

掺杂半导体扫描电镜二次电子像*

孙霞 丁泽军[†] 吴自勤

(中国科学技术大学结构分析重点实验室 中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

摘要 综述了用扫描电镜的二次电子像获得掺杂半导体衬度剖析的方法. 实验发现掺杂半导体扫描电镜像对杂质浓度的灵敏度可以达到 10^{16} cm^{-3} , 且空间分辨率高达 nm 量级, 是最有可能发展成为下一代掺杂剖析成像的主流技术. 文中还探讨了半导体掺杂衬度的可能的机理, 详细介绍了两种主要机理: 表面能带弯曲和样品外局域电场的出现.

关键词 掺杂衬度, SEM, 半导体

Secondary electron imaging of semiconductor dopants with the scanning electron microscope

SUN Xia DING Ze-Jun[†] WU Zi-Qin

(Structure Research Laboratory and Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract Scanning electron microscopy (SEM) can be used for semiconductor dopant profiling through detection by secondary electrons. Experiments find that the sensitivity of dopant concentration detection by SEM can be as low as 10^{16} cm^{-3} , and the spatial resolution can reach the nm level. This may well become the main technique of the next generation for dopant profiling. Possible mechanisms of the dopant contrast are discussed, with a detailed description of two main mechanisms, band bending at the semiconductor surface, and the presence of a local surface field outside the specimen.

Key words dopant contrast, SEM, semiconductor

1 引言

世界半导体工业正按照 Moore 规律快速发展着, 高集成度、超高速、超高频集成电路及器件的不断出现, 促进了以计算机、网络技术、移动通信技术、多媒体传播等为代表的信息技术的发展, 极大地繁荣了世界经济. 集成度的不断提高要求器件的特征尺寸尽可能减小. 随着各种生长技术如分子束外延技术的发展, 已经能够在实验室中制造出纳米尺度的周期的半导体异质结构, 它们展现了量子效应和一些奇特的电学效应. 毫无疑问它们的各种新颖的性质与其成分、结构、特征尺寸等是密切相关的.

器件尺寸的下降对于能够以高分辨率直接表征这些异质结构, 如临界结构参数的局域差别、横向和纵向杂质的分布和衬度、探测一些重要的缺陷等变得越来越重要.

美国半导体工业协会 (SIA) 规定了下一代掺杂剖析成像术需同时满足以下三方面的要求: (1) 对杂质浓度在 $10^{16} \text{—} 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 范围内有足够的灵敏度; (2) 对 10nm 以下的空间分辨率的精度为 10%; (3) 能测量二维剖析^[1]. 为得到这样的二维掺杂剖

* 国家自然科学基金(批准号: 60306006, 10025420, 90206009)资助项目

2004-02-11 收到初稿, 2004-05-20 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: zjding@ustc.edu.cn

析发展出大量的实验技术^[2]. 有传统的基于化学着色或腐蚀方法、二次离子质谱和扫描隧道显微镜剖析、电容电压剖析等. 然而由于既需要高的空间分辨率, 又需要对杂质浓度有好的灵敏度, 以上这些技术没有哪一个单独能满足 SIA 的要求. 由于改进的场发射扫描电镜空间分辨率高, 且能二维成像, 满足 SIA 的后两个要求, 如果它能再满足 SIA 的第一个要求, 即对杂质浓度有足够高的灵敏度, 它就能作为下一代掺杂剖析成像的主要技术. 因此人们以掺杂的半导体为材料, 用扫描电镜研究二次电子剖析成像的衬度对杂质浓度的灵敏度.

首先简单介绍扫描电镜(SEM)的工作原理如下: 由电子枪发射出的能量在 5—35keV 的电子, 经二级聚光镜及物镜的缩小形成具有一定能量、一定束流强度和束斑直径的微细电子束, 在扫描线圈驱动下, 对样品表面按一定时间、空间顺序进行扫描. 聚焦电子束与样品相互作用产生二次电子、背散射电子和吸收电子以及 X 射线等信号. 其中二次电子和背散射电子是最主要的成像信号. 由于二次电子的能量很低, 仅为数 eV, 其从样品表面发射的逃逸深度很浅, 因此二次电子的发射强度与样品表面性质密切相关. 二次电子信号被探测器收集转换成电讯号, 经视频放大后输入到显像管栅极, 调制与入射电子束同步扫描的显像管亮度, 得到反映样品表面信息的二次电子像. SEM 的二次电子像最常用于观察样品的表面形貌, 利用二次电子像的各种衬度产生机制还可对样品表面的其他性质进行研究, 如由于样品表面电位差别而形成的电压衬度以及最有可能符合 SIA 规定的掺杂衬度.

