生的, 如本質(intrinsic)半導體, 由於環境溫度的激發產生電子、電洞; 或是由外來雜質摻雜入半導體所提供的電子或電洞, 如異質(extrinsic)半導體(李嗣涔、管傑雄、孫台平, 1995; 施敏、伍國鈺、張鼎張、劉柏村, 2008; 施敏、黃調元, 2006)。目前半導體產業所使用的材料大多為異質(extrinsic)半導體材料, 其主要載子濃度也是摻雜濃度, 例如 Si 的濃度為 $10^{22}/\text{cm}^3$, 室溫時材料本身產生的電子、電洞 n_i 為 $10^{10}/\text{cm}^3$, 摻雜濃度一般來說至少為 $10^{16}/\text{cm}^3$ 遠大於 $10^{10}/\text{cm}^3$, 摻雜濃度就是本文主要探討的部分。

考慮異質半導體, 其載子來源包含了半導體材料本身產生的電子、電洞及外來雜質摻雜所提供的載子, 半導體載子維持在電中性狀態

$$n + N_A = p + N_D$$

(1)

此處 N_A 為受體離子濃度(concentration of acceptor ions), N_D 為施體離子濃度(concentration of donor ions), p 、 n 分別為正載子(電洞)濃度、負載子(電子)濃度。

為了方便分析, 在不失一般性的情形下, 假設分析的半導體材料是 p-型半導體, 施體離子濃



度 N_D 可以忽略不計，並且使用質量作用定律(Mass Action Law) $pn=n_i^2$ 帶入式(1)

$$p = n + N_A = \frac{n_i^2}{p} + N_A \quad (2)$$

其中 n_i 為本質半導體電子、電洞濃度

透過二次方程式可以解得 p

$$p = \frac{N_A + \sqrt{N_A^2 + 4n_i^2}}{2} = \frac{N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_A}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

(3)

負號部分與實際情形不合，只取正號部分。如果我們把半導體材料從熱平衡狀態(溫度為 T_0)加熱到溫度 T ，此時半導體的 p 跟 n_i 變為 p_T 跟 n_{iT} 。類似上面考量可以求得 p_T

$$p_T = \frac{N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_A}{2}\right)^2 + n_{iT}^2} \quad (4)$$

加熱前後熱平衡時載子濃度差 p

$$\Delta p = p_T - p = \sqrt{\left(\frac{N_A}{2}\right)^2 + n_{iT}^2} - \sqrt{\left(\frac{N_A}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

(5)

考量加熱前後溫差不大，載子的等效質量跟半導體材料的能隙(E_g)沒有變化， n_i 跟 n_{iT} 可表示如下(李嗣沅、管傑雄、孫台平，1995；施敏、伍國鈺、張鼎張、劉柏村，2008；施敏、黃調元，2006)：

$$n_i = AT_0^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT_0}\right)$$

(6)

$$n_{iT} = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (7)$$

兩式相除可以得到

$$n_{iT} = n_i \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_g}{2kT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right) = n_i R$$

(8)

$$\text{其中 } R = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_g}{2kT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right) \quad (9)$$



由於溫度變化不大使得升溫之後載子濃度 ($n_{iT=n_iR}$) 會比原本濃度 (n_i) 高而且升溫前後載子濃度變化 (Δp) 小於原本濃度，也就是說 $n_{iR} > n_i > p$ ，式(5)先改寫如下：

$$\sqrt{\left(\frac{N_A}{2}\right)^2 + n_i^2 R^2} = \Delta p + \sqrt{\left(\frac{N_A}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

(10)

平方後並且利用 $n_{iR} > n_i > p$ 關係，整理後摻雜濃度 N_A 可表示為下式：

$$N_A \approx \frac{n_i^2 R^2}{\Delta p}$$

(11)

