

Si(100) 面的红宝石激光辐照氧化问题

许振嘉 陈维德

(中国科学院半导体研究所)

1984年7月30日收到

利用溅射 AES, Normaski 显微术和 IR 吸收光谱研究了在空气中用调Q红宝石激光辐照的 Si(100) 面。脉冲能量密度为 $(0.8-2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2})$, 脉冲宽度 $\sim 30 \text{ ns}$ 。实验结果表明, 辐照后的硅表面没有形成 $> 10 \text{ \AA}$ 的 SiO_2 层, 氧的沾污深度只有 $\sim 50 \text{ \AA}$ 。

近年来, 对硅表面激光辐照的氧化问题发表了不少工作, 但结论很不一致。Garulli 等^[1]在空气中用调Q红宝石激光器 ($1.7-1.9 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 20 ns) 对硅表面进行辐照, 发现氧的沾污很严重, 在 125 nm 深处, 利用 TEM 观察到 250 nm 厚的 $\alpha\text{-SiO}_2$, 因而建议应在高真空中进行激光退火。Liu 等^[2,3]认为, 用 UV 激光 (266 nm) 在空气或氧气中辐照硅片, 由于激光可使 Si 对氧有“陷住”效应, 因而可利用激光辐照制备 ($60-300 \text{ \AA}$) 的 SiO_2 薄层。Cros 等^[4]利用调Q红宝石激光器 ($1.3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 30 ns) 在不同的氧气压下辐照硅片, 他们认为在 $< 10 \mu\text{s}$ 的瞬态时间内能形成不超过两原子层的表面氧化层, 其厚度与氧气气压和辐照功率关系不大。但因为氧不足以维持生成 SiO_2 的需要, 所以虽加长辐照时间, 仍不能使 SiO_2 继续增厚。Westendorp 等^[5]则认为, Si 片虽经调Q红宝石激光器辐照, 但不能产生氧的内扩散, 只能产生氧的脱附。

我们研究了在空气中用 CW CO_2 ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) 长时间 (~ 20 秒) 对 Si(100) 面辐照后所产生的氧化问题^[6]。实验表明, 在这样长时间的激光辐照下, 其氧沾污的程度并没有如 [1] 所报道的那么严重。根据目前对 Si 表面激光辐照氧化的不同观点, 本文目的是进一步研究各种能量密度的调Q红宝石激光在短时间 ($\sim 30 \text{ ns}$) 内辐照硅片表面后所产生的氧化问题。同时, 根据两种很不相同的实验条件: 一种利用 CW CO_2 激光 ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, $P = 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 在空气中长时间 (~ 20 秒) 辐照(固相模式); 另一种是利用红宝石激光 ($\lambda = 6940 \text{ \AA}$, $(0.8-2.5) \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$) 在空气中进行短时间 ($\sim 30 \text{ ns}$) 辐照(固相模式或液相模式), 讨论硅表面的激光辐照氧化机理。

一、实 验

本工作所用硅片都是 CZ-Si, (100) 面。样片分两种: n 型, $\rho \simeq 0.2 \Omega \cdot \text{cm}$, 0.5 mm 厚, $(8 \times 8) \text{ mm}^2$ 方片; P 型, $\rho \sim 14 \Omega \cdot \text{cm}$, $\sim 1 \text{ mm}$ 厚, 扇形 ($\sim 140 \text{ mm}^2$)。样片两面抛光。在激光辐照前, 硅片用 H_2SO_4 和王水各煮一次, 再用去离子水大量冲洗, 达到冲净为止。用调Q红宝石脉冲激光 ($\lambda = 6940 \text{ \AA}$, $\tau = 30 \text{ ns}$) 在空气中进行激光辐照。光束未经匀光器均匀化。束斑 $\sim \phi 10 \text{ mm}$, 能量密度: $E = 0.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$,

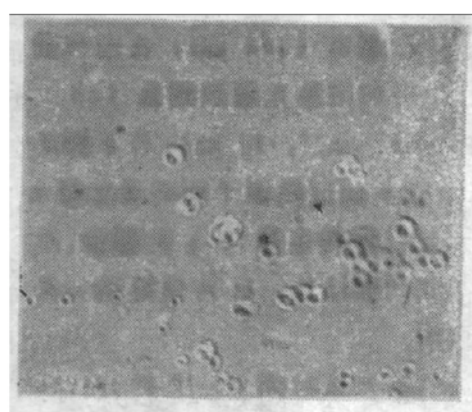
$1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $2.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.

