

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 056**

51 Int. Cl.:

G01N 27/04 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2012 E 12748738 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2737305**

54 Título: **Determinación del contenido en dopantes de una muestra de silicio compensado**

30 Prioridad:

27.07.2011 FR 1102354

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

12.01.2016

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment le Ponant D, 25 rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DUBOIS, SÉBASTIEN;
ENJALBERT, NICOLAS y
VEIRMAN, JORDI**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 556 056 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Determinación del contenido en dopantes de una muestra de silicio compensado

5 Campo técnico de la invención

La invención se refiere a la determinación del contenido en dopantes de una muestra de silicio, y más en particular en un lingote destinado a la industria fotovoltaica.

10 Estado de la técnica

El silicio metalúrgico purificado ("Upgraded Metallurgical Grade Silicon" en inglés, UMG-Si) en general está compensado en impurezas dopantes. Se dice que el silicio está compensado cuando contiene los dos tipos de impurezas dopantes: aceptores y donadores de electrones.

15

En función de las concentraciones en aceptores dopantes N_A y de donadores dopantes N_D se pueden definir varios niveles de compensación, con la compensación perfecta que se obtiene para $N_A = N_D$. Habitualmente, las impurezas de tipo aceptor son átomos de boro y las impurezas de tipo donador son átomos de fósforo.

20 La figura 1 representa la concentración de boro [B] y la concentración de fósforo [P], en función de la posición h en un lingote de silicio de calidad metalúrgica.

Puesto que los dos tipos de impurezas se encuentran presentes simultáneamente, el tipo de conductividad del silicio está determinada por la impureza que tiene la concentración más grande. En la parte inferior del lingote (h baja), la concentración en átomos de boro es superior a la concentración en átomos de fósforo, con lo que el silicio es de tipo p. Por el contrario, en la parte superior la concentración de fósforo supera a la concentración de boro. Por tanto el silicio es de tipo n.

Así, el lingote presenta, a una altura h_{eq} , un cambio del tipo de conductividad, del tipo p hacia el tipo n en el ejemplo de la figura 1. A esta altura, las concentraciones de boro y de fósforo son iguales ($[B]_{heq} = [P]_{heq}$), lo que significa que el silicio se encuentra perfectamente compensado.

La fabricación de células fotovoltaicas a partir de obleas de UMG-Si requiere un control estricto de los contenidos dopantes. De hecho, las concentraciones de dopantes aceptores y donadores influyen en las propiedades eléctricas de las células, tales como la eficiencia de conversión.

Por tanto, parece importante conocer las concentraciones de dopantes en el lingote de silicio, en particular para determinar si son necesarias etapas de purificación adicionales. Es igualmente útil conocer las concentraciones de dopantes en la carga de silicio utilizada para fabricar el lingote. Esta información permite entonces optimizar los procesos de fabricación de células fotovoltaicas.

La determinación de las concentraciones de dopantes en general se lleva a cabo por el proveedor del lingote de silicio, al final de su cristalización. Se pueden emplear diversas técnicas.

45 La solicitud de patente CA2673621 describe un proceso para determinar las concentraciones de dopantes en un lingote de silicio compensado. La resistividad eléctrica se mide en toda la altura del lingote para detectar la transición entre una conductividad de tipo p y una conductividad de tipo n. De hecho, esa transición se traduce en un pico de resistividad. A continuación, se calculan las concentraciones de boro y fósforo en la unión p-n a partir del valor de la resistividad en la unión y de una relación empírica. A continuación, se pueden deducir las concentraciones de dopantes en la totalidad del lingote por medio de la ley de Scheil.

El artículo "Segregation and crystallization of purified metallurgical grade silicon: Influence of process parameters on yield and solar cell efficiency" (B. Drevet et al., 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, 2010) describe otra técnica para determinar las concentraciones de dopantes. Primero se determina la altura h_{eq} del cambio del tipo de conductividad. A continuación se mide la resistividad eléctrica ρ , como en el documento CA2673621. Sin embargo, no se mide en la transición p-n sino en el extremo inferior del lingote, es decir, en la zona correspondiente al inicio de la solidificación. Los parámetros h_{eq} y ρ a continuación se introducen en una ecuación de la ley de Scheil para determinar los perfiles de concentración en el lingote.

No obstante, estas técnicas, basadas en medir la resistividad, no son satisfactorias. De hecho, se observan grandes diferencias entre los valores de concentración de dopantes obtenidos con estas técnicas y los valores esperados.

El artículo "Carrier mobilities in multicrystalline silicon wafers made from UMG-Si", (Phys. Status Solidi C 8 2011 835-838) de Bianca Lim, Martin Wolf y Jan Schmidt, también describe un proceso para determinar las concentraciones de dopantes aceptores y donadores en un lingote de silicio metalúrgico (compensado).

Resumen de la invención

10 Se constata que existe la necesidad de proporcionar un proceso preciso y fácil de implementar para determinar las concentraciones de impurezas dopantes en una muestra de silicio compensado.

Se tiende a satisfacer esta necesidad con la ayuda de las etapas siguientes:

15 - proporcionar un lingote de silicio que contiene impurezas dopantes de tipo donador e impurezas dopantes de tipo aceptor;

- determinar la posición de una primera zona del lingote, en la que tiene lugar una transición entre un primer tipo de conductividad y un segundo tipo de conductividad opuesta;

20 - medir la concentración en portadores de carga libres en una segunda zona del lingote, distinta de la primera zona, por efecto Hall o por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier; y

- determinar las concentraciones de impurezas dopantes en las muestras a partir de la posición de la primera zona y de la concentración en portadores de carga libres en la segunda zona del lingote.