考慮半導體材料的能隙 (E_g) 及加熱前室溫時本質半導體載子濃度 (n_i) 可以查詢資料獲得，加熱前後溫度可以量測得到，因此只要再求得溫度變化所導致的載子變化 (Δp) 就可以由式(11)得到摻雜濃度。在這邊我們要說明一下，異質半導體其載子濃度與溫度關係可分為摻雜區、飽和區及本質區三部分：在低溫時位於摻雜區載子濃度會因外來雜質隨著溫度升高解離而增加；但到某特定溫度區間，外來雜質已無法解離而進入飽和區；等到溫度再升高時，材料本身產生電子電洞對使得載子濃度增加。所以我們的量測溫度必須在“低溫區”才會觀察到載子濃度的變化。

接下來我們考慮探針加熱半導體導致載子增加變化情形，前面為了討論方便我們僅考慮 P 型半導體情形，此處為了避免符號意義的混淆，我們用 q 表示達熱平衡後主要載子濃度受熱變化情形，並以符號 $Q=q$ 表示主要載子電荷濃度變化，其中 q 為基本電荷 (elementary charge)。為了方便我們以下稱“熱探針”表示帶有熱源能使溫度升高的探針端，“冷探針”表示另一探針端，當熱探針加熱半導體時，接觸點因為溫度升高導致載子濃度、動能增加並且熱探針-冷探針間會形成電場，因此載子會從熱探針擴散到冷探針直到達成新的熱平衡狀態。考慮均勻摻雜之半導體，這樣的擴散行為遵守菲克 (A. Fick) 定律 (李嗣沅、管傑雄、孫台平，1995；施敏、伍國鈺、張鼎張、劉柏村，2008；施敏、黃調元，2006)，為了簡潔起見，我們只考慮一維空間擴散的情況，依照以下的分析脈絡，可推廣到三維空間的情況，其範圍為半球，球心為熱探針與半導體接觸之點。令載子濃度隨時間及距離之分布為 $N(x,t)$ ，其與主要載子電荷濃度變化 Q 明顯滿足下述關係：

$$\int_0^{\infty} N(x,t) dx = \Delta Q$$

(12)

並且 $N(x,t)$ 遵循高斯分布 (Gaussian form)

$$N(x,t) = \frac{\Delta Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right)$$

(13)

其中 D 為載子擴散係數， x 為載子與熱探針之距離。因受熱造成熱探針-冷探針間形成之電場則是



遵守波以松方程式(Poisson's equation) (李嗣涔、管傑雄、孫台平, 1995 ; 施敏、伍國鈺、張鼎張、劉柏村, 2008 ; 施敏、黃調元, 2006)

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{q}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\Delta Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

(14)

$$\text{令 } B \equiv \frac{q}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\Delta Q}{\sqrt{\pi Dt}}, \quad y^2 \equiv \frac{x^2}{4Dt}, \quad dx = 2\sqrt{Dt}dy$$

式(14)可改寫為

$$\frac{\partial E}{\partial x} = Be^{-y^2}$$

(15)

考慮實際量測情形，兩探針的距離(x)約 1cm，量測時間(t)約 10sec，而典型的電洞在矽的擴散係數值為 14cm²/s²，則 y 的值為 0.001785 << 1，所以 e^{-y²} 可以用冪級數形式展開，帶入式(15)求解 E：

$$\frac{E}{2\sqrt{Dt}} = \int_0^y Be^{-y^2} dy = By - B \frac{y^3}{3} + B \frac{1}{2} \frac{y^5}{5} - \dots \approx By = \frac{q}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\Delta Q}{\sqrt{\pi Dt}} \sqrt{\frac{x^2}{4Dt}}$$

(16)

所以冷熱兩探針量得電位 V 可以表示如下：

$$V = -\int E dx = -\frac{q}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\Delta Q}{\sqrt{\pi}} \frac{x^2}{4Dt}$$

(17)

式(17)帶入式(11)，並假設冷熱兩探針間距 L，可以得到摻雜濃度 N_A

$$N_A \approx \frac{n_i^2 R^2}{\Delta q} = \frac{n_i^2 \left(\frac{T}{T_0}\right)^3 \exp\left(\frac{E_g}{kT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right)}{\Delta q} = \frac{n_i^2 \left(\frac{T}{T_0}\right)^3 \exp\left(\frac{E_g}{kT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right)}{\frac{8V\pi^{3/2}\epsilon_0\epsilon_r Dt}{q^2 L^2}}$$