经辐照后的样品, 在 PE599B 红外光谱仪用样品参比法观察 1106 cm^{-1} 附近的红外吸收光谱。用相衬干涉显微镜观察激光辐照后的表面形貌。最后用 PHI 550 电子能谱仪进行表面及深度的杂质分析。AES 的电子束斑 $\phi \sim 50 \mu\text{m}$, 束压 5 keV , 束流 $1 \times 10^{-6} \text{ A}$, Ar^+ 束溅射电压 2 kV , 束流 $2.8 \mu\text{A}$ 。

二、结 果

1. 表面形貌与 IR 吸收光谱

我们所用激光辐照能量范围为 $(0.8-2.5 \text{ J/cm}^2)$ 。据计算, 在上述能量密度的激光辐照下, Si 片表面应当包括固相与液相熔化模式。结果表明, $E < 1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 属于固相模式; $E > 1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 属于液相模式。但是, 由于束斑不均匀, 经同一能量密度的激光辐照后, 在样品各部位产生的效应并不完全一样。例如, $E = 2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 局部区域发现类似“升华”的情况, 而另一些区域由于光的均匀辐照, 显然可见硅熔化后的印



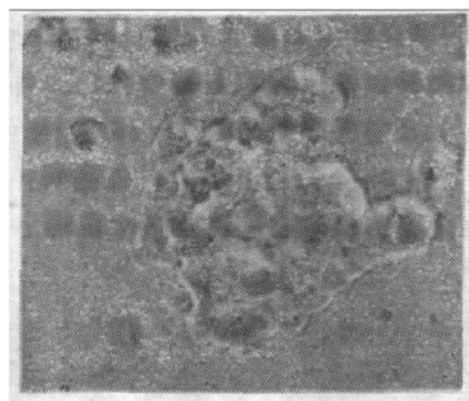
$E = 1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2} (\times 160)$

(a)



$E = 2.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2} (\times 160)$

(b)



$E = 2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2} (\times 160)$

(c)

图1 调Q红宝石激光辐照后 Si 片表面的 Normaski 显微相*。

* $E = 0.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 未观察到电子吸收象。 $E = 1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 形貌相无任何特征。

迹。典型的结果如图 1 所示。有的作者认为,当能量密度较大时 ($E > 2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$), 红宝石激光器辐照 Si 后所产生氧化往往重复性很差。我们认为这可能是由于束斑的不均匀性所引起的,我们在工作中也长期受到这种干扰,以致得不到有规律性的结果。

我们还对激光辐照后的样片进行了 IR 吸收测量。在 IR 吸收光谱的 1106 cm^{-1} 吸收峰的两侧未发现严重的加宽或其他弱肩结构。这说明激光辐照后的硅表面并未形成较厚的 SiO_2 或 SiO 薄层。

2. AES 分析

根据上述束斑不均匀的特点,我们对每一能量密度激光辐照的斑印,在印内、印外选取几点进行 AES 分析。对 $E = 0.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 激光辐照的 Si 表面, AES 分析结果重复性较好。典型结果如表 1 和图 2 所示。

表 1*

样品或分析点号	辐照激光能量密度 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	SiO_2 厚度 ($\text{\AA}$)	SiO_x 厚度 ($\text{\AA}$)	氧沾污深度 ($\text{\AA}$)	碳沾污深度 ($\text{\AA}$)
1	未辐照的 清洁 Si 表面	~ 10	10	40	20
2	未辐照的 清洁 Si 表面	~ 10	10	50	20
7-1	1.0	~ 10	30	50	20
7-2	1.0	~ 10	20	40	30
7-3	1.0	~ 10	20	70	30
8a	1.5	~ 10	20	70	40
12	1.5	~ 10	20	40	40

* 对于 $E = 0.8 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电子吸收象未见有任何斑印。

由此可见,用 $E = (0.8-1.5) \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激光在空气中辐照 Si 表面,并未引进氧沾污。我们观察到的结果基本上与暴露在空气中形成的自然氧化层相同。