En una realización preferida, la segunda zona es un extremo del lingote representativo del comienzo de la solidificación.

30 Según un desarrollo, la posición de la primera zona del lingote se obtiene sometiendo a partes del lingote a un tratamiento químico a base de ácido fluorhídrico, ácido nítrico, y ácido acético o fosfórico, que permite revelar defectos sobre una de las partes correspondientes a la transición entre el primer tipo de conductividad y el segundo tipo de conductividad, y determinar la posición en el lingote de la parte que presenta los defectos.

35 En una variante de la realización del proceso, el lingote de silicio comprende átomos de boro y átomos de oxígeno, y la concentración en portadores de carga libres en una segunda zona del lingote, de tipo p, se obtiene mediante el control de la variación bajo exposición a la luz del tiempo de vida de los portadores de carga.

Breve descripción de los dibujos

40 Otras ventajas y características resultarán más evidentes de la descripción siguiente de los modos particulares de realización proporcionados a título de ejemplos no limitantes e ilustrados con la ayuda de los dibujos adjuntos, en los que:

45 - la figura 1, descrita anteriormente, representa los perfiles clásicos de concentración de dopantes a lo largo de un lingote de silicio compensado;

- la figura 2 representa las etapas de un proceso de determinación de las concentraciones de dopantes en un lingote, de acuerdo con una realización preferida de la invención;

50 - la figura 3 representa la resistividad eléctrica a lo largo del lingote de silicio;

- la figura 4 representa diferentes obleas procedentes del lingote de silicio, después de una etapa de pulido químico; y

55 - la figura 5 representa el tiempo de vida bajo exposición a la luz de los portadores de carga en el lingote, en función del tiempo de exposición.

Descripción de una realización preferida de la invención

- En el presente documento se propone un proceso de determinación de las concentraciones de impurezas dopantes en una muestra de silicio compensado, que se basa en la medición de la concentración q de portadores de carga en lugar de la medición de la resistividad. La concentración q se mide mediante el efecto Hall, por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), midiendo las características C-V o por una técnica que utiliza el tiempo de vida bajo exposición a la luz de los portadores de carga. A partir de la concentración q y de la posición h_{eq} de la transición p-n (o transición n-p si es el caso) en el lingote, se pueden calcular con precisión las concentraciones de dopantes aceptores y donadores de la muestra.
- 10 Por definición, el lingote de silicio comprende impurezas dopantes de tipo aceptor y de tipo donador. Una impureza dopante puede estar constituida por un solo átomo o por un grupo de átomos (complejos), como los donadores térmicos. En la descripción siguiente, se tomará el ejemplo de un átomo de boro como impureza de tipo aceptor y de un átomo de fósforo como impureza de tipo donador. No obstante, se pueden contemplar otros dopantes, tales como arsénico, galio, antimonio, indio, etc.
- 15 Preferentemente el lingote se estira por medio del proceso de Czochralski. De aquí en adelante se denominará "base del lingote" o "pie del lingote" a la zona correspondiente al comienzo de la solidificación y la altura designará la dimensión del lingote a lo largo del eje de solidificación. En particular, la altura h_{eq} de la transición p-n se calcula con respecto a la base del lingote y se expresa en porcentaje de su altura total (altura relativa).
- 20 La figura 2 representa las etapas de una realización preferida del proceso de determinación.
- En una primera etapa F1, se determina la altura h_{eq} del lingote para la cual se observa un cambio del tipo de conductividad, por ejemplo de tipo p a tipo n (Figura 1). A continuación se describen con detalle diversas técnicas que permiten la detección de la transición p-n.
- 25 Una primera técnica consiste en medir la resistividad eléctrica a diferentes alturas del lingote.
- La Figura 3 es un ejemplo de medición de la resistividad eléctrica frente a la altura relativa en un lingote de silicio compensado. Aparece un pico de resistividad al 76 % aproximadamente de la altura total del lingote.
- 30 Este pico se puede atribuir al cambio del tipo de conductividad obtenida cuando el silicio está perfectamente compensado. De hecho, a medida que la concentración de fósforo [P] se acerca progresivamente a la concentración de boro [B] (Figura 1), el número de portadores de carga libres tiende a cero. Esto es debido a que los electrones proporcionados por los átomos de fósforo compensan los huecos proporcionados por los átomos de boro. A continuación, la resistividad aumenta mucho. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio, para $[B]_{heq} = [P]_{heq}$, la resistividad disminuye a medida que aumenta el número de portadores de carga (electrones).
- 35 La abscisa del pico de resistividad, por tanto, corresponde a la posición h_{eq} en el lingote de la transición del tipo de conductividad. En este ejemplo, h_{eq} es igual al 76 %.
- La medición de la resistividad se puede realizar de manera sencilla por el proceso de cuatro puntos o por un proceso sin contacto, por ejemplo, por acoplamiento inductivo.
- 45 Una segunda técnica consiste en medir directamente el tipo de conductividad sobre la altura del lingote. La determinación del tipo de conductividad se basa en el proceso de medición del potencial superficial (SPV, "surface photo voltage" en inglés). El principio de una medición de este tipo es como sigue. Se aplica un láser periódicamente sobre la superficie del lingote, que generará temporalmente pares electrón-hueco. El acoplamiento capacitivo entre la superficie del lingote y una sonda permite determinar el potencial superficial.
- 50 La diferencia entre el potencial superficial bajo exposición a la luz y el potencial superficial en oscuridad, y más en particular el signo de esta diferencia, permite determinar el tipo de conductividad en la zona examinada del lingote. La medición del tipo de conductividad por el proceso de SPV, por ejemplo, se realiza por medio del equipo PN-100 comercializado por SEMILAB.
- 55 En el caso del lingote de la figura 3, la medición del tipo de conductividad indica un cambio de tipo p a tipo n al 76 % aproximadamente de la altura total del lingote.
- Para determinar la h_{eq} en un lingote de silicio monocristalino obtenido por el proceso de Czochralski se puede usar