早在 1967 年^[3], 人们就在 SEM 中观察到了半导体的掺杂衬度, 当时发现 SEM 收集的二次电子的强度与半导体类型有关, 形成的二次电子像中 p 掺杂区域比 n 掺杂区域亮. 然而, 直到最近 Perovic 等^[4]的工作才又重新引起了人们的兴趣, 他们发现用 SEM 的二次电子成像得到的掺杂半导体 GaAs 和 Si 结构的图像衬度不仅与测量区域的类型(n 型、p 型)有关, 而且与掺杂的浓度有关. Turan 等^[5]测得了掺杂浓度低到 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 时 Si 中掺 B 区域的图像, Elliott^[1]等发现在掺杂浓度为 $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 时仍有 6% 的衬度. 由于场发射 SEM 已经达到 1nm 的空间分辨率, 并且像是二维的, 观察极快速、简单、无损, 几乎不需要对样品作特殊准备, 因此 SEM 作为掺杂剖析的工具具有相当强的潜力, 受到了很多研究者的重视, 尤以近期的研究比较活跃.

为了使关心电子显微学的各个学科的读者能了解以上进展, 本文综述了 SEM 测量半导体材料掺杂衬度剖析的研究现状.

2 SEM 掺杂剖析对掺杂浓度的灵敏度

实验发现 SEM 的二次电子像的衬度与半导体材料的类型相关. 图 1 是用场发射扫描电镜(FEI XL30s FEG 型号)得到的二次电子像(a)、衬度的深度剖析(b)及由二次离子质谱(SIMS)测得的同一个样品掺杂量的深度剖析^[1]. 样品是用化学气相沉积法将三层有着不同掺杂量的 p 型层 Si(B)生长在 n 型 Si(As)衬底上, 各 p 型层间由未掺杂的 Si 层隔开. 测量前将样品沿 {110} 面解理, 并确保解理面上没有明显台阶. 这里衬度定义为

$$C_{pn} = \frac{I_p - I_n}{I_p + I_n},$$

其中 I_p 和 I_n 分别为 p 区和 n 区的二次电子信号强度. 图 1(a)中标出的 p 型层明显比 n 型衬底亮, 说明图像的衬度与测量区域半导体的类型有关. 另一个重要现象是, 图 1(a)中三个 p 区的亮度依次下降(b)中的衬度值 C_{pn} 台阶式减小, 这是与(c)所表示的三个区域含有不同的掺杂浓度相对应的. 也就是掺杂浓度越高的 p 区, 其衬度越大, SEM 像越亮. 从图 1(c)可知, 第三个 p 区的掺杂浓度只有 $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 但相应此区域仍明显比衬底亮, 实验测得其衬度数值仍有 6%. 表明二次电子 SEM 像对杂质浓度的灵敏度足够高, 可以满足 SIA 的第一个要求. 衬度与掺杂浓度的相关性还可以从图 2 中更直接地看出来, 图 2 是样品 Si 的衬度随掺杂浓度的变化, 衬度 C_{pn} 与掺杂浓度的对数有近似线性关系^[1]. 在其他样品如 Zn 和 InP 中也发现了类似的关系^[6].

3 SEM 掺杂剖析的空间分辨率

这里说的空间分辨率是 SEM 中用二次电子探测器能够探测到的最窄的掺杂层厚度, 空间分辨率是制约该分析技术能否具有实际应用价值的一个重要方面. 图 3 中采用的是厚度不同的掺 B 的 p 型 Si 样品, p 型层厚度为 1, 2, 3, 5, 10, 30nm. 每层的掺杂浓度为 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 掺杂的层与层之间由未掺杂的 Si 层隔开. 图 3(a)是二次电子像(b)是衬度的深度剖析^[1]. 由于掺杂层比较薄, 二次电子像衬度

