

扫描隧道显微镜重掺硅(111) 表面微缺陷研究*

刘鸿飞 秦 福 朱悟新 尤重远

陈开茅

(北京有色金属研究总院 北京 100088)

(北京大学物理系 北京 100871)

摘要 利用电化学扫描隧道显微镜(EC-STM)初步研究了重掺锑硅(111)抛光片表面的微结构.多数硅晶片表面不同部位的 STM 形貌相表明,表面处理过程产生的微缺陷远比晶体生长过程产生的微缺陷多;粗糙度约为几个纳米的大面积平整区域与面积虽小但缺陷密度很高而且无规则分布的微区共存.微缺陷密度与晶体完整性、掺杂浓度和抛光条件有关.轻掺锑硅(111)表面相对平整,微结构尺寸较大(100nm 左右)边缘较平滑;重掺锑硅表面微缺陷密度很高,结构复杂,平整度明显降低.表面机械损伤,杂质条纹,过腐蚀等缺陷密度通过优化表面抛光条件可以有效降低或避免.

PACC: 6820, 7155, 7340G

1 引言

提高半导体晶片表面平整度一直是电子器件制备技术研究的重要课题.随着集成电路向超大规模(ULSI)方向发展,元件尺寸越来越小,元件结构可以小到纳米尺度.微电子技术迅速向纳米技术发展^[1],当前半导体材料研究重点已转向表面微细加工或精细加工.做为衬底的半导体抛光片表面质量对器件制造工艺,器件质量有重要影响.众所周知表面缺陷导致外延层中产生大量层错、位错,给外延生长,超晶格生长带来一系列的技术困难^[2].粗糙表面上生长氧化层薄膜断裂强度降低^[3];表面缺陷引入的表面态可以起复合中心的作用,使晶体管电流放大倍数降低,p-n 结反向漏电电流增大,击穿电压减小^[2]等.集成电路要求半导体晶片表面必须在元器件大小尺度内平整无损.然而现有硅抛光片表面存在大量的纳米级微缺陷,是常规显微镜无法仔细观察的所谓“雾缺陷”.

扫描隧道显微镜(简称 STM)是一种基于量子隧道效应的超高分辨表面结构分析新技术^[4].STM 可以在实空间直接观察半导体表面纳米级微缺陷,其分辨率最高可以观察到单个表面原子.STM 已广泛应用于理想半导体表面的结构和表面电子特性^[5~7]等表面科学基础研究.具有原子级清洁度、平整的半导体理想表面与真实表面有很大差别,研究真实抛光

* 国家自然科学基金资助项目

刘鸿飞 男,1946年生,教授级高级工程师,从事表面界面物理研究

秦 福 男,1936年生,教授级高级工程师,从事硅材料研究

1995年3月25日收到初稿,1995年8月20日收到修改稿

表面的工作更有技术意义,近来已有许多研究者开始利用 STM 研究半导体抛光表面^[8~10].

本文利用自行研制的电化学扫描隧道显微镜(EC-STM)初步研究了重掺锑硅(111)抛光片表面微结构.重掺锑硅是一种性能优异的重要半导体材料,在其表面生长的外延层质量高,制备的芯片具有窄的过渡区,陡峭的结梯度.但是重掺锑硅单晶生长中存在锑析出,形成杂质条纹;抛光片表面平整度差,缺陷密度高等大量技术问题.利用 STM 技术在纳米尺度范围分析我国半导体晶片产品中存在问题,分析影响局域微区表面平整度的原因,并可以通过表面这个窗口观察体内晶体的完整性及载流子特性,进而提高大直径重掺锑硅晶片的质量.

2 实验

实验中主要使用 EC-STM,其特点是可在恒电位控制下原位观察化学溶液中样品表面微结构,也可以在大气环境下工作;拍下的 STM 图象比在空气中稳定噪声低.它是典型的四电极体系其主体包括圆管状扫描器,电解池,甘汞电极和盐桥构成的参比电极(RE),铂丝圆环辅助电极(CE),工作电极即样品(WE)及针尖.直径为 0.1mm 的铂铱合金丝,在熔盐中经直流电化学腐蚀制备锥角较大尖锐针尖^[11],清洗烘干后均匀涂以高绝缘,耐强酸,强碱的涂层.以避免针尖漏电电流和控制电化学反应电流(mA 级)淹没微弱的隧道电流(nA 级).针尖裸露部分尽可能小,以保证 STM 的超高分辨率.

