

离子注入硅形成绝缘埋层的红外反射谱分析

方子韦 俞跃辉 林成鲁 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)

1989年3月1日收到

高剂量、大束流的 O^+ 或 N^+ 注入硅中经高温退火后能形成质量很好的 SOI (Silicon on Insulator) 材料。在波数范围为 $5000-1500\text{ cm}^{-1}$ 的红外波段内, 硅及 SiO_2 或 Si_3N_4 绝缘埋层对红外光均无吸收。采用计算机模拟不同处理条件下的样品在该波段范围的红外反射谱, 得到了样品的折射率随深度的变化关系, 所得结果与透射电子显微镜、离子背散射等方法所得的分析结果符合得很好。

主题词 SOI, 离子注入, 红外反射谱, 计算机模拟

一、引言

光的干涉原理可以成功地应用于种种精密的物理测量。从薄膜介质上反射的光将发生相干迭加从而反映出介质的光学结构。由于干涉效应要求参与干涉的光束之间不仅要有恒定的光程差, 而且振幅大小也不宜相差很大。因此, 应选择入射光的波长使被测介质不吸收或吸收很少。硅、氧化硅及氮化硅等材料对波数在 $5000-1500\text{ cm}^{-1}$ 范围内电磁波吸收非常小。因而该波段的反射光谱常被用于研究这类介质的光学性质。如高能、大剂量的离子注入硅使表层硅非晶化从而改变了表层的折射率, 由于在不同折射率的界面之间反射光的相干迭加使反射谱中出现了干涉效应, 通过解谱计算就能得到离子注入引起的折射率的变化值及过渡区的分布^[1,2]。只要模拟计算时充分考虑到有关因素, 这种方法可对表层仅 1500 \AA 内折射率变化 ± 0.06 的多层结构作出分析^[3]。

采用高剂量、大束流的 O^+ 或 N^+ 注入硅形成绝缘埋层是近几年获得高质量 SOI 材料的常用手段^[4,5], 对该种材料的微观结构及电学性质等方面的研究已有较多的报道, 而光学方面的报道相对较少^[6]。本文采用的红外反射谱方法分析 SOI 结构中折射率的变化尚未见文献报道。分析结果表明, 这种方法是一种对折射率变化相当灵敏的方法, 模拟计算得到的折射率深度分布与透射电镜 (TEM)、离子背散射 (RBS) 等分析方法所得的结果相一致。

二、实验方法

190 keV 、 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 的 N^+ 及 200 keV 、 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 的 O^+ 注入硅衬底,

经退火后可得到高质量的 SOI 材料^[4,5], 注入的 N⁺、O⁺ 与 Si 原子相结合, 形成 Si₃N₄、SiO₂ 等稳定的绝缘埋层。在上述注入条件下, 绝缘埋层厚度约 3000 Å, 表层单晶硅厚度约 2500 Å。通过外延或降低入射离子能量的办法可得到表层硅厚度不同的 SOI 结构。在本实验中, 采用气相外延的方法使表层硅的厚度增加到 0.9 μm。而采用 95 keV、 $1.3 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 的氮离子束(其中含有 60% 的 N₂⁺、40% 的 N⁺)注入硅衬底, 可得到氮化硅埋层接近表面的样品。

注入后的样品在干氮气氛保护下进行常规热退火, 退火温度范围为 600—1200°C, 退火时间为 2 小时。为了获得高质量的 SOI 材料, 部分样品表面覆盖一层 SiO₂ 保护后, 经 1300°C、5h 退火以获得稳定的绝缘埋层。

红外反射谱是在 Perkin-Elmer 983 型双束光谱红外分析仪上测得, 测量选用的波数范围为 5000—1500 cm⁻¹。入射光束与样品表面法线交角约 6° 左右, 仪器测量精度优于 1%, 重复性很好。在样品测试之前先用一块反射率为 97% 标准铝镜归一定出入射束的强度。样品测试谱用铝镜谱归一后得出了绝对的反射率, 同时也扣除了大气中水蒸气及 CO₂ 吸收的影响。为了消除样品背面反射的影响, 所有被测样品的背面都不抛光。因此, 作为离子注入靶材料的硅片只是单面抛光并选择电阻率在 10—20 Ω cm 左右的硅片以避免自由载流子对红外光的吸收。

