

大剂量氧注入硅中的再分布理论 及其快速计算

奚雪梅 赵清太 张 兴 李映雪 王阳元

(北京大学微电子研究所 北京 100871)

陈 新 王佑祥

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 在大剂量氧注入硅形成 SIMOX(Separation by IMplanted OXygen)的物理过程分析基础上,根据单原子衬底注入过程中溅射产额与核阻止本领的本质联系,首次得到 O^+ 对硅表面溅射产额与注入能量的简洁关系式,同时提出埋 SiO_2 中的氧将主要向上界面扩散,排除了以前的作者在研究 SIMOX 材料各层厚度时采用拟合参数引起的计算不确定性. 在考虑了主要的大剂量注入效应,如体积膨胀、表面溅射、氧在 SiO_2 内的快速扩散等,得到氧在硅中的深度分布,经过超高温退火,认为氧硅发生完全的化学分凝,据此设计出快速计算大剂量、高束流氧注入后的最终氧分布的模拟程序 POISS(Program of Oxygen Implantation into Silicon Substrate),能够较为准确地反映 SIMOX 材料的特征厚度. 本程序已用于本所的 SIMOX 材料研制中.

PACC: 6170T, 6180J, 7340T; EEACC: 2550E

1 引言

SIMOX(Separation by IMplanted OXygen)经过十多年的研宄,已成为形成 SOI(Silicon-On-Insulator)材料的主导技术之一. 大剂量氧离子注入硅中并经高温退火可以在硅顶层下面形成一层埋 SiO_2 , 通过改变氧离子的注入能量和剂量可以调整埋 SiO_2 的位置和厚度, 这使 SIMOX 技术具有很强适应性. 那么, 一个准确的能计算最终氧分布情况的模型及模拟程序对于 CMOS/SOI 器件及电路模拟与制备都是很必须的. 大剂量注入时由于出现显

奚雪梅 女, 1967 年生, 讲师, 主要从事 CMOS/SOI 器件、电路模型模拟工作
赵清太 男, 1966 年生, 讲师, 主要从事离子束缺陷工程和 SOI 材料的研究工作
张 兴 男, 1965 年生, 讲师, 主要从事 CMOS/SOI 电路设计和工艺制备
1995 年 5 月 11 日收到初稿, 1995 年 7 月 30 日收到修改稿

著的表面溅射、内部体积膨胀和注入期间扩散,以及高温退火过程中氧的化学分凝等原因,无法用 TRIM(Transport of Ions in Matter)这类程序来估算其分布情况。为此,国内外开发了多种理论方法来计算这一大剂量注入过程中的氧分布。Hayashi 等^[1]首先报道了考虑膨胀、溅射和氧在埋氧化层中的扩散这几个方面影响的简单模型,通过拟合氧注入射程和在 SiO₂ 中的再分布,他们成功地计算出顶层硅和埋氧化层的厚度;Maydell-Ondrusz 等^[2]采用两个半高斯分布来计算,并考虑了硅单晶和 SiO₂ 阻止本领不同的影响,采用分段按剂量增加来考虑靶组分变化求注入分布,但最后的氧深度分布受所选取的表面溅射产额及分布剖面不对称性的影响而变化很大;最近 Bussmann 等^[3,4]以 TRIM 为基础发展了一个 IRIS (Implantation of Reactive Ions into Silicon) 程序求解氧注入分布,但引入拟合参数来描述氧注入对硅表面的溅射产额和过量氧在埋氧化层上下界面的分布;Li 等^[5,6]则发展了一套半经验模型来解析地计算 SIMOX 结构的各层参数;复旦大学的牛国富等^[7]也提出了一个描述 SIMOX 结构中硅膜和埋氧化层厚度的解析模型。所有这些作者采用理想的射程分布,人为地设置射程偏差为零来预估高温退火后材料的热分凝,并引进一些参数来拟合实验,给计算结果增加了许多不确定因素。

本文作者分析了大剂量氧注入硅的再分布物理过程,根据单原子衬底注入过程中溅射产额与核阻止本领的本质联系,作者首次得到 O⁺ 注入对硅表面溅射产额与注入能量的简洁关系式,同时提出注入到已形成连续埋 SiO₂ 中的氧将主要向上界面扩散,排除了以前的各位作者在这些问题上采用拟合参数引起的计算不确定性。在考虑了主要的大剂量注入效应,如体积膨胀、表面溅射、氧在 SiO₂ 内的快速扩散等,得到氧在硅中的深度分布,经过超高温退火,认为氧硅发生完全的化学分凝,据此设计出快速计算大剂量、高束流氧注入后的最终氧分布的模拟程序 POISS(Program of Oxygen Implantation into Silicon Substrate),能够较为准确地计算 SIMOX 材料的特征厚度,为工艺设计提供较好的参考作用。

2 再分布理论

2.1 氧注入对靶(Si)表面原子的溅射(Sputtering)

大剂量氧注入会对硅表面产生明显的刻蚀作用,也就是发生溅射。对单原子衬底注入引起的溅射产额 Y 与入射离子的能量 E 有关,根据 Yamamura 等^[8]的经典公式有:

$$Y(\epsilon) = 0.42 \times \frac{\alpha^* Q K S_n(\epsilon)}{U_s [1 + 0.35 U_s S_e(\epsilon)]} \times [1 - (E_{th}/E)^{1/2}]^{2.8} \quad (1)$$

其中 Y(ε) 是入射离子约化能量为 ε 时的溅射产额; α*、Q、E_{th} 是经验参数; U_s 是升华能 (eV); S_n(ε)、S_e(ε) 分别为核阻止本领和电子阻止本领,它们是约化能量 ε 的函数:

$$\epsilon = \frac{0.03255}{Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \times \frac{M_2}{M_1 + M_2} E (\text{eV}) \quad (2)$$

其中 Z₁、M₁ 是入射粒子的原子序数和原子量; Z₂、M₂ 是靶材料的原子序数和原子量。公式 (1) 描述的溅射产额比较复杂,且对轻离子 (H⁺、He⁺) 比较准确,对于 O⁺ 的溅射则存在一定误差。象 O⁺ 这样稍重离子较大能量注入导致的溅射主要是由入射离子对晶格的直接碰撞产生的,溅射产额是核阻止本领 S_n(ε) 的直接函数,两者应是正比的关系。由 (1)、(2), Y 正比于 S_n(ε), ε 正比于 E, 约化的核阻止本领在注入能量较高时有^[9]:

$$S_n(\epsilon) = \frac{\ln(\epsilon)}{2\epsilon} \propto \frac{\ln(E) + p}{2E} \quad (3)$$

p 为一常数. 这样溅射产额 Y 与注入能量 E 就可以用如下的简洁关系式来表示:

$$Y(E) = A \times \frac{\ln E}{E} + \frac{B}{E} + C \quad (4)$$

通过对一组实验数据^[5]进行拟合, 得到 $A = 8.939$, $B = -14.54$, $C = -3.021 \times 10^{-2}$, 理论和实验对比曲线如图 1. 从该图可以看出, 在整个能量变化范围内, 两者均拟合得很好, 表明对于氧注入形成 SIMOX, (4)式可以准确描述大剂量氧注入对硅表面的溅射.

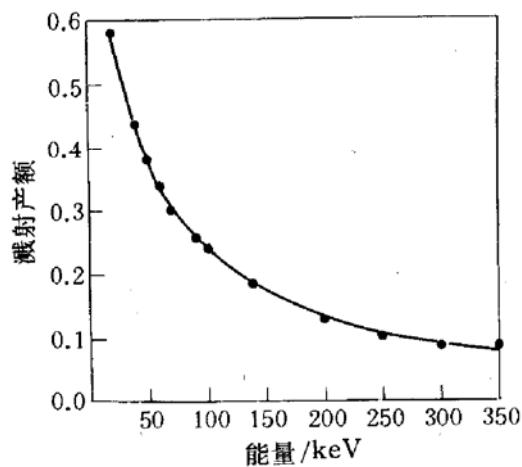


图 1 溅射产额理论计算与实验对比曲线
实线: 理论计算; 点: 实验结果^[8].

SiO_2/O 是一种非稳定态, 必然出现氧向 SiO_2/Si 界面迁徙, 氧化界面处的硅, 以减小系统的自由能. 目前材料制备中衬底一般加热到 $650^\circ\text{C} \sim 680^\circ\text{C}$, 氧在 SiO_2 中的扩散能力比较强, 而且材料本身在注入过程中由于高束流注入会发生自退火效应, 增加了氧在 SiO_2 中的再扩散能力.

