

# SIMNI/SOI 结构的高温工艺稳定性

李金华\*, 林成鲁\*\*, 林梓鑫\*\*, 薛才广\*, 邹世昌\*\*

(\*常州半导体厂, 江苏, 213001)

(\*\*中国科学院上海冶金研究所, 离子束开放实验室, 上海, 200050)

1990年12月24日收到, 1991年3月17日修改定稿

SIMNI 样品在不同温度下作不同时间的 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> 的退火、氧化或外延, 以考察 SIMNI/SOI 结构的工艺稳定性。不同注入剂量的 SIMNI 样品在 1000—1200°C 的 H<sub>2</sub> 气氛中烘烤, 以考察高温 H<sub>2</sub> 对该结构的影响。实验结果表明, 在高温下, N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> 等工艺气氛中, SIMNI 结构的电学性质、埋层厚度等都稳定可靠; 高温 H<sub>2</sub> 对 SIMNI 结构的表层 Si 和埋层 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 都有损伤作用。实验指出, 提高注 N<sup>+</sup> 剂量有助于提高 SIMNI/SOI 结构在高温 H<sub>2</sub> 中的稳定性。该结果对 SIMNI/SOI 器件工艺和外延工艺有一定的指导意义。

EEACC: 2530G, 2550, 6170T

近年来, 注氮 SOI (Silicon On Insulator)——SIMNI (Separation by Implanted Nitrogen) 的材料制备和器件研制, 已做了不少工作<sup>[1-3]</sup>。但是, 退火、氧化、外延等高温工艺气氛对 SOI 结构有什么影响, 即 SIMNI 结构的高温工艺稳定性如何却报道不多。我们在研制 SOI 材料和 CMOS/SOI 器件时, 发现了一些十分有趣的现象。例如: 对注氮 SOI 材料, 有无 SiO<sub>2</sub> 覆盖层退火, 不仅使材料表面形貌有所差别, 而且影响到表层硅的载流子浓度和高阻埋层的厚度; 在 1200°C 的高温氮气氛围中, 几小时的退火所形成的高阻埋层, 在几分钟的外延时其厚度却出现了可发觉的变化……, 为此, 我们用不同的高温工艺条件对 SIMNI 结构的影响作了进一步的考察。本文将报道所得到的一些有意义的结果。

## 一、退 火

3—6Ω·cm 的 N<100> Si 样品, 作 190keV、 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$  的氮离子注入。注入束流约 50μA/cm<sup>2</sup>。注入时束流的能量沉积使硅片的温度升至约 600°C。硅片注入后, 作 1200°C, 2 小时的 N<sub>2</sub> 气退火。部分样品表面退火前覆盖约 3500 Å 厚的 CVD 沉积 SiO<sub>2</sub>, 与无 SiO<sub>2</sub> 覆盖的样品作比较。退火后的样品作光学显微镜形貌观察, 用扩展电阻测量 (ASR) 和卢瑟福背散射和沟道技术 (RBS/C) 测试 SOI 结构的电学性能、埋层和表层厚度及表层 Si 的结晶性能。

ASR 测试结果表明, 有 SiO<sub>2</sub> 保护层的退火样品, 经高温退火后所形成的埋层厚度比无 SiO<sub>2</sub> 保护退火样品的埋层厚度要明显厚一些。有 SiO<sub>2</sub> 保护退火样品的表层硅中载流子浓度约为  $8 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  而无 SiO<sub>2</sub> 保护退火样品的则降到  $1.2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 。

RBS/C 的结果指出,有  $\text{SiO}_2$  保护退火样品的埋层厚度约为  $3150\text{ \AA}$ , 无  $\text{SiO}_2$  保护退火样品的埋层厚约  $2700\text{ \AA}$ 。有  $\text{SiO}_2$  保护退火样品的退道产额低于无保护退火样品。

实验还证实,同样退火温度( $1200^\circ\text{C}$ )下,表面有  $\text{SiO}_2$  保护时,退火 2 小时与退火 3 小时样品的埋层厚度无明显差别。

