第7卷 第1期　　半 导 体 学 报　　Vol. 7, No. 1
1986年1月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Jan., 1986

多晶硅晶粒度的X光衍射增宽傅里叶分析

林振金 刘立竹 龚德纯 来永春 王世润
(北京师范大学物理系)

1984年10月29日收到

本文是用X射线衍射增宽效应，对CVD多晶硅层中晶粒大小进行分析测定的. CVD多晶硅在生长过程中，往往引入宏观和微观形变，由傅里叶级数表示法分离开晶粒大小增宽和晶格形变增宽，从而取得平均晶粒大小的准确值，与未经修正值比较约差20%以上. 我们并用此方法对离子注入样品的不同时间退火的多晶硅晶粒大小进行了研究.

一、引　言

由于近年来电子学器件的发展，尤其是集成电路的集成规模迅速增高，从而对半导体材料提出更多的要求. 多晶硅是广泛应用在集成电路中的材料，因而对影响多晶硅性能的参量，如晶粒大小，宏观和微观的晶格形变等的测试，提出更严格的要求. 我们知道多晶硅是生长在单晶硅的衬底上，或夹有 SiO_2 层的以及石墨的衬底上，因而必然带来不同程度的晶格缺陷和内应力. 因此我们在测定多晶硅参量时，必须注意分离开晶格缺陷的影响，以便取得较准确的数值.

本文对低压下生长的CVD多晶硅进行了X射线衍射增宽的测量，并用傅里叶级数做了增宽分离的分析[1,2]. 一般使用X射线衍射法测定多晶硅粒度的文章很少，而对微形变进行分离的测定更是不多[3]，因此所测粒度往往偏小. 我们是在晶粒大小的常规法测定基础上，再进行傅里叶系数分离，最后把取得的结果和用扫描电镜观察和照相做了比较，结果表明两者是相当一致的，但后者所观测样品的制做是损坏性的，而且数值不精确.

二、X射线衍射增宽的傅里叶分析

在实际多晶体中往往存在晶格微形变，因此在多晶的晶粒大小衍射增宽上，附加了缺陷增宽效果，为了提高测量的准确性，那么必须分离开两者的影响，为此我们采用了Warren和Averbach的傅里叶方法[4]，用到多晶硅层的测定上. 这个方法要求作图和计算机并用，在如今微机得到广泛使用的情况下，此项测定方法也就成为实际可行的了.

我们知道常规测定晶粒大小的方法是用谢乐公式，而谢乐公式是在没有应变和层错的前提下推导出来的，在早期得到广泛应用. 在本文中讨论多晶硅层时，因为该层含有相当多的晶格缺陷，不能仅用谢乐公式，在这里我们用它做为预处理，把由此得到的结果

和采用傅里叶分析法得到的结果进行比较，以便初步了解在多晶硅层中微应变分量的大小。

在 Warren 的衍射强度的理论分析中，我们得到可与实验测定的量相比较的表达式，即衍射锥环上截取一个单位长线段，它的衍射强度为 $P(2\theta)$，其中既考虑到晶粒大小影响也考虑到晶格中存在着畸变，如果把上述表达式改写成傅里叶级数形式[1]得：

$$P(2\theta)=K\frac{F^2}{\sin^2\theta}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\{A_n\cos 2\pi nh_3+B_n\sin 2\pi nh_3\},\tag{1}$$

式中傅里叶系数 A_n 和 B_n 分别表示为

$$A_n=N_m\langle\cos 2\pi lZ_n\rangle=A_n^SA_n^D,\tag{2}$$

$$B_n=-N_m\langle\sin 2\pi lZ_n\rangle.\tag{3}$$

这里傅里叶级数式是以 (ool) 反射面的强度形式进行推导的，这推导过程是由 Stokes, Wilson 和由 Warren 做的[5,6]. 在 (1) 式中级数的变量 $h_3=\frac{2|\vec{a}|\sin\theta}{\lambda}$ (即立方晶系中)，还有式中的 F 是结构因子，n 是调和数，它对应于某晶粒边界到另一边界的距离 L，$(L=na)$，N_m 是出现在样品中两两畸变晶格间平均晶胞数，Z_n 是晶格中发生畸变区的坐标分量，而 K 是晶体散射强度系数.

