

# 用喇曼光谱测注硼硅片的损伤分布

吴华生 劳浦东 邬建根 屈逢源

(复旦大学物理系)

1984年10月4日收到

注入离子在硅中形成各种损伤,损伤把完整晶体分隔成许多小晶粒和大晶块。本工作用喇曼光谱方法结合阳极氧化剥层技术测量了注  $B^+$  硅片的特征喇曼峰强度与硅片表面被剥厚度的关系,由此分析得到了损伤层中损伤、折射率、消光系数、小晶粒和大晶块的纵向分布,并将其中的损伤、折射率和消光系数分布与他人的理论计算及其他方法所测结果进行了比较,对其它方法不能测得的小晶粒和大晶块分布给予了定性解释。

## 一、引 言

用离子注入技术给半导体材料掺杂,由于注入离子与靶原子的相互作用,会在半导体材料中形成空位、间隙原子、替位离子、双空位、空位团以致紊乱区<sup>[1]</sup>等各种类型的损伤。这些损伤把一个完整的晶体分隔成一粒粒体积较小的晶粒(称小晶粒)\*和一块块体积较大的晶块(称大晶块)。用实验方法测量这些损伤、小晶粒和大晶块的纵向分布,对弄清损伤的机理和规律、指导消除损伤的退火工作有着非常实际的意义。由于损伤层的复杂性,许多不同的方法已被用来从不同的侧面去反映它。例如,光学反射率方法用以测量损伤度的纵向分布<sup>[2]</sup>,椭圆偏振光法用以测量与损伤有关的折射率和消光系数的纵向分布<sup>[3]</sup>,背散射沟道法用以测量位移原子的纵向分布<sup>[4]</sup>,电子自旋共振法用以测量损伤的纵向分布<sup>[5]</sup>,等等。然而上述这些方法都不能反映与损伤的横向均匀性有关的小晶粒和大晶块的纵向分布。J. C. Bourgoin 等<sup>[6]</sup>和劳浦东等<sup>[7]</sup>采用的喇曼光谱术在测量注入层平均损伤程度与离子注入剂量关系方面显示了较高的灵敏度。本工作吸取了喇曼光谱术在测量损伤方面灵敏度高的优点,结合阳极氧化剥层技术,测量了注  $B^+$  硅片的特征喇曼峰强度与硅片表面被剥厚度的关系,由此分析得到了损伤层中损伤、与损伤直接相关的折射率和消光系数、小晶粒及大晶块的纵向分布,并将其中的损伤、折射率和消光系数分布与他人的理论计算及其他方法所测结果进行了比较,对小晶粒和大晶块分布作了定性解释。

## 二、原 理

在单晶硅的喇曼光谱上有一个很强的三度简并的频移中心约为  $522\text{cm}^{-1}$  的光学声子

\* 广义地说,小晶粒也属损伤。但为了使损伤的含义与一般的理解一致,本文中除标题外,损伤均不包括小晶粒。

特征峰(以后简称特征峰)。硅中注入离子后,几方面因素会使特征峰发生变化。第一,损伤区域的振动频率远离  $522\text{cm}^{-1}$ , 小晶粒区域也因受周围边界影响较大而显著改变原有振动频率。若记损伤区域和小晶粒区域所占体积比分别为  $X$  和  $Y$ 。并简称  $X$  和  $Y$  分别为损伤和小晶粒,则  $X$  和  $Y$  两部分都不再对特征峰的产生有贡献。第二,损伤区域中原子排列的错乱和原子核周围电子云的显著改变使硅片对光的吸收系数  $\alpha$  增大,即  $\alpha = \alpha(x)$ ,从而使接收到的特征峰的强度进一步减小。第三,大晶块因周围损伤区域的存在导致光学振动阻尼增大,从而使特征峰峰高减小和半宽加大。因此,若用两种波长的激光分别测出离子注入硅和单晶硅的特征峰强度的比值,就可以同时确定离子注入硅的  $X$  和  $Y$ ; 结合阳极氧化剥层技术,可以进一步确定  $X$  和  $Y$  的纵向分布。对散射峰强度的度量一般应采用峰的面积,则特征峰强度之比应是峰的面积之比。但实验中发现离子注入硅与单晶硅的特征峰半宽相差很小(见图 2),表明上述第三个因素对特征峰的影响可以忽略;这样特征峰面积之比就与特征峰高度之比相差很小,实际计算结果也证实了这点。因此,为简单起见,作为一个很好的近似,本工作就用特征峰峰高之比作为特征峰强度的比值。