otra técnica, que se basa en el pulido químico. Varias partes del lingote se sumergen en un baño que contiene ácido acético (CH_3COOH), ácido fluorhídrico (HF) y ácido nítrico (HNO_3). El tiempo de procesamiento varía según la temperatura del baño. Preferentemente está comprendido entre 1 min y 10 min. A modo de ejemplo, el baño químico comprende tres volúmenes de una solución de ácido acético al 99 % y tres volúmenes de una solución de ácido nítrico al 70 %, para un volumen de ácido fluorhídrico al 49 %. El ácido fosfórico (H_3PO_4) también puede sustituir al ácido acético.

Los inventores han observado que, al final de esa etapa, la parte más resistiva del lingote, es decir, en la que se efectúa la transición p-n, presenta defectos cristalográficos en forma de círculos concéntricos o elipses (denominadas remolinos, "swirls" en inglés). La posición de esta zona en el lingote corresponde a la altura h_{eq} .

De forma ventajosa, el lingote se divide en una pluralidad de obleas, por ejemplo, con una sierra de diamante, y a continuación las obleas se someten a tratamiento químico.

15 La figura 4 contiene tres fotografías de obleas que se han sometido a la etapa de pulido químico. Se puede observar que la oblea P2, en el centro, presenta defectos cristalográficos en la superficie. La oblea P2, por tanto, procede de la zona de transición del lingote. Las obleas P1 y P3 son representativas de las zonas del lingote situadas respectivamente antes y después del cambio del tipo de conductividad.

20 El baño químico preferentemente es una solución acuosa que contiene solamente los tres ácidos mencionados anteriormente. En otras palabras, está formado por agua, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, y acético o ácido fosfórico. Con un baño desprovisto de cualquier otra especie química, tales como metales, se evita la contaminación de las obleas de silicio, que las inutilizaría para ciertas aplicaciones (en particular fotovoltaicas).

25 En la etapa F2 de la figura 2, se mide la concentración de portadores de carga q_0 en una zona del lingote, distinta de la zona de transición. En esta forma de realización preferente, la medición se realiza en el pie del lingote, lo que simplifica el cálculo posterior de las concentraciones de dopantes (etapa F3). Se pueden utilizar diferentes técnicas.

La medición por efecto Hall, que se utiliza en el artículo "Electron and hole mobility reduction and Hall factor in phosphorus-compensated p-type silicon" (F. E. Rougieux et al., Journal of Applied Physics 108, 013706, 2010),
30 permite determinar la concentración de portadores de carga q_0 en una muestra de silicio compensado.

Esta técnica requiere, en primer lugar, la preparación de la muestra de silicio. A modo de ejemplo, se extrae una oblea de silicio de 450 μm de espesor aproximadamente del extremo inferior del lingote. A continuación, en la oblea se corta con láser una barra de 10 \times 10 mm^2 de superficie. Sobre los lados de la barra se forman cuatro contactos eléctricos de InGa.

La medición por efecto Hall preferentemente se realiza a temperatura ambiente. Esto permite obtener la concentración de portadores de Hall, $q_{0\text{H}}$, por medio del cual se puede calcular q_0 mediante la siguiente relación:

40

$$q_0 = r_H \times q_{0\text{H}} .$$

El factor de Hall r_H , tomado del artículo mencionado anteriormente, es igual a 0,71 aproximadamente en el silicio compensado.

45

En el lingote correspondiente a la figura 3, el valor de $q_{0\text{H}}$ obtenido es de $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ aproximadamente, es decir, una concentración de portadores de carga q_0 en la parte inferior del lingote del orden de $9,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Como alternativa, la concentración q_0 en portadores de carga se puede medir por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La técnica FTIR mide la absorción de una radiación infrarroja en el silicio en función de la longitud de onda λ de esta radiación. Las impurezas dopantes, así como los portadores de carga, contribuyen a esta absorción. Sin embargo, en el artículo "Doping concentration and mobility in compensated material: comparison of different determination methods" (J. Geilker et al., 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, 2010) se ha demostrado que la absorción por los portadores de carga varía en función de λ^2 y de q_0^2 . Así,
50 al medir la absorción en los espectros FTIR, se puede deducir un valor para q_0 .

55

A diferencia de la medida por el efecto Hall, la medición por FTIR es sin contacto y se puede aplicar directamente sobre el lingote de silicio.

La concentración q_0 también se puede determinar por el proceso de medición C-V (capacitancia-voltaje). Esta medición requiere la preparación de una muestra de silicio tomada en la parte inferior del lingote. Sobre la muestra se deposita una rejilla, por ejemplo de metal, a fin de crear una capacitancia MOS. A continuación se mide la capacitancia eléctrica en función de la tensión aplicada sobre la rejilla. Como se describe en el artículo "Determination of the base dopant concentration of large area crystalline silicon solar cells" (D. Hinken et al., 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, 2010), la derivada de la capacitancia al cuadrado C(V) es proporcional a q_0 :

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{C^2} \right)}{\partial V} \propto q_0$$

10

Al medir la pendiente de la curva $1/C^2$ en función de V se puede determinar q_0 .