三、红外反射谱的模拟

在给出实验和理论结果之前, 对所建立的用于反射谱分析的模型进行详细讨论是很必要的。RBS 的分析结果表明, 在 N⁺ 或 O⁺ 注入形成 SOI 结构的表面存在一很薄晶体完整性较好的硅层, 在随后的高温退火过程中, 表层硅逐渐向埋层扩展并形成连续埋层。AES 的分析表明表层硅与埋层的界面较埋层与衬底界面为平缓, 并且在氮化硅埋层中存在一很薄的富氮层。在考虑了以上结果后, 建立了用于红外反射分析的理论模型。在这个模型中, 离子注入形成 SOI 结构中表层硅、过渡区和埋层的光学性质得到了研究。

根据光在多层结构介质中干涉的理论^[6], 从表面及介质内部界面反射出来的光束发生相干迭加, 因而对不同波长的入射光, 反射率也不同。如图 1 所示, 设 E_{i-1}^+ 、 E_{i-1}^- 是第 $i-1$ 层中入射光束及反射光束的电矢量, E_i^+ 、 E_i^- 是第 i 层中入射光束及反射光束的电矢量, 是第 i 个界面上反射及透射的费涅尔系数为 r_i 、 t_i , 则有:

$$\left(\frac{E_{i-1}^+}{E_{i-1}^-} \right) = \frac{1}{t_i} \left(\frac{e^{i\delta_{i-1}}}{r_i e^{-i\delta_{i-1}}} \frac{r_i e^{i\delta_{i-1}}}{e^{-i\delta_{i-1}}} \right) \left(\frac{E_i^+}{E_i^-} \right)$$

其中, $\delta_{i-1} = \frac{2\pi n_{i-1} d_{i-1}}{\lambda} \cos \varphi_{i-1}$ 。

这样, 表面的电矢量与最后的衬底中的电矢量有如下的关系:

$$\left(\frac{E_0^+}{E_0^-} \right) = \frac{(c_1)(c_2) \cdots (c_{m+1})}{t_1 t_2 \cdots t_{m+1}} \left(\frac{E_{m+1}^+}{E_{m+1}^-} \right)$$

其中

$$c_i = \begin{pmatrix} e^{i\delta_{i-1}} & r_i e^{i\delta_{i-1}} \\ r_i e^{-i\delta_{i-1}} & e^{-i\delta_{i-1}} \end{pmatrix}$$

记

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = c_1 \cdot c_2 \cdots c_{m+1}$$

则

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_1 \cdot t_2 \cdots t_{m+1}} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ 0 \end{pmatrix}$$

由于在我们的实验中样品背面未抛光,故衬底中不存在反射光 E_{m+1}^- , 即 $E_{m+1}^- = 0$.

从而得反射率 $R = \left| \frac{E_0^-}{E_0^+} \right|^2 = \frac{c \cdot c^*}{a \cdot a^*}$. 因此, 对不同的人射波长 λ , 求出矩阵 c 的乘积即可得到反射率 R , R 与 λ 的关系即为本实验中测出的红外光反射谱.

在多薄层的 SOI 结构红外反射分析理论模型中, 过渡区可近似用共 I 层, 每层厚度为 D , 折射率 n_i , n_i 为第 i 层的折射率, 由如下形式的半高斯分布给出:

$$n_j = n_B + (n_0 - n_B) \exp(-((j-1) \times D)^2 / (2\Delta R_p^2))$$

其中 n_0 是表层硅折射率, ΔR_p 是标准偏差, 在波数范围 $5000-1500 \text{ cm}^{-1}$ 内, 消光系数 k_j 可认为是零.

衬底硅的折射率 n_s 采用 Salzberg 与 Villa^[8] 的拟合公式:

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

对表层有损伤的单晶硅, 其折射率 n_0 的值略大于 n_s 但小于非晶硅的折射率 ($3.80-3.90$). 对标准的 α 相 Si_3N_4 , 其折射率为 2.11, 标准热氧化 SiO_2 折射率为 1.45. 表层硅与绝缘埋层的过渡区中折射率介于两者之间.

基于上面描述的多薄层的 SOI 结构的理论模型, 我们建立了可计算在垂直入射条件下的反射谱的计算机程序. 实验谱的计算机拟合是通过调整多薄层模型中参量度约化均方 X^2 达到最小:

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(R_{i,\text{测量值}} - R_{i,\text{计算值}})^2}{N - N_p}$$

其中, N 是实验谱中数据点数, N_p 是模型参量数.

