

面向对注氢硅片中微结构的影响

肖清华 屠海令 王 敬 周旗钢 张果虎

(北京有色金属研究总院 半导体材料国家工程研究中心, 北京 100088)

摘要: 把不同面向的注氢硅片制成横截面样品, 在高分辨率透射电子显微镜下进行观察, 发现衬底面向对其中的微结构有明显的影响. 首先表现为衬底中主要出现平行于正表面的氢致片状缺陷, 即(100)衬底中, 主要出现平行于正表面的{100}片状缺陷, 而(111)衬底中出现的主要是平行于正表面的{111}片状缺陷. 其原因是注入引起垂直正表面的张应变. 另外, 面向的影响还表现为, (100)衬底中出现的{113}缺陷在(111)衬底中不出现. 在(111)衬底中出现的晶格紊乱团和空洞在(100)衬底中不出现. 从而推测, {111}片状缺陷的形成不发射自间隙原子, 而(100)片状缺陷的形成将发射自间隙原子.

关键词: 硅; 面向; 氢; 离子注入; 氢致缺陷

PACC: 7200; 7300

中图分类号: TN304.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)12-1285-04

1 引言

自二十世纪七十年代以来, 对半导体材料特别是硅中氢的研究一直是固体物理中一个重要又活跃的领域. 首先是因为氢广泛存在于这些工艺过程必需的化学试剂和气体中, 而氢在常温下有较高的扩散速度, 所以在 Si 及其他半导体晶体生长和相应的器件制造过程中的每一步都可能会有意或无意地引入氢^[1,2]. 另外, 氢的加入可减少电性活泼的悬挂键和位错的密度, 可以同时钝化浅能级受主、施主掺杂和深能级杂质以及各种缺陷, 是一种“万能的杂质、缺陷钝化剂”, 被认为有很大的实用前景^[1].

二十世纪八十年代末九十年代初, 硅中的氢得到进一步的关注. 许多研究人员利用离子注入等手段在硅衬底中人为引入大量的氢, 设计和制作出新的材料. 1989 年, 李建明^[3~5]利用高能 H^+ 注入和退火在硅表面下一定深度形成一个高阻缺陷层, 制备成 SODL (silicon-on-defect-layer) 材料. 另外, 有人提出利用高密度的空洞造成的裂纹来完成对 Si 片

的剥离, 即所谓的“Smart cut”技术, 制成具备优越性能的 SOI 材料^[6]. 注入 H^+ 和 He^+ 还可用于多孔 Si 材料的制造^[7]. 目前已确认在这些新材料的制作过程中, 氢注入引起的缺陷起着关键的作用. 但是, 氢致缺陷如何形成, 又是如何起作用 and 如何演化的一直困扰着人们.

本文的目的是要认识硅衬底面向对氢致缺陷的影响, 这对进一步探求氢致缺陷的形成机理、退火演化机制、热动力学^[8]以及选择衬底材料非常重要.

本文利用高分辨透射电子显微镜对不同面向的注氢 CZ 硅片的横截面进行观察, 考察了不同面向注氢硅中微观结构的相同与不同之处.

2 实验

原始样品是直径 100mm, (100) 和 (111) 面向的直拉(CZ) 掺硼硅单面抛光片, 其电阻率为 $15 \sim 25 \Omega \cdot \text{cm}$. 样品在室温下注入 H^+ , 注入剂量为 $5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$, 注入能量为 380keV, 偏离角为 10° .

损伤缺陷利用高分辨率透射电子显微镜(JEM-

肖清华 男, 博士研究生, 从事半导体硅及硅基材料研究.

屠海令 男, 高级工程师, 从事半导体硅及硅基材料研究.

王 敬 男, 高级工程师, 从事半导体硅及硅基材料研究.

2002-12-28 收到, 2003-02-18 定稿

2010 型) 对样品横截面进行观察, 高分辨电镜的工作电压为 200kV. 横截面透射电子显微镜样品制备过程为: 两小块硅片正面对正面用环氧树脂对粘, 然后切成小条塞到钢管内, 沿横截面切成 0.7mm 厚的小片, 磨至 50 μm 后挖坑, 再用 Ar^+ 减薄. 减薄时的工作电压尽可能低, 并有一定的入射角偏斜, 以确保对样品的损伤最小.

