第9卷 第5期 半导体学报 Vol. 9, No. 5
1988年9月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Sept., 1988

氮离子注入形成的 SOI 结构的研究

范缇文
(中国科学院半导体研究所)
(中国科学院北京电子显微镜实验室)
袁俊 L. M. Brown
(英国剑桥大学开文迪许实验室)

1987年6月20日收到

用透射电子显微镜(TEM)、扫描透射电子显微镜(STEM)和电子能量损失谱(EELS)对高剂量氮离子注入再经热退火所形成的硅-绝缘层(SOI)结构的纵断面进行了微区分析并测定了氮-硅元素浓度比沿深度的分布.

EELS 的分析证明了在绝缘层的多孔区中可能有一些以气体形式出现的氮分子.

利用 EELS 的低能等离子峰形成的能量选择像能够对硅和氮化硅进行相分离,并有助于估计可能引起短路的因素.

主题词: 透射电子显微镜,扫描透射电子显微镜,电子能量损失谱,离子注入,硅-绝缘层结构,微区分析,低能等离子峰,氮化硅

一、前言

近年来,用离子注入制备 SOI 结构的重要性已逐渐被人们所认识[1-3]. 在足够高的能量下($\geqslant 200$keV),用足够高剂量的氧或氮离子注入($>1\times10^{18}cm^{-2}$),再经适当的退火,可以形成绝缘性能良好的 Si_3N_4 埋层. 利用此埋层上的表面硅层所制作的 CMOS[4] 器件不仅具有迁移率高、背电流小的优点,而且由于不需要另外进行外延,因而工艺简单,成本低廉.

对于一个性能良好的 SOI 结构而言,不仅要求其表面硅单晶层具有高晶体完整性以适用于大规模集成电路中三维结构的生长,而且更要求绝缘埋层具有尽可能小的纵向电流以满足隔离的需要.

许多作者已对 SOI 结构的物理、化学性质作了详细的研究[5-7],结果表明,影响 SOI 结构的关键因素有两个:一是离子注入的参量(能量、剂量和衬底温度). 二是随后的退火条件.

AES、RBS 和 XTEM 等分析手段已先后被用来研究这种结构中氮浓度沿深度的分布. 本文是利用 V. G. HB501 型扫描透射电子显微镜(STEM)的超微电子束斑(0.5→1nm)及其具有高能量分辨率($\Delta E \lesssim 1$eV)的电子能量损失谱(EELS)去分析

SOI 结构中的氮分布，以期得到更高的结构和形貌的空间分辨率和更准确的成份信息.

另一重要目的还在于：电子能量损失谱虽然是目前最有效的检测轻元素的分析手段，但是，由于实验条件的限制而得不到广泛应用. 因而所获信息很少. 本工作提供了一个有价值的实例，它显示了 EELS 在进行微区、微量轻元素分析工作中所具有的潜力.

二、样品制备和实验条件

在 300keV 能量下，对 P 型(100)硅单晶进行氮离子注入，使其剂量达 $1.1\times10^{18}N^{+}cm^{-2}$，然后放入一个有氮气流通的炉内，在 1200℃ 下退火两小时. 采用机械抛磨和离子减薄的方法制备 SOI 结构的断面薄膜，分别置于菲利浦 EM420 型、EM430 型透射式电子显微镜，加速电压为 120kV、300kV，以及 V. G. HB501 型扫描透射式电子显微镜 (STEM)，加速电压为 100kV 下对样品进行了观察. 同时利用 HB501 型电镜的 EELS 附件测量了氮-硅元素浓度的深度分布. 收集 EELS 所用的光栏随着被收集的电子所遭受的能量损失范围的不同而变化. 对经受了价电子激发和等离子损失的电子 ($\Delta E\lesssim50eV$) 所用的光栏为 3m rad.，以便得到的 $\Delta V\lesssim1eV$ 的高能量分辨率，而对经受了壳内层损失的电子，所用光栏为 27m rad.，这样可以增加信号的接收量，提高了元素化学成份分析的灵敏度.