如图 2(a), (b) 所示, 对 200 keV , $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2 \text{ O}^+$ 注入, 1300°C 5h 退火的样品, 其红外反射谱如图 2(a) 所示. 模拟得出的折射率深度分布如图 2(b) 所示, 图 2(b) 中表层硅的厚度改变 $\pm 200 \text{ \AA}$, 则 X^2 增大 100 倍, 而且如图 2(a) 所示模拟得到的反射谱形明显不同于实验谱. 类似的, 对 190 keV , $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2 \text{ N}^+$ 注入, 1200°C , 2h 退火后

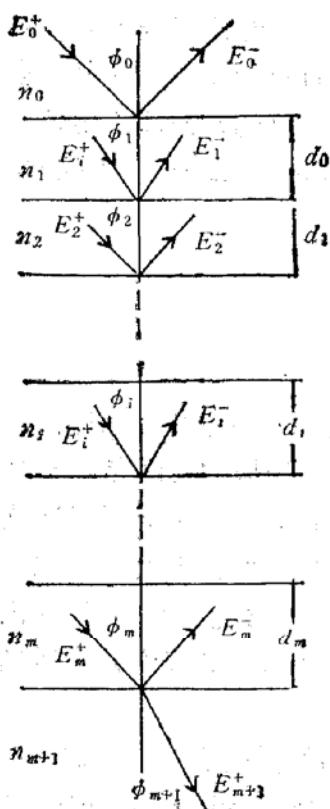


图 1 模拟计算采用的多层结构介质的光路模型. n_i , d_i 分别为第 i 层的折射率及厚度

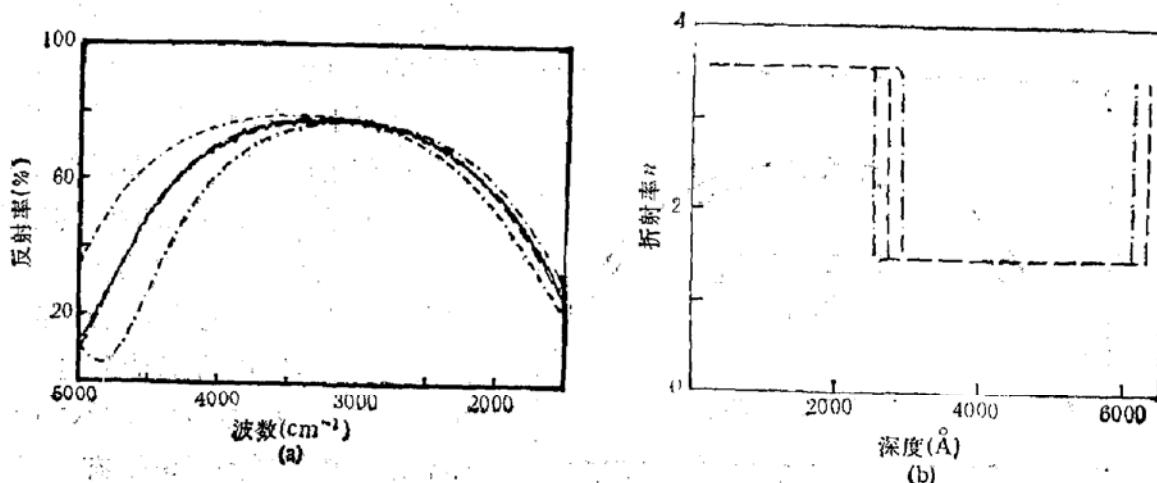


图2 (a) 注 O^+ SOI 样品的红外反射谱(实线)及模拟得出的不同表层硅厚度下样品的红外反射谱 (b) 模拟计算所采用的不同表层硅厚度下样品的折射率分布曲线. 虚线(---)给出最佳的模拟结果