3 结果和讨论

图 1 是 (100) 面向注氢硅中损伤缺陷带的高分辨图像. 图中可见多个方向排布的损伤缺陷. 标记为 A 的一组是主要的缺陷, 平行于正表面排布, 称为 {100} 片状缺陷. 缺陷长 3~15nm, 宽零点几 nm, 相当于 1~3 个晶格原子间距. 缺陷密度约 0.3/nm. 与一般离子注入造成的缺陷以及硅中原来存在的位错或层错等不同, 这类缺陷并未造成晶格原子周期性排列的间断. 缺陷有较亮的衬度, 这表明缺陷处有晶格张应变, 晶格原子面膨胀, 透射电子束更易穿过.

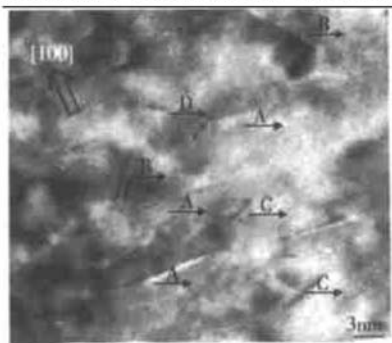


图 1 (100) 面向注氢硅中损伤缺陷带的高分辨图像 空心箭头所指为正表面法线方向

Fig. 1 HREM image of damage zone in (100)-oriented silicon wafer with hydrogen implanted The hollow arrow indicates the direction normal to the top surface

B 为一组紧贴 {111} 排布的片状缺陷. 缺陷长 2~3nm, 宽零点几 nm, 相当于几个原子间距. 仅局部出现. 与 {100} 片状缺陷类似, 缺陷并未造成晶格原子周期性排列的间断, 有较亮的衬度.

注氢硅中除出现 {111} 和 {100} 面状缺陷外, 还出现两组 {113} 缺陷. 与 {111} 和 {100} 片状缺陷有所不同, {113} 缺陷衬度较暗, 形貌呈突起的杆状, 原子在此处呈绳索纠缠状排列, 判断此应是自间隙原子硅的堆积排列, 电子不易透过. C 组 {113} 缺陷长 2

~3nm, 宽 0.3nm 左右, 缺陷有规律地定距离平行排布出现, 距离为 15nm, 即缺陷密度约为 $1.4 \times 10^6/\text{cm}$. D 组是另一个方向的 {113} 缺陷, 与 C 组的 {113} 缺陷不同, 它的长度更短, 约为 2~4nm, 但并不象 C 组缺陷一样有规律的排列. 这两组 {113} 缺陷都可能与 {100} 片状缺陷相连.

(111) 面向注氢硅与 (100) 面向注氢硅的情况有所不同.

Si(111) 片注入氢后损伤缺陷带的高分辨率图像如图 2 所示. 出现的缺陷主要不是 {100} 片状缺陷, 而是平行于正面的 {111} 片状缺陷, 标记为 E. 它表现出较亮的衬度. 长 6~15nm 不等, 宽度 1~3 个原子层, 密度约为 0.1~0.2/nm. 还有平行另一组 {111} 晶格原子面的片状缺陷, 标记为 F (见图 3), 与正表面约成 130°角. 它的密度和长度均要比前面的小.

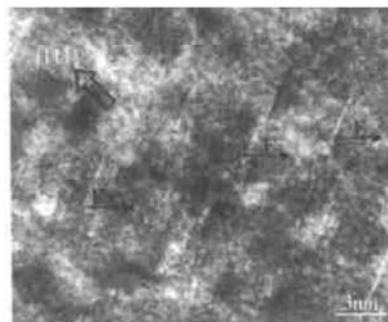


图 2 (111) 面向注氢硅中损伤缺陷带的高分辨图像 空心箭头所指为正表面法线方向

Fig. 2 HREM image of damage zone in (111)-oriented silicon wafer with hydrogen implanted The hollow arrow indicates the direction normal to the top surface

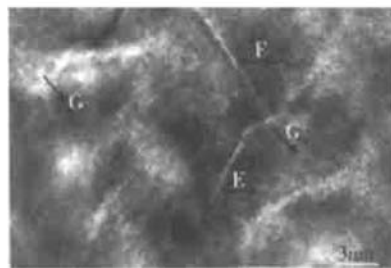


图 3 (111) 面向注氢硅中的斜交正表面的 {111} 缺陷和 {100} 缺陷

Fig. 3 {111} and {100} defects oblique to top surface in {111} silicon with implanted hydrogen

在 (111) 面向的注氢硅中, {100} 片状缺陷也有出现, 但不是主要的片状缺陷, 数量较少, 尺寸也较

小,如图3所示标记为G的一类缺陷。 $\{100\}$ 缺陷常连接E组的 $\{111\}$ 缺陷。在 (111) 面向的注氢片中, $\{113\}$ 缺陷不出现。