三、电子能量损失谱的分析

本工作中由电子能量损失谱计算元素浓度所用的公式如下[8]：

$$Na=\frac{I_a(\Delta\cdot Q)}{I_0(\Delta\cdot Q)\sigma_a(\Delta\cdot Q)} \tag{1}$$

$$\sigma_a(\Delta\cdot Q)=\sigma_a^t\left[1-\left(1+\frac{\Delta}{E_0}\right)^{1-s}\right]\frac{\ln\left(1+\frac{Q^2}{Q_c^2}\right)}{\ln\left(\frac{2}{Q_c}\right)} \tag{2}$$

$$\sigma_a^t/m^2=\frac{6.51\times10^{-18}n_ab_a}{E_0E_a}\ln\left(\frac{C_a}{2Q_c}\right) \tag{3}$$

其中，$Q_c=\frac{E_a}{E_0}$，E_0 为入射电子的能量，$I_a(\Delta\cdot Q)$ 为元素 a 的某吸收边以下和本底强度以上的区域内所代表的内壳层净损失积分强度. $I_0(\Delta\cdot Q)$ 为元素 a 在低能损失区的相应强度. $\sigma_a(\Delta\cdot Q)$ 为元素 a 内壳层损失的部分散射截面. Q、Δ 分别为 I_a 和 I_0 积分过程中所用的散射角和能量窗口. 本工作中采用了 Egerton[9] 的程序进行计算处理并考虑了由于电子束会聚产生的影响. 公式(2)中的 s 值是内壳层特征吸收峰的衰减函数 AE^{-s} 的指数，s 大约取 4. σ_a^t 由 Bethe 的半经验公式给出. n_a 是遭到内壳层损失的电子数. b_a，C_a 分别为氮元素 k 峰和硅元素 L_{23} 峰的系数. 硅的 k 吸收是由外推得到的，硅 L_1 的吸收系数和硅 L_{23} 相同.

为消除测试过程中出现的系统误差，在测试过程中选用 LPCVD 法制备的 Si_3N_4 作

为标样对系统误差进行了校正，使测量误差低于 10%。

四、实验结果和讨论

图 1（见图版 I）为用 XTEM 和 EELS 对于经过了 1200℃、两小时热退火的样品所具有的微结构及其相对应的氮元素浓度沿深度的分布。图中横座标为距样品表面的深度，纵座标为氮与硅元素浓度比。

从该图可以发现用上述工艺条件所得到的 SOI 结构具有以下特性：1. 表面硅层内只有极少数线缺陷，可以认为是近完整晶体，在该区域内未能检测出氮元素的存在。2. 表面硅下边是一个由两层氮化硅多晶和二者间的多孔隙夹层构成的富氮区。该区的大部分位置所具有的氮-硅浓度比都要高于正化学配比的 Si_3N_4 中的相应值（～1.33）。3. 表面硅和第一氮化硅层的界面不平，具有谷粒状的前沿，此界面附近氮浓度变化较缓。而第二氮化硅层和衬底硅之间的界面平整，氮浓度变化陡峭。

利用菲利浦 EM430 型透射电子显微镜上的小于 100 Å 的电子束斑，在 300kV 的加速电压下对氮化硅层进行了微衍射分析，其结果表明在多孔区两侧的氮化硅层都是由大小为 1000—2000 Å 的 α-Si_3N_4 微单晶构成的。图 2（见图版 II）为从其中一个晶粒上所得到的 α-Si_3N_4 单晶的微电子衍射谱。其中的大亮衍射斑点来自于硅基体，小圆盘构成的规则阵列是由氮化硅单晶所贡献的。图中的白色圆环表示参预衍射的区域。

为进一步了解多孔区的性质对该区作了原位高能 EELS 观测和分析。在图 1（见图版 I）中所示的氮浓度的深度分布曲线是当样品置于真空系统不久，即样品上的电子幅照损伤不严重时测得的。从图中可见多孔区的氮浓度比 Si_3N_4 高出 60%。但是，当幅照损伤出现以后，从该区所得到的 N/Si 值逐渐降低，最后接近 Si_3N_4 中的 N/Si 值。图中的圆圈点表示幅照损伤出现后多孔区的 N/Si 值。