En el caso de un lingote dopado con boro que comprende átomos de oxígeno, se puede contemplar una última técnica para determinar q_0 que consiste en la activación de complejos de boro-oxígeno mediante la exposición a la luz de la parte inferior del lingote. De hecho, el aporte de energía en forma de fotones modifica la configuración espacial de los complejos formados cuando tiene lugar la cristalización.

La determinación de q_0 implica el uso de un modelo que describe la cinética de activación bajo exposición a la luz de estos complejos de boro-oxígeno. El modelo es el siguiente.

El artículo "Kinetics of the electronically stimulated formation of a boron-oxygen complex in crystalline silicon" (D. W. Palmer et al., Physical Review B 76, 035210, 2007) muestra que la concentración N_{rel}^* de los complejos de boro-oxígeno activados en un silicio cristalino varía de forma exponencial con el tiempo t de exposición a la luz:

25

$$N_{rel}^*(t) = \exp(-R_{gen} t) \quad (1).$$

R_{gen} es la velocidad de generación de estos complejos, determinada por la siguiente relación:

$$R_{gen} = \kappa_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2),$$

30

E_A que es la energía de activación ($E_A = 0,47$ eV), k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del lingote (en Kelvin).

En un silicio dopado únicamente con boro, el término κ_0 es proporcional al cuadrado de la concentración de átomos de boro ($\kappa_0 = A \cdot [B]_0^2$) de acuerdo con el artículo de Palmer et al.

Por otro lado, en el caso de silicio compensado, hace falta sustituir la concentración de átomos de boro $[B]_0$ por el dopaje neto, es decir, la diferencia entre las concentraciones de boro y de fósforo $[B]_0 - [P]_0$. Este dopaje neto es equivalente a la concentración q_0 de portadores de carga.

40

A continuación se puede deducir una relación entre la velocidad de generación R_{gen} de los complejos de boro-oxígeno y la concentración q_0 de portadores de carga:

$$R_{gen} = A \cdot q_0^2 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

A es una constante igual a $5,03 \cdot 10^{-29} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^6$.

5 Por lo tanto, para determinar q_0 , se mide la concentración \mathbf{N}^*_{rel} de los complejos de boro-oxígeno en un momento dado y a continuación se utilizan las relaciones (1) y (2).

La concentración \mathbf{N}^*_{rel} se puede obtener midiendo la variación de la duración de la vida τ de los portadores de carga con el transcurso del tiempo. De hecho, \mathbf{N}^*_{rel} y τ están relacionados por las siguientes ecuaciones:

10

$$N^*_{rel}(t) = \frac{N^*(\infty) - N^*(t)}{N^*(\infty)} \quad (4)$$

y

$$N^*(t) = \frac{1}{\tau(t)} - \frac{1}{\tau_0} \quad (5),$$

15

en las que τ_0 es el tiempo de vida de los portadores antes de la exposición y $N^*(\infty)$ es el valor límite (y máximo) de $N^*(t)$, es decir, la concentración de complejos de boro-oxígeno cuando se han activado todos los complejos. En efecto, \mathbf{N}^*_{rel} es una concentración relativa de los complejos de boro-oxígeno.

20

Las mediciones del tiempo de vida se realizan preferentemente mediante la técnica de IC-QssPC, la técnica IC-PCD o la técnica $\mu\text{W-PCD}$. Estas técnicas son clásicas y no se tratarán en detalle en esta solicitud.

25 El lingote de silicio se somete preferentemente a una luz blanca de una intensidad comprendida entre 1 mW/cm^2 y 10 W/cm^2 y la temperatura del lingote está comprendida entre $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y $100 \text{ }^\circ\text{C}$. La fuente de luz blanca es, por ejemplo, una lámpara halógena o una lámpara de xenón.

30 La figura 5 es un gráfico del tiempo de vida τ de los portadores en función del tiempo de exposición a la luz blanca, en la parte inferior del lingote de silicio. En este ejemplo, la temperatura del silicio se encuentra a $52,3 \text{ }^\circ\text{C}$ y la intensidad luminosa es del orden de $0,05 \text{ W/cm}^2$.

A partir de esta gráfica, es posible calcular la concentración relativa \mathbf{N}^*_{rel} de los complejos de boro-oxígeno y deducir su concentración q_0 (relaciones 1 a 5). El valor de q_0 obtenido con esta técnica es del orden de $6,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

35 El control bajo exposición a la luz del tiempo de vida τ de los portadores puede ser continuo, como en el caso de la figura 5, o discontinuo, siempre que la oblea o el lingote se encuentre en oscuridad durante el periodo de parada entre los dos periodos de medición del tiempo de vida.

40 En una realización alternativa, la concentración \mathbf{N}^*_{rel} se determina midiendo la longitud de difusión L_D de los portadores de carga, que depende directamente de su tiempo de vida:

$$\tau(t) = \frac{\mu}{L_D^2(t)}.$$

45 Los valores de L_D se pueden obtener del mapeo de la fotocorriente (LBIC, "Light Beam Induced Current" en inglés). El término μ es la movilidad de los portadores de la muestra. Sin embargo no es necesario conocerlo, puesto que se simplifica en la ecuación (4).

La técnica asociada a la activación de los complejos de boro-oxígeno, midiendo el tiempo de vida o la longitud de la difusión, es sencilla de implementar. De hecho, no es necesaria la preparación de la muestra, a diferencia de la medición por el efecto Hall. Además, se realiza sin contacto y por tanto se puede aplicar directamente sobre una zona de tipo p del lingote.

5

Preferentemente, el lingote está desprovisto de impurezas distintas de los dopantes (donadores y aceptores) y el oxígeno. En particular, de forma ventajosa el lingote está libre de hierro.