另外,损伤带中间区域还可见到非面状缺陷。图4所示为空洞缺陷。其基本上成圆形,直径 $1\sim 2\text{nm}$ 。空洞周围晶格有一定的晶格紊乱。空洞的密度极小。图5所示为晶格紊乱团,显示出晶格周期性的破坏。晶格紊乱块的直径大约为 $2\sim 3\text{nm}$ 。空洞和晶格紊乱团在 (100) 面向的衬底中没有出现。

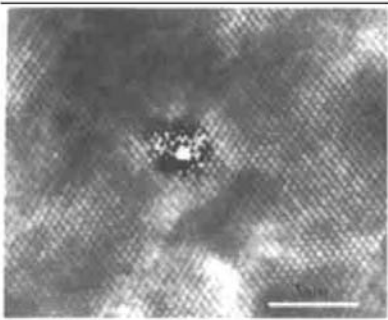


图4 (111) 面向注氢硅中的空洞

Fig. 4 Void defects in $\{111\}$ silicon with hydrogen implanted

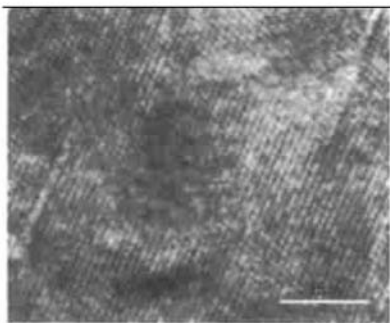


图5 (111) 面向注氢硅中的晶格紊乱团

Fig. 5 Disorder clump in $\{111\}$ silicon with hydrogen implanted

TEM观察到的片状缺陷的结构和排布都是与氢的注入密切相关的。注入的氢离子在注入过程中要与衬底的硅原子发生连续碰撞,但因为质量轻,所以不会使大量的硅原子脱离晶格位置,只有极少数硅会成为自间隙原子。较低的硅自间隙原子浓度不容易造成非本征的层错和位错。这是注氢片中几乎没见到寻常注入片中可见到的位错和层错的原因。

H注入硅样品后,在射程范围内,H的数量远远超过其溶解限,并为缺陷俘获形成H-复合体。由于H有较高的反应活性,可以分离低指数面 (111) 、 (100) 和 (110) 上的Si—Si键,形成 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 和

$\{110\}$ 片状缺陷,它们内部以氢为终端的 (100) 和 (111) 表面,但实际上只有 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 片状缺陷,而没有 $\{110\}$ 片状缺陷。氢原子在硅原子面之间的聚集虽不至于使原子面的堆垛发生变化,却会使原子面间的应变增大,从而造成衬度的变化。另一方面,大量氢的注入会造成横向的压应力和纵向的张应力。这导致平行于正表面的 (111) 或 (100) 原子面能量进一步降低,氢扩散到这类原子面间的势垒也最低,并且注入造成的应变比原子面表面能的影响更大,所以损伤带中以平行于正表面的 $\{111\}$ 或 $\{100\}$ 片状缺陷为主。

Johnson等^[9]对注氢硅的振荡谱的测试证明了片状缺陷包含Si—H键。Zhang和Jackson^[10]在1989年理论计算得出 $\{111\}$ 片状缺陷是 H_2^+ 复合体的排列,即氢原子对在成键-反键位置^[11]。这种结构并非必需空位,所以不会造成晶格原子排列中断。这应是TEM观察到片状缺陷大约一个原子层厚,并未造成晶格原子排列中断的缘由。片状缺陷中氢的加入,造成晶格原子面的膨胀,导致其明场像有较亮的衬度。

$\{100\}$ 面缺陷中是间隙氢分子聚集成片,H以间隙分子的形式赋存,占据四面体间隙位置,H—H键的方向沿 $\langle 001 \rangle$ 方向^[12~16]。

$\{113\}$ 缺陷也是注氢硅片中的一种重要二维面状缺陷,在硼注入和电子辐照的样品中也可以看到 $\{113\}$ 缺陷^[17]。 $\{113\}$ 缺陷是自间隙原子对的排列。片状缺陷形成时,释放出来的自间隙原子沿 $\{113\}$ 面堆积排列。 (111) 衬底中,没有见到 $\{113\}$ 缺陷,可以认为是因为 $\{111\}$ 片状缺陷的形成不需要发射出自间隙原子Si,也正因为没有发射出自间隙原子,才会有足够的空位和空位团,最后聚集形成空洞。而 $\{100\}$ 片状缺陷的形成需要发射出自间隙原子Si,故 (100) 衬底中存在 $\{113\}$ 面状缺陷,空位也因为与自间隙原子的复合而减少,所以没能形成空洞。