在 (1) 式中，正弦项的平均项是第 n 个近邻畸变对在样品中所有晶胞柱的平均，因此当给以不同的 n 则 Z_n 有正有负的相同的值，如果在样品中出现 Z_n 正负的几率相等，则 B_n 项为零；如果不是这样，由此正弦项将使衍射线峰值位移和峰形造成不对称. 至于硅的 CVD 层生长条件下，是处在温度较高，除重力外没有其他外场的作用，所以可认为 Z_n 出现正或负值的几率近似相等，正弦项可以忽略. 另外从衍射线形来看也是相当对称的，所以我们只考虑余弦项就够了.

由 (2) 式我们看到其中包括两部分，$N_m\langle\cos 2\pi lZ_n\rangle$，由于 N_m 仅与晶柱 (以晶胞大小为单位把晶体划分成若干条带即晶柱，在 (ool) 晶面方向上) 的长度有关，显然这是与晶粒大小有关的，所以用 A_n^S 表示；关于 $\langle\cos 2\pi lZ_n\rangle$，显然与晶格畸变有关，而且其中含有 l (衍射级数)，说明此项的数值大小随衍射级数不同而变化，用 A_n^D 表示。由于两者对衍射级数的关系不同，就可采用如下的分离方法.

(1) 通过傅里叶系数 A_n，进行不同增宽源的分离.

我们首先对 (2) 式取对数，因为 l 和 n 值都取小值，所以得到 $\ln A_n=\ln A_n^S-2\pi^2l\langle Z_n^2\rangle$，若令 $\langle\varepsilon_L\rangle=\frac{\langle Z_n\rangle}{n}$ 表示平均应变分量，而 $\frac{a}{l}$ 则为晶面间距 d. 具体在立方晶体中，$d=\frac{a}{h_0}$，而 $h_0^2=h^2+k^2+l^2$，最后我们得到改写的傅里叶系数 A_L，

$$\ln A_L=\ln A_L^S-2\pi^2\langle\varepsilon_L^2\rangle\frac{L^2h_0^2}{a^2}.\tag{4}$$

那么 $\ln A_L\sim h_0^2$ 的关系为一条直线，作图求出 $h_0^2=0$ 的截距，如图 1 所示，即可得到分离开以后的与晶粒大小有关的傅里叶系数 A_L^S 的值. 注意这里求得的 A_L^S 是对应不同 n 值的一组数.

(2) 通过晶格层错的理论分析，可以得到相应晶粒大小的系数表达式[1]

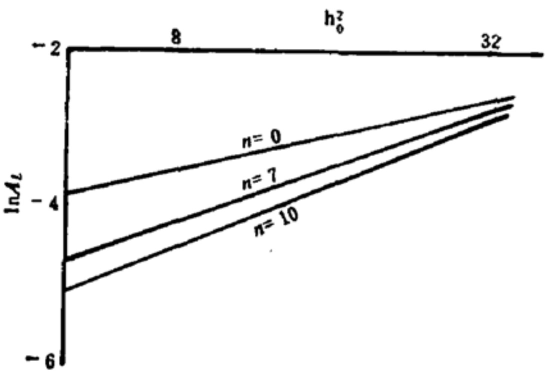

图 1 $\ln A_L$ 与 h_0^2 关系的外延线

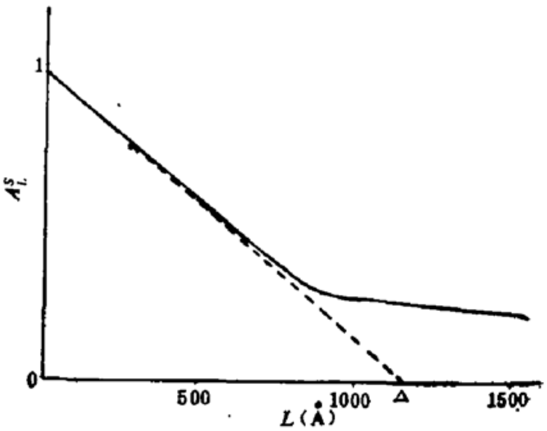

图 2 A_L^S 与 L 的曲线得到起始点斜率

$$-\left(\frac{dA_L^S}{dL}\right)_{L=0}=\frac{1}{\bar{D}}+P_{\alpha,\beta}. \tag{5}$$

