

氧离子和氮离子共注入硅形成绝缘埋层的 微观结构及其光学性质

俞跃辉 林成鲁 朱文化 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室, 上海)

卢 江

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 安徽合肥)

摘要 本文利用俄歇能谱和红外吸收谱研究了硅中 O^+ (200 keV , $1.8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) 和 N^+ (180 keV , $4 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) 共注入、并经 1200°C 、 2h 退火后所形成的绝缘埋层的微观结构及其光学性质。结果表明： O^+ 和 N^+ 共注入所形成的绝缘埋层是由 SiO_2 相和饱和氧化硅态组成；在氧化硅埋层的两侧形成氮氧化硅薄层；表面硅-埋层的界面和埋层-体硅的界面的化学结构无明显差异。通过对波数范围在 $5000\text{—}1700\text{ cm}^{-1}$ 的红外反射谱的计算机模拟，得到了该绝缘埋层的折射率、厚度等有关的参数值，这些结果与离子背散射谱的分析结果相一致。本文还讨论了绝缘埋层的形成特征。

关键词 O^+ , N^+ 共注入；绝缘埋层；微观结构；光学性质

一、引言

离子注入已成为制造大规模和超大规模集成电路的关键工艺之一。目前又在发展用氧或氮离子注入，在 Si 片中形成 SiO_2 或 Si_3N_4 埋层，而表面层仍保持单晶状态，形成离子注入 SOI (Semiconductor On Insulator) 结构。目前，离子注入 SOI 材料的研究工作主要集中在 O^+ 注入形成 SOI 结构^[1-5]。用氮离子束合成 SOI 材料的主要优点是只需经相对较低的温度 1200°C 退火就能获得晶格完整性良好的表层硅和具有突变界面的绝缘埋层^[6]。相比之下， O^+ 合成的 SOI 结构必须经 1300°C 退火^[7]，而在 1300°C 下高温热退火，会使 O^+ 注入形成的 SOI 结构杂质沾污程度增高。 N^+ 注入形成 SOI 结构的问题是 1200°C 的退火会使氮化硅埋层晶体化，导致介电特性衰退^[8]。如将 O^+ 和 N^+ 注入相结合，则既可降低退火温度，又可获得适用于集成电路的最佳 SOI 结构^[9]。在这些研究工作中，应用透射电镜 (TEM)，背散射和沟道技术 (RBS/C)，二次离子质谱 (SIMS) 等获得了 SOI 结构中的原子分布，空间结构以及表面硅晶格完整性的信息。但至今尚未对 O^+ 和 N^+ 共注入形成绝缘埋层微观结构和光学性质进行过系统的研究。因此，本文应用俄歇电子能谱 (AES) 和红外吸收谱研究了 O^+ 和 N^+ 共注入形成绝缘埋

层的化学结构。结果表明,埋层的化学结构是复杂的,氮富集于表层硅-埋层和埋层-体硅的两个界面处,并形成氮氧化硅薄层。通过对波数范围在 $5000-1700\text{ cm}^{-1}$ 的红外反射谱的计算机模拟,得到了绝缘埋层的折射率分布等有关参量。模拟计算所得到的折射率深度分布与 AES, RBS/C 等分析方法所得的结果相一致。

二、实验方法

电阻率为 $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 n 型 $\langle 100 \rangle$ 硅单晶中先注入能量为 200 keV , 剂量为 $1.8 \times 10^{18}\text{ cm}^{-2}$ 的氧离子, 然后再注入能量为 180 keV , 剂量为 $4 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ 的氮离子。注入时, 硅衬底温度保持在 $500-550^\circ\text{C}$ 。注入后进行 1200°C , 2h 的热退火, 以便表层硅能重新固相外延生长, 并形成连续的绝缘埋层。退火后的样品用 PH550 ESCA/SAM 系统进行 AES 和 XPS 分析, 以获得绝缘埋层的化学组份和结构特征。用 7199-C 型傅里叶快速变换红外光谱仪进行红外吸收谱的分析。用 Perkin-Elmer 983 型双束红外光谱仪进行红外反射谱测量。(Perkin-Elmer 983 的绝对反射率测量误差为 $\pm 1\%$ 。) 反射率是在入射光垂直照射于注入表面的情况下测量的。离子注入面和背面之间的多次反射由于背面粗糙可以消除。为了获得样品的绝对反射率, 将从样品表面反射出的光的强度与一高质量 Al 镜上反射出的光的强度进行比较。在 3SDH 串列加速器上以 2 MeV He^+ 进行离子背散射和沟道分析。

三、结果和讨论

1. 埋层的微观结构

图 1 为先用能量为 200 keV , 剂量为 $1.8 \times 10^{18}\text{ cm}^{-2}$ 的 O^+ , 然后再用能量为 180 keV , 剂量为 $4 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ 的 N^+ 注入硅, 并经 1200°C 2h 退火形成的 SOI 结构的组份随深度的变化。图 1 中组份与 4 个俄歇峰相对应, 即在 375 eV 处的氮俄歇峰, 在 495 eV 处的氧俄歇峰, 在 76 eV 处的硅俄歇峰和特征能量在 $85-92\text{ eV}$ 内变化的硅俄歇峰。图 2 为能量在 $50-100\text{ eV}$ 内的硅俄歇能谱。

在图 1 中, 整个 SOI 结构可分成 5 个区域; 在区域 (a) 中, 只有与纯硅 LVV 俄歇电子跃迁对应的位于 92 eV 处的硅俄歇峰, 没有氧和氮俄歇峰。当通过区域 (b) 时, 硅俄歇峰从 92 eV 连续地偏移到 87 eV , 出现了 495 eV 处的氧峰, 也开始出现强的位于 375 eV 处的氮俄歇峰。进入区域 (c), 出现了位于 85 eV 处的新的硅俄歇峰, 与这个硅俄歇峰对应的硅的化学态既不同于纯硅中的硅也不同于 SiO_2 中的硅。在区域 (c) 中, 存在 85 eV 和 76 eV 两个硅俄歇峰, 495 eV 的氧俄歇峰, 但没有发现位于 375 eV 处氮俄歇峰。 85 eV 硅俄歇峰强度与位于 76 eV 处的 SiO_2 中硅俄歇峰强度之比在区域 (c) 中保持恒定。当穿过区域 (d) 时, 氧俄歇峰强度逐渐下降, 硅俄歇峰连续地从 85 eV 偏移到 92 eV , 而且存在强的氮俄歇峰。一进入区域 (e) 中, 只有强的 92 eV 处的纯硅的硅俄歇峰。从图 2 中还可看到, 在整个 SOI 结构中, 即区域 (a), (b), (c), (d), (e) 中, 硅的 LVV 俄歇电子跃迁所产生的硅俄歇峰的峰形是不同的。

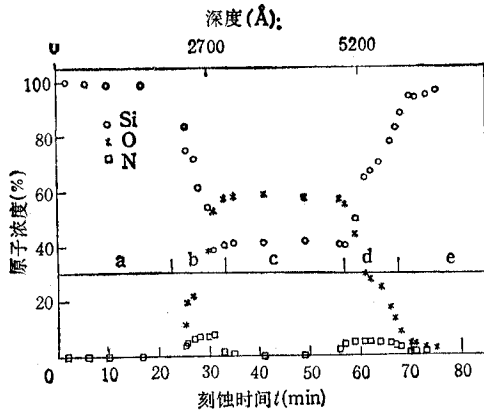


图1 俄歇能谱分析所得的 O^+ 和 N^+ 共注入并经热退火后的 SOI 样品的化学组份分布。

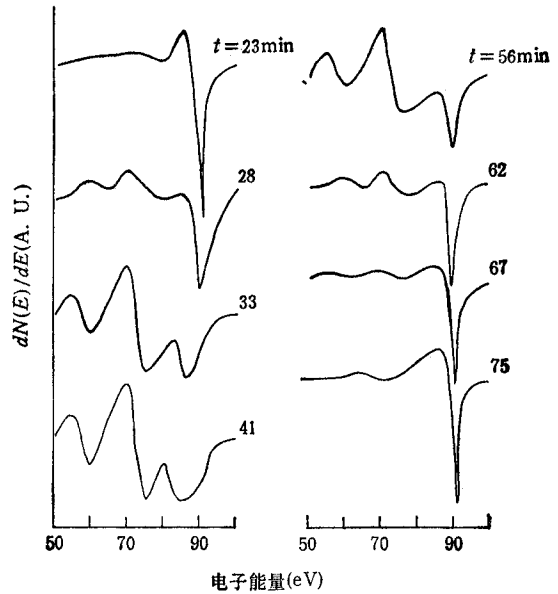


图2 与图1对应的硅的俄歇能谱

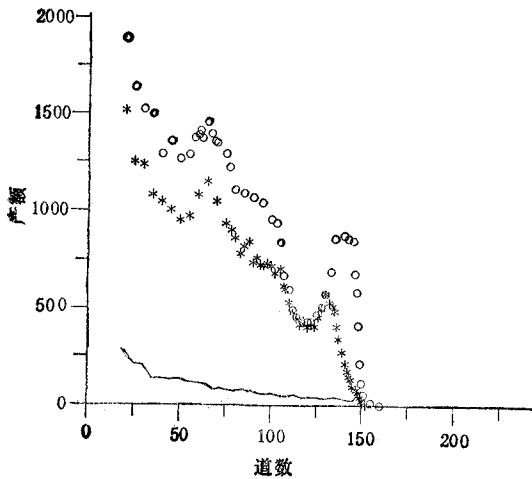


图3 图1中 SOI 样品的离子背散射谱
 ○○○随机谱；***沟道谱；
 ——单晶硅定向谱

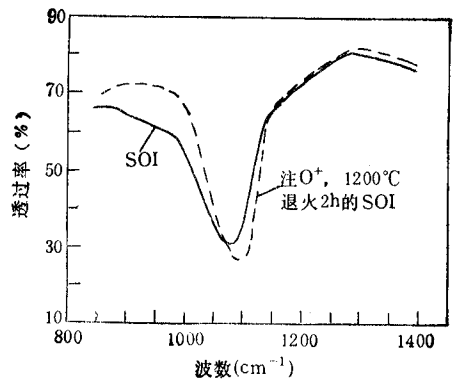


图4 图1中 SOI 样品的红外吸收谱(实线)；
 O^+ (200 keV, $1.8 \times 10^{18}/cm^2$) 注入硅并经
 1200°C, 2h 退火后形成的 SOI 样品的红外
 吸收谱(虚线)

图3是这种 SOI 结构的 RBS 能谱。从图1和图3可知,区域 (b), (c) 和 (d) 是埋层。在埋层区域 (c) 中,位于 76 eV 和 85 eV 的硅俄歇峰强度与氧俄歇峰强度之比保持恒定。这表明区域 (c) 中组份分布是均匀的。这是由于固体中俄歇过程是由固体材料中键合特征所决定的^[10]。而氧化硅中缺陷是本征分解反应 $Si + SiO_2 \rightarrow 2SiO$ 的反应中心^[11]。因此,对由氧离子和氮离子共注入形成的介质埋层中,损伤主要存在于埋层中,而且在退火过程中,损伤转变产生的新缺陷又促进了氧化硅埋层中的本征分解反应,产生大量的不饱和氧化硅,这也就是氧化硅埋层中存在与不饱和氧化硅中的硅化学态对

应的 85 eV 硅俄歇峰的原因。

俄歇能谱研究还表明, O^+ 和 N^+ 共注入形成的 SOI 结构中氮的分布存在两个峰值, 分别对应于埋层的上界面和下界面, 如图 1 所示。用 TRIM 88 计算的 200 keV O^+ 在硅中射程 R_p 为 0.47 μm , 180 keV N^+ 在硅中射程 R_p 为 0.48 μm 。因此, 当对 O^+

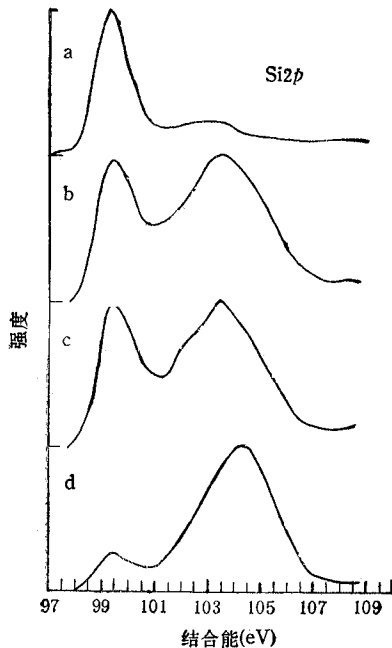


图 5 图 1 中 SOI 样品在区域 (b) 中与不同刻蚀深度 (a), (b), (c), (d) 对应的 XPS 谱

注入硅中再注入 N^+ 时, 由于高温下氮在氧化硅中具有很大的扩散系数, 而使氮迅速扩散到埋层的两侧。1200 $^{\circ}\text{C}$, 2h 的热退火足以使在埋层的上界面和下界面处形成薄的氮氧化硅层。图 4 为同一结构的红外吸收谱, 氮氧化硅的形成引起了透过率下降^[12]1000 cm^{-1} 。

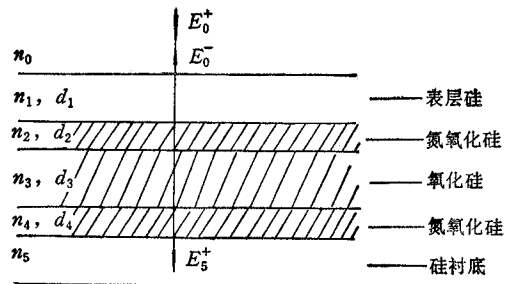


图 6 模拟计算采用的 SOI 样品的多层介质的光路模型

$n_i, d_i (i = 1, 2, 3, 4)$ 分别为第 i 层的折射率和厚度。

在 AES 分析的基础上, 表层硅刻蚀掉以后的氮氧化硅层的 XPS 谱示于图 5。从图 5 可见, 随着刻蚀深度从 (a) 到 (d) 穿过氮氧化硅层, Si 2p 峰的峰形发生了变化。图 5(a) 给出了结合能为 99.5 eV 的纯硅的 Si 2p 峰; 图 5(d) 给出了结合能为 104.1 eV 的氧化硅中的 Si 2p 峰, 此峰半峰宽为 3.0 eV, 宽于热 SiO_2 中 Si 2p 峰的半峰宽 (2.0 eV)。这主要是氧化硅埋层中存在不饱和氧化硅所致。图 5(b), (c) 给出的 Si 2p 峰完全不同于纯硅中的 Si 2p 峰或氧化硅中的 Si 2p 峰。这表明确有氮氧化硅形成^[13]。

2. 埋层的光学性质

O^+ 和 N^+ 共注入硅形成氮氧化硅和氧化硅埋层, 由于氮氧化硅和氧化硅埋层折射率的变化产生了在红外反射谱中的干涉效应。卢瑟福背散射能谱 (RBS), 俄歇能谱 (AES) 和红外吸收谱的研究表明, O^+ 和 N^+ 共注入硅所形成的 SOI 结构分成三层: 表层硅、由氮氧化硅薄层与氧化硅层构成的埋层和硅衬底。

根据光在多层结构介质中的干涉理论^[14], 从表面和介质内部反射出来的光束发生相干涉, 因而对不同波长的入射光, 反射率亦不相同。如图 6 所示 O^+ 和 N^+ 共注入人形成的 SOI 结构, 表面的电矢量与最后的衬底中的电矢量有如下关系:

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = \frac{(C_1)(C_2)(C_3)(C_4)(C_5)}{t_1 t_2 t_3 t_4 t_5} \begin{bmatrix} E_5^+ \\ E_5^- \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$(C_1) = \begin{bmatrix} 1 & r_1 \\ r_1 & 1 \end{bmatrix}, (C_i) = \begin{bmatrix} e^{i\delta_{i-1}} & r_i e^{i\delta_{i-1}} \\ r_i e^{-i\delta_{i-1}} & e^{-i\delta_{i-1}} \end{bmatrix}$$

$$\delta_i = \frac{2\pi n_{i-1} d_{i-1}}{\lambda}, (i = 1, 2, 3, 4, 5)$$

$r_i, t_i (i = 1, 2, 3, 4, 5)$ 是第 i 个界面上反射和透射率的费涅尔系数。

E_0^+, E_5^+ 和 E_0^-, E_5^- 分别为表面和衬底入射光束和反射光束的电矢量, 由于本文中样品背面粗糙, 故衬底中不存在反射光 E_5^- , 即 $E_5^- \equiv 0$ 。

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} = (C_1)(C_2)(C_3)(C_4)(C_5)$$

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = \frac{1}{t_1 t_2 t_3 t_4 t_5} \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_5^+ \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2)$$

从而得反射率 $R = |E_0^-/E_0^+|^2 = (c \cdot c^*) / (a \cdot a^*)$ 。因此对不同的人射波长 λ , 求出矩阵 (c) 的乘积即可得反射率 R 。在 $5000-1700 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内, 消光系数 $K_i = 0, (i = 1, 2, 3, 4, 5)$ 。硅衬底折射率 n_s 与波长的关系为

$$n_s = \left(4.1476 + \frac{5.8876 \times 10^9}{27973^2 - L^2} \right)^{1/2}, \quad L = 1/\lambda \quad (3)$$

基于多层薄膜的理论模型, 我们建立了垂直入射条件下的反射谱的计算机模拟程序, 并在离子束合成多层薄膜材料的结构分析中予以应用^[15-17]。实验谱的计算机拟合是通过调整多层薄膜模型中参量使约化均方 χ^2 达最小。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(R_{i, \text{测量}} - R_{i, \text{计算}})^2}{N - N_p} \quad (4)$$

其中, N_p 是实验谱中数据点数, N 是模型参量数。

理论谱与实验谱的拟合过程表明, 在达到最佳拟合时, 多层薄膜模型中的参量如氧化硅埋层的折射率和厚度, 表层硅的厚度等都是确定的。图 7(a) 中实线为 O^+ 和 N^+ 共