n 型掺锑硅(111)样品从中国国家半导体材料与工程研究中心生产的抛光片中随机选出.硅片的直径为 100mm,选不同部位制成 $8 \times 8 \text{mm}^2$ 小块.掺锑浓度范围为 10^{16}cm^{-3} (轻掺), $\sim 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (重掺).样品经过标准 Shiraki^[12]方法清洗,具体清洗步骤如下:(1)用氨水、双氧水和去离子水混合溶液(1:1:3)清洗 10min.以去除有机物沾污;(2)在 130℃ 沸腾硝酸中煮 10min.,腐蚀硅表面并形成氧化硅薄膜,去离子水漂洗后,浸入 5% 的氢氟酸稀溶液 30s 去掉表面氧化层,这一步骤需重复 2~3 次;(3)在盐酸、双氧水和去离子水溶液(3:1:1)煮 10min.形成致密氧化硅薄膜.最后样品在 5% 的氢氟酸浸 1min.,去除表面氧化物,用去离子水漂洗,干燥氮气吹干可以获得清洁稳定的 H 钝化硅表面并保留样品原表面结构不被破坏.H 钝化硅表面在稀硫酸溶液中较长时间内不氧化^[13].样品边缘,下表面涂以银浆固定于杯型样品架上,使之形成良好的欧姆接触,再涂环氧树脂绝缘保护.

清洁处理后的样品固定于杯型样品架,注入 0.1 mol. H_2SO_4 ,将盐桥的鲁金毛细管口尽量贴近样品表面以减小欧姆压降.机械方法调节针尖-样品间距,隧道电压相对参比电极为 -1.1 V,隧道电流控制在 1.0nA,待系统稳定后,启动 XY 扫描器观察硅(111)表面形貌.

3 实验结果与分析讨论

EC-STM 在 H_2SO_4 稀溶液和空气中均得到了高分辨率稳定的硅表面形貌 STM 图象.获得的几十个样品的数百张 STM 图象表明,表面处理过程引入的微缺陷远比晶体生长过程产生的微缺陷密度高,结构复杂;绝大多数样品表面较平整,平均粗糙度为几纳米.极少数样品局部微区存在严重表面机械损伤,粗糙度高达十几纳米,高峰和低谷的最大高度差达

30nm. 这种由于抛光不当而造成的不应出现的机械损伤缺陷是影响国产硅片质量的重要原因. 对于绝大多数样品, 粗糙度约为几个纳米的大面积平整区域与面积虽小但缺陷密度很高而且无规则分布的微区共存. 重掺硅表面缺陷密度相当高, 而且结构复杂. 观察到的典型缺陷有机械损伤, 波纹结构, 丘陵结构, 台阶结构, 晶格边界等大量结构复杂的 nm 级表面微缺陷. 微缺陷密度与晶体完整性、掺杂浓度和抛光条件等因素密切相关.

轻掺锑硅(111)表面大部分区域相对平整, 常见的缺陷有丘峰和条纹结构. 微区中缺陷密度较低, 缺陷尺寸也稍大($\sim 100\text{nm}$), 结构边缘平缓光滑. 表面粗糙度在几 nm 左右. 表面结构相对较完整, 未发现由晶界, 晶格断裂等体缺陷有关的表面缺陷. 图 1 和图 2(见图版 I)是在 H_2SO_4 稀溶液中拍下的典型轻掺硅表面微缺陷形貌, 图象十分稳定, 噪声亦较低. 与轻掺杂硅表面相比, 重掺硅(111)表面结构更复杂, 微缺陷密度很高. 影响硅表面抛光质量的因素很多, 也很复杂, 既有单晶质量的影响, 也有表面加工工艺条件控制不当造成的表面损伤. 最常见的缺陷是以下几种缺陷.

3.1 机械损伤造成的缺陷

3.1.1 表面划痕 硅表面在研磨、抛光过程中可能产生各种外形复杂的机械损伤. 图 3(见图版 I)所示呈弧形沟道的大缺陷就是一例. 沟道长达数百 nm, 深度约十几 nm. 观察到较大划痕的样品表面比较粗糙, 存在多种表面缺陷. 这种伤痕的产生与研磨剂选择不合适和环境灰尘有关. 由于混入较大的砂粒, 或抛光速率与压力均较大, 机械磨擦对硅表面造成强烈的去除作用, 使表面划痕过深, 后续腐蚀抛光难于完全消除. 对于重掺和轻掺硅样品都发现机械损伤缺陷, 机械损伤与掺杂浓度无关. 机械损伤严重影响晶片表面质量, 可以通过提高环境清洁度, 严格控制研磨剂粒度在 $0.03\sim 0.07$ 微米, 优化抛光速率和压力可以避免表面划痕.

