

离子注入硅片快速退火后的红外椭偏光谱研究^{*}

刘显明¹⁾²⁾ 李斌成^{1)†} 高卫东¹⁾ 韩艳玲¹⁾

1)(中国科学院光束控制重点实验室,中国科学院光电技术研究所,成都 610209)

2)(中国科学院研究生院,北京 100049)

(2009 年 5 月 19 日收到;2009 年 6 月 17 日收到修改稿)

离子注入硅片经高温退火后晶体结构缺陷会被修复,其在可见光波段下的光学性质趋于单晶硅,常规的可见光椭偏光谱法对掺杂影响的测量不再有效. 本研究将测量波段扩展到红外区域(2—20 μm),报道了利用红外椭偏光谱法测量经离子注入掺杂并高温退火的硅片掺杂层光学和电学性质的方法和结果. 通过建立基于 Drude 自由载流子吸收的等效光学模型,得到了杂质激活后掺杂层的杂质浓度分布、电阻率和载流子迁移率等电学参数,以及掺杂层的红外光学常数色散关系,分析了这些参数随注入剂量的关系并对其物理机理给予了解释. 研究表明,中远红外椭偏测量是表征退火硅片的有效方法,且测量波长越长,所能分辨的掺杂浓度越低.

关键词: 红外椭偏光谱, 离子注入, Drude 模型, 色散关系

PACC: 0760F, 0765G, 7820D, 7830

1. 引言

本征半导体材料的导电性能很差,只有掺入了少量杂质使其电学性能发生改变时才能用于微电子器件制造. 掺杂是形成半导体 pn 结的基础,而离子注入是最重要的掺杂方法. 有效的掺杂包括杂质引入和激活过程,杂质经激活后才能成为电流载流子从而决定器件的电学性能. 目前对离子注入掺杂后材料中杂质分布和电学性能的检测手段有多种,包括卢瑟福背散射(RBS)、二次离子质谱术(SIMS)、四探针法等,大多需要与样品接触从而产生破坏^[1,2]. 而椭偏光谱测量具有非接触无损伤、精度高等优点,对样品表面的光学特性非常敏感,是一种研究表面介质和薄膜材料的有效方法^[3,4].

利用椭偏光谱对离子注入材料的研究已开展多年,由于可见光对材料结构的缺陷非常敏感,绝大多数实验都在可见光波段进行^[5-8]. 研究内容主要包括注入或退火过程对掺杂层性质的影响,例如掺杂层厚度、损伤程度和分布等. 当材料经过高温退火($T > 800^\circ\text{C}$)后,由于样品在高温下会发生重结晶,绝大部分因注入产生的缺陷被修复,晶体结构趋于完整^[9]. 此时,掺杂样品的椭偏光谱趋近于单

晶光谱,常规的可见光椭偏光谱($300\text{ nm} < \lambda < 800\text{ nm}$)不再能分辨出这类掺杂样品^[10]. 为了解完全退火激活后样品中杂质的分布情况,需要将椭偏光谱测量范围扩展到对半导体载流子有强吸收的红外波段.

本文采用红外反射式椭偏光谱测量法对经 1100°C 快速退火的 As^+ 离子注入硅片进行了研究,通过建立掺杂层在红外波段(2—20 μm)下的等效光学模型,得到了多个剂量注入下样品掺杂层的杂质浓度分布、电阻率、载流子迁移率以及材料光学常数色散关系等物理特性参数.

2. 实验条件

2.1. 样品准备

实验样品选用单面抛光的单晶硅片做基底, p 型, $\langle 111 \rangle$ 晶向,电阻率 $10\text{—}12\ \Omega \cdot \text{cm}$. 基底抛光面经 As^+ 离子以 100 keV 能量在室温下注入,注入剂量为 $10^{14}\text{—}10^{16}/\text{cm}^2$. 为避免注入时的沟道效应,选用 7° 倾斜角注入. 经离子注入后的样品再放入充氮气的高温退火炉进行快速退火处理,退火时间 30 s , 温度 1100°C . 我们另准备了一片同一批次的单晶硅

^{*} 国家自然科学基金(批准号:60676058)资助的课题.

[†] E-mail: bcli@ioe.ac.cn

片作为对比样片,样片未经离子注入,但进行了与其他样品一样的退火处理.样品的基底加工、包装、转移、以及注入和退火处理均在无氧环境下完成,最大程度上减少了表面氧化层的产生.

2.2. 实验装置和参数

实验所用椭圆偏仪为 J. A. Walloom 公司的 IRSE 型可变角度红外椭圆偏光谱仪,采用反射式测量,可测量波数范围为 333—5000 cm⁻¹. 测量时采用旋转补偿器(RCE)的方式,其基本光路如图 1 所示.

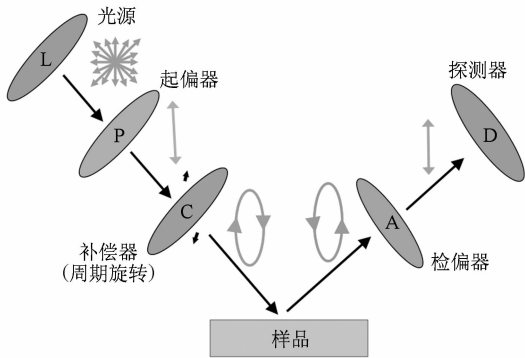


图 1 RCE 型椭圆偏仪光路结构简图

采用 RCE 方式可减小椭圆偏光谱分量 Δ 在 0°和 180°处的噪声,提高测量敏感度,而且最大程度上避免了探测器偏振响应和光源偏振态的改变对测量的影响,因此可以得到更为精确的测量结果^[11]. 利用该椭圆偏仪,我们取得了样品的红外椭圆偏光谱,由于在波数小于 500 cm⁻¹的远红外区测量噪声较大,我们记录了 500—5000cm⁻¹ (2—20 μm) 的实验数据用作后期处理. 测量时的光路采用 65°入射角,分辨率为 16 cm⁻¹.

3. 模型和原理

椭圆偏振光谱在测量中直接得到的是椭圆偏光谱分量 Ψ 和 Δ ,其值与 p 光(入射光波中平行于入射面的电场方向)和 s 光(入射光波中垂直于入射面的电场方向)的 Fresnel 反射系数 r_p 和 r_s 有如下关系^[12]:

$$\tan\Psi \cdot e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s}, \tag{1}$$

即 $\tan\Psi$ 和 Δ 分别表示了 p 光和 s 光的振幅比和相位差. 它们与入射光的波长和入射角、以及样品光学特性有关. 其中入射光波长和入射角在测量时已

知,在测量得到 Ψ 和 Δ 值后,通过反演拟合样品的等效光学模型便可获得待测样品的光学参量值以及与光学特性相关的其他物理参量.

由于这些硅片样品经过了 1100℃ 的高温退火,在此温度下样品中各类缺陷都将因体内的重结晶或运动到表面而消失^[9],因此可认为样品内因注入导致的缺陷已被完全修复即杂质被充分激活,缺陷对注入掺杂层光学性质的影响也可忽略. 光照下半导体内存在多种吸收机理,包括自由载流子吸收、而杂质吸收、剩余射线吸收、激子吸收等^[13,14],如图 2 所示. 这些过程都会对半导体的红外光学性质产生影响. 对于硅材料来说,为非极性半导体,其晶格振动时不会伴随着电偶极矩的产生,也不能和光电磁波相互作用或耦合,因此不存在剩余射线带^[15]. 而杂质吸收和激子吸收通常在低温下才有所体现,室温时对样品光学性质的影响很小. 在室温下,硅对红外光吸收占主导作用的是因杂质电离产生的自由载流子吸收. 此时材料的光学特性可由 Drude 载流子吸收经典理论模型近似表示^[13,16]:

$$\tilde{\epsilon}(E = \hbar\omega) = \frac{-\hbar^2}{\epsilon_0\rho(\tau \cdot E^2 + i\hbar E)},$$
$$\rho = \frac{1}{eN\mu},$$
$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}, m = \frac{m^*}{m_0}. \tag{2}$$

ϵ_0 和 e 分别表示真空介电常数和基本电荷单位, $\tilde{\epsilon}$ 为掺杂层的复介电常数, N 为载流子浓度, m^* 和 m_0 分别表示载流子的有效质量和静止质量, m 为两者的比值, E 为入射光光子能量, ρ 表示掺杂层的电阻率, μ 和 τ 为载流子的迁移率和平均散射时间.

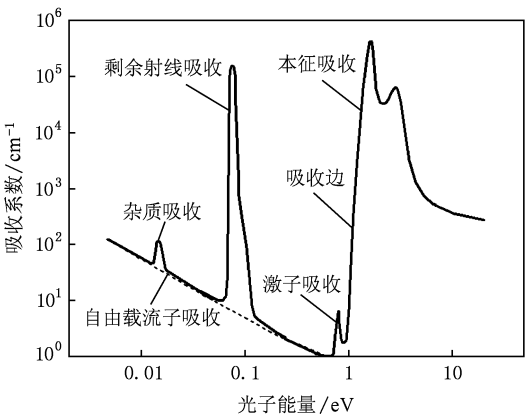


图 2 半导体的光吸收示意图

为建立样品的等效光学模型,我们利用基于蒙特卡罗 (Monte Carlo) 方法的 TRIM 软件包^[17], 针对本次实验样品的实际注入条件对杂质离子分布进行了模拟,包括按注入情况设定注入离子、靶材、注入能量和入射角度等. 通过对 5 万次注入离子分布情况进行平均处理,得到如图 3 所示的杂质离子分布图. 可看出其浓度分布沿纵向近似满足高斯分布函数

$$N = N_{\max} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{d - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

其中, d 为样品沿纵向的深度, $N_{\max}$, R_p 和 ΔR_p 为高斯函数的特征参数,这里分别表示杂质离子的最大浓度、入射离子在纵向方向上的投影射程和投影射程的标准偏差.

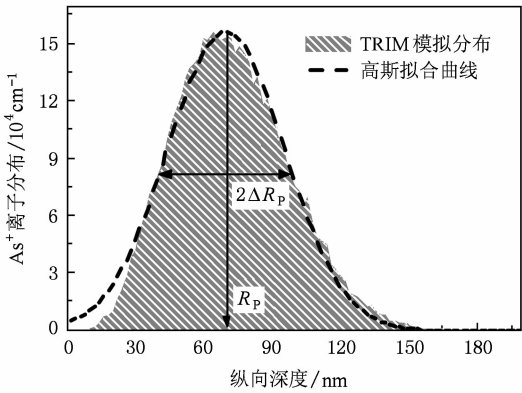


图 3 注入 As⁺ 离子的纵向浓度分布

根据以上分析,可建立样品掺杂层的等效光学模型. 其光学常数沿纵向分布为掺杂浓度、载流子迁移率和有效质量等参数的函数. 通过对椭偏光谱数据的拟合,可得到所需参数的解.

4. 实验结果与分析

各片不同剂量掺杂样品的椭偏光谱测量结果如图 4 中不同形状点图形所示,图中虚线另给出了单晶硅样片的椭偏光谱. 可看出在注入剂量低至 10^{14} cm^{-2} 时,样品的椭偏光谱在测量波段内趋近于单晶硅,此时由于引入杂质浓度较低,电离产生的自由载流子浓度也较低,还不能对掺杂层光学性质产生明显影响. 而在波数大于 4000 cm^{-1} ($\lambda < 2.5 \mu\text{m}$) 的近红外波段时,各掺杂剂量样品的椭偏光谱均趋近于单晶硅,这是由于在可见和近红外光波段下,载流子的吸收还不明显,还不足以改变掺杂层的光学性质.

为进行椭偏光谱数据的拟合处理,我们将样品沿纵向分为掺杂层(厚度为 l)和单晶硅层. 拟合时掺杂层被划分为多个子层,每个子层的掺杂浓度相同并符合高斯分布,由于过少的子层数体现不了杂质的高斯分布情况,过多的子层数也并不能带来精度的改善反而增加了计算量,经过多次实验比较,最终将子层数设为 30,各子层的光学常数由 Drude 模型确定. 由于实验主要探讨注入杂质的浓度分布,我们假设其他待拟合物理参数(m 和 μ)在整个掺杂层中相等,拟合结果为掺杂层的平均值. 对于基底单晶硅层的光学性质,可利用简单单层模型拟合同一批未掺杂样品的椭偏光谱数据,直接得到该批单晶硅样品的红外光学常数(n 和 k),用于对掺杂样品的拟合处理.

拟合时通过均方根误差 (MSE) 来判断拟合结果符合程度的好坏:

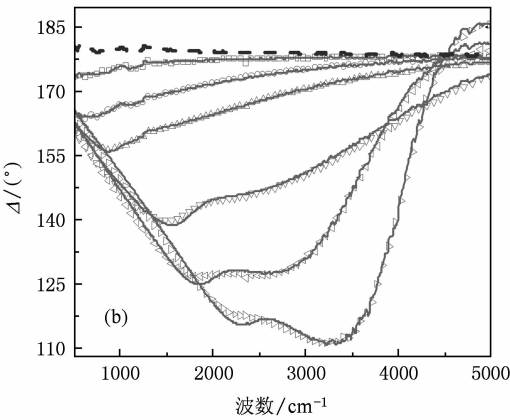
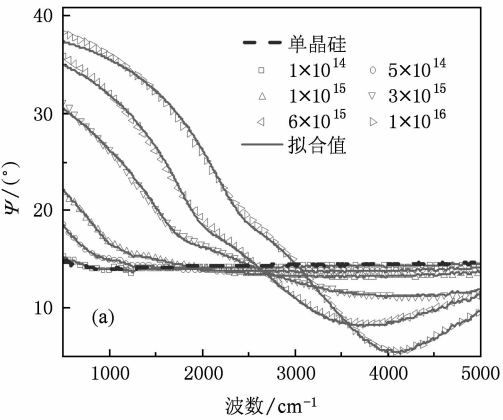


图 4 不同注入剂量样品的红外椭偏光谱(点图形表示不同掺杂硅片的实验测量值,实线为拟合结果,虚线为单晶硅片的测量结果) (a)和(b)分别为椭偏光谱分量 Ψ 和 Δ 与入射光波数的关系

$$\begin{aligned} \text{MSE}^2 = & \frac{1}{2n - p} \sum_{i=1}^n [(\tan \Psi_i^{\text{mod}} - \tan \Psi_i^{\text{exp}})^2 \\ & + (\cos \Delta_i^{\text{mod}} - \cos \Delta_i^{\text{exp}})^2], \end{aligned} \tag{4}$$

其中上标 mod 和 exp 分别代表模型计算值和实验值, n 为实验次数, p 为拟合参数个数. 本实验中用于拟合的模型未知参数包括 N_{max} , R_{p} , ΔR_{p} , m , μ 以及掺杂层厚度 l 六个.

表 1 TRIM 模拟杂质分布的高斯拟合参数及误差		
拟合参数	拟合值	拟合误差
R_{p}/nm	69.78909	0.2599
$\Delta R_{\text{p}}/\text{nm}$	25.8049	0.32895
$A(\text{对应 } N_{\text{max}})$	15.63882	0.15216

表 2 拟合得到的参数值, 其中 ρ 和 τ 为根据拟合结果按(2)式的计算值						
注入剂量/ cm^{-2}	1×10^{14}	5×10^{14}	1×10^{15}	3×10^{15}	6×10^{15}	1×10^{16}
l/nm	118.1	152.2	166.5	171.9	249.6	252.2
R_{p}/nm	60.4	66.1	62.3	62.9	85.9	97.5
$\Delta R_{\text{p}}/\text{nm}$	65.6	64.8	66.1	73.6	99.2	104.8
$N_{\text{max}}/\text{cm}^{-3}$	8.3×10^{18}	2.8×10^{19}	9.9×10^{19}	3.2×10^{20}	7.3×10^{20}	1.5×10^{21}
$\mu/(\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s})$	166.6	58.4	26.6	20.1	11	7.2
m	0.36	0.37	0.67	0.78	1.43	1.95
$\rho/10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$	4.51	3.82	2.37	0.97	0.78	0.58
τ/fs	34.06	12.15	10.1	8.96	8.95	7.99
MSE	0.386	0.316	0.257	0.21	0.302	0.276

在拟合椭偏光谱数据时, 由于拟合计算为纯数学运算过程, 可能会得到明显不符合实际情况的错误结果, 例如掺杂层厚度被拟合为 0 或大于 1000 nm, 这时需要微调初始值进行重新拟合. 经过多次修改和拟合, 得到最终的各参数拟合结果如表 2 所示, 其中掺杂层载流子的平均散射时间 τ 和峰值处的电阻率 ρ 为利用拟合结果根据(2)式的计算值. 可见 R_{p} 和 ΔR_{p} 、掺杂层杂质浓度峰值、掺杂层厚度都随剂量的增加而增加(仅 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 剂量下的 R_{p} 和 ΔR_{p} 值有小的偏差, 可能因测量或拟合误差引起). 由于快速退火过程会引起杂质的扩散运动, 使得椭偏测量数据拟合的 R_{p} 和 ΔR_{p} 值相比 TRIM 计算结果有所增加. 扩散时杂质会从高浓度进入到低浓度区域, 一方面在浓度峰值处的杂质向两边扩散, 体现在 ΔR_{p} 的增加, 另一方面掺杂层的杂质会向基底运动, 使得掺杂层厚度增加和浓度峰值位置向深处偏移, 体现在 R_{p} 的增加. 对整个掺杂层来说, 大的注入剂量引入了更多的杂质, 增加了参与

