

氢离子注入硅片退火行为的 高压电镜原位观察^①

王 敬 屠海令 刘安生 张 椿 周旗钢 朱悟新

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

高 旻

(中国科学院北京电子显微镜实验室, 北京 100080)

李建明

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘 要 采用高压电子显微镜(HVEM)的原位观察技术, 在1 MV加速电压和室温至650 °C加热条件下, 观察了氢离子注入硅片中缺陷层的变化。在500 °C以下, 氢离子注入缺陷层基本没有变化, 在650 °C保温时, 缺陷的密度逐渐降低, 样品中薄区域部分的缺陷在保温20 min后消失, 而厚区域部分在保温40 min后仍存有部分缺陷, 说明缺陷的变化与样品厚度有关。用氢的扩散理论讨论了这一现象, 提出氢可能是以H₂分子的形式扩散的。

关键词 硅 高压电子显微镜 离子注入 氢 扩散

中图法分类号 TN304.12

十几年来, 硅中的氢因其特有的性质(如对缺陷、杂质的钝化作用), 一直是硅材料研究中一个突出而活跃的领域^[1]。因离子注入能够精确地控制氢在硅中的浓度和分布, 所以成为引入氢的一个重要手段。氢离子注入硅引起人们注意的另一重要原因是缺陷层上的薄膜硅(Silicon-on-defect layer, SODL)材料的发展^[2-4]。通过离子注入氢并经退火, 在硅片表面下形成一个高电阻缺陷层, 该缺陷层具有吸收杂质的作用, 同时也可起到与SOI(Silicon-on-insulator)材料中绝缘层一样的作用, 因而SODL材料是在SOI材料基础上发展起来的新型集成电路基底材料, 开始引起关注和兴趣。

对离子注入氢及其相关缺陷的特性虽已有大量研究, 但人们对其中的许多方面并未完全理解, 如氢扩散、杂质对氢的捕获和氢在加热时的组态变化等^[1, 5-14]; 而在电子器件的制备过程中又有意无意地引入了大量的氢, 因而

对硅中氢的研究仍是硅材料研究的一个重要方面。本文应用HVEM的原位观察技术, 研究了氢离子注入硅材料中缺陷层在室温到650 °C加热过程中的变化, 并讨论了氢扩散对缺陷变化的影响。

1 实验方法

样品是n型(001)直拉(CZ)硅片, 电阻率为6~12 Ω cm, 在室温下注入H⁺, 注入剂量为3×10¹⁶/cm², 注入电压为180 kV。

H⁺注入后, 将硅片面对面对粘, 取其截面磨至50 μm, 经挖坑、离子减薄后制得横截面电镜样品。样品的加热和观察在超高压电子显微镜JEM-1000上进行, 操作电压为1 MV, 从室温加热到650 °C, 加热速率约0.1~0.2 °C/s, 在650 °C保温40 min。