式中的第二项是层错几率项，由实验初步确定此项的相对值较小，而不讨论．我们可用 A_L^S 对 L 作图，当 $L=0$ 时，即曲线起始点的斜率，延长这条斜率线与横轴相截，这截距就是我们所要求的平均晶粒大小 $\bar{D}$．斜率与 L 轴交点见图 2 中△即是．

三、实验方法

(1) 我们所用的样品是在硅单晶 [111] 方向生长的单晶衬底上，做低压化学气相淀积 (CVD) 的多晶硅薄层，层厚都是 1μm．样品分两组，其中 A 组为 CVD 生长的原片；而 B 组是 CVD 片再经过离子注入，于注入在 1000℃温度下进行不同时间退火处理．

X 射线辐射用铜靶的 K_α，在国产衍射仪上进行测量，由于晶粒的不同程度的取向性，我们使用了自行设计的四圆晶体架[7]．实验中用慢扫描 $\frac{1}{8}$ 度/分，这样在记录纸上的读数和仪器的精度基本一致． 在衍射线中我们选择了 (220) 和 (440) 这样一组衍射峰，这是为了避开其他衍射线的谱峰尾部的交叠，从而增加不应有的宽度，产生不必要的麻烦．在实际测量中为了消除仪器系统的衍射线宽度，我们用一块几乎无位错的硅单晶片，做标准样品片，用来校正仪器的影响，以便得到纯衍射宽度．关于其他的影响宽度的校正，如双线 K_{α_1} K_{α_2}，都在预处理过程中，进行了修正[2]．

我们把 A-10 和 B-11 两块样品上，各取下一部分，做电镜用的样品，先将两块样品进行清洗，后用 Cr 进行真空喷镀，以加强电镜象的衬度，然后在日本 X-650 扫描电镜上观察和拍照，其结果见图 5．

(2) 测量计算方法；为了把理论推导过程中所简化的 (ool) 衍射线的结果，能用到各衍射线的一般化结果，我们把实测衍射谱线进行参量变换，便于实际应用．即采用衍射矢公式，

$$\frac{\vec{S}-\vec{S}_0}{\lambda}=\frac{2\sin\theta}{\lambda}=|h_1\vec{a}^*+h_2\vec{b}^*+h_3\vec{c}^*|\rightarrow h_3|\vec{c}^*|.$$

在立方晶体中 $h_3 = \frac{2|\vec{a}'|\sin\theta}{\lambda}$. 以 h_3 为变量，做改画衍射线形图，即以 $\frac{P(2\theta)\sin^2\theta}{F^2}$ 为纵轴，以 h_3 为横轴，得到衍射峰的图形见图 3. 在图中 $l-\frac{1}{2} = \frac{2a'\sin\theta_1}{\lambda}$,