下面是  $X$  和  $Y$  所满足的方程的推导。

将离子注入硅片的实际损伤层看成由  $m$  层厚度为  $d$  的薄层组成,层的编号以最表面的薄层开始向体内依次是  $1, 2, \dots, j, j+1, \dots, m-1, m$ , 第  $m$  层与单晶衬底相连。衬底相对可见光的穿透深度可视为无穷厚。对于已剥去  $(j-1)$  薄层的硅片,当激光垂直入射于其表面时,在硅片中深度范围为  $z$  到  $z+dz$  和横截面积为  $A$  的小体积元内产生并传播到硅片表面外的散射光\*的形成状况如图 1 所示。图中水平方向的深度以未剥层硅片的表面为坐标原点。 $I_0$ 、 $I_1$  和  $I_2$  分别为表面外、进入表面内和传到深度  $z$  处的人射光

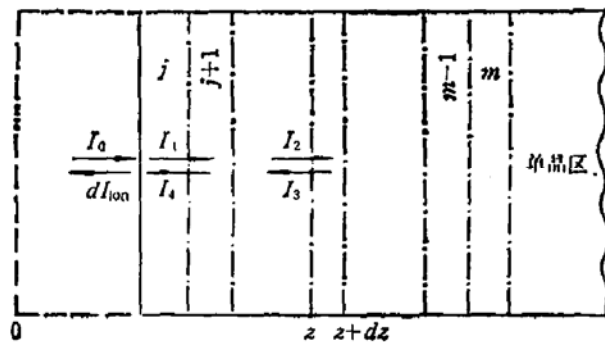


图 1  $dI_{ion}$  形成示意图

的强度,  $I_3$ 、 $I_4$  和  $dI_{ion}$  分别为在上述小体积元内产生并能背向传播的。传播到表面处的和穿出表面的散射光的强度。设表面的镜面反射率为  $R_j$ 、单位体积大晶块产生能背向传播的散射光的效率为  $E$ 、剥层后的实际表面对光的漫射因子(即实际表面与理想光滑表面所反射或折射的光强之比)为  $S$  (实测结果  $S=0.99$ ), 且略去光在薄层间界面上的反射(这部分作用很小)。有:

$$I_1 = S \cdot (1 - R_j) \cdot I_0 \quad (1)$$

\* 为方便起见,此文后面部分都将“频移为特征峰中心频移的喇曼散射光”简述为散射光,除非有特指。

$$I_2 = \exp \left\{ - \int_{(j-1)d}^z \alpha [X(z')] dz' \right\} \cdot I_1 \quad (2)$$

$$I_3 = [1 - X(z) - Y(z)] \cdot E \cdot A \cdot dz \cdot I_2 \quad (3)$$

$$I_4 = \exp \left\{ - \int_{(j-1)d}^z \alpha_i [X(z')] dz' \right\} \cdot I_3 \quad (4)$$

$$dI_{\text{ion}} = S \cdot (1 - R_{js}) \cdot I_4 \quad (5)$$

其中的  $\alpha_i [x(z')]$  和  $R_{js}$  是与散射光相联系的吸收系数和表面的镜面反射率。实际上它们分别与  $\alpha$  和  $R_j$  相差很小, 为方便计, 取  $\alpha_i = \alpha$  和  $R_{js} = R_j$ 。