Se podrían utilizar las técnicas de determinación de la concentración q_0 descritas anteriormente (etapa F2) con cualquiera de las técnicas para determinar la altura h_{eq} (F 1). La etapa F2 también se podría realizar antes de la etapa F1.

10

La etapa F3 de la figura 2 corresponde al cálculo de las concentraciones de boro y fósforo en la parte inferior del lingote a partir de la altura h_{eq} determinada en la etapa F1 y la concentración q_0 medida en la etapa F2. Este cálculo se basa en la ley de Scheil-Gulliver que describe la variación de las concentraciones de boro y fósforo en el lingote de la manera siguiente:

15

$$[B]_h = [B]_0 (1 - h)^{k_B - 1} \quad (6),$$

$$[P]_h = [P]_0 (1 - h)^{k_P - 1} \quad (7).$$

20

$[B]_h$ y $[P]_h$ son las concentraciones de boro y fósforo a una altura h cualquiera del lingote. $[B]_0$ y $[P]_0$ designan las concentraciones de boro y de fósforo en la parte inferior del lingote. Por último, k_B y k_P son, respectivamente, los coeficientes de reparto del boro y del fósforo, también denominados coeficientes de segregación ($k_B, k_P < 1$).

25

A la altura h_{eq} , el silicio está perfectamente compensado. De ello se deduce la relación siguiente:

$$[B]_{h_{eq}} = [P]_{h_{eq}} \quad (8).$$

Al sustituir $[B]_{h_{eq}}$ y $[P]_{h_{eq}}$ por las expresiones (6) y (7), la relación (8) se convierte en:

30

$$[B]_0 (1 - h_{eq})^{k_B - 1} = [P]_0 (1 - h_{eq})^{k_P - 1} \quad (9).$$

Además, las concentraciones de boro $[B]_0$ y de fósforo $[P]_0$ en la parte inferior del lingote están relacionadas por la relación siguiente:

35

$$[B]_0 - [P]_0 = q_0 \quad (10).$$

La relación (10) es válida en el caso de uno de tipo p en la parte inferior del lingote. En el caso de uno de tipo n, que se obtiene con fósforo y galio, por ejemplo, se tomará la relación opuesta:

40

$$[P]_0 - [B]_0 = q_0 \quad (10').$$

Al resolver el sistema de ecuaciones (9) y (10), se obtiene la expresión de las concentraciones $[B]_0$ y $[P]_0$ en función de h_{eq} y q_0 :

45

$$[B]_0 = \frac{q_0(1 - h_{eq})^{k_P - 1}}{(1 - h_{eq})^{k_P - 1} - (1 - h_{eq})^{k_B - 1}} \quad (11),$$

$$[P]_0 = [B]_0 - q_0 \quad (12).$$

5 Las relaciones (11) y (12) por lo tanto permiten calcular las concentraciones de boro y fósforo en la parte inferior del lingote a partir de la altura h_{eq} de la transición p-n y de la concentración q_0 de los portadores de carga. A continuación, se pueden calcular las concentraciones de dopantes en la totalidad del lingote por medio de las relaciones (7) y (8).

10 Además, es posible calcular directamente las concentraciones iniciales de boro y fósforo en la carga de silicio usadas para estirar el lingote. Estas concentraciones, indicadas con $[B]_C$ y $[P]_C$, se deducen de las relaciones (11) y (12) de la siguiente manera:

$$[B]_C = \frac{[B]_0}{k_B} = \frac{1}{k_B} \frac{q_0(1 - h_{eq})^{k_P - 1}}{(1 - h_{eq})^{k_P - 1} - (1 - h_{eq})^{k_B - 1}} \quad (13),$$

$$[P]_C = \frac{[P]_0}{k_P} = \frac{k_B[B]_C - q_0}{k_P} \quad (14).$$

En el caso de uno de tipo n en la parte inferior del lingote, q_0 será reemplazado por $-q_0$ en las relaciones (11) a (14), de acuerdo con la relación (10').

Las expresiones (11) a (14) se pueden generalizar a todos los dopantes aceptores y donadores. Para determinar la concentración de dopantes aceptores N_A y la concentración de dopantes donadores N_D , simplemente hay que reemplazar los coeficientes de reparto del boro y del fósforo, k_B y k_P , por los coeficientes de los dopantes aceptores y donadores utilizados, k_A y k_D .

La Tabla 1 a continuación expone los valores de h_{eq} y q_0 obtenidos previamente. Las concentraciones de boro y de fósforo en la parte inferior del lingote, $[B]_0$ y $[P]_0$, se calcularon usando las relaciones (11) y (12), para dos de las tres técnicas para determinar q_0 contempladas anteriormente: el efecto Hall y el seguimiento de la cinética de activación de los complejos de boro-oxígeno (designados "LID" en la tabla). A título comparativo, la Tabla 1 indica los valores esperados de las concentraciones $[B]_0$ y $[P]_0$ (muestra de referencia), así como los valores obtenidos por el proceso de la técnica anterior (resistividad).