## 二、氧化

对 SIMNI/SOI 结构上层硅的氧化速率,我们已作过研究<sup>[4]</sup>。在  $900-1000^\circ\text{C}$  时,它在干氧中的氧化速率与单晶衬底基本一致。在  $1180^\circ\text{C}$  的  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  气氛中,我们对前述 SIMNI 外延样品作了长时间氧化。目的是考察在长时间氧化后顶层 Si 的载流子浓度和埋层特性有无改变。图 1 是氧化样品的 ASR 测量结果。由图可见,在氧化  $3400\text{ \AA}$ (c) 和  $7400\text{ \AA}$ (d)  $\text{SiO}_2$  后,顶层 Si 的载流子浓度、埋层厚度、埋层的界面特性等都未见明显的变化。继续氧化直至上层 Si 与埋层界面时(b),过渡区的氧化速率加快,且埋层  $\text{Si}_3\text{N}_4$  也因氧化而减薄。因此,上述 SIMNI 结构的电学性质在工艺气氛( $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2 + \text{O}_2$ )下是稳定的。

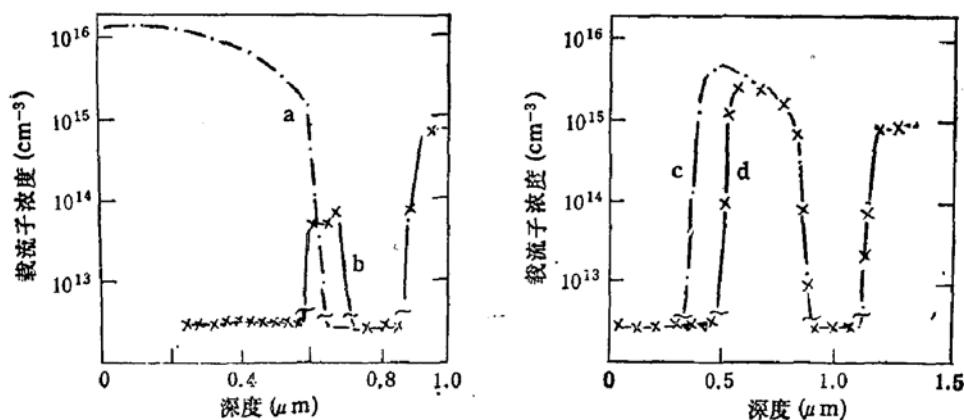
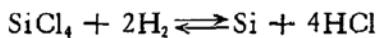


图 1 SIMNI/SOI 外延样品氧化后的载流子分布(ASR 测量) a, 氧化前, b, 氧化 3 小时后, c, 氧化  $3400\text{ \AA}$   $\text{SiO}_2$  后, d, 氧化  $7400\text{ \AA}$   $\text{SiO}_2$  后, 氧化条件,  $1180^\circ\text{C}, \text{H}_2 + \text{O}_2$

## 三、外 延

为了弥补注入机能量的限制,增加表层 Si 的厚度,往往对 SOI 样品作必要的外延处理。我们的外延条件是,在  $1200^\circ\text{C}$  下,用



的正反应进行的。往往,每次外延需要 3—5 分钟的升温时间。升温是在  $\text{H}_2$  气氛下完成的。图 2 是 SIMNI 样品在外延前后的 ASR 测试结果。

由图可见,外延不仅使表层 Si 的厚度增加,而且使顶层 Si 与埋层的前界面陡直。过渡区明显减薄,从而使表层硅的电学性质均匀一致。外延后高阻埋层的厚度从  $3150\text{ \AA}$  减至  $2800\text{ \AA}$  左右,而且厚度的减少主要表现在前界面区域。外延对表层 Si 单晶晶体完整

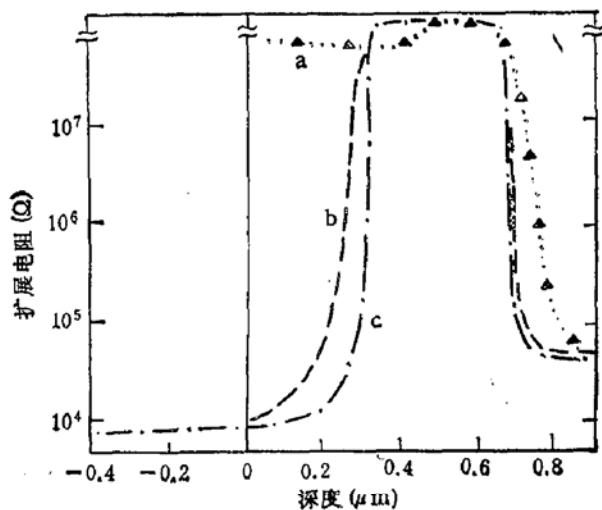


图 2 SIMNI/SOI 样品 ( $190 \text{ KeV} 1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ ) 外延前后的 ASR 测试比较。  
a, 退火前, b, 外延前(样品退火有  $\text{SiO}_2$  保护), c, 外延后

性的影响可以从 RBS/C 的测试结果看出<sup>[4]</sup>, 测试结果表明, 外延在使顶层 Si 厚度增加的同时, 也使退道 ( $X_{\text{min}}$ ) 从大约 10% 降到约 3.4%.

#### 四、烘 烤

如前所述, 既然在  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2 + \text{O}_2$  工艺气氛中, 在  $900-1200^\circ\text{C}$  的高温条件下, 几小时的退火或氧化都没能使 SIMNI 样品的埋层厚度发生明显的变化。为什么在几分钟的外延后, 埋层就会出现  $300 \text{ \AA}$  左右的减少呢? 我们认为, 只有高温  $\text{H}_2$  气氛才是造成这种变化的最可能原因。为了考察高温  $\text{H}_2$  气氛对 SIMNI 结构稳定性的影响, 我们用不同注入剂量的 SIMNI 样品作不同温度、不同时间的  $\text{H}_2$  气氛高温烘烤, 来模拟外延条件。样品的制备和实验条件列于表 1。在表中, 还有部分在单晶 Si 衬底上直接用 LPCVD 沉积的无定型  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 以此来观察高温  $\text{H}_2$  气氛对  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$  系统的影响, 与 SIMNI 结构作比较。

从表 1 的实验样品中我们得到了几个有意义的结果:

1. 高温  $\text{H}_2$  气氛下, 不同的 SIMNI 样品, 在较短时间内就会受到不同程度的损伤。损伤的直观表现是顶层单晶表面出现不同疏密程度的黑点, 甚至表层硅单晶层卷起、脱落。
2. 高温  $\text{H}_2$  气氛对 SIMNI 结构的损伤, 与形成 SIMNI 结构的注入剂量有较大关系。如果注入剂量在形成 SIMNI 结构的临界剂量  $1.4 \times 10^{18}/\text{cm}^2$  附近<sup>[2]</sup>, 这种 SIMNI 样品的稳定性极差。在  $1200^\circ\text{C}$  30 分的  $\text{H}_2$  烘烤下, 表层单晶严重损伤, 卷起并脱落。随着注入剂量的增加, 损伤逐步减轻。 $1.9 \times 10^{19}/\text{cm}^2$  注入剂量的 SIMNI 样品, 在高温  $\text{H}_2$  中表现了较好的稳定性。即使在  $1200^\circ\text{C}$ , 30 分的  $\text{H}_2$  烘烤后, 表层单晶也只出现稀少的小黑点。该样品烘烤前后扫描电镜 (TEM) 的截面照片表明(图 3), 烘烤前后多晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  埋层结构没有明显的变化, 但烘烤后埋层中心的富 N 结构有所减少, 并出现了较多的 Si 沉淀。
3. 注入剂量对 SIMNI 结构稳定性的影响还能从图 4 中看出。图 4 中 c 区为  $1.6 \times$

表 1 SIMNI/SOI 样品及比较样品的制备、烘烤条件和表面形貌

编号	注入离子	注入剂量 ( $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ )	能量 (keV)	束流 ( $\mu\text{A}$ )	烘烤温度 (°C)	烘烤时间 (分)	样品表面 形貌	说明
1	N <sup>+</sup>	1.35	170	800	1000	20	严重损伤	
2	N <sup>+</sup>	1.35	170	800	1200	30	表层脱落	
3	N <sup>+</sup>	1.35	170	800	1200	10	损伤	
4	N <sup>+</sup>	1.6	170	800	1200	30	严重损伤	
5	N <sup>+</sup>	1.6	170	800	1000	20	严重损伤	
6	N <sup>+</sup>	1.9	190	600	1000	20	未见损伤	
7	N <sup>+</sup>	1.9	190	600	1200	10	未见损伤	
8	N <sup>+</sup>	1.9	190	600	1200	30	很少损伤	
9	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$ 结构				1200	5	分解卷起	非注入样品无定型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 厚
10	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$ 结构				1200	10	分解脱落	1000 Å

$10^{18}/\text{cm}^2$  的注入区, *a* 区为非注入区, *b* 区为注入边界, 即离子束扫描边界(注入边缘未用光栏阻挡). 因此 *b* 区的注入剂量要低于 *c* 区. 同样条件的  $\text{H}_2$  氛烘烤后, *b* 区的损伤明显高于 *c* 区.

4.  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$  结构在高温  $\text{H}_2$  氛气下, 表层无定型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  很易被  $\text{H}_2$  分解, 也会卷起和脱落(图 5).