4 结论

我们通过对注氢硅样品横截面的透射电镜观察,发现硅片中存在的损伤带是由于氢的注入引起的。损伤带内主要是片状缺陷。片状缺陷的出现具有择优性。它不仅与原子面的表面能有关,也与衬底面向有关,而且衬底面向的影响更为显著。 (100) 面向的衬底中主要出现平行于正表面的 $\{100\}$ 片状缺陷,

少量{111}片状缺陷;而(111)衬底中主要出现平行于正表面的{111}片状缺陷,(100)片状缺陷只少量出现,另外还有斜交于正表面的{111}片状缺陷.片状缺陷的择优性一方面是因为硅本身晶体结构的特性,另一方面是因为注入产生的应变,总而言之是能量和熵相互影响的结果.衬底面向对硅中氢致缺陷的影响还有另一层内容,即(100)衬底中出现的{113}缺陷在(111)衬底中未见,(111)衬底中出现的空洞和晶格紊乱团在(100)衬底中也未见.原因可能是,{111}片状缺陷的形成不需要空位,也不发射自间隙原子,而{100}片状缺陷的形成时会发射自间隙原子.

参考文献

- [1] Pearson S J, Corbett J W, Stavola M. Hydrogen in crystalline semiconductors. Springer-Verlag, 1992
- [2] Pearson S J, Corbett J W, Shi T S. Appl Phys, 1987, A43: 153
- [3] Li Jianming. Appl Phys Lett, 1989, 55: 2223
- [4] Li Jianming. Nucl Instrum Methods B, 1991, 59/60: 1053
- [5] Li Jianming. Appl Phys Lett, 1995, 67: 444
- [6] Bruel M. Silicon on insulator material technology. Electron Lett, 1995, 31(14): 1201
- [7] Siegle R, Weatherly G C, Haugen H K. Appl Phys Lett, 1995, 66: 1319
- [8] Han Weihua, Yu Jinzhong. Modeling thermodynamics of smart-cut process. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(7): 821
- [9] Johnson N M, Ponce F A, Street R A, et al. Phys Rev, 1987, B35: 4166
- [10] Zhang S B, Jackson W B. Phys Rev, 1989, B62: 937
- [11] Chang K J, Chadi D J. Phys Rev Lett, 1989, 62: 937
- [12] Chang K J, Chadi D J. Phys Rev, 1989, B40: 11644
- [13] Van de Walle C G. Phys Rev, 1989, B49: 4579
- [14] Van de Walle C G. Phys Rev Lett, 1998, 80: 2177
- [15] Estreicher S K, Roberson M A, Maric Dj M. Phys Rev, 1994, B50: 17018
- [16] Okamoto Y, Saito M, Oshiyama A. Phys Rev, 1997, B56: 10016
- [17] Eaglesham D J, Stolk P A, Gossmann H J, et al. Appl Phys Lett, 1994, 65(18): 2305

Effect of Substrate Orientation on Microstructure of Hydrogen-Implanted Silicon Wafers

Xiao Qinghua, Tu Hailing, Wang Jing, Zhou Qigang and Zhang Guohu

(National Engineering Research Center for Semiconductor Materials, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: As-implanted (100) and (111) wafers are prepared into cross-sectional samples and observed with high resolution transmission electronic microscopy (HRTEM). In (111) or (100)-oriented silicon, a great population of platelets are observed. Platelets laying on (100) planes or (111) ones do not disrupt Si lattice but led to distortion of lattice. It is also exhibited that substrate orientation works remarkably on the microstructure of wafers. In (100) substrate, there appear preferentially {100} platelets parallel to top surface. In (111) substrate, {111} platelets parallel to top surface are in the majority. The preferential production of platelets is attributed to the tensile strain vertical to the top surface in silicon wafer. Furthermore, the effect of orientation has another meaning. {113} planar defects emerge in (100) silicon substrates but not in (111) silicon. Disorder clumps and voids appear in (111) silicon but not in (100) silicon.

Key words: silicon; orientation; hydrogen; ion implantation; hydrogen-induced platelet

PACC: 7200; 7300

Article ID: 0253-4177(2003)12-1285-04

Xiao Qinghua male, PhD candidate. He is engaged in the research on Si and Si-based materials.

Tu Hailing male, Senior engineer. He is engaged in the research on Si and Si-based materials.

Wang Jing male, Senior engineer. He is engaged in the research on Si and Si-based materials.

Received 28 December 2002, revised manuscript received 18 February 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics