

# H 等离子体处理对 Si 中 He 注入空腔引起的效应<sup>\*</sup>

刘昌龙<sup>1; 2; 1)</sup> E. Ntsoenzok<sup>3</sup> D. Alquier<sup>4</sup>

1 (天津大学理学院物理系 天津 300072)

2 (天津市低维功能材料物理与制备技术重点实验室 天津 300072)

3 (CERL/CNRS, 3A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France)

4 (LMP/STMicroelectronics, 16 rue Pierre et Marie Curie, B.P.7155, F37071 Tours Cedex, France)

**摘要** 室温下分别采用 40, 160 和 1550 keV 的 He 离子注入单晶 Si 样品到相同的剂量  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ , 部分经 He 注入过的样品然后再分别接受高密度 H 等离子体处理. 利用透射电子显微镜分析比较了随后 800°C 高温退火引起的空腔形成. 结果表明, 附加的 H 等离子体处理对空腔生长所产生的效应明显地依赖于 He 离子的能量. 对于 40 keV He 离子注入, 空腔的形成和热生长似乎不受 H 等离子体处理的影响, 而对于 160 keV He 离子注入, 附加的等离子体处理则促进了空腔的生长并伴随着空腔分布区域的变窄. 对于 1550 keV He 离子注入, H 等离子体处理对空腔产生的效应介于 40 和 160 keV 注入情况之间. 结合 H 等离子体处理在 Si 中所引起的缺陷的产生及其热演变过程对实验结果进行了讨论.

**关键词** 单晶 Si He 离子注入 H 等离子体处理 透射电子显微镜 空腔

## 1 引言

随着大规模和超大规模集成电路技术的飞速发展, 对半导体材料制备工艺过程的要求越来越高. 在微电子器件的整个生产工艺的各个阶段都会不可避免地混入各种金属杂质, 尽管这些金属杂质的体浓度一般很低, 但是它们倾向于在器件的灵敏区内聚集, 从而会严重地威胁到器件的质量, 如减小少数载流子的寿命、增加结的漏电流等<sup>[1]</sup>. 因此, 为了防止这些有害效应的发生, 必须在器件的制备工艺前在半导体材料中产生安全有效的捕获点, 以便各种有害的金属杂质能优先地聚集到这些捕获点并被牢牢地束缚在那里.

自 1987 年 Griffioen 等<sup>[2]</sup>首先观测到高剂量 He 离子辐照单晶 Si 可以产生气泡这个现象以来, 人们对单晶 Si 中 He 注入气泡的形成、热生长以及在 Si 器件中的应用进行了大量的研究. 现有的实验结果

充分显示<sup>[2-7]</sup>, 高剂量 He 离子注入单晶 Si 形成的气泡在随后的高温热处理过程中会生长成稳定的空腔, 并伴随着 He 气体原子从空腔内热解吸附出来, 然后通过样品的表面逃逸出去. 由于在空腔的内表面存在着大量的悬挂键, 它们可以与各类金属杂质发生相互作用, 即金属杂质可以通过所谓的化学吸附机制而被有效地捕获在空腔的内表面<sup>[8,9]</sup>. 空腔对各类金属杂质捕获的效率不仅不受金属杂质体浓度的限制, 而且可以稳定到很高的温度 (约 1200°C), 并维持很长的时间 (约 5h). 因此, 这些特性预示着 He 注入形成的空腔在现代微电子器件技术中将具有十分重要的应用价值.

通过实验揭示 He 注入空腔可以有效地捕获各种金属杂质已有一段时间了, 然而该技术还没有真正地应用到目前的微电子器件工艺中, 其根本原因是 He 注入单晶 Si 要形成空腔需要很高的剂量 (大于  $10^{16} \text{cm}^{-2}$ )<sup>[10]</sup>. 因此, 为了早日实现 He 注入空腔

2004-07-30 收稿

<sup>\*</sup> 天津大学人才引进启动基金 (W50301) 和教育部留学回国基金 (413147) 资助

1) E-mail: tdchanglong@yahoo.com.cn

在现代微电子技术领域中的应用,必须探索降低Si中He注入空腔形成所需剂量的有效方法.针对Si中He注入气泡形成主要依赖于注入引进的空位和He气体原子这一特点<sup>[11,12]</sup>,本工作采用高密度H等离子体作附加处理,一方面在Si的浅表面区域中产生了高浓度的空位型缺陷,另一方面引入了高密度的H气体原子,然后通过透射电子显微镜(TEM)详细地研究了这些缺陷和杂质的引入对不同能量He离子注入空腔生长产生的影响.

## 2 实验过程

实验使用了两类单晶Si样品,对于40和160 keV He离子注入,采用的样品是p型单晶Si(100)(B原子掺杂,浓度约为 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ),而对于1550 keV He离子注入采用的是外延生长得到的n型单晶Si(111).3种能量的He离子注入均在室温下进行,注入剂量相同,为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .TRIM程序模拟计算结果显示<sup>[13]</sup>,它们在Si中的平均投影射程和射程偏离( $R_p \pm \Delta R_p$ )分别为:( $0.42 \pm 0.13$ ),( $1.0 \pm 0.17$ )和( $5.60 \pm 0.20$ ) $\mu\text{m}$ .然后部分经He离子注入过的Si样品再接受高密度H等离子体辐照.等离子体处理条件为:在标准气压下流强5 ml/min,微波功率600 W,照射时间30 min,照射时样品基底的温度约为250 $^{\circ}\text{C}$ .各种辐照完毕后,将样品切割成小块进行高温退火处理,退火在氮气氛围中进行,退火温度和时间分别为800 $^{\circ}\text{C}$ 和1h.

采用TEM对不同处理的样品进行了观测分析.适合于TEM观测的横截面样品的制备方法如下:首先将样品切割成1 mm $\times$ 0.5 mm大小,然后两个相同处理过的样品面对面地粘贴在一起.从侧面对样品进行机械研磨减薄,最后采用离子束减薄的方式对样品进行细处理,直至样品适合于透射电镜观测.电镜分析使用了JEOL 200CX型电子显微镜,工作电压为120 kV.

## 3 结果

40 keV He离子注入并经800 $^{\circ}\text{C}$ 退火后在Si样品中产生了一个明显的空腔带,结果如图1(a)所示.该空腔带的中心位于样品表面下约320 nm深度处,其平均宽度约为180 nm.在空腔带中,各种尺寸的空腔在空间的分布比较均匀,其直径在4—25 nm之间,相应的平均直径约为11.0 nm(图2(a)).此外,

在空腔带与样品表面之间还分布了尺寸较小的空腔(小于3 nm),而在空腔带的下方区域中,几乎不存在任何形式的缺陷,空腔带的下方边界呈现锐利截止.在H等离子体作附加处理的Si样品中观测到的结果表示在图1(b)中,与图1(a)相比较发现,空腔几乎在相同的样品区域中形成(220—420 nm),并具有相似的形貌.对空腔尺寸进行统计测量,结果也表明空腔的直径分布在相似的范围,具有相近的平均直径10.8 nm(图2(b)).另外,为了进一步确定H等离子体处理是否对空腔带中某一部分空腔产生了影响,同时还分区测量比较了空腔的平均尺寸,测量宽度间隔为20 nm.结果依然显示,各个对应区间中空腔的平均直径并没有发生明显的变化.因此,可以认为,对于40 keV He离子注入,附加的高密度H等离子体处理不会影响随后热处理过程中He注入空腔的形成和生长.

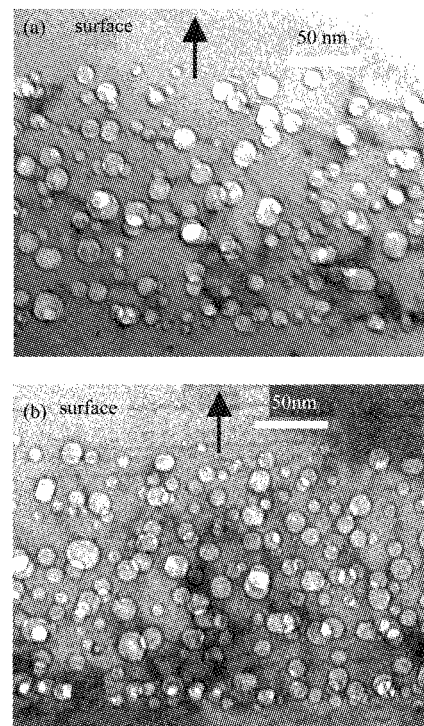


图1 40 keV He离子注入单晶Si到剂量 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ,随后800 $^{\circ}\text{C}$ 温度退火产生的空腔XTEM照片  
(a)无H等离子体处理;(b)有附加H等离子体处理.