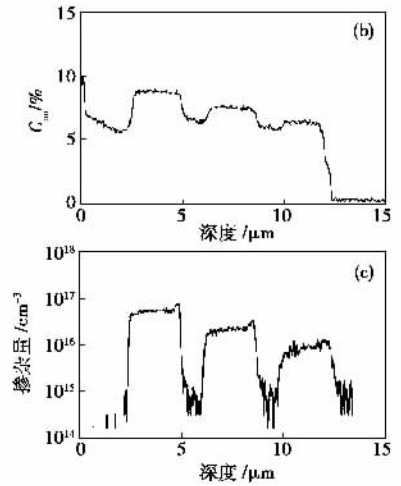
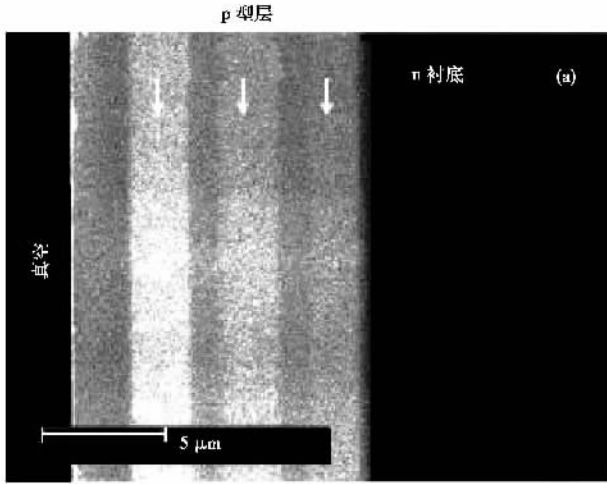


图1 (a)SEM 的二次电子像 (b)SEM 衬度随深度的变化 (c)二次离子质谱测得的掺杂量的深度剖析

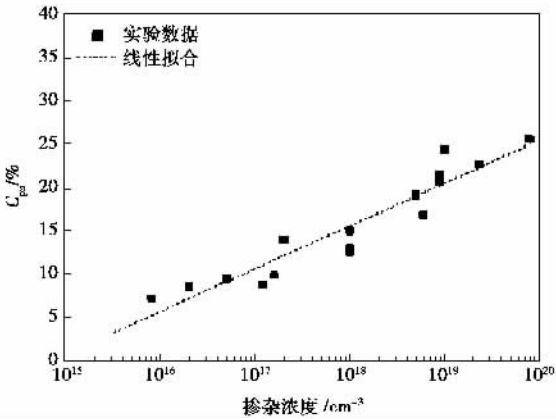


图2 样品 Si 的衬度随掺杂浓度的变化

低且有噪声. 对于小电子束斑, 则电子数目少, 图像噪声大, 但可提高掺杂衬度和分辨率. 电子束斑大则与之相反, 实验上需折衷选择一个电子束尺寸. 这里使用的电子束直径为 16nm. 图3 (a)的 SEM 像中所有掺杂的 p 型层包括只有 1 nm 厚的掺杂层区域都有一条比 n 型衬底亮得多的线条, 说明都被 SEM 检测到了. 由于使用的束斑尺寸是 16nm, 比大多数掺杂层宽, 因此观察到的图像中线条有一个峰展宽效应, 峰宽至少为 16nm. 如果实验采用椭圆状电子束, 可能可以使用尺寸小一点的电子束斑. 用直径为 16nm 的电子束能够探测到只有 1nm 厚的掺杂层, 一方面说明是 1nm 厚的掺杂层本身固有地产生了高衬度, 另一方面也证明了这种技术在表征半导体材料掺杂剖析时是强有力的.

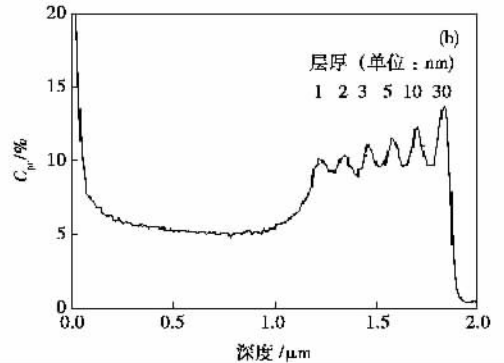
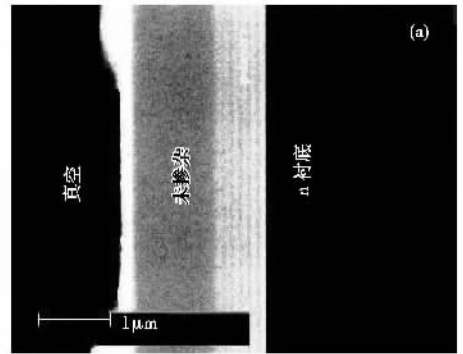


图3 含有不同厚度的掺杂层 p 型 Si 样品的 (a)二次电子像; (b)衬度随深度的变化

4 衬度反转

多数的研究发现很容易得到 p-n 结或掺杂量不同的 p 型半导体的衬度像, 但掺杂量不同的 n 型半导体区域的衬度很低, 不能被检测^[1,4,5,7-8]. Schönjahn 等^[9]发现对二次电子进行能量过滤能增强衬度, 从而使掺杂的 n 区也能够被区分和成像.

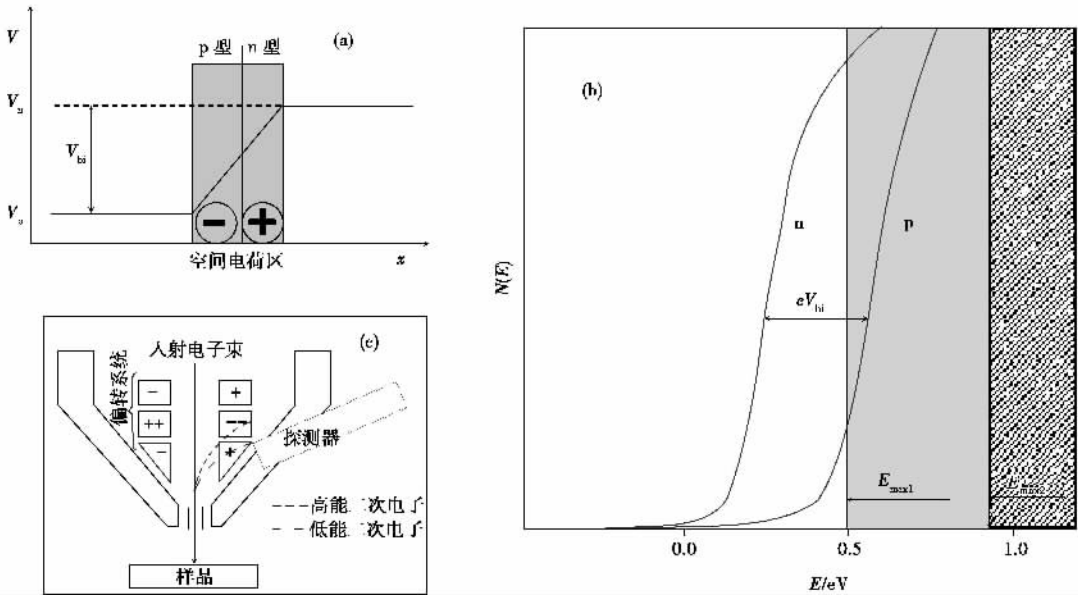


图4 能量过滤原理示意图 (a)没有偏压的p-n结上的内部势 (b)n区和p区的二次电子能谱 (c)装置示意图

能量过滤的原理可以参见图4. 半导体p-n结上p区和n区间势的差别称为p-n结上的内部势 V_{bi} ($V_{bi} = V_n - V_p$) [示意图如图4(a)]. 由于内部势 V_{bi} 的存在, 使得p区的二次电子能谱相对于n区向高能区移动了, 如图4(b). 在进行能量过滤的二次电子像的测量时, 引进一个截止能 E_{max} , 实验过程中使得能量大于此截止能的二次电子不允许到达探测器中. 图中标出的 E_{max1} 和 E_{max2} 就是截止能的两个例子. 例如截止能设为 E_{max1} 时, 由于从p区出来的二次电子只有极少能到达探测器, $I_p \rightarrow 0$, 则 $|I_p - I_n|$ 增大, 引起衬度值有很大增强; 并且由于此时p区的强度明显小于n区的强度 $I_p < I_n$, 则 $C_{pn} = (I_p - I_n) / (I_p + I_n) < 0$, 与没有进行能量过滤时($C_{pn} > 0$)相比, 衬度发生了反转. 如果截止能设为 E_{max2} , 则 I_p 和 I_n 都有所减小, 但 $|I_p - I_n|$ 的变化不大, 衬度的增强的主要原因是 $I_p + I_n$ 的减小, 从而衬度增加的幅值也较小. 实验上使用一套偏转电极产生垂直于入射电子束方向的静电偏转场, 如图4(c)所示, 能量较高的二次电子纵向位移大, 不能到达探测器, 而能量较低的二次电子纵向位移小, 可以被探测器探测到. 调整偏转电极的电压 D 可以改变截止能.

图5(a)是实验使用的样品示意图, 样品包含一系列Si层和P掺杂的Si层. 图中标注了各掺杂层的掺杂量. (b)是没有采用能量过滤的二次电子像, 只能模糊地观察到两层. (c)是采用能量过滤的二次电子像, 五层n型材料都能明显观察到. 但与前面的图1、图3相反, 这里掺杂浓度越高二次电子像越

暗, 也就是衬度发生了反转. 衬度是否发生反转与截止能的大小有关. 图6是在一个p-n结测试样品上得到的衬度随偏转系统电压 D 的变化, 图中分别插入了 $D = 8V$ 和 $D = 50V$ 时测得的SEM像. 可见 D 较大时, p区比n区亮, 衬度为正, 而 D 降低到8V时, 发生了衬度反转, p区比n区暗, 衬度值小于0.

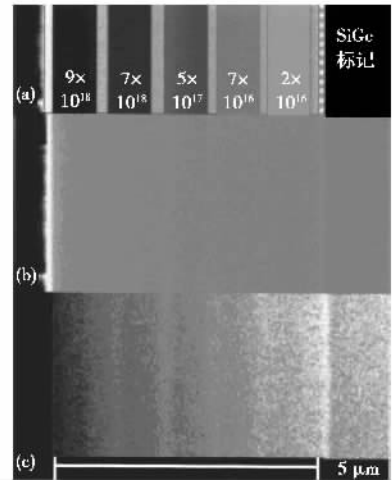


图5 (a)样品示意图 (b)没有采用能量过滤的二次电子像; (c)采用能量过滤的二次电子像

5 其他实验因素的影响

实验研究发现, 掺杂衬度除了与测量区域类型和掺杂浓度有关外, 还受很多其他因素的影响. 图7是衬度随入射电子束电压的变化^[10], 入射电子束能

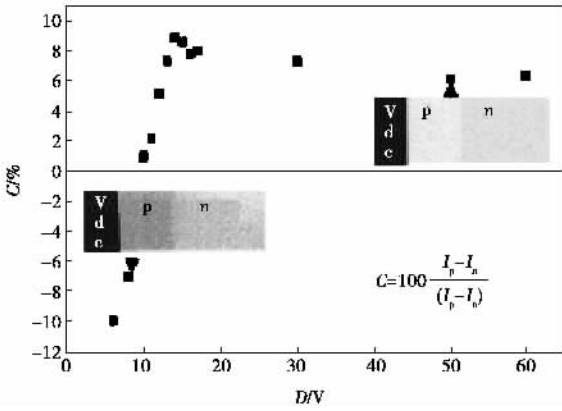


图6 衬度随变流装置电压 D 的变化(图中小插图为 $D = 8\text{V}$ 和 $D = 50\text{V}$ 时的 SEM 像)

量增大时衬度先增加后减小,在 1keV 时达到最大值约 30% . 衬度值的大小还与探测器位置、扫描速率、放大倍数等实验因素有关^[10,11]. 常规的探测器在物镜下面(如图8中的小插图),得到的衬度很小,而将探测器放在物镜的上方时衬度增加了十几倍,如图8中的曲线^[10]. 这可能是由于在物镜上方的探测器抑制了背散射电子信号,探测到的是窄能量范围内的二次电子,即起到了能量过滤的作用. 快速扫描时样品表面充电,放大倍数很大时产生了电子-空穴对,它们都影响了内部势从而影响衬度. 另外如延长电子束曝光时间会引起样品表面污染,导致衬度降低^[10],因此定量测量一般都在新鲜的、未受过电子束辐照的样品上进行. 在 $p-n$ 结上加偏压可以改变 p 区和 n 区的二次电子能谱,使衬度减小^[11]. 样品的测试温度、倾斜程度,工作距离对衬度也有一定的影响^[1,10,11]. 因此应尽可能采用新鲜的样品,放置在合适的温度环境和位置上,选择适当的截止能,以快速扫描方式,由位于物镜上方的探测器进行测量,得到高衬度的剖析像.