## 五、讨 论

对上述实验结果, 我们作如下讨论, 希望对其产生的原因能作出初步的解释.

1. SIMNI 结构在退火前注入 N<sup>+</sup> 的分布如图 6(a) 所示. 大家知道, 为了能形成 SOI

结构, 注入时必须使衬底有足够高的温度( $500-600^\circ\text{C}$ ), 使样品近表面始终有薄层单晶存在. 注入的其它区域则是非晶损伤区. 退火时, 样品从表面单晶向内和从衬底单晶向外固相外延. 如果样品表面有  $\text{SiO}_2$  阻挡层, 区域 I 的注入 N 与区域 III 的注入 N 一样, 不易向外扩散外释, 而是被推向埋层区. 使达到形成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  所需化学组分比的高浓度 N 区域加宽. 当表层 Si 和衬底 Si 外延到接近该高浓度 N 区域(II 区)时, Si 的固相外延停止. 实验证明, 在退火温度足够高时(如  $1200^\circ\text{C}$ ), 在区域 II 的外侧形成了  $\alpha$  相多晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[3]</sup>, 并向中间外延生长, 从而表征  $\alpha$  相多晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的红外吸收峰逐步增强<sup>[6]</sup>. 最后, 区域 II 形成了如图 3(a) 所示的夹心式埋层结构. 如果没有  $\text{SiO}_2$  覆盖层阻挡, 在长时间的高温退火中, 区域 I 的 N 很易穿

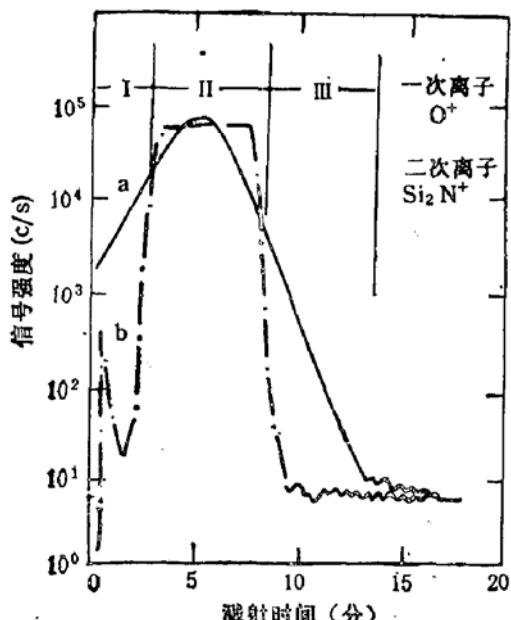


图 6 SIMNI 结构注入 N 的 SIMS 测试结果

a. 退火前, b. 退火后(表面用  $\text{SiO}_2$  保护)

过表层 Si 外释。只有达到  $\text{Si}_3\text{N}_4$  化学组分比区域的 N 留下形成埋层。这样,外释的 N 不但使埋层变薄,而且在外释途径上可能形成 N 泡,从而在顶层硅内留下损伤并在表面出现麻点。

2. 显然,表面有  $\text{SiO}_2$  覆盖层的样品,上层单晶 Si 中的 N 含量会高出无  $\text{SiO}_2$  覆盖层的样品。这些 N 可能有一部分是作为替位杂质,起到了施主的作用。所以有  $\text{SiO}_2$  覆盖退火样品的表层 Si 中载流子浓度就会高出无  $\text{SiO}_2$  覆盖的样品。但是,无论哪一种样品,在上层 Si 中都会有 N 残留,所以二种样品的表层 Si 载流子浓度都比注入前衬底 Si 的浓度高。文献 [7] 中, S. Cristolovau 等人发现,注  $\text{O}^+$  SOI 也有类似的施主效应。另外,外延后上层硅单晶层退道的降低则可能是由于外延时表层单晶中间隙 N 原子浓度的降低。器件抗辐照实验表明<sup>[8]</sup>,上层 Si 中残留 N 的存在,有助于提高器件栅氧化层的质量,增强器件的抗辐照性能。

3. 对 SIMNI 样品外延时高阻埋层的减薄,我们作如下初步解释。首先,在图 6 所示的区域 I 和 II 的交界处有一过渡区。该区有较高的损伤密度,也存在大量的悬挂键。高温外延时,由于活泼元素 H 在 Si,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  中都有很高的扩散系数,它很易进入表层 Si 到达过渡区,并与这些悬挂键结合。从而使该区域的自由载流子浓度提高,反映在扩展电阻测量上,高阻埋层区就减薄了。因此,我们可以认为: ASR 测试得出的高阻区厚度,应当由二部分组成。一部分是真正的埋层  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,另一部分是高阻损伤区。在很短时间的外延中,主要是 H 使高阻损伤层有所恢复,而 H 对埋层  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的分解是次要的。