(18)

參、討論

在推導式(18)時，我們做了許多假設，這些假設也對實際量測形成了一定的限制，接下來我們逐一討論如下：

1. 式(1)化簡為式(2)時，考慮一般異質半導體材料僅會摻雜特定雜質使異質半導體具有特定電性，因此本化簡並未對實際量測造成影響。



2. 式(10)化簡為式(11)時，由於半導體材料特性為載子濃度隨溫度升高而升高($\rho = n_i R - n_i > 0$, 即 $R > 1$)，故並未對實際量測造成影響。然而升溫前後載子濃度變化小於原本濃度($\rho = n_i R - n_i < n_i$, 即 $R < 2$)，故必須選擇量測溫度(T, T_0)使得式(9)之 R 值必須滿足 $1 < R < 2$ 。
3. 在求式(11)時假設量測溫度為“低溫區”，摻雜區載子濃度會因外來雜質隨著溫度升高解離而增加。若達高溫區時，摻雜濃度 N_A 不隨溫度變化，而加熱前後的載子濃度包含電子(n, n_T)與電洞(p, p_T)，所以載子電荷濃度變化僅包含 $q(p_T - n_T) - q(p - n)$ ，不過因為是 P 型半導體 $p \gg n$, $p_T \gg n_T$ ，所以載子電荷濃度變化可以看成是 $q(p_T - p)$ ，也就是說我們雖然是討論載子電荷濃度變化事實上可以看成是主要載子電荷濃度變化。如果加熱無法明顯觀察到電壓變化可能是溫度處於飽和區，此時外來雜質已無法解離而材料本身也沒有產生明顯電子電洞來增加載子濃度，至於上述溫度區間的判定與半導體材料本身特性相關。
4. 在討論擴散過程時，整個半導體材料都會因為熱探針而被加熱到較高固定溫度，因此電壓值會自一開始的零伏特隨著時間變化，接著進入緩變電壓值區間；當整個半導體材料逐漸被加熱到固定溫度時電壓值會隨著時間變化降至零伏特。此緩變電壓值區間之電壓即為冷熱兩探針量得電位 V ，緩變電壓值區間之時間即為式(17)之 t_s 。
5. 由於擴散部分的討論，係基於一理想情形，而且實際上摻雜不可能完全均勻，未來將透過實驗理解電壓隨時間變化進一步探討本方法之正確性、合理性。

肆、 結論

我們討論了使用熱探針法量測半導體摻雜濃度的可能性。經由適當的簡化，我們得到一個透過簡單計算便可獲得摻雜濃度的式子，然而經由討論我們發現量測的溫度區間決定了量測所得摻雜濃度的正確性。關於擴散部分，係基於教科書公式評估得到，而摻雜的均勻性可能會影響到載子的擴散，因此藉由電壓隨時間的變化來進一步討論載子的擴散情形及設計實驗來妥善的與理論搭配是我們未來的工作。

伍、 參考文獻

- 1.李嗣涔、管傑雄、孫台平(1995)。半導體元件物理。臺灣：三民書局。
- 2.施敏、伍國鈺(譯者：張鼎張、劉柏村)(2008)。半導體元件物理學(上冊)。臺灣：國立交通大學出版社。
- 3.施敏(譯者：黃調元)(2006)半導體元件物理與製作技術。臺灣：國立交通大學出版社。
- 4.徐有欽(2003)。CuInSe₂:Sb 複晶薄膜太陽能電池之研究。國立中山大學材料所碩士論文，未出版，高雄市。
- 5.張茂男、潘扶民、張子云、吳柏偉(2000)。掃描電容顯微鏡技術簡介。2000年8月，取自 http://www.ndl.org.tw/cht/ndlcomm/P7_3/26.htm
- 6.黃淑琦(2006)。以反應式濺鍍製備氧化鋅薄膜及其摻雜之研究。國立中山大學材料所碩士論文，未出版，高雄市。
- 7.黃鯤鵬(2006)。以交流阻抗分析法量測氧化鋅奈米柱載子濃度之研究。國立成功大學化工所碩士論文，未出版，台南市。