6 可能的机理

二次电子的能量很低,只有 $0-50\text{eV}$,过去发现在使用扫描电镜进行测量时,由于二次电子对试样表面电位比较敏感,可以形成电压衬度. 目前人们对于形成 SEM 二次电子像掺杂衬度的机理的解释主要有两种:一种是半导体外真空能级的三维变化和表面能带弯曲^[6];另一种是由内部电压引起的样品外的局域电场的影响^[1]. 后者与 SEM 中的电压衬度的机理相关联. 另外所提出的可能的机理还有边缘

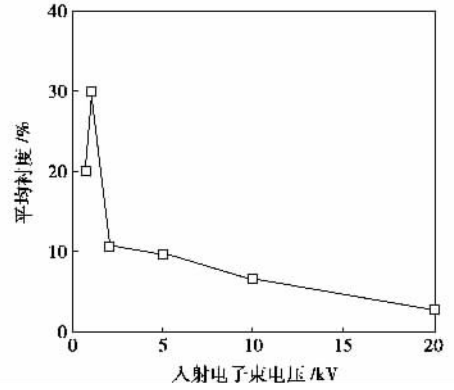


图7 衬度随入射电子束电压的变化

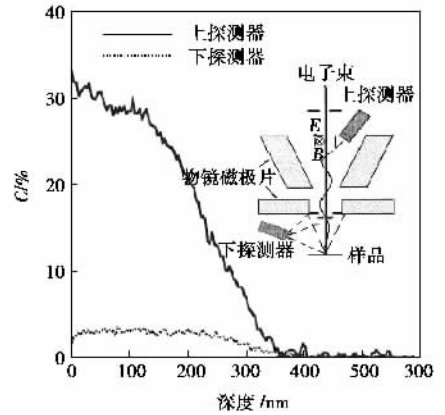


图8 上、下两种探测器得到的衬度随垂直方向深度的变化(插图是实验装置示意图)

场效应^[3],表面污染^[12],掺杂与二次电子产额的相关^[13],与二次电子能量分布的相关^[9],与二次电子角度分布的相关^[14],与二次电子非弹性散射平均自由程和表面势垒隧穿几率的相关^[15]等. 我们这里简要介绍两种主要的机理:能带弯曲机理和局域电场机理.

对于干净的没有缺陷的表面,其能带结构是平直的,没有能带弯曲. 但通常情况下,半导体表面易被杂质污染且有缺陷和吸附物,界面破坏了晶格排列的周期性,在其上产生不饱和原子键,这种原子键会诱导出电子态. 因而在能带间隙之间引入附加的表面态能级. 表面态可从块状材料中捕获自由载流子,从而在表面造成电荷积累区,引起表面势,产生能带的弯曲. 能带弯曲效应不可忽视,例如 0.05 单层的氧引起的能带弯曲达 0.15eV . 图9是材料中包含相同宽度交叉放置的 n 型和 p 型层能带弯曲示意图. E_c 、 E_v 、 E_F 、 E_∞ 分别为导带底、价带顶、费米能级

和无穷远处(也可理解为二次电子探头处)真空能级. 一个二次电子要从样品中发射出来必须具有足够的能量克服表面势垒, 半导体中对二次电子发射影响最大的是价带边能级和真空能级的能量差 $E_{\infty} - E_v$. 由于 p 型材料的价带能级大于 n 型材料, $E_v(p) > E_v(n)$, 因此有 $E_{\infty} - E_v(p) < E_{\infty} - E_v(n)$, 即在 p 型材料中从价带激发一个电子到真空需要传输的能量较小, 于是相对于 n 型材料, p 型材料中二次电子发射需要的能量降低, 二次电子产额增加, p 区比 n 区亮. 表面能带弯曲程度受半导体掺杂类型和掺杂量的影响, 因此二次电子像中包含有掺杂分布的信息.