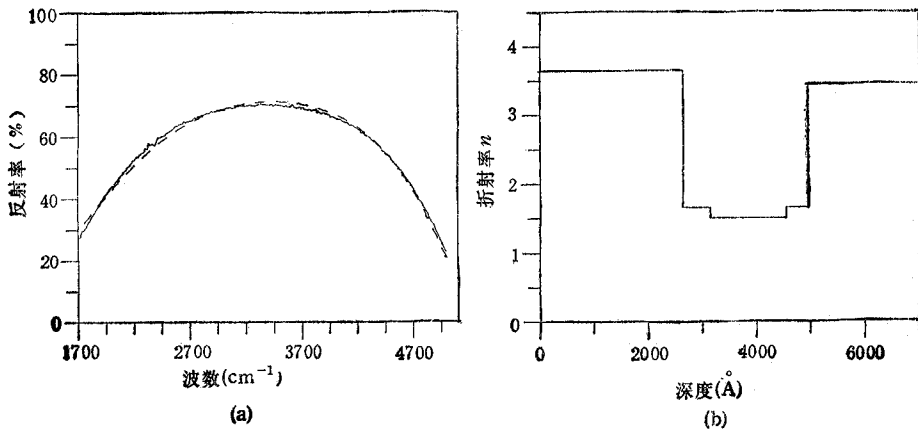


图 7 (a) 图 1 中 SOI 样品的红外反射谱(实线)和模拟得出的红外反射谱(虚线)
(b) 模拟计算得出的折射率分布曲线

注入硅并经 1200°C , 2h 退火后的红外反射谱; 虚线为最佳理论拟合谱。用非线性最小二乘法使理论谱与实验谱得到最佳拟合。图 7(b) 为该样品的折射率深度分布。此折射率分布就是由最佳拟合参量确定的拟合函数。从图 7(b) 可知, 在经 1200°C , 2h 退火后, O^+ 和 N^+ 共注入形成连续的介质埋层, 在埋层中部为氧化硅, 在埋层的两界面处为氮氧化硅薄层。整个埋层厚度为 $0.230\ \mu\text{m}$ 。从图 7(b) 还可知, 这时表层硅的晶格完整性不是很好, 它的折射率 (3.65) 不同于单晶硅的折射率 (3.46)。这与 RBS/C 的分析结果相一致。表层硅的厚度为 $0.265\ \mu\text{m}$ 。

相对于图 7 中最佳拟合参量的埋层厚度改变 $\pm 0.030\ \mu\text{m}$ 时, 所对应的红外反射谱见图 8(a)。图 8(b) 为与这种氧化硅埋层厚度相对应的折射率的深度分布。结果表明, 当氧化硅埋层厚度相对于最佳拟合参量中氧化硅埋层厚度改变 $\pm 0.030\ \mu\text{m}$ 时, χ^2 增大 8 倍, 使得理论谱不同于实验谱。上述结果表明, 用红外反射干涉谱和计算机拟合相结合的方法确定 SOI 结构参量的准确度是很高的。

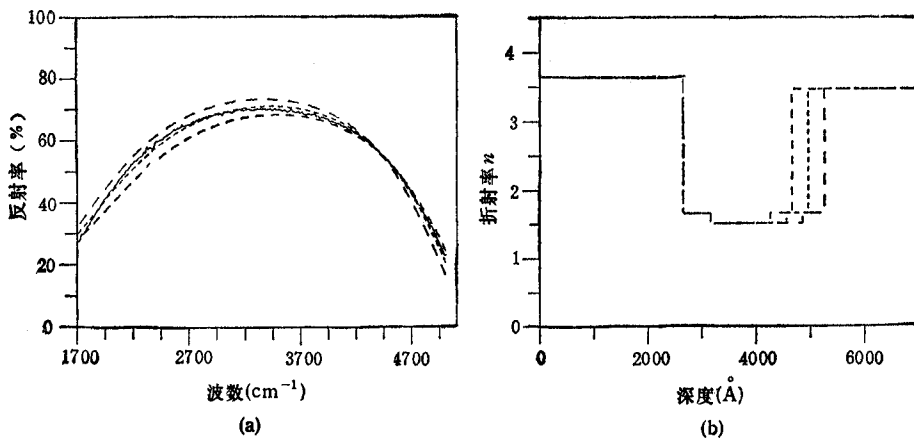


图 8 (a) 图 1 中 SOI 样品的红外反射谱(实线)和模拟得出的不同埋层厚度下的红外反射谱
(b) 模拟计算所得的不同埋层厚度下折射率分布曲线

四、结 论

我们用俄歇能谱, 红外吸收和红外反射谱研究了 O^+ ($200\ \text{keV}$, $1.8 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-2}$) 和 N^+ ($180\ \text{keV}$, $4 \times 10^{17}\ \text{cm}^{-2}$) 共注入并经过 1200°C , 2h 退火形成的 SOI 的埋层的微观结构和光学性质。研究表明: 埋层中存在一个与俄歇跃迁位于 $85\ \text{eV}$ 处的硅俄歇峰相对应的硅化学态。这个化学态存在于整个氧化硅埋层中, 并且能量位于 $85\ \text{eV}$ 处硅俄歇峰强度与位于 $76\ \text{eV}$ 处 SiO_2 中硅俄歇峰强度之比保持恒定。这是由于高能、大剂量氧和氮离子注入埋层中所产生的损伤及其在随后退火中产生的高密度缺陷所致。在退火过程中, 这些缺陷成为氧化硅中的分解反应 $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$ 的反应中心。