在对椭偏光谱数据进行拟合处理前, 给出一个合理的初始值很关键, 良好的初始值有助于拟合过程的快速收敛, 得到符合实际物理条件的最优解. 拟合前我们先用高斯函数拟合 TRIM 仿真的杂质分布曲线, 得到高斯函数的特征参数和拟合曲线分别如表 1 和图 3 所示, 这里拟合得到的 A 为高斯函数曲线中心位置的峰值, 对应着杂质浓度分布的最大值, 但仅为相对值, 不能用作椭偏光谱拟合初值. 与 A 对应的 N_{max} 初值可根据注入剂量(dose)由公式 $\frac{\text{dose}}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_{\text{p}}}$ 近似确定, 而得到的 R_{p} 和 ΔR_{p} 可直接作为椭偏实验数据拟合时的初值.

导电的载流子浓度, 从而降低了电阻率. 高杂质浓度还加剧了载流子的散射, 导致了载流子的平均散射时间和迁移率的减小. 图 4 中实线给出了由拟合所得参数的仿真计算结果, 可见理论和实验曲线符合良好.

利用表 2 给出的拟合参数值, 根据 Drude 模型可以得到掺杂层的色散关系, 图 5 给出了单晶硅和各样品掺杂层在浓度峰值处的光学常数(折射率 n 和消光系数 k). 由图中可看出, 掺杂层的折射率存在一个“谱谷”, 其中心位置随掺杂浓度的增加往短波方向移动, 且“谷深”增加. 掺杂层的消光系数在波数小于某个拐点时会迅速增加, 拐点的位置也随掺杂浓度的增加向短波方向移动, 这是由于在重掺杂时, 半导体的吸收边会向短波高能方向移动, 即伯斯坦(Burstein)移动^[15]. 综合图 4 和 5, 可看出红外椭偏在自由载流子浓度高或在测量使用的波长更大时, 有更高的灵敏度. 在波数大于 3300 cm^{-1} ($\lambda < 3 \text{ }\mu\text{m}$) 的短波红外下, 红外椭偏已很难分辨出

注入剂量低于 10^{14} cm^{-2} (峰值浓度 $8.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 的样品,即红外椭偏光谱对于较高浓度掺杂区才能

进行有效测量. 为满足低掺杂浓度测量的需要,椭偏光谱测量还需向远红外方向发展.

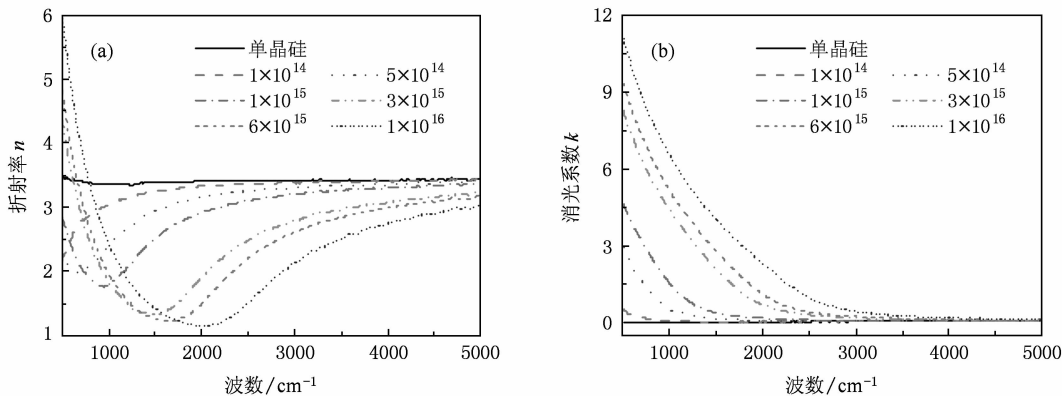


图5 单晶硅和掺杂样品掺杂浓度峰值处的色散关系 (a)和(b)分别表示不同入射光波数下的折射率和消光系数

5. 结 论

利用椭偏光谱法测量了经离子注入和高温退火处理硅片在红外波段下的椭偏光谱,对注入掺杂层的红外光学性质进行了研究. 通过建立样品的等效光学模型对中高剂量离子注入下样品的椭偏光谱测量数据进行拟合计算,得到掺杂层杂质离子分