3.1.2 化学机械抛光引入的表面缺陷 这类表面缺陷形状非常复杂, 最常见是腐蚀坑与丘陵共存的表面微缺陷. 如图 4 所示(见图版 II). 被腐蚀坑沟分割开的丘陵结构局域微区面积较大, 可达数微米. 丘状结构直径大约 100nm 以下, 大小较均匀, 表面平滑. 浅掺样品也存在此类结构, 但其尺寸大, 结构边缘平滑, 而且不孤立, 有时连绵成岭状. 抛光浆料中的颗粒在一定压力下, 在抛光过程中, 造成表面网络状轻微划痕, 腐蚀又加深了划痕的深度, 局部形成丘陵.

3.2 表面缺陷

3.2.1 条纹结构 条纹结构是最常见的典型表面缺陷. 条纹的宽度约 $10\sim 40\text{nm}$, 高度 $10\sim 30\text{nm}$ 之间; 波状条纹中间有时包括微小条纹如图 5(见图版 II). 一些条纹中间断开, 夹杂有机械损伤等缺陷. 这种波浪式条纹微缺陷的区域较大, 一般可达数微米. 波纹缺陷的 STM 图象在文献中常见报道^[9], 但没有讨论产生原因. 产生这种条纹的机制比较复杂, 有以下几种可能性: 杂质锑形成的杂质条纹; 抛光浆料的微粒在表面的浅划痕; 硅解理方向[110]的择优腐蚀和杂质易于被腐蚀. 通常用肉眼就可以看到经腐蚀后掺锑硅单晶截面尺寸较大(微米量级)杂质条纹, 但也有可能存在与掺杂浓度有关的纳米级的微小杂质条纹. 在研磨腐蚀过程中, 浆料中的砂粒易在硅[110]解理方向产生多条平行的浅划痕, 抛光液对杂质择优腐蚀和沿解理方向的择优腐蚀进一步扩大了浅划痕形成较深的条纹缺陷. 文献[9]报道了浅掺杂磷 n 型硅表面的条纹结构, 似乎主要与浅划痕有关, 杂质条纹和择优腐蚀不是主要原因. 观察到的浅掺锑硅的条纹比较宽, 一般为 100nm 以上, 机械划痕与杂质择优腐蚀比杂

质条纹产生更大影响. 上述这几种因素都可能引入观察到的重掺杂锑硅的条纹结构, 我们认为杂质条纹和锑容易被腐蚀是大面积细微条纹产生的主要原因.

3.2.2 孤岛小丘结构 图 6(见图版 II)所示的小丘的直径大小不一, 孤岛与细碎的小丘共存, 表面粗糙不平. 这种结构由于重掺杂硅单晶中杂质浓度分布不均匀所致. n 型重掺锑硅样品中, 锑原子的共价半径($r_{sb}=0.136\text{nm}$)比硅原子的共价半径($r_{Si}=0.117\text{nm}$)大很多; 两者的失配因子高达 0.16. 当锑原子以替位形式进入硅晶格时就会产生很大的晶格失配. 在晶体生长过程中, 锑原子在硅晶格的分布无法控制, 易于成核, 造成不均匀的电阻率分布. 锑在晶体中无规则分布, 而且在高温下锑杂质易向界面偏析而富集严重影响硅单晶的完整性. 锑分凝系数很小($K=0.023$), 而其在熔硅中的蒸发速率常数又较大, 因此在重掺锑硅单晶生长时, 具有很强的杂质分凝效应和蒸发效应. 容易出现组分过冷, 锑偏析形成胞状结构. 图 5 中的小丘很可能是金属杂质与硅构成胞状结构单胞以小岛的结构在表面露头而形成的缺陷. 这些较小的晶胞在表面裸露呈小岛状. 有待于利用俄歇技术分析表面化学成分加以证明.

3.2.3 表面晶粒边界 掺锑浓度越高, 晶体完整性越易受影响, 在一定条件下锑在晶体中的无规则分布还会造成子晶体和晶界. 杂质原子更容易扩散至界面处富集; 界面处的性质与体性质有较大差别, 因此抛光腐蚀过程中界面处更容易受到过腐蚀破坏, 形成沿表面晶界的深沟状缺陷如图 7(见图版 II). 体缺陷对表面质量影响很大, 杂质浓度越高, 出现在表面的体界面缺陷密度越大. 体缺陷在晶体生长时已经形成, 靠抛光过程不可能消除体缺陷. 提高重掺锑硅表面质量(平整度, 晶体完整性和清洁度)还有很多技术问题有待解决.