经 $E = 2.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 或 $2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 激光辐照后的硅表面,各处情况不完全相同。个别区域其氧化状况有较大差异,但大多数结果比较一致,特别是束斑较均匀的区域,在上面取几点进行分析,其结果是很相符的。由于束斑的均匀性不好可能使实验结果的重复性受影响,但认真细致地分析后,仍可得到其中的规律性,典型的结果如表 2 和图 3 所示。应当指出,上述结果中氧、碳沾污比较严重的区域,在 Normaski 显微象和电子吸收象中都有明显的发黑点。产生这种情况很可能是由于束斑不均匀,局域能量密度很大,以致在瞬间“升华”表面所引起的。由此可见,在正常的情况下,当 $E = 2.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 或 $2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激光辐照下,也不会产生 $> 10 \text{ \AA}$ 的 SiO_2 层或 $100 \text{ \AA}$ 的氧沾污。

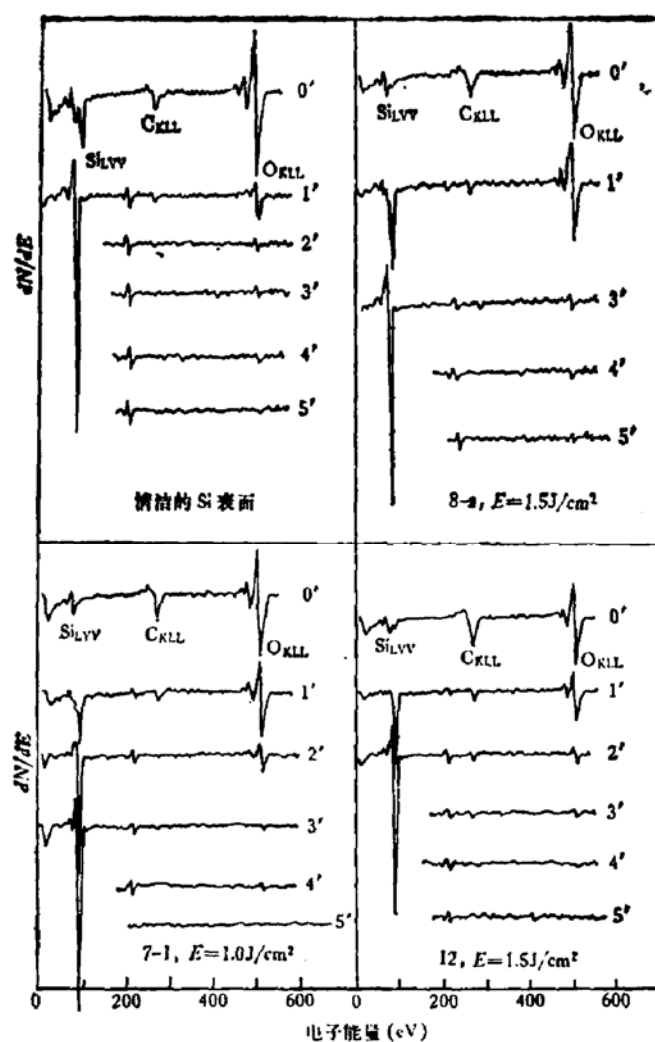


图2 经 $E = 1.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 激光辐照后 Si 表面的 Si LVV, O KLL, C KLL 跃迁的溅射俄歇谱

表 2

样品或分析点号	能量密度* ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$)	SiO_2 层厚 ($\text{\AA}$)	SiO_x 层厚 ($\text{\AA}$)	氧沾污深度 ($\text{\AA}$)	碳沾污深度 ($\text{\AA}$)
2	未辐照清洁 Si 表面	~10	~10	50	20
3	未辐照清洁 Si 表面	~10	~10	50	20
17-a	2.0	10	10	40	40
17-b	2.0	10	20	90	40
17-c	2.0	10	20	70	40
4-a	2.0	30	30	300	170
3-a	2.5	—	10	40	40
3-b	2.5	—	10	40	40
3-c	2.5	—	10	20	30
3-f	2.5	—	10	40	40
5-a	2.5	10	10	70	50
5-b	2.5	10	20	70	70
16	2.5	10	20	70	40
15	2.5	10	30	100	80
6-a	2.5	10	40	150	120