布和载流子迁移率、电阻率等电学参数,以及掺杂层光学常数在红外波段的色散关系图,分析了这些参数随掺杂剂量的关系. 由于样品掺杂层经退火后在可见光波段的光学性质趋近于单晶硅,可见光椭偏光谱无法测量掺杂程度. 而本文结果表明,红外椭偏光谱测量可作为表征退火样品中杂质离子分布和材料光电性质的有效方法,具有重要的实用价值,且利用更长的测量波长可分辨更低的掺杂浓度.

[1] Chen Z M, Wang J N 1999 *Basic Material Physics for Semiconductor Devices* (Beijing: Science Press) chap 4,5 (in Chinese) [陈治明、王建农 1999 半导体器件的材料物理学基础 (科学出版社: 北京) 第4,5章]

[2] Runyan W R, Shaffner T J 1998 *Semiconductor Measurements and Instrumentation* (New York: McGraw-Hill)

[3] Hilfiker J N, Bungay C L, Synowicki R A, Tiwald T E, Herzinger C M, Johs B, Pribil G K, Woollam J A 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 1103

[4] Tompkins H G, Irene E A 2005 *Handbook of Ellipsometry* (Heidelberg: Springer-Verlag)

[5] Mo D, Ye X J 1981 *Acta Phys. Sin.* **30** 1287 (in Chinese) [莫党、叶贤京 1981 物理学报 **30** 1287]

[6] Cortot J P, Ged P 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 93

[7] Tsunoda K, Adachi S, Takahashi M 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2936

[8] Hikino S, Adachi S 2004 *J. Phys. D* **37** 1617

[9] Pelaz L, Marqués L, Barbolla J 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5947

[10] Lioudakis E, Christofides C, Othonos A 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 123514

[11] Azzain R M, Bashara N M 1977 *Ellipsometry and Polarized Light* (Amsterdam: North Holland) chap 3

[12] Su Q F, Liu J M, Wang L J, Shi W M, Xia Y B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5145 (in Chinese) [苏青峰、刘健敏、王林军、史伟民、夏义本 2005 物理学报 **54** 5145]

[13] Kasap S, Capper P 2006 *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Springer Science: Heidelberg) chap 3.3

[14] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2008 *Semiconductor Physics* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) chap10 (in Chinese) [刘恩科、朱秉生、罗晋生 2008 半导体物理学 (电子工业出版社: 北京) 第十章]

[15] Shen X C 2002 *Semiconductor Spectrum and Optical Properties* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (科学出版社: 北京)]

[16] Tiwald T E, Thompson D W, Woollam J A 1998 *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** 312

[17] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U 1985 *The Stopping Range of Ions in Solids* (Pergamon: Tarrytown, NY); TRIM software, SRIM-version 2003.26; <http://www.srim.org/>

Infrared spectroscopic ellipsometry studies of ion-implanted and annealed silicon wafers^{*}

Liu Xian-Ming¹⁾²⁾ Li Bin-Cheng^{1)†} Gao Wei-Dong¹⁾ Han Yan-Ling¹⁾

1) (*Key Laboratory of Beam Control, Chinese Academy of Sciences and Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610209, China*)

2) (*Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China*)

(Received 19 May 2009; revised manuscript received 17 June 2009)

Abstract

The optical properties of the ion-implanted and annealed silicon wafer in visible spectral range are close to the single crystalline silicon due to the annealing-induced recrystallization, resulting in the unavailability of normal visible spectroscopic ellipsometry (SE) measurements. In this study, the SE measurements are performed in infrared range (2—20 μm) to characterize the implanted and annealed wafers. An optical model based on the classical Drude free-carrier absorption equation is developed, with which the impurity concentration profile, resistivity, mobility of the carriers, and the dispersion relations of the implanted layer are determined. The relationships between these parameters and the implantation dose are also analyzed. The results suggest that the infrared SE is an effective method to characterize the annealed silicon wafers. Longer wavelength should be used to distinguish lower impurity concentration.

Keywords: infrared spectroscopic ellipsometry, ion implantation, Drude model, dispersion relation

PACC: 0760F, 0765G, 7820D, 7830

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.: 60676058).

[†] E-mail: bcli@ioe.ac.cn