第  $j$  薄层处于表面时总的散射光强度  $(I_{\text{ion}})_j$  应是  $dI_{\text{ion}}$  从深度  $(j-1)d$  到  $\infty$  对  $z$  的积分值。由上述几式立即有:

$$(I_{\text{ion}})_j = I_0 \cdot E \cdot S^2 \cdot A \cdot (1 - R_j)^2 \cdot \int_{(j-1)d}^{\infty} [1 - X(z) - Y(z)] \cdot \exp \left\{ -2 \int_{(j-1)d}^z \alpha [X(z')] dz' \right\} \cdot dz \quad (6)$$

设在每一损伤薄层内各光学参数及与损伤有关的物理量各自为一常数, 完成(6)式的积分可得:

$$(I_{\text{ion}})_j = I_0 \cdot E \cdot S^2 \cdot A \cdot (1 - R_j)^2 \cdot \left\{ \sum_{i=j}^m \left[ \frac{(1 - X_i - Y_i)}{2\alpha_i} \cdot (1 - \exp(-2\alpha_i d)) \cdot \exp \left( -2d \sum_{l=i}^{i-1} \alpha_l \right) \right] + \frac{1}{2\alpha_c} \cdot \exp \left( -2d \sum_{l=j}^m \alpha_l \right) \right\} \quad (7)$$

上式大括号内的第一和第二部分分别对应于损伤层和单晶衬底的贡献, 各物理量的脚标表示薄层序号,  $\alpha_c$  为单晶硅的吸收系数。

对单晶硅,  $X = 0$ ,  $Y = 0$ ,  $\alpha = \alpha_c$ ,  $R_j = R_c$ ,  $R_c$  为单晶硅表面的镜面反射率。由(6)或(7)式易得以单晶硅接收到的散射光强度为:

$$(I_{\text{crr}})_j = I_0 \cdot E \cdot S^2 \cdot A \cdot (1 - R_c)^2 \cdot \frac{1}{2\alpha_c} \quad (8)$$

记当第  $j$  薄层处于表面时离子注入硅与单晶硅的散射光强度之比为  $C_j$ , 由(7)和(8)式有:

$$C_j = \frac{(1 - R_j)^2}{(1 - R_c)^2} \left\{ \sum_{i=j}^m \left[ \frac{(1 - X_i - Y_i) \cdot \alpha_c}{\alpha_i} (1 - \exp(-2\alpha_i d)) \cdot \exp \left( -2d \sum_{l=i}^{i-1} \alpha_l \right) \right] + \exp \left( -2d \sum_{l=j}^m \alpha_l \right) \right\} \quad (9)$$

为便于计算, 将(9)式演化成下面的递推关系:

$$C_j = \frac{(1 - R_j)^2}{(1 - R_c)^2} \cdot \frac{(1 - X_j - Y_j) \cdot \alpha_c}{\alpha_j} \cdot [1 - \exp(-2\alpha_j d)] + \frac{(1 - R_j)^2}{(1 - R_{j+1})^2} \cdot \exp(-2\alpha_j d) \cdot C_{j+1} \quad (10)$$

对于剥去不同薄层数的  $M$  块硅片, 共有  $M$  个  $C_j$  值:  $j = 1, 2, \dots, M-1, M$ , 每个  $C_j$  值都可由实验得到, 且  $C_{M+1} = 1$ . (10) 式中其他的  $R$  和  $\alpha$  都是  $X$  的函数, 可由有效介质理论公式<sup>[8]</sup>:

$$\frac{3(1-X)}{2+\epsilon_c/\epsilon(X)} + \frac{3X}{2+\epsilon_a/\epsilon(X)} = 1 \quad (11)$$

及熟知的关系式:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (N^2 + K^2) - i \cdot 2NK \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (13)$$

$$R = \frac{(N-1)^2 + K^2}{(N+1)^2 + K^2} \quad (14)$$

数值求解得到. 其中的  $N$  和  $K$  分别是硅的折射率和消光系数,  $\lambda$  为激光波长,  $\epsilon_a$  和  $\epsilon_c$  分别为非晶硅(在离子注入硅中损伤区就是非晶区)和单晶硅的复介电常数.