过量氧的扩散方向有两个可能: 一是向 Si/SiO_2 上界面扩散, 另一个是向 Si/SiO_2 下界面扩散. 大量研究表明^[12,13], 这两个界面对氧的扩散吸收能力是不对称的, SiO_2 中增加的氧主要向上界面扩散, 内部的氧化主要发生在上界面, 引起上界面向表面的移动. 分析这一扩散过程可以知道, 大量氧注入会打破 $\text{Si}-\text{Si}$ 键, 产生硅空位和间隙原子, 并且硅空位处形成 SiO_2 沉淀:



其中 O_i 代表氧间隙离子; Si_i 代表硅间隙原子. 要形成没有应力的 SiO_2 对应 $x \approx 2.2$, 这意味着将在硅晶格中产生大量的硅间隙原子. 硅间隙原子在硅和 SiO_2 中过饱和后若不能顺利的迁徙, 会形成一个化学势垒阻挡氧化反应的进行. Si/SiO_2 上界面在氧注入过程中产生了大量的缺陷, 且距上表面比较薄(相对于 $\sim 400\mu\text{m}$ 的衬底材料), 因而靠近表面的大量硅间隙原子将以很高的扩散系数向上界面迁移, 使应力得到补偿, 同时埋 SiO_2 中过量的氧将主要向 Si/SiO_2 上界面扩散, 氧化那里的硅, 过量氧向 SiO_2-Si 背界面处的扩散因硅间隙原子化学势垒的阻挡而受到抑制.

根据上述分析, POISS 设计时, 假设满足化学配比区域中的过量氧将全部迅速迁移到 Si/SiO_2 上界面, 而保持该区域的化学配比, 这一假设和实验结果是一致的.

2.3 其它大剂量效应和高温化学分凝

大剂量氧注入硅合成埋 SiO_2 过程中,还包含其它大剂量效应. POISS 处理时考虑的靶深度范围为 $1\mu\text{m}$,被分成若干层(100 层),每一层内氧均匀分布.由于 SiO_2 分子比单晶硅中硅原子体积大,因而硅的体内氧化会导致样品种体的膨胀, SiO_2 与 Si 的分子/原子体积比就是膨胀因子,注入后每一层厚度的增量正比于该层内氧的含量.注入后的氧分布剖面表现为随各层厚度的叠加(深度)的氧浓度分布.大剂量氧离子注入被离散成剂量相同的若干次小剂量注入(如 200 次).忽略注入离子在 Si 和 SiO_2 中分布的不同(这一假设常常是很好的近似^[3]),每一次小剂量注入计算采用 TRIM 模拟分布剖面,均伴随有对表面的溅射、每一层体积的膨胀计算,若已形成埋 SiO_2 时还将出现氧在埋 SiO_2 中的再扩散等的处理.经过若干次循环计算,所得模拟结果可以反映实际材料的大剂量氧注入行为.

注入后材料的高温过程是形成具有很好物理特性和电特性的高质量 SIMOX 衬底的另一关键步骤.一定剂量氧离子注入单晶硅后将在硅中形成大量的氧沉淀(连续或不连续视注入剂量大或小)和晶格缺陷,高温退火将使 SiO_2 小沉淀溶解,生成大的沉淀,最后溶解所有氧沉淀,全部的注入氧移向埋 SiO_2 表面,在那里与硅结合生成连续的埋 SiO_2 层,这个现象就是著名的“Ostwald Ripening”^[8],这一过程可以形象地示于图 2. 经过这个高温生长过程,衬底材料中大量的缺陷得到恢复,最后制备出表面单晶质量很好的 SIMOX 材料. 实验表明, 1405°C , 30 分钟^[14] 和 1300°C , 4 小时^[15] 的退火将使埋 SiO_2 周围的氧沉淀完全溶解,Si/ SiO_2 完全分凝,形成原子陡峭的 Si/ SiO_2 界面. 为使表面单晶缺陷得到恢复,我们在实验中采用 1300°C 、6h 的高温退火条件.

根据上述模型考虑设计的 POISS 程序可以快捷、较为准确地模拟计算出 SIMOX 的主要结构参数.

3 实验条件及其测量方法

为了验证 POISS 的物理模型,作者进行了一系列的实验,包括改变注入能量,注入剂量等参数,来测量不同条件下顶部硅层和埋氧化层的厚度. 氧离子注入能量在 $130\sim180\text{keV}$ 之间,注入剂量在 $0.6\sim1.8\times10^{18}/\text{cm}^2$,注入面积约为 $40\times40\text{mm}^2$,注入过程中采用卤灯加热以维持硅衬底片保持 680°C ,注入时硅片表面无覆盖. 完成注入的片子低温淀积(CVD) 500nm 的 SiO_2 ,经过 1300°C , 6 小时的高温退火,退火气氛为 N_2 或 $\text{Ar}+0.5\%\text{O}_2$. 已经完成的 SIMOX 片在 HF 中漂掉表面 SiO_2 覆盖层,接着进行透射电镜(TEM)、二次离子质谱(SIMS)和卢瑟福背散射(RBS)的分析测试.

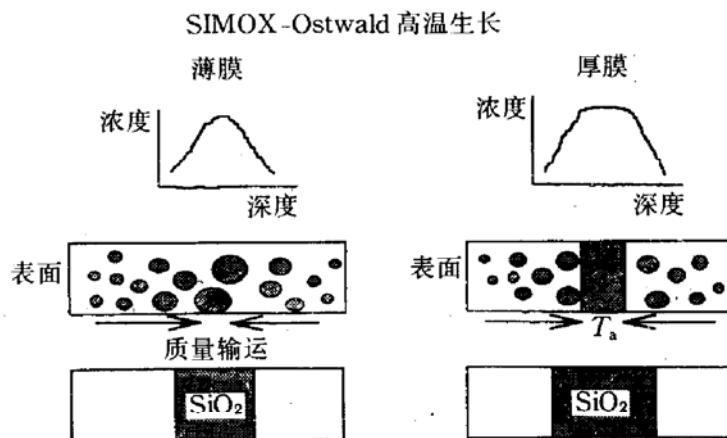


图 2 SIMOX 高温退火中的“Ostwald Ripening”生长过程

4 模拟与实验结果对比和讨论

图 3 给出 $E=170\text{keV}$, $D=1.8\times 10^{18}/\text{cm}^2$ SIMOX 样品退火前后的 SIMS 测量结果(点线)和 POISS 计算结果(实线),其中(a)对应注入后退火前样品的 SIMS 产额分布,(b)则对应高温退火后的结果.从(a)的实验曲线可以看出,注入后的样品表面处的 O/Si 产额比有较长的分布线,但表面信号较小,说明单晶的表面硅层下存在含有大量的氧沉淀的过渡区;埋层出现较为平直的 SIMS 信号,表明此处已形成符合化学配比的 SiO_2 结构(通过比较热氧化 SiO_2 谱图); SiO_2 背界面处 O/Si 产额比有较高的拖尾,这主要是受 SIMS 测量精度的限制,测量的深度范围越大,所测谱值受周围影响就越大,因而这一高产额并不表示绝对的氧浓度分布较高;高温退火后材料的测量曲线(b)中顶部硅层氧信号得到明显减弱, Si/SiO_2 上界面陡峭,说明存在于表面的较多的氧沉淀已基本溶解,顶部硅层恢复单晶,埋 SiO_2 有一定的扩展,扩展主要出现在上界面,这与氧注入分布不对称性和 SiO_2 中过量氧主要向 $\text{Si}-\text{SiO}_2$ 上界面扩散理论预言的相一致.经 RBS 测量,标定材料结晶状况的 χ 值($\chi_{\min}=\text{沟道谱产额}/\text{随机谱产额}$)值为 2.9%,与单晶硅的对应值相同,说明高温退火后顶层硅已达到完美单晶的状态,而未退火样品表面结晶状况很差, $\chi_{\min}=34\%$.对比图(a)、(b)还可发现,高温退火后埋氧化层背界面处 O/Si 产额比有明显下降(约降低一个数量级),说明高温退火也明显改善了埋氧化层背界面状况.

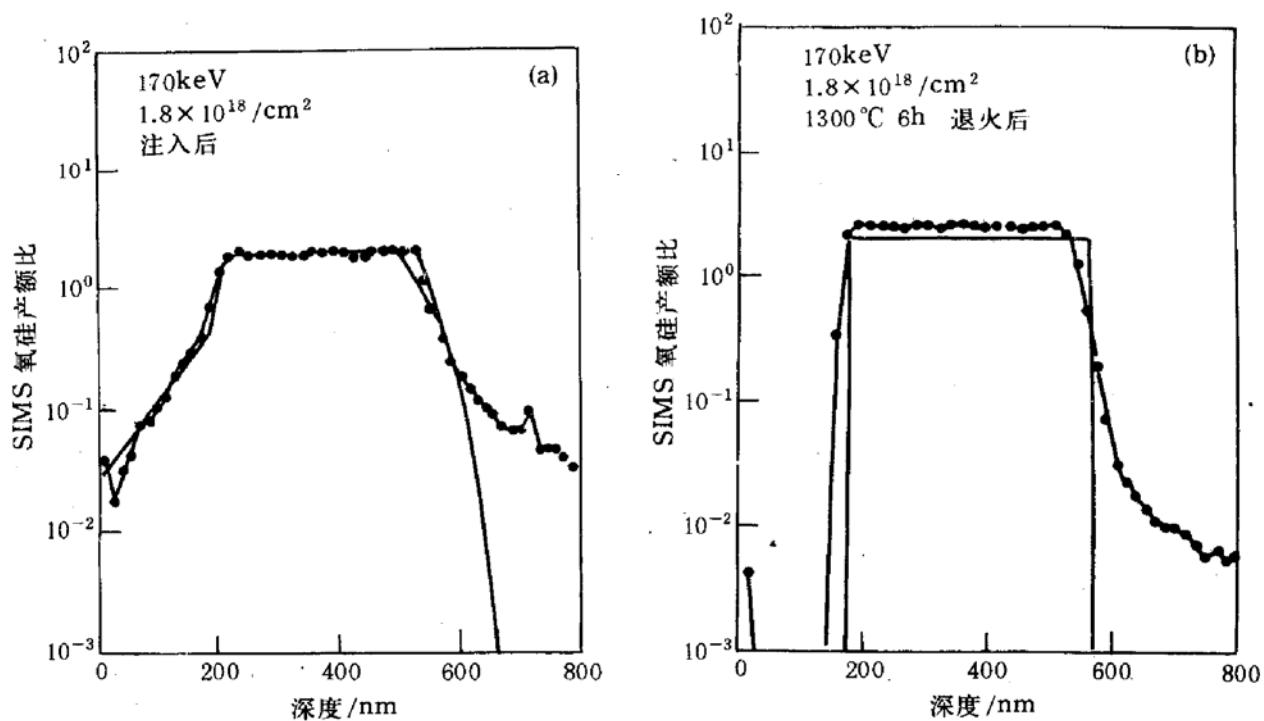


图 3 $E=170\text{keV}$, $D=1.8\times 10^{18}/\text{cm}^2$ 样品理论计算与 SIMS 测量 O^+/Si 产额比分布

(a): 注入后; (b): 高温退火后. 实线: POISS 计算结果; 点线: SIMS 测量值.

通过上述的实验手段,可以观察出硅中大剂量氧注入和高温退火形成埋氧化层的演变过程,测量结果很好地支持了本文所提出的模型.同时,分别比较(a)、(b)中两组曲线可以看出,POISS 理论曲线较好地拟合了实验结果,从图(b)可以方便地计算出表面硅层厚度和埋

氧化层厚度.

九十年代以来,较多的工作致力于低能量、低剂量注入的研究^[16,17]来直接制作薄膜SIMOX材料,实现高质量、低成本的材料.作者进行了改变注入能量、注入剂量的实验,并与POISS的模拟结果对比来验证POISS的实用性.图4是注入能量恒定、注入剂量改变时理论计算的顶层硅膜厚度和埋氧化层厚度分布,图5是改变注入能量而注入剂量保持不变($1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$)时两个厚度的分布图,表1则给出了POISS模拟结果和文献[5]中实验结果的对比数据.

