

TEM 电子束诱导硅表面氧化的分析

杨德仁 姚鸿年

(浙江大学半导体材料研究所, 杭州)

1989年9月7日收到

洁净硅表面在电子束的作用下产生诱导氧化现象, 在 AES 分析中已得到证实。本文利用 TEM 200CX 型电镜研究了洁净硅表面在电子束作用下的结果, 实验表明, 在 TEM 中同样存在着电子束诱导硅表面氧化的现象, 氧化生成了 SiO_2 微晶, 其氧主要来自硅晶体内氧的局部富集和电镜中残余气体在硅表面的吸附。

主题词 电子束, 氧化, 硅表面, TEM

一、前 言

洁净的硅表面在常温下产生对氧的吸附以及随后引起的氧化, 是目前很令人感兴趣的问题。1975年Raider^[1]等人曾用 ESCA 研究了洁净硅表面对氧的吸附, 发现表面氧大部分是属于物理吸附, 而不是处于化合状态; Garner^[2] 和其合作者也认为洁净硅表面和氧的作用表现为单分子层的氧的化学吸附, 而不是产生了化合物。但 Knotek^[3] 等人根据 AES 的结果分析, 提出硅表面在吸附了一定程度的氧后, $\text{SiL}_{2,3}VV$ 谱线在 $\sim 78\text{eV}$ 的 SiO_2 位置有峰线出现, 也就是有 SiO_2 生成, 而 Bianconi^[4] 利用 SSXA 研究洁净(111)硅表面后, 则认为氧化的结果是产生了 SiO_2 。

同时, 近年来的一些实验证明, 电子束的作用对洁净硅表面的氧化状态影响很大, Tougaard^[5] 用 AES 实验证实, 在常温下洁净硅表面只能产生氧吸附, 而在同样的条件下, 由于电子束的轰击, 有大量的 SiO_2 在硅表面生成, 从而称为“电子束诱导氧化”, 其结果一般是生成了 SiO_2 ; 但王化文^[6] 等人同样的研究却认为诱导氧化的结果是在硅表面形成了 SiO 。

本文的实验是从另一个侧面研究洁净硅表面的氧化, 即是利用透射电镜 (TEM) 中的电子束, 长时间地作用在洁净的(111)硅表面, 来研究和说明电子束在 TEM 中诱导氧化硅表面的性质和结果。

二、实验条件

实验利用 TEM 200CX 透射电镜, 真空度一般在 10^{-6} 托以上, 电子枪的加速电压为 200kV, 电子束流为 $20\mu\text{A}$, 聚光镜光阑直径为 $300\mu\text{m}$, 物镜光阑直径为 $20\mu\text{m}$, 实验中所

用的样品是(111)P型硅片。

样品首先在N₂保护气氛中,随炉升温,在1150℃保温0.5小时,然后随炉降温,用HF清洗表面氧化层,再用W20的研磨粉双面研磨各50μm,用W3.5的Al₂O₃抛光粉将样品双面抛光,各抛去25μm左右,以去除切割损伤的影响,随后用HF:HNO₃:H₃PO₄=3.5:4.5:8的化学减薄剂^④,将样品减薄到几十微米,最后借用Ion Tech LTD的离子减薄仪将样品做成无应力,表面洁净的(111)晶面的单晶硅电镜样品。

三、实验结果和分析

在200CX TEM电镜上观察单晶硅样品时,首先看到的是洁净的表面,没有任何污染和明显缺陷。在电子束照射下观察15分钟左右,洁净的硅表面出现了一些点状的非晶态物质,均匀地分布在硅样品的表面,其直径为15—20nm,如图1(a)所示^{*};在其衍射图像中[图1(b)],可以明显地看出:这些非晶态物质对衍射斑点没有影响,其衍射花样依然是呈单晶的六次对称花样(即是单晶硅的<111>入射方向的衍射花样)。随着电子束照射时间的延长,可以看到点状的非晶态物质逐渐长大,形成连通状的无定形物质,图2(a)表现的是电子照射40分钟左右,无定形物质的形状;这时的衍射花样[图2(b)]中出现了隐约的衍射环,显示出此时已有多晶物质生成,且多晶的密度很小,在衍射图像中,只形成了稀疏的多晶衍射环,仍然可以看到原单晶硅<111>晶向的衍射斑点。再随着电子束入射时间的增长,原来连通状的无定形物质又逐渐长大,慢慢变成片状晶体物质,每片的形状近似是不规则的六角形,并且片状晶体边缘互相连接起来,两片状晶体边缘的重叠部分可以看到水纹图,形成明显的多晶区域[图3(a)];这时衍射图像中的多晶衍射环已经非常明锐,原单晶斑点消失,清楚地表明多晶物质的形成[图3(b)]。

将样品从电镜中取出,在离子减薄仪中再次减薄1小时,重新观察,发现原多晶物质已经消失,只留下单晶硅的六次对称衍射花样。同时,从图3(a)中晶粒交界处的片状重叠可以看出,在硅样品表面生成的多晶物质是一层片状的东西,从一开始的非晶态形态逐渐向六角晶型转换,最终形成多晶膜覆盖在单晶硅衬底上。

表1 多晶体的衍射数据

R (mm)	6	10.5	12	16	18	21	22
R_i^2/R_1^2	1	3.0625	4.0000	7.1111	9.0000	12.2500	13.4444
$\approx R_i^2/R_1^2$	1	3	4	7	9	12	13

表1是多晶体的衍射数据,根据衍射环半径R的大小[图3(b)],可得:

$$N_1:N_2:N_3:N_4:\dots\dots$$

$$= 1:3:4:7:9:12:13:\dots\dots$$

$$\text{其中 } N_i = R_i^2/R_1^2$$

* 图1,2,³见图版1.