由(11)–(14)式, (10) 式实际是由单晶硅和非晶硅在波长  $\lambda$  时的光学参数构成的包含  $X_j$  和  $Y_j$  两个未知数(其中的  $R_{j+1}$  由下面将提到的计算顺序能事先求得)的方程. 对波长  $\lambda'$ , 相应地就有另一个与(10)式相仿的方程. 由这两个方程组成的联立方程组, 就可数值求解出  $X_j$  和  $Y_j$ . 实际计算时, 从  $J=M$  开始, 此时  $R_{M+1} = R_c$  和  $R'_{M+1} = R'_c$  (带撇号的量为与波长  $\lambda'$  对应的量). 已知, 由实验值  $C_M, C'_M$  及  $C_{M+1}=1$  和  $C'_{M+1}=1$ , 可算出  $X_M, Y_M, R_M, R'_M$  以及二波长下该薄层的折射率  $N_M, N'_M$  和消光系数  $K_M, K'_M$ . 然后取  $J=M-1$ , 由已算得的  $R_M, R'_M$  及实验值  $C_{M-1}, C'_{M-1}, C_M, C'_M$  便可算出  $X_{M-1}, Y_{M-1}$  等. 这样, 当  $J$  值顺次取遍  $M, M-1, \dots, 2, 1$ , 就可算出  $\{X_M, X_{M-1}, \dots, X_2, X_1\}$  和  $\{Y_M, Y_{M-1}, \dots, Y_2, Y_1\}$ , 即得出  $X$  和  $Y$  的纵向分布. 计算中同时可给出  $N$  和  $K$  的纵向分布.

### 三、实 施

原始单晶硅片取向[111], 电阻率约  $10\Omega \cdot \text{cm}$ , 直径 75mm, 厚度约 0.35mm, 经常规抛光. 把硅片的部分面积按预定安排掩盖起来后, 在室温下偏离[111]晶向  $7^\circ$  (以避免沟道效应) 注入  $B^+$ , 离子束流  $10\mu\text{A}$ , 能量 60keV, 注入剂量为  $7 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ . 把注  $B^+$  后的大硅片划分成一组尺寸约为  $7 \times 10 \text{mm}^2$  的小硅片, 每块小硅片的一半为离子注入区域, 另一半为无注入的单晶区域. 在乙二醇+硝酸盐+水的电解液中给小硅片做阳极氧化, 电流密度约  $12 \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 生长的二氧化硅膜厚度用光学椭圆偏振仪和比色法确定. 用氢氟酸除去二氧化硅膜, 实际被剥去的硅的厚度等于二氧化硅膜厚度乘以 0.4<sup>[9]</sup>. 并用台阶仪对剥层厚度的准确性进行了验证.

光谱实验在美国 SPEX 公司生产的 Ramalog 5 型喇曼光谱仪上进行. 使用  $5145 \text{\AA}$  (功率约 600mW) 和  $6328 \text{\AA}$  (功率约 70mW) 两种波长, 以背散射方式分别测各块剥层硅片离子注入区域和单晶区域在特征峰附近的喇曼光谱. 图 2 是某剥层硅片在  $5145 \text{\AA}$  波长时的喇曼谱, 其中实线和虚线分别对应于离子注入区域和单晶区域, 两个特征峰扣除本底后的高度分别为  $k \cdot I_{\text{ion}}$  和  $k \cdot I_{\text{cry}}$ ,  $k$  为比例系数. 两峰高相比即得  $C = I_{\text{ion}}/I_{\text{cry}}$ .