图3中的照片显示了160 keV He离子注入并经800 $^{\circ}\text{C}$ 退火后在Si样品中产生的空腔形貌.仅160 keV He离子注入,随后的高温退火在Si样品中产生了一个平均宽度约为150 nm的空腔带(图3(a)).该空腔带中心位于样品表面下约0.9  $\mu\text{m}$ 的深度处,它与TRIM程序计算得到的He离子的平均投影射程

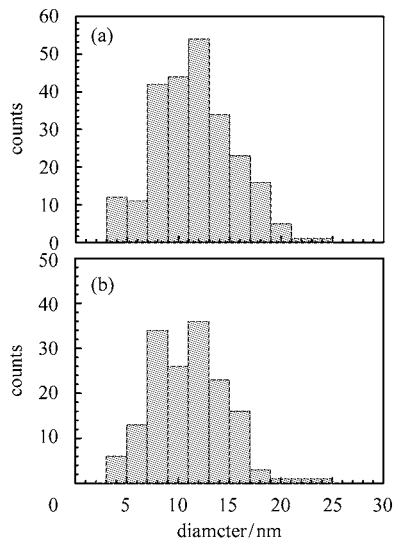


图 2 40 keV He 离子注入 Si 样品 800°C 退火导致的空腔的直径分布直方图  
(a) 无 H 等离子体处理; (b) 有 H 等离子体处理.

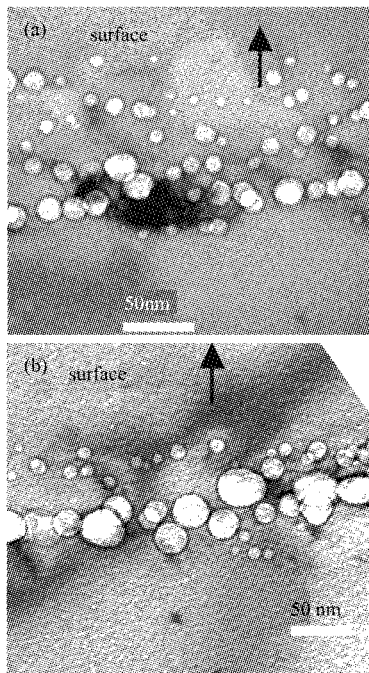


图 3 160 keV He 离子辐照单晶 Si 到剂量  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 随后 800°C 退火引起的空腔形貌 XTEM 照片  
(a) 无 H 等离子体处理; (b) 有 H 等离子体处理.

( $R_p \approx 1.0 \mu\text{m}$ ) 比较接近. 带中空腔的直径分布在 4—26 nm 之间, 其平均直径约为 11.0 nm (图 4(a)). 同样在样品的表面到空腔带之间的区域中也观测到少量的小尺寸 (小于 3 nm) 空腔. 另外在空腔带中和空腔带的下方区域中还观测到了间隙子型缺陷的形成, 在带中主要是大的位错环, 而在带的下方主要为

{311} 棒状缺陷. 附加的高密度 H 等离子体处理对 He 注入空腔的热生长产生了明显的效应, 结果如图 3(b) 所示, 所产生的效应主要表现在以下两方面: 一是导致了空腔的尺寸明显增大; 二是空腔带的整体宽度变窄 (约 100 nm). 除了以上效应外, 附加的 H 等离子体处理并没有改变空腔带分布的区域, 即空腔依然是在离子的平均投影射程附近形成. 另外, 在空腔带与表面之间区域以及空腔带下方区域所形成的缺陷也类似. 通过对多个区域观测到的空腔的尺寸作统计测量, 结果发现经 H 等离子体作附加处理, 空腔的平均直径增加到 14.0 nm, 并且最大空腔直径可以达到约 50 nm (图 4(b)).

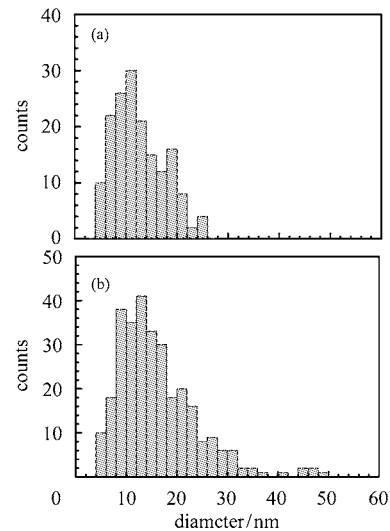


图 4 160 keV He 离子注入单晶 Si 经 800°C 热退火导致的空腔的直径分布直方图  
(a) 无 H 等离子体处理; (b) 有 H 等离子体处理.

1.55 MeV He 离子注入并经 800°C 退火后在 Si 样品中产生的典型空腔形貌表示在图 5(a) 中. He 离子注入在样品表面下约  $5.4 \mu\text{m}$  附近区域中产生了一个宽度约为 220 nm 的空腔带, 它由两部分空腔组成: 一是处于中心位置的拉长型大的空腔, 其尺寸分布在 20—38 nm 之间 (图 6(a)); 二是围绕这些大的空腔几乎呈对称分布的尺寸较小的球形空腔, 它们的平均直径约为 6.8 nm (图 6(a)). 另外, 在空腔带中以及空腔带之下的样品区域中出现了较多的间隙子型缺陷 (位错环和 {311} 棒状缺陷). 图 5(b) 给出了在 He 离子和 H 等离子体联合辐照过的 Si 样品中观测到了空腔形貌, 与图 5(a) 作比较, 虽然空腔的总体形貌和空腔带中心所处的位置没有多大变化, 然而, 通过仔细测量分析, 可以发现以下的主要差别: 一是空腔带的宽度略有增加 (约 250 nm), 并且

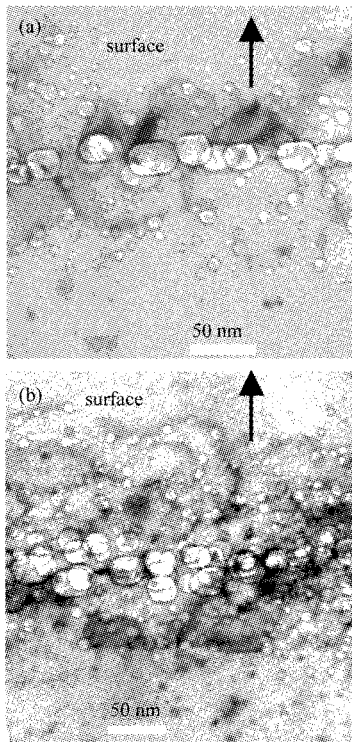


图 5 1.55 MeV He 离子辐照单晶 Si 到剂量  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 随后 800°C 退火引起的空腔形成形貌 (a) 无 H 等离子体处理; (b) 有附加的 H 等离子体处理.

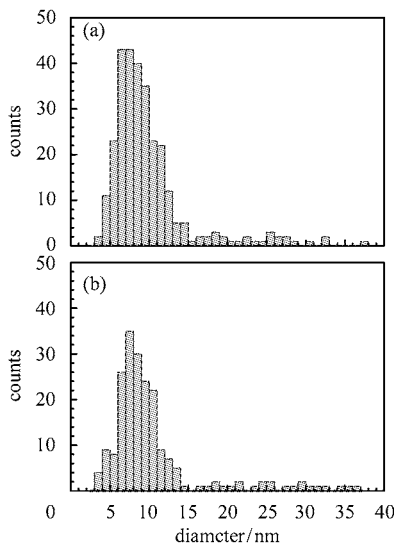


图 6 1.55 MeV He 离子注入在单晶 Si 经 800°C 热退火导致的空腔的直径分布直方图 (a) 无 H 等离子体处理; (b) 有附加的 H 等离子体处理.

围绕中间拉长型大空腔的小尺寸空腔分布并不对称, 朝向表面的小空腔的分布范围略有增加; 二是在空腔带朝向表面的那部分区域中分布了更多的位错环, 很有意思的是, 顺着这些位错环不均匀地排列着空腔. 还有, 通过对空腔直径的统计测量分析, 发现附加的

H 等离子体处理导致了周围小的空腔的平均直径也略有增加(约 8.3 nm), 结果如图 6(b) 所示.

作为总结, 表 1 给出了各种辐照处理条件下采用 XTEM 观测得到的有关空腔形貌的主要结果以及采用 TRIM 程序计算得到的 He 离子注入在 Si 样品中的平均投影射程和射程偏离  $R_p \pm \Delta R_p$ . 表中参数  $S, W$  和  $D_{av}$  分别表示空腔带所处的中心位置、空腔带的宽度以及空腔的平均直径, 其中上标带有“\*”的数据为在有 H 等离子体作附加处理的 Si 样品中得到的结果.

表 1 TRIM 程序模拟结果和采用 XTEM 观测到的空腔形成结果

He 离子 能量 /keV	TRIM 计算结果	XTEM 观测结果					
	$R_p \pm \Delta R_p$ / $\mu\text{m}$	$S$ / $\mu\text{m}$	$W$ /nm	$D_{av}$ /nm	$S^*$ / $\mu\text{m}$	$W^*$ /nm	$D_{av}^*$ /nm
40	$0.42 \pm 0.13$	0.32	200	11.0	0.32	200	10.8
160	$1.03 \pm 0.17$	0.92	150	11.0	0.91	100	14.0
1550	$5.40 \pm 0.20$	5.40	210	6.6	5.40	250	8.3

### 4 讨论

以上结果清楚地显示了附加的高密度 H 等离子体处理会对单晶 Si 中 He 注入空腔的生长产生一定的效应, 并且所产生的效应明显地依赖于 He 离子的能量. 实验所观测到的效应对 He 离子能量的反常依赖性有些出乎我们的预料, 正如引言中所描述的那样, 单晶 Si 中 He 注入空腔的形成和生长主要取决于两方面因素, 即注入引进的空位和 He 气体原子. 因此, 外部条件若能改变空位或 He 原子的分布, 都将会使得随后的空腔生长发生变化. 大量的研究结果已经证实<sup>[14-16]</sup>, 高密度 H 等离子体处理会在单晶 Si 的浅表面区域中产生高浓度的空位型缺陷. 我们曾经利用可变能量的正电子湮灭谱仪对高密度 H 等离子体辐照单晶 Si 引起的空位型缺陷的产生进行了分析(结果参阅文献[16]), 测试结果证实, 高密度 H 等离子体处理单晶 Si 样品可以引入高浓度的双空位, 双空位主要分布在样品的浅表面区域中. 因此, 假如这些空位型缺陷能够参与 He 注入空腔的生长, 它们应该能有助于空腔的生长. 由于 3 种不同能量的 He 离子注入在 Si 样品的不同深度处引起空腔形成和生长, 我们预期的是在低能(即 40 keV) He 离子注入的样品中应观测到更为明显的效果, 而实验结果却显示在 40 keV He 离子注入的

样品中,附加的等离子体处理对 He 空腔的形成和生长并没有产生明显的效应.这可能说明了在 He 注入空腔的形成和生长过程中,H 等离子体处理产生的附加的空位型缺陷并不会影响 He 空腔的生长,其原因可能是:H 等离子体产生的空位型缺陷主要集中在 Si 样品的浅表面区域( $< 100 \text{ nm}$ ),在随后的高温退火过程中,它们分解成单空位,这些单空位将主要向样品表面迁移并在那里湮灭.