研究结果还表明: 在埋层中, 氮的组份分布存在两个极大值, 分别位于埋层的上、下两界面处。这是因为氧离子注入的硅中再注入氮离子, 由于高温下氮在氧化硅中具有大的扩散系数而使氮迅速扩散到埋层的两侧, 并且 1200°C , 2h 的热退火足以使埋层两侧形

成氮氧化硅。红外吸收谱的分析亦证实了埋层中氮氧化硅层的形成。

这种 SOI 结构中, 由于氮氧化硅和氧化硅埋层折射率的变化产生了在波数范围 $5000-1700\text{ cm}^{-1}$ 的红外反射谱中的干涉效应。用本文所描述的理论模型和分析程序^[15-17], 可以使理论谱与实验谱得到最佳拟合, 并由此获得了 O^+ 和 N^+ 共注入形成 SOI 结构的表层硅和埋层的厚度和折射率数值。这进一步证实了在基于一定的理论模型基础上, 应用计算机解析红外反射谱是 SOI 结构非破坏性分析的有效方法。

参 考 文 献

- [1] R. C. Barkie, et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, **B32**(1989), 433.
- [2] R. F. Pinizzotto, *J. Cryst. Growth*, **63**(1988), 559.
- [3] C. G. Tupper, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 57.
- [4] T. Makino, J. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 267.
- [5] R. C. Barkie, et al., *J. Phys.*, **C19**(1986), 6417.
- [6] Z. Zimmer, H. Vogt, *IEEE Trans. on ED*, **ED-30**(1983), 1515.
- [7] C. D. Meekison et al., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, Vol. **76**, (1985), 489.
- [8] J. Petrozzello, et al., *J. Appl. Phys.*, **58**(1988), 427.
- [9] K. J. Resson, et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, **B32**(1988), 427.
- [10] A. Joshi, et al., Auger enargy spectroscopic analysis, in "Method of Surface Analysis", ed. A. W. Czanderna (Elsevier, Amsterdam, 1975) ch. 5.
- [11] R. Tromp, et al., *Phys. Rev. Lett.* **55**(1985), 2332.
- [12] M. L. Naiman, et al., Effect of nitridation of silicon dioxide on it infrared spectrum, in Proc. Silicon Nitride Thin Insulatng Film, San Francisco, (1983), p. 302.
- [13] R. P. Vasquez, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 969.
- [14] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Academic, New York, (1955).
- [15] Yu Yuehui, et al., *Mater. Lett.*, **8**(1989), 95
- [16] Yu Yuehui, et al., *Appl. Surf. Sci.*, **40**(1989), 145.
- [17] 方子韦等, 半导体学报, **11**(1990), 260.

OPTICAL EFFECTS AND MICROSTRUCTURE OF BURIED INSULATION LAYER FORMED BY O^+ AND N^+ CO-IMPLANTATION

Yu Yuehui Lin Chenglu Zhu Wenhua Zou Shichang

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai)

Lu Jiang

(University of Science and Technology of China, Hefei)

Abstract The microstructure and optical properties of a buried layer formed by O^+ (200keV , $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) and N^+ (180keV , $4 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) co-implantation and annealed at 1200°C for 2h have been investigated by Auger electron, IR absorption and reflection spectroscopic measurements. The results show that the buried layer consists of silicon dioxide and SiO_x ($x < 2$) and the nitrogen segregates to the wings of the buried layer where it forms an oxynitride. By detail theoretical analysis and computer simulation of the IR reflection interference spectrum, refractive index profiles of the buried layer were obtained.

Key words O^+ and N^+ co-implantation; Buried insulation layer; Microstructure; Optical effects