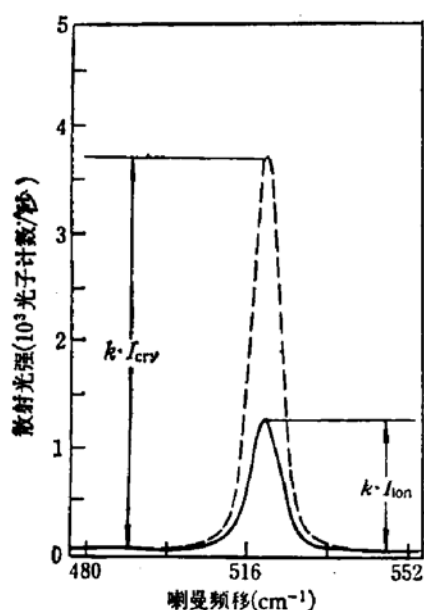
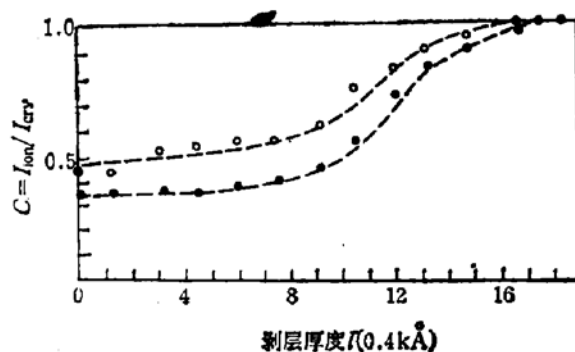


图2 硅的喇曼光谱

—— 离子注入区, ----- 单晶区

图3  $C-l$  曲线,

● 5145 Å ○ 6328 Å

取每个硅片多次测量后的平均  $C$ , 结合硅片的剥层厚度  $l$ , 作出一组硅片的  $C-l$  关系如图3所示, 其中实心圆和空心圆分别对应 5145 Å 和 6328 Å 波长。由图可见, 两种波长对应的  $C$  值都随剥层厚度的增加有规律地渐增至 1。考虑到剥层和光谱测量的误差给实验点带来了离散性, 我们根据实验点画出光滑连接的  $C-l$  曲线以取代原始实验点, 如图中的两条虚线所示。

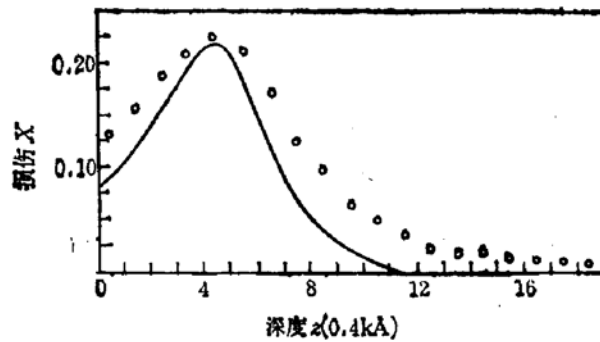
在  $C-l$  曲线上从  $l=0$  开始直到  $C=1$  所对应的  $l$  值处每隔 0.4 kÅ 取二组数据  $(C_l, l)$  和  $(C'_l, l)$ , 每条曲线上共取 19 点。取两个波长对应的各光学参数如表 1 所列, 其中的  $N_c, K_c, N_s, K_s$  分别为单晶和非晶硅的折射率和消光系数。由(12)式就有了  $\epsilon_s$  和  $\epsilon_c$ , 然后由前述的方程组便可解出  $X, Y, Z$  及  $N$  和  $K$  的纵向分布。

表1 光学参数选取

| 波 长    | 项 目 | $N_c - iK_c$         | $N_s - iK_s$        |
|--------|-----|----------------------|---------------------|
| 5145 Å |     | $4.3 - i0.25^{[10]}$ | $4.8 - i1.5^{[11]}$ |
| 6328 Å |     | $3.9 - i0.15^{[10]}$ | $4.7 - i0.5^{[11]}$ |