$$l = \frac{2a'\sin\theta_0}{\lambda},$$

和
$$l+\frac{1}{2} = \frac{2a'\sin\theta_2}{\lambda}.$$

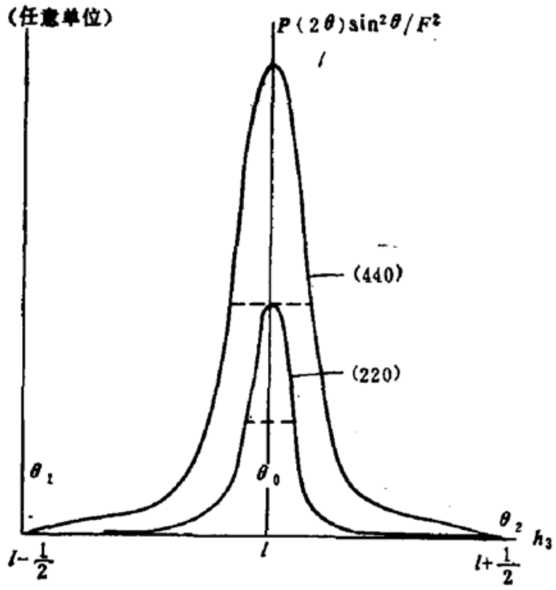

图 3　换参量的衍射线形

由此可求得 $a' = \frac{\lambda}{4}\frac{1}{(\sin\theta_2 - \sin\theta_0)}$. 这样的谱线与柯西 (Cauchy) 函数 $f(h_3) = \frac{1}{1+k^2h_3^2}$ 符合得很好. 另外图 3 中也示出 (220) 和 (440) 衍射线，当 $\frac{P(2\theta)\sin^2\theta}{F^2}$ 的数值归一化时，它们的半高宽是不相等的，如果扣除 $\frac{1}{\cos\theta}$ 的影响，我们可以粗略估计 (220) 线的半高宽大于 (440) 的，这也可说明多晶硅中显然含有微应变的成分. 也就是说不同衍射级数的谱线半高宽是不相同的.

根据变换参量的图形，首先求出各衍射线相应于柯西函数中的 k 值，然后积分求图 3 曲线的傅里叶系数 A_L，即

$$A_L = \int_{l-\frac{1}{2}}^{l+\frac{1}{2}} f(h_3)\exp(2\pi i n h_3)dh_3.$$

注意式中的 h_3 间隔可任意划分，一般分为 60 份. 积分上式则得到一组对应不同 $L(=na')$ 值的 A_L 系数值. 然后经过前节所述做图法，最终得到平均晶粒大小 $\bar{D}$.

四、实验结果

在表 1 中列出，通过上述傅里叶系数方法求得的 $\bar{D}$，与未经修正的值，并进行了比较. 从表中看出衍射线增宽与衍射级数有关(非直接比较)，因此进行晶格畸变的修正是必要的，其次修正前后相差 22% 以上，可见形变分量的影响是不可忽视的. 再有从表中所列由谢乐公式求得的 $\bar{D}$ 值，由于附加增宽，往往使得数值偏小.

我们把上述方法应用到多晶硅的退火条件研究上，在表 2 中列出两组样品，在相同温度下退火，但退火时间不同. 经过测量和修正，它们的晶粒大小随时间增长而变大；其次得到离子注入后的样品变化较小，不像未注入的多晶硅那么敏感. 晶粒大小随退火时间的变化曲线见图 4.

表 1 晶粒大小的数值比较

		常规测量 $\left(D=\frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta}\right)$ (Å)	傅里叶系数分离法 ($A_n^S A_n^D$), (Å)	百分差
A-10	(220)	904	1160	22%
	(440)	1018		
B-11	(220)	1082	1330	25%
	(440)	1225		

表 2 不同退火时间的 $\bar{D}$

样品	退火条件	晶粒大小(Å)
A-1	1000℃ 20′	750
A-2	1000℃ 40′	970
A-3	1000℃ 60′	1130
B-1	1000℃ 20′	980
B-2	1000℃ 40′	1060
B-3	1000℃ 60′	1270

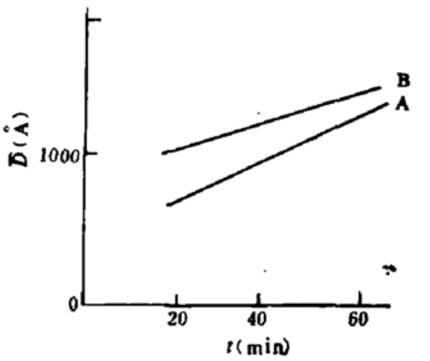

图 4

五、讨 论

多晶硅的性质是比较复杂的，影响准确测定晶粒大小的因素，除去宏观和微观形变外，还有多晶层厚度，多晶的织构，和生长的衬底情况等．在我们所用样品中，尽量采用相同条件，如相同厚度（1μm），相同生长条件等，但仍然不可避免某些因素的影响．再考虑到所用傅里叶系数分离法本身的近似，估计总的实验误差在 10%以内．