Tabla 1

| | h_{eq} (%) | q_0 (cm ⁻³) | $[B]_0$ (cm ⁻³) | $[P]_0$ (cm ⁻³) |
|--------------------------|--------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Valores esperados | | | $2,6 \cdot 10^{17}$ | $1,2 \cdot 10^{17}$ |
| Efecto Hall | 76 | $9,3 \cdot 10^{16}$ | $1,9 \cdot 10^{17}$ | $1,0 \cdot 10^{17}$ |
| LID | 76 | $6,3 \cdot 10^{16}$ | $1,3 \cdot 10^{17}$ | $7,0 \cdot 10^{16}$ |
| Resistividad | 76 | $4,9 \cdot 10^{16}$ | $1,0 \cdot 10^{17}$ | $5,4 \cdot 10^{16}$ |

Se puede observar que los valores de las concentraciones de dopantes obtenidos con el proceso de la figura 2 (Efecto Hall, LID) están más próximos a los valores esperados que los obtenidos por el proceso de la técnica anterior. Por tanto, eludiendo la resistividad cuando se realiza el cálculo de la etapa F3, se obtienen valores precisos de la concentración de boro y de la concentración de fósforo en el lingote de silicio compensado.

El proceso para determinar el contenido de dopantes se ha descrito en relación con la medición de la concentración de portadores de carga en la parte inferior del lingote (q_0). Sin embargo, esta concentración se puede determinar en cualquier zona del lingote (q). Las ecuaciones (6) a (14) se deberán modificar en consecuencia.

- 5 El proceso se ha descrito con un solo tipo de dopantes aceptores, el boro, y un solo tipo de dopantes donadores, el fósforo. Sin embargo se pueden utilizar diversos tipos de dopantes aceptores y diversos tipos de dopantes donadores. Entonces se obtiene un sistema de n ecuaciones (con n que es el número de incógnitas, es decir, el número de diferentes dopantes). Para resolver esta ecuación, se realizan $n-1$ mediciones de la concentración de portadores de carga q , a diferentes alturas del lingote, y 1 medición de la altura h_{eq} a la que se obtiene el equilibrio
- 10 de las concentraciones de dopantes (suma de las concentraciones de dopantes de tipo p = suma de las concentraciones de dopantes de tipo n).

REIVINDICACIONES

1. Proceso de determinación de las concentraciones de impurezas dopantes (N_A , N_D) de una muestra de silicio, que comprende las siguientes etapas:

5

- proporcionar un lingote de silicio que contiene impurezas dopantes de tipo donador, de átomos de boro y átomos de oxígeno;

10 - determinar (F1) la posición (h_{eq}) de una primera zona del lingote, en la que se realiza una transición entre un primer tipo de conductividad y un segundo tipo de conductividad opuesta;

- medir (F2) la concentración (q) en portadores de carga libres en una segunda zona del lingote, de tipo p y distinta de la primera zona, controlando la variación bajo exposición a la luz del tiempo de vida (τ) de los portadores de carga; y

15

- determinar (F3) las concentraciones de impurezas dopantes en las muestras a partir de la posición (h_{eq}) de la primera zona y de la concentración en portadores de carga libres (q) en la segunda zona del lingote.

20 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una etapa de activación de los complejos de boro-oxígeno por iluminación del lingote de silicio.

3. Proceso de determinación de las concentraciones de impurezas dopantes (N_A , N_D) de una muestra de silicio, que comprende las siguientes etapas:

25 - proporcionar un lingote de silicio que contiene impurezas dopantes de tipo donador e impurezas dopantes de tipo aceptor;

- determinar (F1) la posición (h_{eq}) de una primera zona del lingote, en la que se realiza una transición entre un primer tipo de conductividad y un segundo tipo de conductividad opuesta;

30

- medir (F2) la concentración (q) en portadores de carga libres en una segunda zona del lingote, distinta de la primera zona, por efecto Hall o por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier; y

35 - determinar (F3) las concentraciones de impurezas dopantes (N_A , N_D) en la muestra a partir de la posición (h_{eq}) de la primera zona y de la concentración en portadores de carga libres (q) en la segunda zona del lingote.

4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la segunda zona es un extremo del lingote representativo del comienzo de la solidificación.

40 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la concentración de impurezas dopantes de tipo aceptor N_A y la concentración de impurezas dopantes de tipo donador N_D en el extremo del lingote se determinan con ayuda de las relaciones siguientes:

$$N_A = \frac{q_0(1-h_{eq})^{k_D-1}}{(1-h_{eq})^{k_D-1} - (1-h_{eq})^{k_A-1}} \quad y \quad N_D = N_A - q_0,$$

45

en las que q_0 es la concentración de portadores de carga libres en el extremo del lingote, h_{eq} es la posición de la primera zona del lingote, k_D y k_A son respectivamente los coeficientes de reparto de las impurezas de tipo donador y aceptor.

50 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la concentración de impurezas dopantes de tipo aceptor N_A y la concentración de impurezas dopantes de tipo donador N_D en una carga de silicio que sirve para la formación del lingote se determinan con la ayuda de las relaciones siguientes:

$$N_A = \frac{1}{k_A} \cdot \frac{q_0(1-h_{eq})^{k_D-1}}{(1-h_{eq})^{k_D-1} - (1-h_{eq})^{k_A-1}} \quad \text{y} \quad k_D N_D = k_A N_A - q_0,$$

en las que q_0 es la concentración de portadores de carga libres en el extremo del lingote, h_{eq} es la posición de la primera zona del lingote, k_D y k_A son respectivamente los coeficientes de reparto de las impurezas de tipo donador y 5 aceptor.

7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la posición (h_{eq}) de la primera zona del lingote se obtiene con ayuda de las etapas siguientes:

10 - someter a partes (P1, P2, P3) del lingote a un tratamiento químico a base de ácido fluorhídrico, ácido nítrico, ácido acético o fosfórico, que permite revelar los defectos sobre una de las partes correspondientes a la transición entre el primer tipo de conductividad y el segundo tipo de conductividad;

- determinar la posición en el lingote de la parte (P2) que presenta los defectos.