氮浓度的这个变化过程能够用氮的 k 吸收边的精细结构来检测。图 3 记录了对多孔区进行原位高能 EELS 分析的结果。测试开始时，EELS 在氮的 k 特征吸收能 $\Delta E \cong 405$eV 处有一小而锐的峰（曲线 a 中箭头所指的位置），随着幅照时间的增加，该峰逐渐降低，最后完全消失而得到谱线 b。又从邻近氮化硅层上测出谱线 c，相互比较可以看出曲线 b、c 与 LPCVD 制得的 Si_3N_4 提供的 EELS 谱线很类似。这个现象说明多孔区和氮化硅层的差别仅在于测试起始阶段多孔区曾出现过"卫星峰"。Hitchcock 等用电子能量损失谱和 X 光电子谱曾在氮气分子 N_2 中观察到类似的精细结构[10]，如图 4 所示。

另一方面，在多孔区中所测得的 EELS 的全部能量范围内，除 N、Si 特征峰外，还可观察到随幅照时间而逐渐明显的 C 吸收峰，这是由于样品受到污染所致。除此以外没有发现任何其他元素的特征峰。所以多孔区可能是由两个部分组成的：一部分是氮化硅，另一部分是游离于其中的氮气分子。测试开始时由于 N_2 的存在而贡献出某种精细结构，随着电子的轰击，氮气分子外逸，以致多孔区中只剩下氮化硅。

图 5(a) 记录了样品中各个层次的低能电子能量损失谱。由于硅的等离子峰能量 E_pL(C-Si) ≅ 16.8eV，氮化硅的相应值 $E_{p1}(Si_3N_4) \cong 23.5$eV。所以图 5(a) 的结果表明了从界面 1 到界面 2，等离子峰的位置逐渐从硅单晶向氮化硅的相应值缓慢移动，分别用

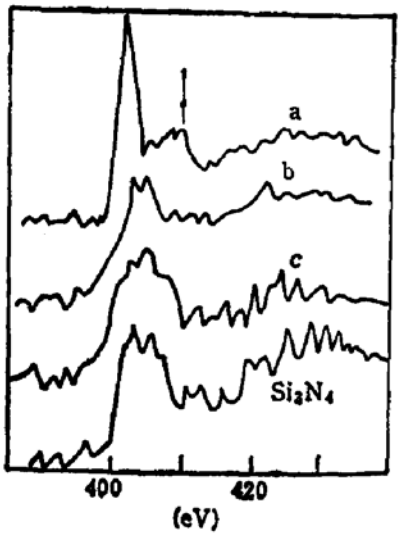

图 3 高能 EELS 的 k 吸收边的精细结构

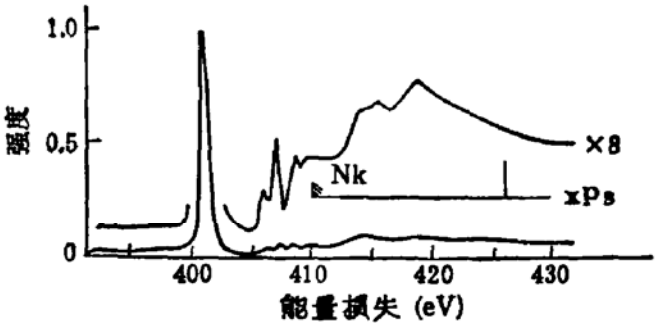

图 4 氮气的电子能量损失谱和X光电子谱[10]

ΔE — 16.8eV 和 23.5eV 分别摄取能量选择像可得到图 5(b)(见图版 II.)由于不同的等离子能量损失来自于不同的物质，因此，该图能够将存在于被测样品中的硅单晶和氮化硅清晰分离开来. 图 5(b)显示出硅-氮化硅的两个界面有不同的特征：上界面的氮化硅是直径为 1000 Å 左右的圆颗粒，存在着一个两相相互渗透交叉的区域，界面相当不平. 下界面附近的氮化硅具有长方形的结晶外形，界面平整. 但是，由于许多晶粒间界沿垂直方向，这可能是导致漏电的薄弱区域.