* 由于激光束斑不很均匀,因此能量密度值是不够精确。

为了验证 Garulli 等^[1]的结果,对 $E = 2.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激光辐照 Si 表面进行深度分析,以便观察是否存在类似 SiO_2 这类沉淀物。在相应的深度下,未发现 SiO_2 这类沉淀物,典型结果如图 4 所示。

三、讨 论

1. 根据上述结果,我们未能观察到 Garulli 等^[1]的实验现象,而是得到比较接近 Westendorp 等^[2]的结论。根据本文及[6],我们认为在空气中对 Si 片进行激光辐照,由于所用辐照条件不同,因而引起的氧沾污也不同,但 Garulli 等^[1]报道的严重热激发氧沉淀并不存在。事实上,一般 CZ-Si 的氧含量 $\sim (1-2) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。在 $(700-800)^\circ\text{C}$ 热处理时很容易引起氧(或碳)沉淀^[7]。Garulli 等^[1]用调 Q 红宝石激光器在空气中对 Si 进行辐照,然后在 $(700-800)^\circ\text{C}$ 的温度退火 30 分钟,之后用 TEM 观察到在 125nm 深处存在厚为 250nm 的 $\alpha\text{-SiO}_2$,但在 $(450-600)^\circ\text{C}$ 进行热处理,他们

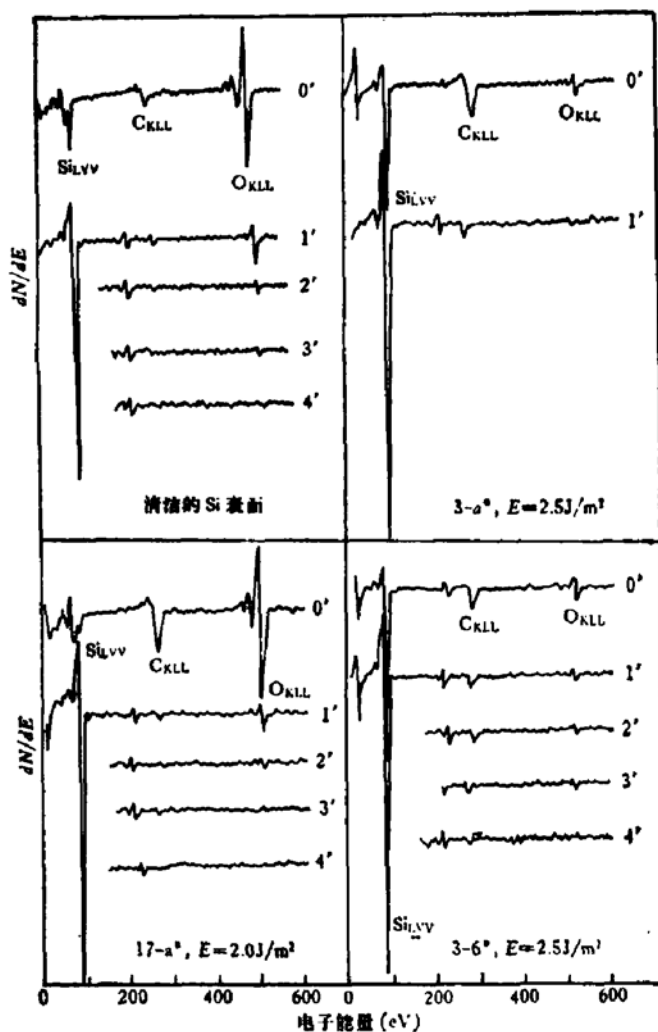


图3 经 $E = 2.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 激光辐照后 Si 表面的 Si_{LVV} , O_{KLL} 和 C_{KLL} 跃迁的溅射俄歇谱