另一方面,高密度 H 等离子体处理也会在 Si 样品的浅表面区域(小于  $100 \text{ nm}$ )中引入高密度的 H 气体原子.在 Si 中,H 是一种非常活跃的元素,随后的高温退火会使得它们不仅通过样品表面析出,而且会有相当一部分的 H 原子向样品的体内发生扩散,并引起一系列的特殊现象,如使得 Si 样品中所存在的缺陷钝化<sup>[17,18]</sup>、与其他缺陷发生相互作用并引起新的缺陷产生等<sup>[19]</sup>.本次实验所观测到的附加 H 等离子体处理对 He 注入空腔生长的效应最可能跟这些引入的 H 原子有关,首先,H 的引入会通过扩散进入 He 离子注入产生的空位型缺陷中,与 He 的作用一样,H 的引入也可以起到稳定空位型缺陷的作用,即空位型缺陷不能轻易地分解和运动,从而抑制了与间隙子缺陷发生复合而湮灭,因而,大量 He 注入产生的空位得以存活而参与 He 空腔的形成和生长.其次,作为气体原子,H 进入空腔的初始形态—气泡会增加气泡的压强,改变气泡周围的应变环境.所有上述两种可能均会促进空腔的生长.

如果我们将实验观测到的 H 等离子体处理对 He 注入空腔产生的效应归因于 H 原子的引入以及它们在热处理过程中与空位或空腔的相互作用,同样,我们也应该预期在低能 He 离子注入的样品中观测到更为明显的效应,然而实验结果给出了相反的结论.为此,我们可以定性地作一些推测.对于低能( $40 \text{ keV}$ )He 离子注入,由于 He 注入产生的空位和引入的 He 原子主要集中在样品的浅表面区域(根据 TRIM 程序计算,该范围集中在  $0.4 \mu\text{m}$  左右),因此在样品的表面及空腔形成区域之间分布了大量的空位,随后的 H 原子引入将主要被这些空位型缺陷捕获,在高温退火下,含 H 的空位团簇发生分解,

分解出的 H 原子和空位将主要通过表面发生湮灭,因而对 He 注入导致的空腔不产生明显的影响.相反,若 He 注入空腔区域相对表面较远,并且在浅表面区域中存在较少的空位,由于 H 原子的长扩散性,它们能够扩散较远的距离而与 He 注入区域中的空位型缺陷发生相互作用,使得较多的空位型缺陷得以存活而参与空腔的生长.当然,由于 H 在 Si 样品中的扩散量会随着深度增加而发生衰减,它与 He 注入空腔的相互作用范围不可能无限制增加,应该存在一个最佳深度范围,这体现在本次实验在  $160 \text{ keV}$  和  $1.55 \text{ MeV}$  He 离子注入样品中观测到了强弱不同的效应.为了证实以上推测的正确与否,必须设计新的实验来研究 He 注入区域存在对 H 扩散的影响,该实验工作目前正在进行中.

H 的存在除了与空位型缺陷发生相互作用以外,它们也会与间隙子型缺陷发生相互作用,由于在  $1.55 \text{ MeV}$  He 离子注入下,注入产生的间隙子不容易通过样品的表面发生湮灭(较大的射程),大部分间隙子会在产生的区域中相互结合而生长为大的位错环或  $\{311\}$  棒状缺陷,我们实验似乎也说明了 H 的存在也会起到稳定间隙子的作用,因而在 He 注入区域中导致了更多的位错环形成(比较图 5(a)和 5(b)结果).

## 5 结论

采用透射电子显微镜(TEM),我们详细比较研究了附加 H 等离子体处理对不同能量 He 离子注入单晶 Si 空腔热生长的影响.结果清楚地显示,附加 H 等离子体对 Si 中 He 注入空腔的效应依赖于 He 离子的能量,仅在  $160 \text{ keV}$  He 离子注入的样品中,我们观测到了明显的效应,即附加等离子体处理促进了 He 空腔的生长.这种促进效应可能跟 H 等离子体处理引入的高密度 H 原子有关.结合 H 与空位和空腔的相互作用,并且考虑到了 He 注入损伤区域的深度分布以及表面在空腔生长过程中的可能影响对实验观测到的效应的能量依赖性进行了定性的解释.