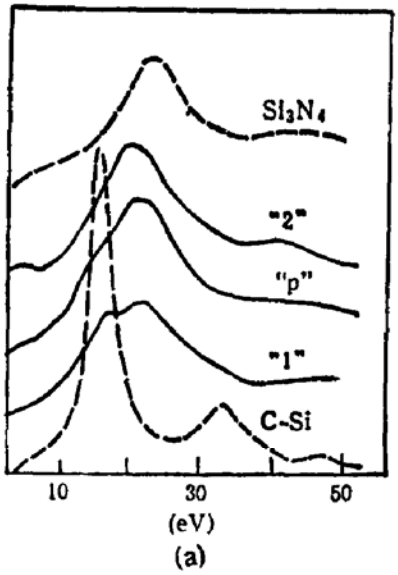

图 5(a) 低能 EELS 的等离子峰，"1"、"2"和"P"分别表示第 1，第 2 界面和多孔区

五、结 论

XTEM、STEM 和 EELS 的综合分析能够可靠地测出高剂量氮注入，再经热退火所形成的 SOI 结构中的氮深度分布，并准确地鉴定了各层微结构的物理和化学性质.

在目前工艺条件下制备的 SOI 结构具有结晶较完整的表面硅层及由氮化硅多晶组成的绝缘层.

对绝缘区中部的多孔区进行的 EELS 原位分析结果证明该区中可能有一些游离氮气体存在.

绝缘区和表面硅之间的界面具有球粒状前沿，而它和衬底硅相邻的下界面虽然平整，但这底部的氮化硅多晶层中常具有沿垂直方向的晶粒间界，这可能是一些造成短路的沟道.

参 考 文 献

[1] R. J. Dexter, S. B. Watelski, and S. T. Picraux, *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 455(1973).
[2] T. Tsujide, M. Nojiri and H. Kitagana, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1605(1980).
[3] P. Bourguet, J. M. Dupart, E. le. Tiran, P. Auvray, A. Guivarch, M. Salvi, G. Pelous, and P. Henoc, *J. Appl. Phys.*, **51**, 6169(1980).
[4] 刘忠立，伏车兹曼，依·罗伯特和格启姆，半导体学报，**4**，601(1983).
[5] J. Petruzzello, T. F. McGee, M. H. Frommer, V. Rumennik, P. A. Walters, and C. J. Chou, *J. Appl. Phys.*, **58**, 4605(1985).
[6] T. W. Fan, Beijing Symposium of E M, Beijing (1986).
[7] P. H. Chang, G. Slawinski, B. Y. Mao and H. W. Lam, *J. Appl. Phys.*, **61**, 168(1986).
[8] M. Isaacson and D. Johnson, *Ultramicroscopy*, **1**, 33(1985).
[9] R. F. Egerton (1986) EELS in the electron microscope, Plunum press, New York.
[10] P. Hichcock and E. Brion, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **18**, 1(1980).

Study of SOI Structure Formed by Implantation of Nitrogen Ions

Fan Tiwen

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)
(Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Academia Sinica)

Yuan Jun and L. M. Brown

(Cavendish Laboratory, Cambridge University)

Abstract

By using XTEM, STEM and EELS, the depth profile of nitrogen and microanalysis results of silicon-on-insulator (SOI) structure formed by high dose implantation of nitrogen ions and followed by a thermal annealing have been obtained. According to EELS analysis, it is probable that nitrogen is trapped in a porous silicon nitride area in gaseous form. Plasma energy filted images are useful in displaying phase separation between silicon and nitride, which enable one to assess possible short-circuit channels in the insulating layers.

KEY WORDS: Transmission electron microscopy, Scanning transmission electron microscopy, Electron energy loss spectroscopy, Implantation, Silicon-on-insulator, Nitride