样品外局域电场的机理认为 p-n 结上的内部势将引起半导体在表面处形成局域电场, 局域电场的存在必然引起真空能级的改变, 从而影响二次电子的发射. 局域电场机理与扫描电镜中由于样品表面电位差别形成电压衬度的原理是一致的. p 型材料在表面附近的内部电场有正极性, n 型材料在表面附近的内部电场有负极性. 因此 p 型半导体[图 9 (b)]中, 电场向表面加速电子, 而在 n 型材料[图 9 (a)]中电场使电子返回到半导体中. 因此 p 型层比

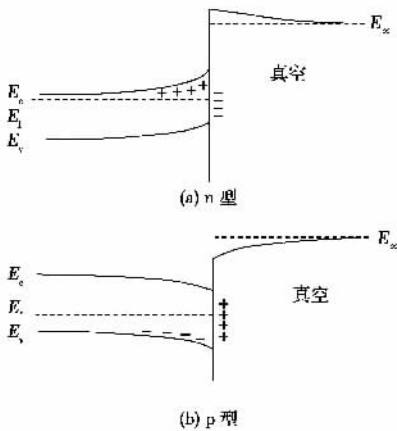


图 9 能带弯曲示意图 (a) n 型 (b) p 型 (E_c , E_v , E_F , E_{∞} 分别为导带底、价带顶、费米能级和真空能级)

n 型层的二次电子多. 许多实验结果都与局域场效应定性一致. 如在 p-n 结上加正偏压引起衬度降低, 加负偏压引起衬度升高, 这是由于正偏压降低了 p-n 结上的内部势, 负偏压增加了内部势; 升高样品温度(内部势减小)导致衬度降低, 增加束流密度也会引起衬度降低(因为入射束流产生电子空穴对使 p-n 结上正偏压加大)等.

用 SEM 测得的半导体二次电子衬度像既具有较高的空间分辨率, 对掺杂浓度又具有极强的灵敏度, 可实现材料微区中缺陷、杂质分布、掺杂浓度和成分差别等的可视化分析, 对于半导体器件的表征、检测和定量分析方面有重要的应用前景, 值得人们予以密切的关注.

参 考 文 献

[1] Elliott S L, Broom R F, Humphreys C J. J. Appl. Phys., 2002 91 9116
 [2] Subrahramanyan R. J. Vac. Sci. Technol. B, 1992, 10 358
 [3] Chang T H P, Nixon W C. Solid-State Electron., 1967, 10 : 701
 [4] Perovic D D, Castell M R, Howie A *et al.* Ultramicroscopy, 1995 58 104
 [5] Turan R, Perovic D D, Houghton D C. Appl. Phys. Lett., 1996 69 1593
 [6] Sealy C P, Castell M R, Wilshaw P R. J. Electron Microscop., 2000 49 311
 [7] Castell M R, Simpson T W, Mitchell I V *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999 74 2304
 [8] Venables D, Jain H, Collins D C. J. Vac. Sci. Technol. B, 1998 16 362
 [9] Schönjahn C, Humphreys C J, Glick M. J. Appl. Phys., 2002 92 7667
 [10] Venables D, Maher D M. J. Vac. Sci. Technol. B, 1996 14 : 421
 [11] Mullerova I, El-Gomati M M, Frank L. Ultramicroscopy, 2002 93 223
 [12] El-Gomati M M, Wells T C R. Appl. Phys. Lett., 2001 79 : 2931
 [13] Iwase F, Nakamura Y. Appl. Phys. Lett., 1997 71 2142
 [14] Schönjahn C, Broom R F, Humphreys C J. Appl. Phys. Lett. 2003 83 293
 [15] Howie A. Microscop. Microanal., 2000 6 291

封 面

封面照片是中国科学院紫金山天文台青海射电天文观测站的 13.7m 的毫米波射电望远镜照片, 位于海拔 3200m 的青海高原. 该望远镜工作频段为 85—115GHz, 配备了由紫金山天文台自行研制的高灵敏度的 SIS 超导混频接收机和多谱线后端接收系统, 是我国毫米波段唯一的大中型天文观测设备.

13.7m 毫米波射电望远镜主要用于宇宙毫米波射电天文观测, 提供国内外研究人员进行银河系内分子云与恒星形成研究、行星状星云研究、恒星晚期演化研究、星际介质物

说 明

理、星际分子谱线巡天等现代天文学和天体物理若干前沿领域的开放的天文观测研究. 该望远镜也用于观测研究太阳、月球、彗星. 该望远镜在 1990—1996 年间曾发现了 100 多个新的水脉泽源, 1997—2003 年间发现了近 200 个银河恒星形成区的高速气流外流源和一大批重要的银河系恒星形成区.

望远镜设备常年对国内外研究人员开放使用, 先后有日本、巴西、俄罗斯、德国、荷兰等国家和地区的研究人员使用该设备.

(中国科学院紫金山天文台 杨戟)