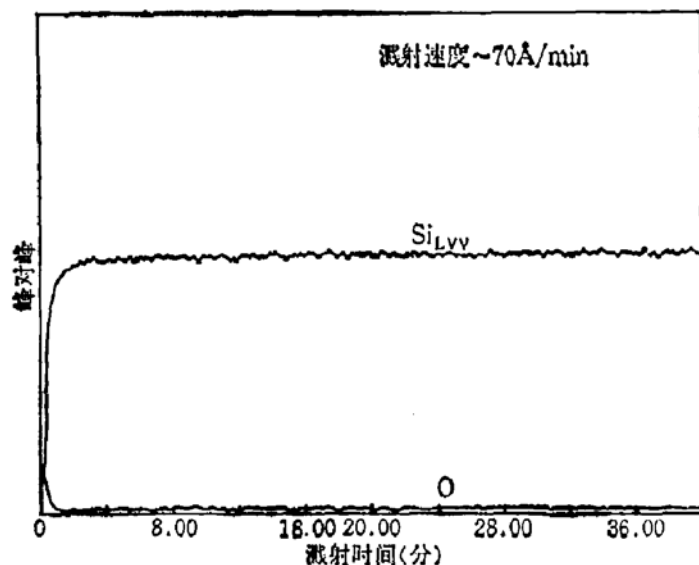


图4 经 $E = 2.0 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 激光辐照后 Si_{LVV} 和 O_{KLL} 深度俄歇谱

并未观察到任何 α -SiO₂ 沉淀物。因此,在他们的实验中观察到的 α -SiO₂ 沉淀物归因于激光辐照所引起的产物显然是欠妥。我们认为在空气中进行瞬态 ($\sim$ ns) 或长时间 ($\sim$ 10 s 固相模式) 的激光退火,硅表面氧化并不严重。在另一工作中我们也证明了这一观点^[8]。

2. 在空气中对硅表面进行激光辐照,由于硅表面受热而产生表面氧化,其来源主要来自两方面:(1)表面吸附的氧原子或硅的氧化物;(2)空气中所含的氧。处于高温状态的硅表面,一方面可能产生氧原子向体内扩散,然后逐步形成 SiO_x 和 SiO₂ 之类的氧化物;但另一方面,处于高温的硅表面,也可能产生自然氧化层的蒸发。当硅表面处于很高温时,后一种情况不能低估。现在我们分别讨论这两种情况:

对于固相模式,例如 CW CO₂ 激光退火。此时硅片的温度约为 1100℃^[6],氧的扩散系数 $D \approx 10^{-13}$ cm²/s。设辐照时间 $\tau = 30$ 秒,则氧的扩散深度约为

$$L = \sqrt{D\tau} \approx 170 \text{ \AA}$$

这个估算与我们利用 CW CO₂ 激光辐照硅片所产生的氧沾污深度基本相符^[6],也与 Boyd^[9] 最近发表的结果相符。事实上,在加热过程中,硅原子的迁移率很小,扩散移动的原子主要是氧^[10]。因此,氧原子向硅体内不断扩散,形成一个由硅表面到体内的氧原子浓度梯度, SiO₂ 是在 SiO_x 的基础上发展形成的^[4]。所以我们在最表面观察到一层 SiO₂, 在 SiO₂ 之下只看见 SiO_x, 而最深处则只观察到自由氧原子^[6]。具体模型如图 5 所示。显然,当辐照时间很短,如表 1 所示,红宝石激光辐照能量密度 $E < 1.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\tau = 30 \text{ ns}$, 此时仍属固相模式,于是只观察到很薄的表面自然氧化层,而看不到长时间 ($\sim$ 10 s) 辐照时的氧化现象。

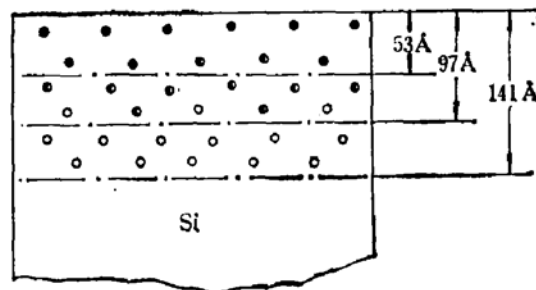


图5 CW CO₂ 激光辐照后硅片表面氧化层结构模型。

$E = 550 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\phi = 3 \text{ mm}$, $T = 1100^\circ\text{C}$, $\tau = 20 \text{ s}$