① 收稿日期: 1997-09-01; 修回日期: 1997-11-25 王 敬, 男, 26岁, 博士研究生

2 实验结果

高能氢离子注入使硅片中形成严重损伤的缺陷层, 图1是该缺陷层截面的低倍形貌像。缺陷层位于硅表面下 $1.6 \sim 1.9 \mu\text{m}$ 。

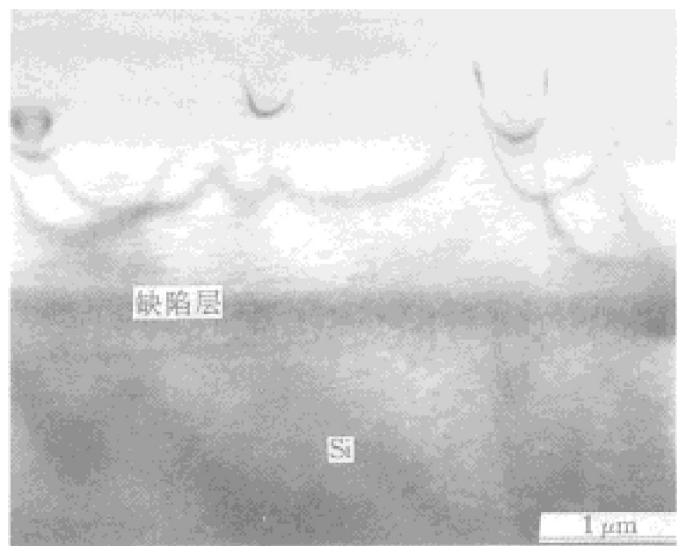


图1 氢离子注入引起的缺陷层的形貌像

Fig. 1 Image of defect layer caused by hydrogen ion implantation

从室温加热到 650°C 并在 650°C 保温时, 样品中薄区域和厚区域的缺陷层的变化不一样。图2(a)~(f)分别是样品在室温, 500°C , 600°C , 650°C 未保温, 650°C 保温 10 min, 650°C 保温 20 min 时同一位置的缺陷层的形貌。可以看出, 在 500°C 以前, 缺陷层没有变化, 600°C 以前略有变化, 而在 650°C 保温时, 缺陷密度逐渐减低, 最后消失。

图3是样品厚区域中缺陷在 650°C 保温 40 min 后的形貌。与图2(d)~(f)相比, 图3中的缺陷密度比图2(d)低而比图2(e)和图2(f)高, 比图2(d)低说明厚区域中缺陷在减少。实际上, 因超高压电子束可穿透大于 $6 \mu\text{m}$ 的硅晶体薄膜, 样品薄区域的厚度小于 $1 \sim 3 \mu\text{m}$, 而厚区域的厚度在 $5 \sim 6 \mu\text{m}$ 以上, 所以, 与图2相比, 图3所观察到的是较厚的缺陷层的投影图, 实际的缺陷密度要比图3显示的缺陷密度低得多, 亦即, 厚区域中的缺陷密度也在退火

过程中显著降低。以上结果表明, 缺陷的变化与样品的厚度有关, 并受扩散控制。

3 讨论

缺陷是由 H^+ 注入造成的损伤引起的, 因而缺陷的变化受氢的扩散所控制。氢扩散与氢的组态有关。氢在硅晶格中可以有多种组态, 包括氢原子、氢分子、 Si-H 键等^[5-7]。氢原子的势能最高, 移动时所需克服的势垒最低, 室温下, 氢分子在没有缺陷时是非常稳定的组态, 而 Si-H 键在缺陷和表面处是稳定组态。硅中掺杂元素的种类等都会影响到氢的组态, 使氢的组态在实际情况下非常复杂。

先前的工作表明^[8], H^+ 注入硅晶体中造成的缺陷损伤层包含两种含氢的面缺陷: (001) 面缺陷和 {111} 面缺陷, 其中以 (001) 面缺陷为主。一般认为 {111} 面缺陷中氢以 Si-H 键形式存在^[9,10]。(001) 面缺陷中氢的组态可能为 H-H 键^[8], 是间隙氢分子聚集成片的产物, 沿 $\langle 100 \rangle$ 方向跨在四面体间隙位置的氢分子也是能量最低的组态^[11-13], 因而, 本研究中 H^+ 注入引入的氢在室温下的可能组态为 Si-H 键和间隙 H_2 分子。

Si-H 键在 500°C 以上断裂^[14], 因此, 在 500°C 以上加热时, {111} 面缺陷会逐步得以恢复。因 {111} 面缺陷在缺陷损伤层中只占缺陷的少数, 所以 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 加热过程中缺陷密度开始略微变化(见图2(b)和2(c))。因 Si-H 键断裂而释放出来的氢原子向外扩散的速度很快, 其扩散激活能仅为 0.48 eV ^[15]。在扩散过程中, 氢可能会寻找新的稳定组态, 即形成氢分子或被杂质原子捕获。

间隙氢分子的键长和键能用不同的方法得到的理论计算结果有些不同, 但一般的结果为: 键长在 $0.082 \sim 0.086 \text{ nm}$ 左右, 键能在 $2 \sim 3.8 \text{ eV}$ 左右^[11-13], 而自由空间中氢分子的键长和键能分别为 0.074 nm 和 4.52 eV , 即氢分子具有从间隙位置析出来形成气泡的驱动