通过和表 2^[8]的对比，可以基本断定：这种在硅样品表面上生成的多晶物质是一种六方密排晶体，它是在单晶硅的衬底上经过一定时间电子束的作用，沿着惯习面(0001)生长起来的物质，和硅晶体的晶向关系为：

表 2 晶体衍射晶面可能 N 值

晶 体	$N_1:N_2:N_3:N_4:\dots$	备 注
简单立方	1:2:3:4:5:6:7:8:9:10:...	
面心立方	3:4:8:11:12:16:19:20:24:...	
体心立方	2:4:6:8:10:12:14:16:18:...	
金刚石立方	3:8:11:16:19:24:27:...	
四方晶体	1:2:4:5:8:9:10:13:16:...	$l = 0$
六角晶体	1:3:4:7:9:12:13:16:19:...	$l = 0$

$$(0001)_{\text{晶}} // (111)_{\text{硅}}$$

在硅氧化合物中， α -磷石英是六方晶系，属 $P\bar{3}c/mmc$ 空间群， $a_0 = 5.03 \text{ \AA}$, $C = 8.22 \text{ \AA}$ ，类似于冰的结构，它的晶格是由硅氧四面体组成的六方片状网络，形成层状结构，六方网层平行于(0001)面，四面体之间的联系也是顶角对顶角……^[9]。同时，根据晶面间距 d 值和未知晶体的晶面间距的对比(表 3)，从而可以清楚地确定，在 TEM 电子束长时间作用下，洁净硅表面形成了 SiO_2 微晶体(α -磷石英)。

表 3 未知晶体和 α -磷石英 d 值对照表

晶体	(hkl)		200	220	400	420	600	440	620	a_0
	d									
未知晶体	2.158	1.233	1.078	0.809	0.719	0.618	0.589	0.494		
α -磷石英	2.178	1.257	1.089	0.829	0.726	0.628	0.609	0.503		

四、讨论和结论

在 TEM 中电子束长时间作用下，洁净硅表面形成了 SiO_2 微晶体，而在相同条件下，没有电子束的作用，则硅样品表面没有此种现象，其硅氧化物产生的原因究竟是什么呢？

在实验发现硅样品表面在电子束作用下生成 SiO_2 微晶的现象以后，在相同的工作条件下，对相同条件的样品，未加任何热处理，制成电镜样品，在 TEM 电子束作长时间照射下，并没有发现上述氧化现象，从而说明 TEM 中电子束诱导氧化时的氧来源，只可能有两方面：一是电镜中残余气体中的氧，二是硅单晶样品中局部氧富集。在 AES 分析电子束诱导氧化硅表面时^[10]，研究者认为氧的来源是真空中残余气体的氧，在电子束的作用下，和硅形成化合物 SiO 或 SiO_2 等；而作者认为，在 TEM 中氧的来源是残余气体和

局部氧富集的综合作用,主要来自残余气体中的氧。如此较大面积地被氧化,仅依赖后者提供的氧是不够的,实验也证明,仅靠前者是不可能产生上述氧化诱导现象。所以当电子束第一次长时间作用在硅样品上,产生 SiO_2 微晶后,局部富集的氧被消耗殆尽,经过离子减薄仪的再次减薄,TEM 电子束再次作用在样品上,就不再产生 SiO_2 或其它硅氧化物。

实验样品选择的是直径 51mm 硅片的边缘区域,由于本身的晶面翘曲,滚圆及切磨抛加工过程中的外加应力作用,使之应力集中。有较多的微缺陷,在高温热处理时,氧原子在此聚集,从而产生局部氧富集,在残余气体中的氧和 TEM 电子束的作用下,产生了 SiO_2 微晶,和 AES 分析中电子束诱导氧化硅表面的情况相印证。

总之,表面洁净的硅晶体由于真空中残余气体和局部富集的氧共同作用。在 TEM 中电子束诱导氧化而生成 SiO_2 微晶(α -磷石英)。

实验样品由浙江大学半导体材料研究所的赵榕春同志提供,电镜实验得到了浙江大学分析测试中心电镜室的王幼文等同志帮助,在此谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] S. I. Raider, R. Flitrich and M. J. Palmer *J. Electrochem. Soc.*, 122, 413(1975).
- [2] C. M. Garner, I. Lindan, C. Y. Su and P. Pianetta, *Phys. Rev. B*, 19, 5375(1979).
- [3] M. L. Knotek, J. E. Hauston, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1, 899(1983).
- [4] A. Bianconi, *Surface Science*, 99, 76(1980).
- [5] S. Tonggaard, D. Morger and J. Onsgaard, *Surface Science*, 111, 545(1981).
- [6] 王化文,王乃铸和顾香春,半导体技术, No. 1, 45(1987).
- [7] 1425 厂,半导体技术, No. 6, 12(1980).
- [8] 陈世朴,王永瑞,金属电子显微分析, P.68, 机械工业出版社,(1982).
- [9] 浙江大学,武汉建筑材料工业学院,上海化工学院,华南工学院,硅酸盐物理化学, P.35, 中国建筑工业出版社,(1980).

TEM Analysis of Silicon Surface Oxidation Induced by Electron Beam Irradiation

Yang Deren and Yao Hongnian

(Semiconductor Material Institute, Zhejiang University)

Abstract

It was verified that a clean silicon surface experienced an oxidation induced by electron beam irradiation in AES. This paper gives the experiment results of a clean silicon surface irradiated by electron beam in TEM. It shows that the silicon surface oxidation induced by electron beam irradiation in TEM is similar to that in AES. The results show that SiO_2 microcrystals are produced. The resources of oxygen mainly come from the local oxygen rich region in single crystal silicon and the residual gases in vacuum.

Key words Electron beam, Oxidation, silicon surface, TEM