#### 四、结果和讨论

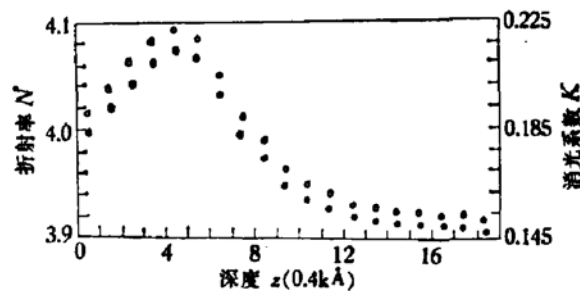
图4示出了损伤  $X$  的深度分布, 其中空心圆和实线所表示的分别为本工作结果和 Brice 的理论计算结果<sup>[12]</sup>(因 Brice 的数据是归一化的, 为便于比较, 图中已把 Brice 的结果的峰值取成与我们的相等)。 $X$  分布在深度 1800 Å 处有一峰值, 这种损伤峰的出现是

图 4 损伤  $X$  的纵向分布

○ 本工作结果, — Brice 理论计算结果

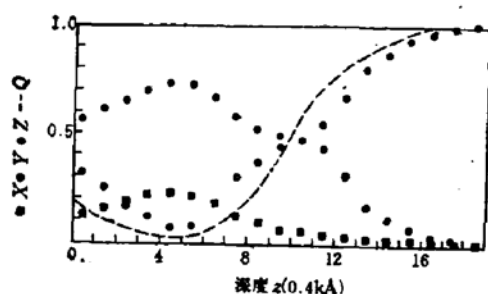
注入离子在与靶原子相互作用过程中能量淀积的必然结果。由图可见, 本工作结果的峰值位置与 Brice 的理论计算一致。在峰值两边, 我们的值略大于 Brice 的值, 尤其是我们的  $X$  分布延伸得较深。这很可能是由于损伤的扩散造成的, 这种扩散效应有不少作者也已观察到, 例如 Davies 等<sup>[13]</sup>, 而 Brice 的计算未考虑这种扩散。另外, E. Bogh 用背散射沟道法测得结果与 Brice 计算结果的比较<sup>[12]</sup>也同我们碰到的情形一样。

图 5 是在  $6328 \text{ \AA}$  波长时注  $B^+$  硅片的折射率  $N$  (用实心圆表示) 和消光系数  $K$  (用空心圆表示) 的纵向分布。两者的趋势与损伤分布相同, 在  $1800 \text{ \AA}$  深度处都有一峰值, 这是离子注入剂量不足临界剂量 (在本注入条件下临界剂量为  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ <sup>[14]</sup>) 的样品的一般表现。这也和陈敏麒等人用椭圆偏仪测量  $P^+$  注入硅片的结果<sup>[15]</sup>相似。

图 5 折射率  $N$  和消光系数  $K$  的纵向分布

● 折射率, ○ 消光系数

图 6 中分别用空心圆和实心圆示出了小晶粒  $Y$  和大晶块  $Z \equiv 1 - X - Y$  的纵向分布。为便于比较,  $X$  分布也在同图用实心方块示出。在  $X$  极大处,  $Y$  和  $Z$  分别取极小和极大值; 在  $4200 \text{ \AA}$  深度处,  $Y$  和  $Z$  分别取极大和极小值; 深度继续增加,  $Y$  和  $Z$  分别逐渐趋向于 0 和 1。因为  $Z$  与  $Y$  相关, 所以我们只对  $Y$  作以下解释。某深度处单位体积内小晶粒的多少, 一方面随该深度处损伤的增多而增多, 另一方面还与损伤在该深度处的横向分布均匀性有关, 损伤在横向上分布得越均匀, 小晶粒就越多。若用  $Q$  代表该深度处损伤  $X$  的横向分布均匀性, 则会大致有关系式  $Y = k \cdot X \cdot Q$ ,  $k$  为比例系数。损伤层中在离子刚注入后的一段时间内, 空位、间隙原子、空位团等各种损伤不断相互作用,  $X$  值大处作用强, 这使得许多原来处于分立状态的损伤彼此结合成大团, 从而使损伤横向分布变得相