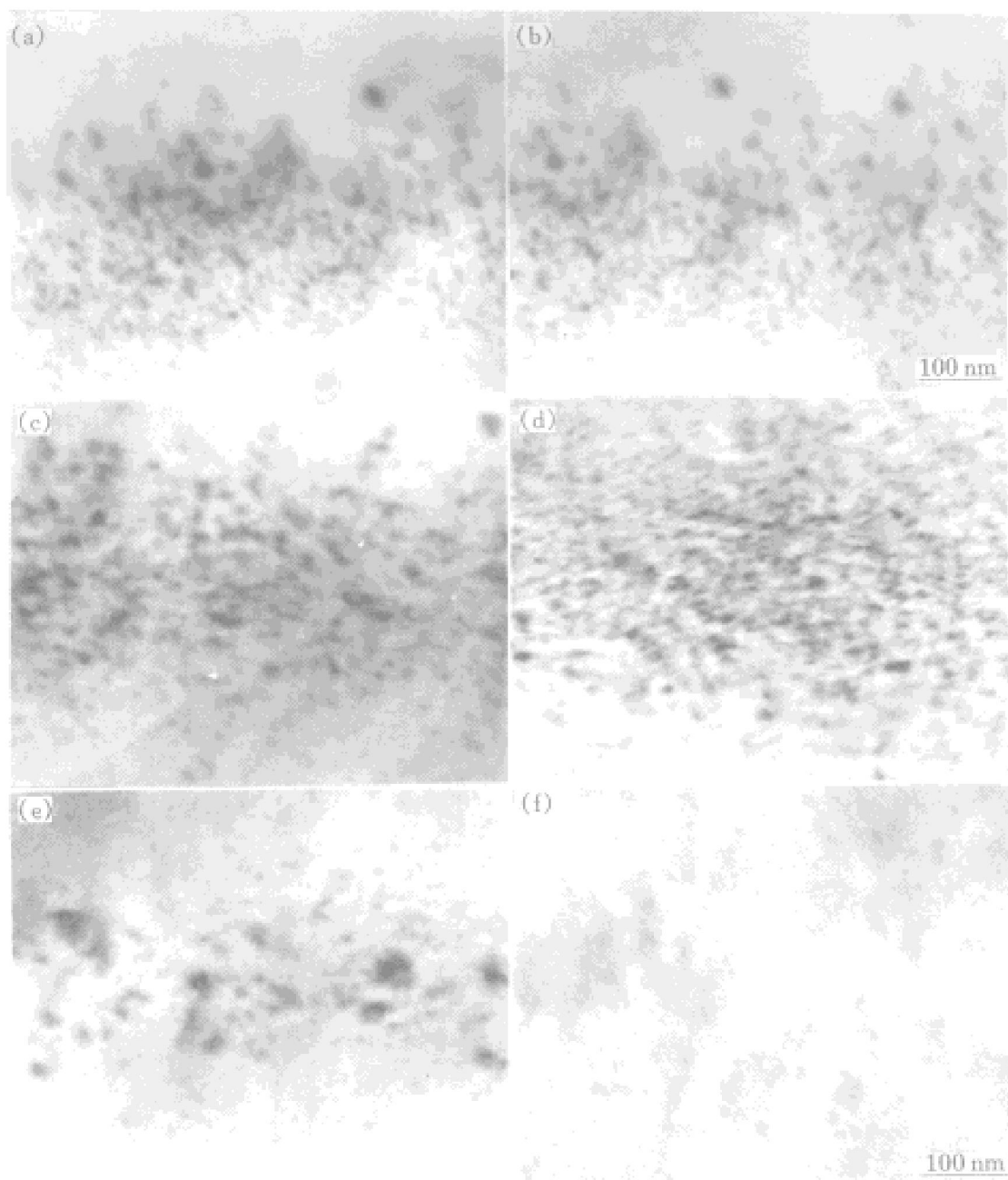


图 2 样品的薄区域中同一位置的缺陷层在不同加热时期的形貌像

Fig. 2 Images of defects with identical position in thin region of sample
at different annealing stages

(a) —Room temperature; (b) —500 °C; (c) —600 °C; (d) —650 °C;
(e) —650 °C, 10 min; (f) —650 °C, 20 min