表1、图4、图5都表明,POISS采用的模型能较准确地反映SIMOX材料的实际形成过程,模拟结果可以作为实际SIMOX的厚度估算.POISS的使用避免了繁复的实验过程,对于多重注入或者改变注入能量、注入剂量以获得特殊尺寸的SIMOX材料,POISS都可以给予较好的指导.

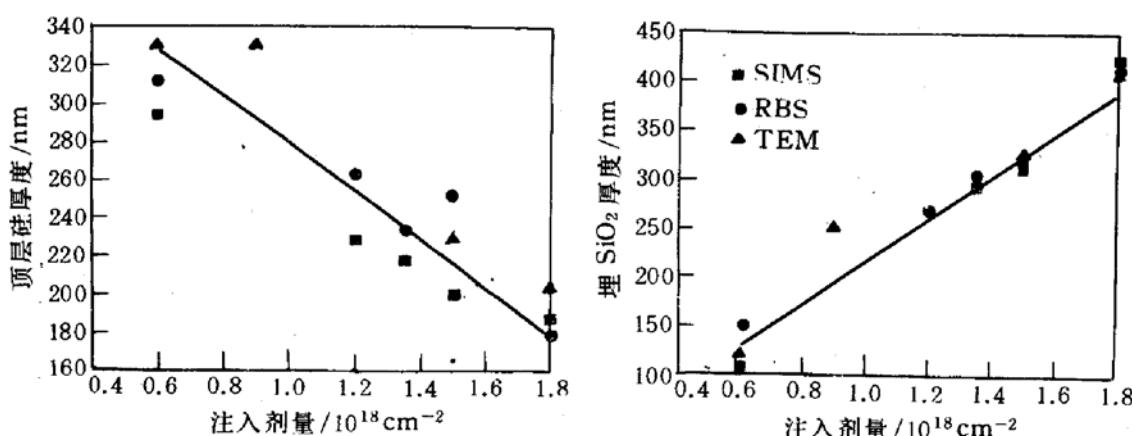


图4 $E=170\text{keV}$ 注入剂量变化时 SIMOX 各层的厚度分布
实线: POISS 计算值; 点: 实验值.

表1 POISS 计算结果和实验结果对比数据

能量 $/\text{keV}$	剂量 $/10^{17}\text{cm}^{-2}$	T_{Si}/nm		$T_{\text{SiO}_2}/\text{nm}$	
		实验结果	计算结果	实验结果	计算结果
70	7	75	84	140	150
	10	49	43	195	214
150	9	230	253	200	193
	17	143	144	365	365
180	4	355	370	80	85
	7	295	337	185	150
	13	245	262	285	279
	20	160	173	450	430
200	14	310	292	308	300
	18	230	242	390	387

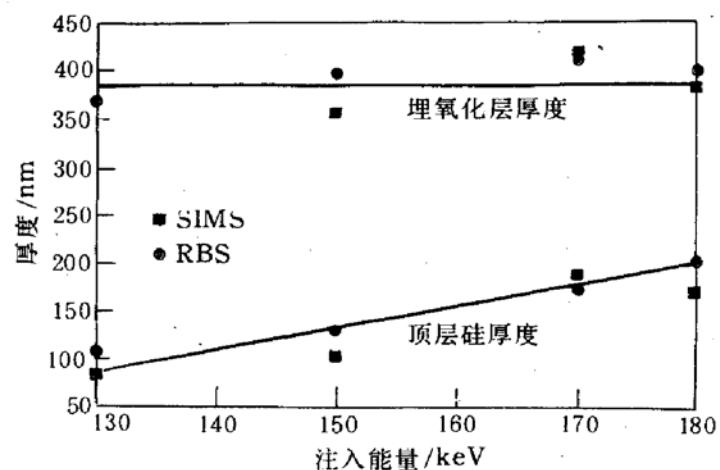


图5 $D=1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$, 注入能量变化时的
SIMOX 各层厚度分布
实线: POISS 计算值; 点: 实验值.

5 结论

通过对大剂量氧注入、高温退火形成 SIMOX 的物理机理的分析, 我们提出了下列模型来描述:

1、根据单原子衬底注入过程中溅射产额与核阻止本领的本质联系, 作者首次得到 O⁺ 对硅表面溅射产额与注入能量的简洁关系式.