4. 短时间的高温  $\text{H}_2$  烘烤,H 就能使 LPCVD 沉积的无定型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  分解。同样,穿透表层 Si 到达埋层的 H,也能使 SIMNI 的埋层  $\text{Si}_3\text{N}_4$  有不同程度的分解。在注入剂量较低时或退火不足时,所形成的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  埋层较疏松,较易被 H 分解,甚至象无定型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  那样卷起、脱落。析出的 N 直接外释或聚集成气泡外释,在表层 Si 留下外释的痕迹。注入剂量较高时,形成的  $\alpha$  相多晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  很致密<sup>[6]</sup>,H 可能较难使它分解。但穿透多晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  到达疏松  $\text{Si}_3\text{N}_4$  夹心中的 H,仍能容易地使疏松  $\text{Si}_3\text{N}_4$  分解。不过,由于 N 在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  中的扩散系数极小,而在 Si 中扩散系数较大。所以析出的 N 就沿多晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的晶界外释,不易聚集成气泡。所以高剂量注  $\text{N}^+$  SIMNI 样品在高温长时间  $\text{H}_2$  烘烤下,仍能保持表层单晶和多晶  $\text{Si}_3\text{N}_4$  埋层的完好。只是埋层富 N 区被部分分解,留下了较多的 Si 沉淀图 3(b)。而注  $\text{O}^+$  的 SIMOX 结构则很易受到高温  $\text{H}_2$  的损伤<sup>[9]</sup>。

## 六、结 论

SIMNI/SOI 结构在高温  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  中有很好的工艺稳定性。但高温  $\text{H}_2$  会对 SIMNI 结构产生不利的影响。提高  $\text{N}^+$  注入剂量有助于增加该结构在高温  $\text{H}_2$  中的稳定性。由于高温  $\text{H}_2$  气氛并非器件工艺的要求,所以用 SIMNI/SOI 材料仍能制备所需要的 SOI 器件。

SIMNI 结构外延时,应尽量缩短预烘时间,并适当控制外延速率,不使样品在  $\text{H}_2$  中的时间过长,以保证获得质量良好的 SIMNI/SOI 材料。

### 参 考 文 献

- [1] G. Zimmer and H. Vogt, *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-30, No. 11(1983).
- [2] P. L. F. Hemment, MRS European Meeting, Strasbourg, France, May (1985).
- [3] K. J. Reeson, Nucl. Inst and Meth., in Physics Research, B19/20 (1987) 269—278.
- [4] Lin Chenglu, Li Jinhua *et al.*, Proc. of The 2nd ICSICT'89, Beijing 420(1989).
- [5] Li Jinhua, Lin Chenglu, *et al.*, Proc. of Shanghai workshop on Ion Implantation (1988).
- [6] 林成鲁, 李金华等, 中国科学, A 辑, 第 8 期, 868(1990).
- [7] S. Cristolovici, *et al.*, *Electronics Letters*, 21(18), 802 (1985).
- [8] 林成鲁, 李金华等, 核技术, 14(1), (1991).
- [9] Li Jinhua Lin Chenglu, *et al.* to be published in Nucl. Inst. and Meth.

### Process Stability of SIMNI/SOI Structure at High Temperatures

Li Jinhua, Lin Chenglu\*, Lin Zixin\*, Xue Caiguang and Zou Shichang\*

(Changzhou Semiconductor Factory, Jiangsu 213001)

(\* Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050)

### Abstract

SIMNI/SOI samples were undergone annealing, Oxidization and epitaxy in different times and at different temperatures to investigate the process stability of SIMNI/SOI structure. SIMNI/SOI samples with different implantation doses were heated at 1000—1200°C in H<sub>2</sub> to investigate the effect of hydrogen on this structure. The results suggest that the properties of the SIMNI structure, such as electrical property, thickness of buried nitride silicon layer, etc, are more stable during high temperature processing (in N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>). But, the top crystal silicon layer and buried nitride layer of SIMNI structure would be damaged by hydrogen at high temperatures. Raising the implantation dose of nitrogen is helpful to increase the stability of SIMNI/SOI structure at high temperatures in H<sub>2</sub> atmosphere.

**EEACC:**2530G, 2550, 6170T