力。我们先前的工作也已经证实了氢气气泡的存在^[8]：经 900 °C, 10s+ 1180 °C, 20min 退火之后可在硅片中发现空洞。这些空洞是原来生成的氢气气泡，气泡中的氢在退火中向外扩散后便留下了空洞。因氢在不断向外扩散，同时，计算表明生成稳定的气泡大约需要 100~ 300

MPa 的内压力^[16, 17]，而如此大的内压力难以在薄的电镜样品中形成，所以，在本实验中没有观察到明显的气泡。

对于氢的扩散机理和扩散模型，因受温度、氢的浓度、掺杂剂种类与浓度等的影响，还没有统一的看法^[18- 20]。在不同的温度，氢

可能以不同的组态扩散。高温下, 氢具有很高的可动性(1200 °C时, 扩散系数在 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$

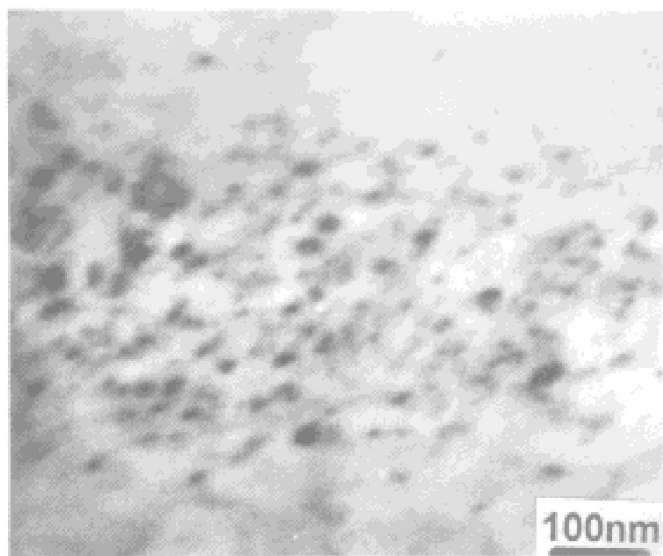


图3 样品的厚区域中缺陷层在650 °C
保温40 min后的形貌像

Fig. 3 Image of defects in thick region of
sample annealing at 650 °C for 40 min

数量级), 扩散形式为氢原子; 在650 °C这个中温区, 扩散组态往往不易辨别。一般认为, 具有反型结构的亚稳定双原子氢结合状态(H_2^*)的扩散系数较小(比氢原子的扩散系数小, 但比氢分子大)^[18-21], H_2^* 的扩散系数为 $8.1 \times 10^{-4} \exp(-0.81 \text{ eV}/kT)$ ^[19], 可算出在650 °C下 H_2^* 的扩散系数在 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 数量级。根据氢钝化深能级, 文献[21]利用深能级瞬态谱(DLTS), 估算出650 °C下氢的扩散系数, 也在 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 数量级, 扩散组态难以确认。在本研究中, 根据样品薄区域厚度在1~3 μm 以内和缺陷经650 °C保温10~20 min时的变化情况, 可算出氢的扩散系数约在 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 数量级, 比以前获得的氢扩散系数都要小。杂质的陷阱作用会使氢的扩散减慢。考虑到绝大多数的氢-杂质络合物在650 °C下会分解, 氢的扩散不会受到强烈的陷阱作用, 我们认为本研究中氢可能是以最稳定且扩散系数最小的氢分子为扩散形式。氢分子比较稳定, 不易分解成氢原子或与其它杂质原子反应, 并被认为具有不可动性, 其扩散系数在350 °C时小于 10^{-14}

cm^2/s ^[20, 22], 比该温度下单氢组态(H^+ , H^0 , H^-)的扩散系数要小6~9个数量级, 比 H_2^* 的扩散系数也要小得多^[19]。在中温或高温下, 由于温度升高带来的能量使得氢分子有可能超过能垒而具有可动性, 亦即成为一种可扩散的组态。

温度越低, 扩散就越慢, 在500~600 °C的加热过程中, 缺陷中的氢也在向外扩散, 缺陷也在发生变化, 只是因扩散速度慢, 缺陷的变化不很明显(如图2(b)和2(c)所示)。到650 °C时, 扩散速度加快, 此时就能明显观察到缺陷的变化。