2、根据大剂量氧注入引起的大量硅间隙原子主要向硅表面迁徙, 提出过量的氧在埋 SiO₂ 中主要向表面扩散, 在 Si-SiO₂ 上界面与硅结合, 形成 SiO₂.

3、以 TRIM 的模拟分布剖面作为初始输入数据, 考虑了主要的大剂量效应, 如体积膨胀、表面溅射、氧在 SiO₂ 内的快速扩散, 得到注入后氧在硅中的深度分布, 经过超高温退火, 认为氧硅发生完全的化学分凝, 计算出大剂量氧注入后的最终氧分布, 并设计成功相应的模拟软件 POISS.

采用了 1 和 2 的论断, POISS 计算避免了其他作者引入拟合参数的做法, 使计算结果更具确定性和可靠性. 利用实验材料经过 TEM、SIMS 和 RBS 等测量方法的测试结果, 有力地支持了 POISS 模型.

参 考 文 献

- [1] T. Hayashi *et al.*, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 59, 1981, Chapter 11.
- [2] E. A. Maydell-Ondrusz *et al.*, Thin Solid Film, 1984, **144**: 357~366.
- [3] U. Bussmann *et al.*, Nucl. Instr. Meth., 1990, **B47**, 22~28.
- [4] U. Bussmann *et al.*, Nucl. Instr. Meth., 1991, **B55**: 852~855.
- [5] Y. Li and J. A. Kilner, Materials Science and Engineering, 1992, **B12**: 77~81.
- [6] Y. Li *et al.*, J. Appl. Phys., 1991, **70**: 3605.
- [7] 牛国富, 阮刚, 半导体学报, 1993, **14**(9): 573~578.
- [8] Yamamura *et al.*, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1984, **31**(1): 3~5.
- [9] J. F. Ziegler, The Stopping and Range of Ions in Matter, Pergamon, New York, 1985, 1.
- [10] A. Bourret, in "Oxygen, carbon, hydrogen & nitrogen in Crystalline silicon", MRS, 1985, **59**: 223~236.
- [11] P. L. F. Hemment, MRS Symp. Proc., 1986, **53**: 207.
- [12] J. Stoemenos, J. Margail, M. Dupuy & C. Jaussaud, Physica Scripta, 1987, **35**: 42~44.
- [13] D. H. Douglas-Hamilton *et al.*, Nucl. Instr. Meth., 1987, **B21**: 158~162.
- [14] G. K. Celler, P. L. F. Hemment, K. W. West *et al.*, MRS Symp. Proc., 1986, **53**: 227~232.
- [15] S. Maillet *et al.*, Nucl. Instr. Meth., 1987, **B19/20**: 294~298.
- [16] A. K. Robinson, C. D. Marsh, U. Bussman *et al.*, Nucl. Instr. Meth., 1991, **B55**: 555~560.
- [17] A. K. Robinson, Y. Li *et al.*, Materials Science and Engineering, 1992, **B12**: 41~45.

High Dose Oxygen Redistribution Theory in SIMOX Substrates

Xi Xuemei, Zhao Qingtai, Zhang Xing, Li Yingxue and Wang Yangyuan

(Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871)

Chen Xin and Wang Youxiang

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 11 May 1995, revised manuscript received 30 July 1995

Abstract SIMOX (Separation by IMplanted OXygen) has been emerged as one of the leading SOI(Silicon-On-Insulator) technologies, and to get the accurate final oxygen profile over a wide range of implantation energies and doses is very important for SOI device and circuits design. This implantation involves such high doses that sputtering, swelling and the diffusion of excess oxygen within the synthesized layer of SiO_2 are very significant. In the paper, an analytical sputter yield is presented with a simple expression for the first time, and with the detailed study of excess oxygen's preferentially bonded at upper SiO_2 interface. Our model assumes that all the excess oxygen implanted into an existing stoichiometric oxide moves to the upper interface. With these two inferences in addition to other high doses effects, a fast computer program POISS(Program of Oxygen Implantion into Silicon Substrates) has been developed. POISS calculation results are in good agreement with TEM、RBS、SIMS measurement ones.

PACC: 6170T, 6180J, 7340T; EEACC: 2550E