图 6  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ 、 $Q$  的纵向分布

对不均匀,即 $Q$ 较小;而 $X$ 值小处,这种相互作用较小, $X$ 较均匀地分布,即 $Q$ 值较大。也就是说, $Q$ 值随 $X$ 值反向变化。既然 $X$ 有图6中所示的分布,则 $Q$ 应大致有图6中虚线所示的变化趋势。这样,乘积 $X \cdot Q$ 就可给出图6中所示的 $Y$ 分布的主要特征。当比例系数 $k$ 取适当数值后,乘积 $k \cdot X \cdot Q$ 可以与 $Y$ 的数值基本一致。

## 五、结 语

离子注入后,单晶中形成空位、间隙原子、替位离子、双空位、空位团以致紊乱区等各种损伤,这些损伤将完整晶体分隔成一粒粒体积小显著改变振动频率的小晶粒和一块块体积较大而基本保持原有振动频率的大晶块。本工作用喇曼光谱方法结合阳极氧化剥层技术测量了注 $B^+$ 硅片的特征喇曼峰强度与硅片表面被剥厚度的关系,由此分析得到了损伤、折射率和消光系数的纵向分布,结果与他人的理论计算及其他方法所测基本一致;另外还得到了其他方法无法测得的小晶粒和大晶块的纵向分布,并由此推断出损伤的横向分布均匀性大致随损伤程度反向变化。

美国加州大学贝克莱分校的于鑫教授在访问我校期间就本文与我们进行了有益的讨论。本校测试分析中心喇曼光谱实验室为本文的实验工作提供了方便。在此一并表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] 许振嘉、张正南,半导体杂志(天津),1983年第1期。
- [2] Masanobu Miyao, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 17, 955 (1978).
- [3] 莫党、卢因诚、李旦晖、刘尚合、卢武新,半导体学报,1, 198 (1980).
- [4] E. Bogh, *Proceedings of the Symposium on Radiation Damage in Reactor Materials*, Vienna, Vol 77, (1969).
- [5] T. Shimizu, *et al.*, *Proc. 4th Intern. Conf. Ion Implantation in Semiconductors Science and Technology*, Edited by Susumu Namba, 525 (1975).
- [6] J. C. Bourgoin, J. F. Morhange, *et al.*, *Radiat. Eff.*, 22, 205 (1974).
- [7] 劳浦东、鄢建根、屈逢源,复旦学报,23, 347 (1984).
- [8] D. M. Wood and N. W. Ashcroft, *Philos. Mag.*, 35, 269 (1977).
- [9] J. R. Adamas, *Surface Sci.*, 56, 307 (1976).
- [10] Veller, *J. Opt. Soc. Ame.*, 58, 1356 (1968).

- [11] T. Motooka and K. Watanabe, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4125 (1980).  
D. Beaglehole and M. Zavetova, *J. Non-Cryst. Solids*, **4**, 272 (1970).
- [12] D. V. Brico, *J. Appl. Phys.*, **46**, 3385 (1975).
- [13] J. A. Davies and P. Jespersgard, *Can. J. Phys.*, **44**, 1631 (1966).
- [14] J. W. 迈耶等, 半导体硅锗中的离子注入, p. 109, 科学出版社, 1979 年.
- [15] 陈敏麒, 罗晋生, 西安交通大学报, 第 15 卷第 2 期, 1981 年 4 月.

## Raman Spectroscopic Measurements of Damage Distribution in B<sup>+</sup> Implanted Silicon Wafers

Wu Huasheng, Lao Pudong, Wu Jianguen and Qu Fengyuan  
(Department of Physics, Fudan University)

### Abstract

The implanted ions form many kinds of damages in silicon. These damages cut a perfect crystal into crystal particles and relatively large crystalline regions. Using Raman spectroscopy along with anodic oxidation and stripping technique, the authors have measured the stripped thickness dependence of the characteristic Raman peak intensity of B<sup>+</sup> implanted silicon wafer, thus obtaining the depth profiles of damage, refractive index and extinction coefficient from analysis. The results are consistent with the other theoretical calculations and experimental data obtained from other methods. In addition, the depth distribution of the small particles and large particles with bulk property, which may be impossible in ordinary methods, is also detected.