## 参考文献 (References)

- 1 Chason E, Picraux S T, Poate J M et al. Appl. Phys., 1997, **J81**: 6513—6561
- 2 Griffioen C C, Evans J H, de Jong P C et al. Nucl. Instrum. and Methods, 1987, **B27**: 417—421
- 3 Follstaedt D M. Appl. Phys. Lett., 1993, **62**: 1116—1118
- 4 Van Veen A, Reader A H, Gravesteijn D J et al. Thin Solid Films, 1993, **241**: 206—210
- 5 Bruel M. Nucl. Instrum. Methods, 1996, **B108**: 313—319
- 6 Godey S, Sauvage T, Ntsoenzok E et al. Appl. Phys., 2000, **J87**: 2158—2161
- 7 LIU Chang-Long, Delamare R, Esidor N et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 2002, **719**: 229—234
- 8 Mayers S M, Petersen G A, Seager C H. Appl. Phys., 1996, **J80**: 9717—9721
- 9 Wong-Leung J, Nygren E, Williams J S. Appl. Phys. Lett., 1995, **67**: 416—418
- 10 Raneri V, Falica P G, Percolla G et al. Appl. Phys., 1995, **J78**: 3727—3732
- 11 Raneri V, Saggio M, Rimini E. Mater. Res., 2000, **J15**: 1449—1477
- 12 Comi F, Calzolzi G, Frabboni S et al. Appl. Phys., 1999, **J85**: 1401—1408
- 13 Ziegler J P, Biersack J P, Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon, 1985
- 14 Schut H, Van Veen A, Eijt S H et al. Nucl. Instrum. Methods, 2002, **B186**: 94—99
- 15 Ulyashin A G, Job R, Fahrner W R et al. Diffusion and Defects Data, Solid State Phenomena, 2002, **B82—84**: 315—319
- 16 LIU C L, Ntsoenzok E, Barthe M F et al. Diffusion and Defects Data, Solid State Phenomena, 2004, **95—96**: 307—312
- 17 Pearton J, Corbert J W, Starola M. Hydrogen in Crystalline Semiconductors. Springer-Verlag: Heidelberg, 1992
- 18 Srikanth K, Ashok S. Appl. Phys., 1991, **J70**: 4779—4785
- 19 Sveinbjornsson E O, Anderson G I, Engstrom O. Phys. Rev., 1994, **B58**: 7801—7808

## Effects of Hydrogen Plasma Treatment on Cavity Formation in Silicon Induced by He Ion Implantation \*

LIU Chang-Long<sup>1; 2; 1)</sup> E. Ntsoenzok<sup>3</sup> D. Alquier<sup>4</sup>

1 (Department of Physics, School of Sciences, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

2 (Tianjin Key Laboratory of Low Dimension Materials Physics and Preparing Technology, Institute of Advanced Materials Physics Faculty of Science, Tianjin 300072)

3 (CERL/CNRS, 3A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France)

4 (LMP/STMicroelectronics, 16 rue Pierre et Marie Curie, B. P. 7155, F37071 Tours Cedex, France)

**Abstract** The effects of hydrogen plasma treatment on He-implantation-induced cavities in silicon during subsequent annealing were studied. Silicon samples were first implanted at room temperature with He ions of different energies (40, 160 and 1550 keV) at the same dose of  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , and then were exposed to high density ECR hydrogen plasma for 30 min at temperature of 250°C. XTEM was applied to study the formation of cavities after an annealing at 800°C for 1h. The results clearly show that the effects of plasma hydrogenation on thermal growth of cavities depend strongly on the He ion energy. No effects were clearly seen in 40 keV He-implantation-induced cavities and a slightly effects were observed in that of 1550 keV He implantation. However, in the case of 160 keV He implantation, additional H plasma treatment could assist the growth of cavities. Further analyses show that the effects were possibly related to the role of hydrogen introduced by plasma hydrogenation.

**Key words** crystalline silicon, He ion implantation, H plasma treatment, cross-sectional transmission electron microscopy, cavity

Received 30 July 2004

\* Supported by Starting Foundation of Tianjin University (W50301) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry (413147)

1)E-mail: tdchanglong@yahoo.com.cn