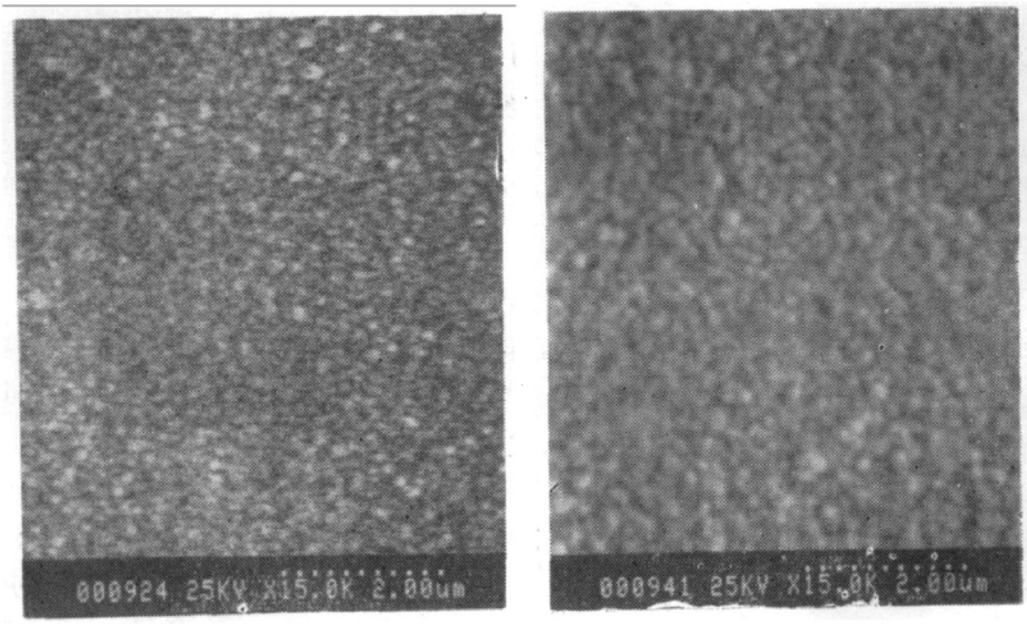

图 5 扫描电镜像 (a) A-10 样品 (b) B-11 样品

为了验证此方法的正确性，我们进行了扫描电镜的观察比较，电镜照片见图 5 中，(a) 为 A-10 样品表面形貌像；(b) 为 B-11 的像. 如用比例尺进行测量，它与实测是一致的，B 类样品的 $\bar{D}_{B-11}$ 大于 A 类样品的 $\bar{D}_{A-11}$.

本文只着重讨论了 $\bar{D}$ 的值，而没有估算晶格形变量的大小，以及层错密度等，这是需要进一步测定的.

感谢刘益焕先生在生前对此问题的指教；对许振嘉同志给予的帮助，和北师大电镜组周固、陈俊同志的协助照相等在此一并表示谢意.

参 考 文 献

[1] B. E. Warren, "X-ray Diffraction", Addison-wesleg, reading, Massachusetts, (1969) Ch. 13.
[2] H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", John Wiley and Sons, (1974) Ch. 9.
[3] R. Delhez, M. Hendriks, Th. H. de Keijser and S. Radelaar, Microsc. Semicond. Meter. Conf., Oxford, (1981).
[4] B. E. Warren and B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, **21**, 595(1950).
[5] A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **40**, 197 (1944).
[6] B. E. Warren, *Acta Cryst.*, **8**, 483(1955).
[7] 林振金等，物理，No.2,109(1983).

Determination of the Crystallite Size of Polycrystalline Si by the Method of Fourier Analysis from X-ray Diffraction Line Broadness

Lin Zhenjin　Liu Lizhu　Gong Dechun　Lai Yongchun　and　Wang Shirum
(Beijing Normal University)

Abstract

By using the X-ray diffraction line broadness effect, we measured the crystallite sizes of polycrystalline Si in CVD layer. During the growth of the CVD polycrystalline Si, there are macro-micro strains. In order to gain the value of the mean crystallite dimension accurately, we separate the broadnoss of the diffraction line into two parts one is size broadness and the other is lattice strain. The results corrected and uncorrected by fourier series method have been compared and the difference between them is about more than 22%. Finally, we applied the method to investigate the ion implanted samples treated in different annealing conditions.