15

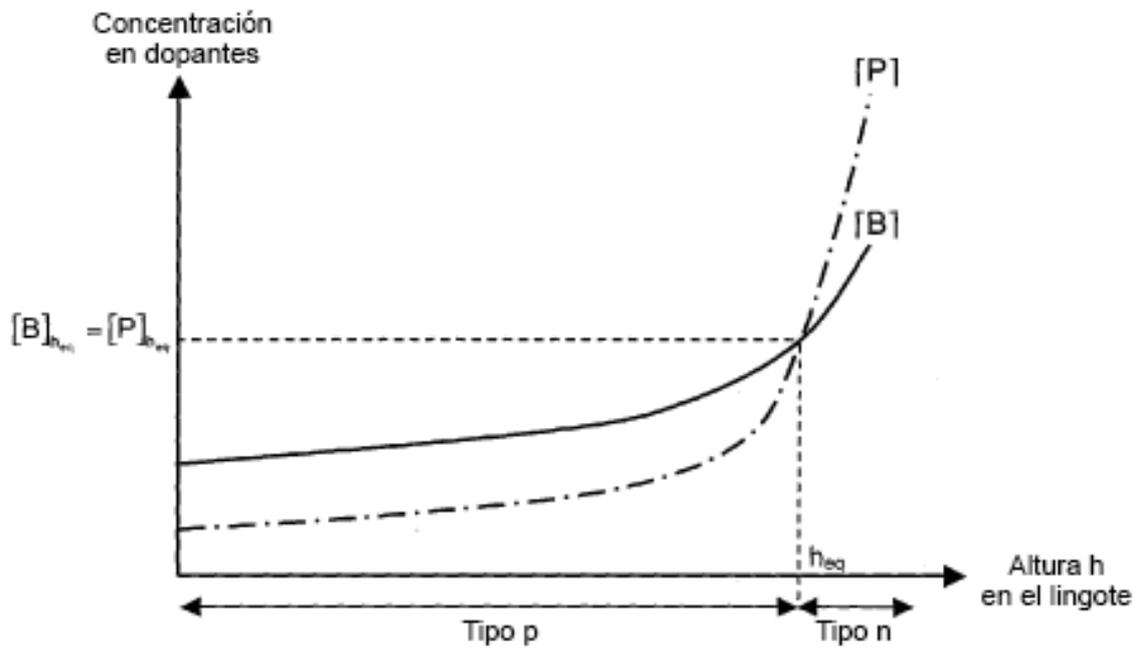


FIG. 1 (Técnica anterior)