重掺硅(111)表面平整度下降, 表面比轻掺硅(111)表面平整度低, 表面结构复杂. n 型重掺锑硅样品中, 锑在晶体中无规则分布, 杂质易向界面富集. 锑分凝系数小, 容易出现组分过冷, 形成胞状结构. 锑掺入浓度高时, 对晶格完整性的影响也就越大. 所以抛光工艺应考虑掺杂因素.

观察到的硅真实表面结构与文献报道的在超高真空条件下(UHV)观察硅表面形貌有很大差别. UHV 原位表面处理可以有效地消除表面损伤层, 体内及表面杂质而制备原子级清洁平整样品表面. 但是样品的性质如掺杂浓度, 表面结构等却产生了很大的变化. 真实硅抛光片表面结构和化学成分一般都非常复杂, 仅靠 STM 技术很难判断观察到表面缺陷产生的原因. 表面微缺陷产生的原因及有效的消除方法还有待于结合俄歇电子谱仪(AES)等表面分析技术和抛光工艺条件进行深入研究探讨.

4 结论

利用 EC-STM 在 H_2SO_4 稀溶液和空气中均得到了高分辨率稳定的硅表面形貌 STM; 在纳米尺度观察了不同锑掺杂浓度抛光片表面不同区域的微结构, 如机械损伤, 波纹结构, 丘陵结构, 台阶结构, 晶格边界等大量结构复杂的 nm 级表面微缺陷. 表面处理过程产生的微缺陷远比晶体生长过程产生的微缺陷密度高结构复杂. 获得的几十个样品的数百张 STM 图象表明绝大多数表面较相当平整, 平均粗糙度为几纳米. 但对于绝大多数样品, 粗糙度约为几个纳米的大面积平整区域与面积虽小但缺陷密度很高, 而且无规则分布的微区共存. 微缺陷密度与晶体完整性、掺杂浓度抛光条件, 如压力, 温度, 抛光粉粒度, 抛光液的配比浓度抛光大速率等工艺条件有关. 轻掺表面相对平整, 微缺陷密度较低. 重掺硅表面结构

复杂得多, 存在大量影响表面质量的微缺陷. 表面机械损伤, 杂质条纹, 过腐蚀等缺陷密度通过优化表面抛光条件可以有效降低或避免. 实验初步结果表明 STM 技术作表面检查仪器可以在半导体表面精细加工, 集成电路工艺等领域发挥重要作用.

参 考 文 献

- [1] A. H. Carim and A. Bhattacharyya, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**: 872.
- [2] 黄昆, 韩汝琦, 半导体物理学, 科学出版社, 北京: 1971.
- [3] S. M. Goodnick *et al.*, *Phys. Rev.*, 1985, **B32**: 8171.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **49**: 57.
- [5] R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**: 1972.
- [6] R. M. Feenstra and J. A. Stroscio, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1987, **B5**: 923.
- [7] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra and A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**: 2579.
- [8] D. Dijkamp, E. J. Van Loenen, A. J. Hoeven and J. Dieleman, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **AB(1)**: 218.
- [9] E. Tomita, N. Matsuda and K. Itaya, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1990, **AB(1)**: 34.
- [10] Richard Sonnenfeld *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50(24)**: 1742.
- [11] E. Muller and T. T. Tsong, *Prog. Surf. Sci.*, 1973, **4**: 1.
- [12] Yasuhiro Shiraki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, **133(4)**: 665.
- [13] F. J. Grunthaner and P. J. Grunthaner, *Mater. Sci. Rep.*, 1988, **7**: 65.

Surface Microstructures of Si(111) Wafers—Scanning Tunneling Microscope Observations

Liu Hongfei, Qin Fu, Zhu Wuxin and You Zhongyuan

(*Beijing Institute of Nonferrous Metals, Beijing 100088*)

Chen Kaimao

(*Department of Physics Peking University, Beijing 100871*)

Received 25 March 1995, revised manuscript received 20 August 1995

Abstract A lab-built electrochemical scanning tunneling microscope (EC-STM) was used in the study of surface microstructures of n-type Sb doped Si(111) wafers for the purpose of optimization of industrial surface processing. We found that the surface roughness depends on many factors such as crystal perfection, doping concentration, and surface processing. The STM images obtained in various regions of a heavily doped Si wafer surface reveal that large flat surface areas with surface roughness of about several nm coexist with random distributed micro-areas containing very high density of defects, whereas a lightly doped Si wafer surface is rather flat and smooth. Our preliminary results show that mechanical damage, preferential chemical corrosion, and bulk crystal defects and imperfections are responsible for the surface roughness of the heavily doped Si wafers.