由于氢分子扩散很慢, 在样品的薄区域部分, 缺陷中的氢已经完全扩散出样品, 缺陷得以回复, 此时厚区域中的氢尚未完全扩散出去, 部分缺陷仍然存在(见图3)。大缺陷含氢量高, 氢向外扩散所需时间长; 大缺陷还有捕获氢原子或氢离子的趋势, 使得大缺陷的回复很慢并有可能长大。因此, 在图2(f)和图3中出现小缺陷少而大缺陷多的现象。

REFERENCES

- 1 Pearton S J, Corbett J W and Stavola M. Hydrogen in Crystalline Semiconductors. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- 2 Li J, Jones K W, Coleman J H *et al.* Mater Res Soc Symp Proc. 1996, 396: 745.
- 3 Li Jianming. Appl Phys Lett, 1995, 67: 444.
- 4 Li Jianming. Appl Phys Lett, 1989, 55: 2223.
- 5 Pearton S J, Corbett J W and Shi T S. Appl Phys A, 1987, 43: 153.
- 6 Meda L, Cerofolini G F, Ottaviani G *et al.* Physica B, 1991, 170: 259.
- 7 Pearton S J, Corbett J W and Borenstein J T. Physica B, 1991, 170: 85.
- 8 Gao M, Duan X F, Li J *et al.* J Appl Phys, 1996, 80: 4767.
- 9 Jeng S J, Oehrlein G S and Scilla G J. Appl Phys Lett, 1988, 53: 1735.
- 10 Johnson N M, Ponce F A, Street R A *et al.* Phys

- Rev B, 1987, 35: 4166.
- 11 Van de Walle C G, Bar-Yam Y and Pantelides S T. Phys Rev Lett, 1988, 60: 2761
- 12 Van de Walle C G, Denteneer P J H, Bar-Yam Y *et al.* Phys Rev B, 1988, 39: 10791.
- 13 Van de Walle C G. Phys Rev B, 1994, 49: 4579.
- 14 Cerofolini G F and Ottariani G. Mater Sci and Eng, 1989, B4: 19.
- 15 Wieringen A V and Warmoltz N. Physica, 1956, 22: 849.
- 16 Eaglesham D J, White A E, Feldman L C *et al.* Phys Rev Lett, 1993, 70: 1643.
- 17 Cullis A G, Seidel T E and Meek R L. J Appl Phys, 1978, 49: 5188.
- 18 Chang K J and Chadi D J. Phys Rev B, 1989, 40: 11644.
- 19 Johnson N M, Doland C, Ponce F *et al.* Physica B, 1991, 170: 3.
- 20 Herring C and Johnson N M. In: Pankove J I, Johnson N M eds, Hydrogen in Semiconductor, Vol. 34 of Semiconductors and Semimetals. San Diego: Academic Press, 1991: 225.
- 21 Pearton S J. J Electron Mater, 1985, 14a: 737.
- 22 Johnson N M and Herring C. Phys Rev B, 1988, 38: 1581.

IN SITU OBSERVATION OF ANNEALING BEHAVIOR OF HYDROGEN IMPLANTED SILICON IN HIGH VOLTAGE ELECTRON MICROSCOPE

Wang Jing, Tu Hailing, Liu Ansheng, Zhang Chun, Zhou Qigang and Zhu Wuxin

General Research Institute for Nonferrous Metals,

Beijing 100088, P. R. China

Gao Min

Beijing Laboratory of Electron Microscopy,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China

Li Jianming

Institute of Semiconductors,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, P. R. China

ABSTRACT In situ observation of microstructural defects in hydrogen implanted silicon annealed from room temperature to 650 °C has been carried out in a high voltage electron microscope operating at 1 MV. When the temperature is below 500 °C, no obvious change takes place in the defect layer caused by H⁺ ion implantation. The density of defect decreases gradually when the temperature rises to 650 °C. Defects in thin region of the sample disappear after annealing at 650 °C for 20 min, while some defects still exist in thick region of the sample after annealing for 40 min. This indicates that the evolution of defects depends on the thickness of the sample, which can be interpreted by the diffusion of hydrogen. It is proposed that diffusion occurs possibly through a hydrogen molecule form.

Key words silicon high voltage electron microscope ion implantation hydrogen diffusion

(编辑 彭超群)