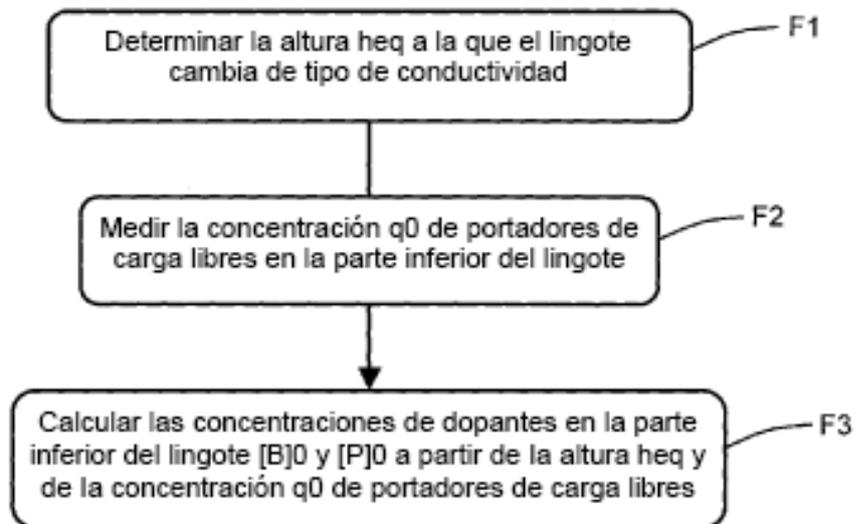


FIG. 2

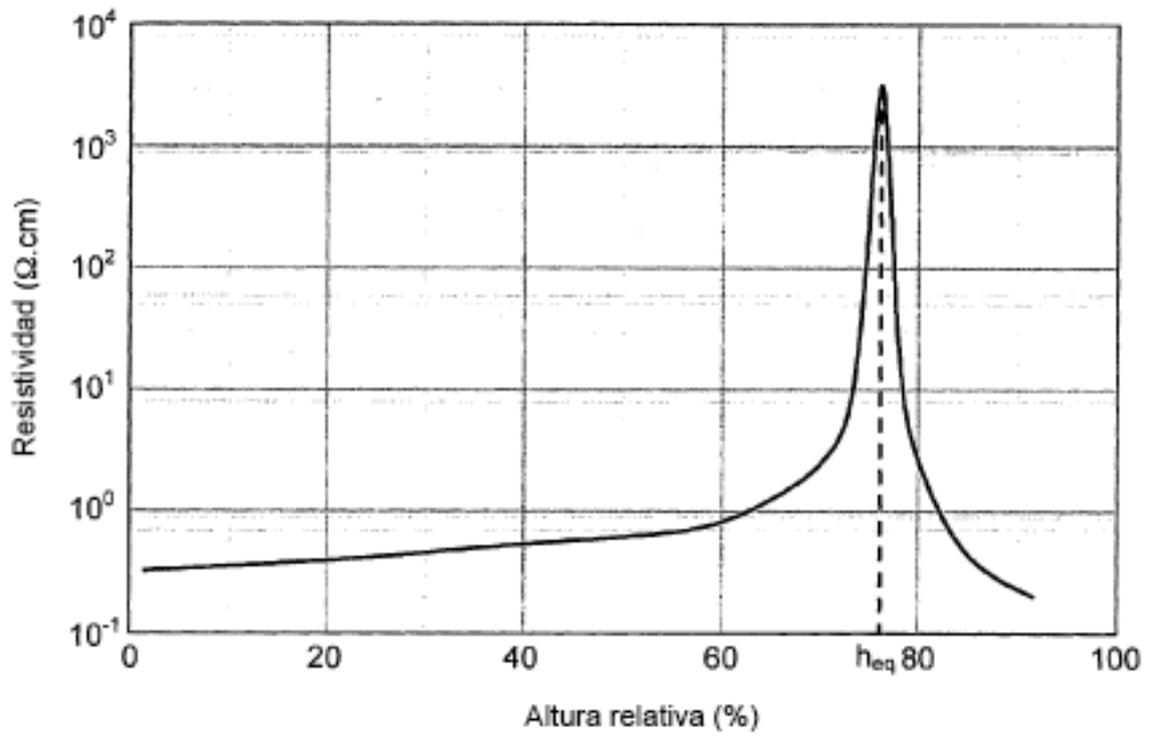


FIG. 3

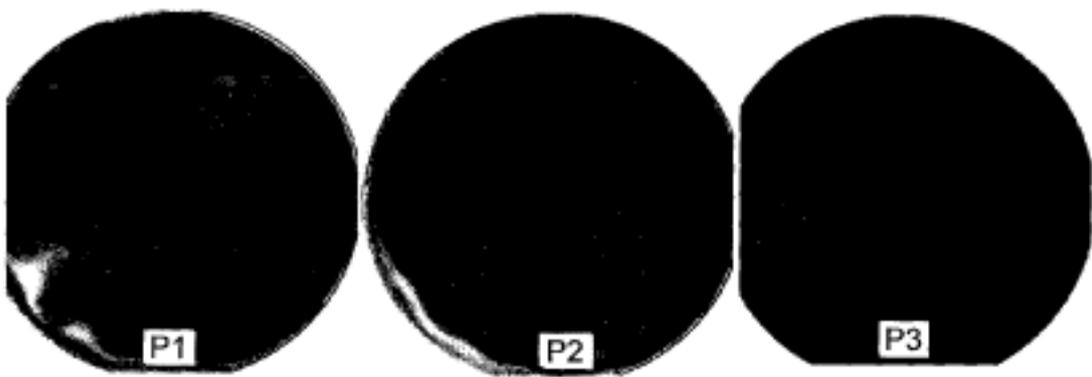


FIG. 4

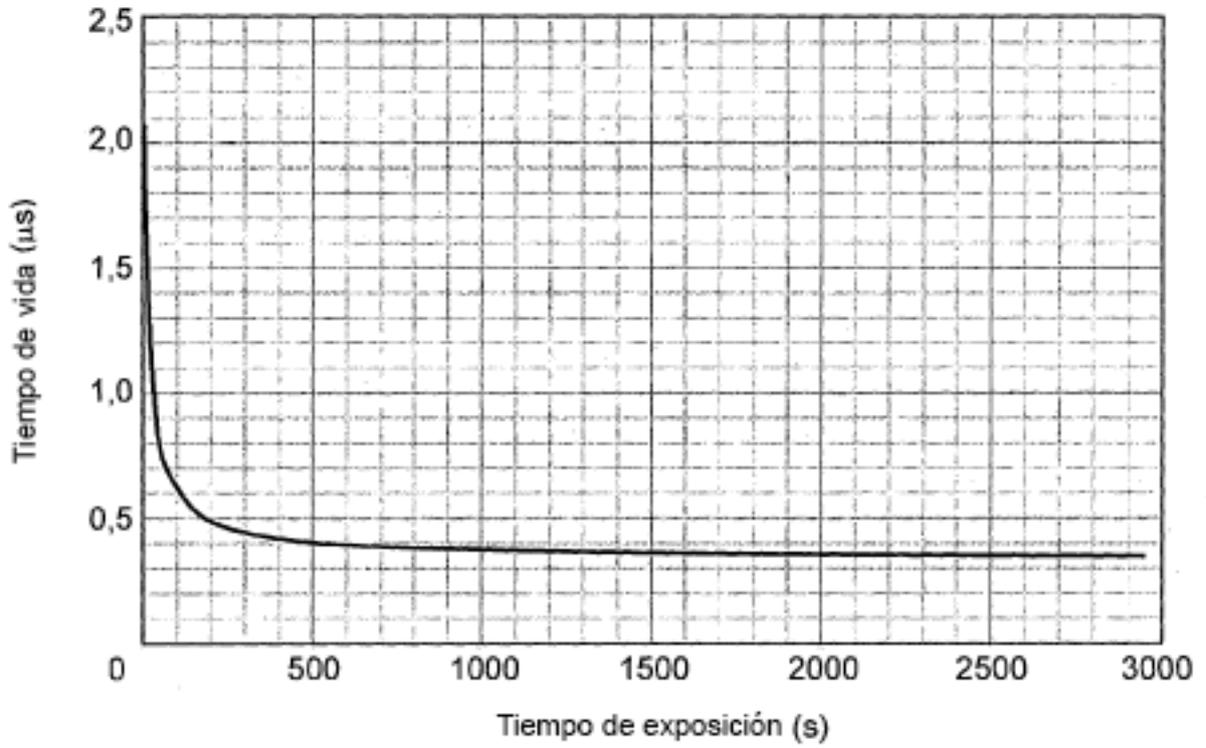


FIG. 5