●--- SiO₂, ○--- SiO_x, ○---- O

对于液相模式,此时硅片的加热温度 $> 1420^\circ\text{C}$,表面的氧化作用比较复杂,表面氧化层的蒸发也不能低估。当 $T = 2000 \text{ K}$ 时, SiO₂ 的蒸发速率为 $3.5 \times 10^{12} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{ns}$ ^[11]。因此,在高真空下,一个适当能量密度的激光脉冲 ($\tau = 30 \text{ ns}$) 可以除去约 1/10 的自然氧化层。这正是近年来证实的在真空中激光辐照可以产生清洁作用的原因。对于硅表面存在一层液态 Si 后,氧原子是否可以向硅体内扩散的问题,可以这样分析: 在适当能量密度的短脉冲 (10 ns) 辐照下,在硅表面形成 $\sim 3000 \text{ \AA}$ 的硅熔体,原来在硅表面的氧化物处于这熔体之上。但是,据估算^[5],厚 $30 \text{ \AA}$ 的硅氧化物若全部被溶在 (1700—1775) K 的硅熔体中需要 (1.8—0.18) 秒,而硅熔体的再结晶速度又很快, $\sim (2-3) \text{ m/s}$ ^[12],所以硅表面的氧化物不可能被溶进硅熔体中。但是,杂质在硅熔体中扩散系数很大, $D \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/$

s, 所以表面硅的氧化物中的氧可能在短时间内向内扩散。但硅中氧的固溶度 $\sim (1-2) \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 因此, 在瞬态结晶过程中过饱和的氧又有可能被分凝而向外扩散。总之, 对液相模式, 在瞬态 (10 ns) 激光辐照下, 当能量密度不大时, 似乎不应产生氧的深度沾污。但当能量密度很大时, 激光辐照的硅表面其温度很高, 此时情况比较复杂, 尚有待进一步工作说明。

对中山大学姚杰老师为我们进行红宝石激光退火, 对中国科学院半导体研究所高维滨同志、郑怀德同志在金相观察和 IR 吸收谱方面的帮助表示深切谢意。

参 考 文 献

- [1] A. Garulli, M. Servidori and I. Vecchi, *J. Phys. D, Applied Phys.*, **13**, L199 (1980).
- [2] Y. S. Liu, S. W. Chiang and F. Bacon, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 1005 (1981).
- [3] Y. S. Liu, Shin-Wu Chiang and W. Katz, *Laser and Electron-Beam Interaction with Solid*, Eds. B. R. Appleton and G. K. Celler, North Holland, New York, P249 (1982).
- [4] A. Cross, F. Salvan, J. Derrien, *Appl. Phys.*, **A28**, 241 (1982).
- [5] J. F. M. Westendorp, Z. L. Wang and F. W. Saris, *Laser and Electron-Beam Interaction with Solid*, Eds. B. R. Appleton and G. K. Celler, North Holland, New York, p 255, (1982).
- [6] 许振嘉, 陈维德, 物理学报, **33**, 9 (1984).
- [7] 许振嘉, 蒋四南, 孙伯康, 刘江厦, 半导体学报, **3**, 450 (1982).
- [8] 王忠烈, 汉·惠斯登杜布, 费·萨里斯, 许振嘉, 陈维德, 第三届全国半导体集成电路、硅材料学术会议论文集, p. 107, (1983), 合肥.
- [9] I. W. Boyd, *Appl. Phys.*, **A31**, 71 (1983).
- [10] R. Preterius, W. Stryclon and J. W. Mayer, *Phys. Rev.*, **B22**, 1885 (1980).
- [11] Z. L. Wang (王忠烈) J. F. M. Westendorp and F. W. Saris, *Nuclear Instruments and Methods* **211**, 193 (1983).
- [12] J. C. Wang, R. F. Wood and P. P. Pronko, *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 455 (1978).
R. F. Wood, G. E. Giles, *Phys. Rev.*, **B23**, 2923 (1981).

Ruby Laser Induced Oxidation of the Si (100) Surfaces

Hsu Chenchia and Chen Weide

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Various experimental techniques including sputtered AES, Normaski technique and IR absorption spectrum have been used to study the Si (100) surfaces irradiated by a Q switched ruby laser in air. The energy densities of the pulses are $(0.8-2.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2})$, pulse width $\sim 30 \text{ ns}$. The results show no evidence for $>10 \text{ \AA}$ SiO_2 layer on the surface, and the depth of oxygen contamination is only $\sim 50 \text{ \AA}$ after irradiation.