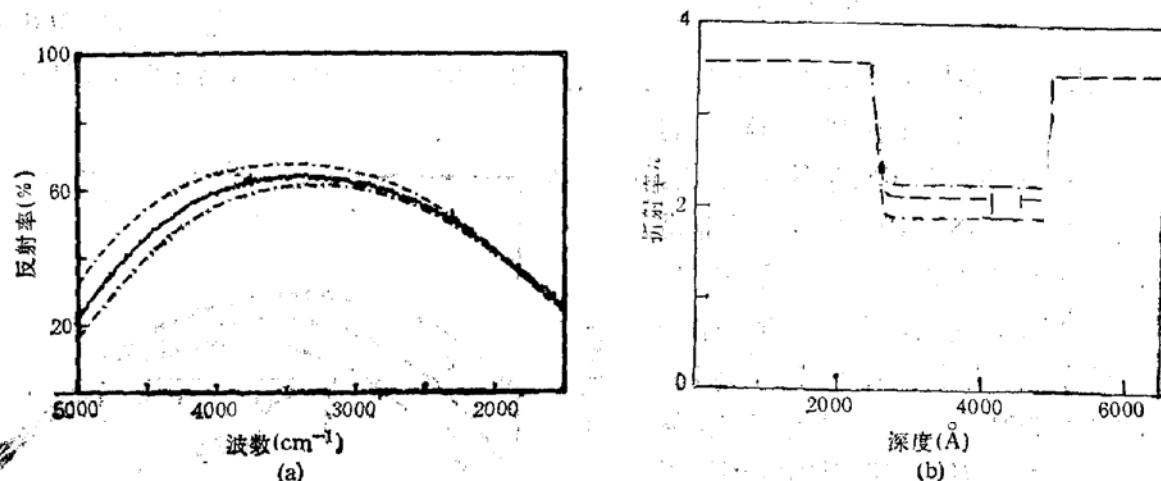


图3 (a) 注 N^+ SOI 样品的红外反射谱(实线)及模拟得出的不同埋层折射率下样品的红外反射谱
(b) 模拟计算所采用的不同埋层折射率下样品的折射率分布曲线. 虚线(---)给出最佳的模拟结果

的样品, 其红外反射谱如图3(a)所示. 如图3(b)中所示当埋层折射率改变 +0.14 和 -0.22 时, X^2 分别增大了 17 和 35 倍. 所有这些结果表明了红外反射谱对 SOI 结构的参量是非常灵敏的.

四、结果与讨论

图4给出了200 keV、 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ O^+ 注入硅退火前及经 1300°C、5h 退火后样品的红外反射谱, 图4中还给出相应的折射率分布. 从折射率分布曲线上, 可以看到退火后样品表层硅与绝缘埋层的界面发生了收缩, 界面变得更为陡峭, 表层硅的折射率降低. 图5为190 keV, $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ N^+ 注入, 退火前后的红外反射谱分析的结果. 退火后样品表层硅与埋层间的过渡区变窄, 表层硅的折射率也略有下降. 另外注意到埋层中有一层折射率较小的夹层, 表明注 N^+ SOI 样品的埋层并非是一层均匀的 Si_3N_4 层.

上述折射率的变化可解释如下：表层硅折射率略高于单晶硅的折射率，一般认为是表层硅中缺陷密度较高引起的。由于缺陷的存在使硅原子的极化率增加，因而使折射率增加。退火后，表层硅中的缺陷密度下降，因而折射率也趋于单晶硅的值。高温长时间的退火使绝缘埋层趋向于最稳定的状态，以前的实验分析表明^[6]这种最稳定的状态对注 O⁺ 的 SOI 样品是常规干氧氧化得到的 SiO₂ 态，而对注 N⁺ 的 SOI 样品是 α 相的多晶 Si₃N₄ 态。红外反射谱分析给出的这两种绝缘埋层的折射率分别是 1.45 与 2.11，与常规干氧氧化 SiO₂ 及 α 相 Si₃N₄ 的折射率完全一致。关于注入 N⁺ 的 SOI 样品绝缘埋层中存在折射率较小的夹层，也与以前的实验结果相吻合，因为 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2 \text{N}^+$ 注入硅使注入氮原子在其峰值附近的浓度超过 Si₃N₄ 中氮原子的浓度值，而氮原子在 Si₃N₄ 中的扩散系数非常小，因而在埋层 Si₃N₄ 中形成一疏松的富氮 Si₃N₄ 夹层，反映在折射率分布上就出现一层折射率较小的夹层。对注 O⁺ SOI 样品由于不存在富氧的 SiO₂ 层，因而模拟得出的埋层折射率分布均匀。

关于表层硅与埋层间折射率分布及其退火后的变化可用以下的分析加以阐明。以注 N⁺ SOI 样品为例，过渡区是由不同比例的氮原子及硅原子组成，由于在这个区域内氮原子与硅原子并未达到合适的化学计量比，富硅的区域可认为是 Si 与 Si₃N₄ 的混合物，富氮的区域可认为是 N 与 Si₃N₄ 的混合物。它们的折射率与 Si/N 的值有关。正如 AES 的分析结果所表明的，在 N⁺ 注入形成 SOI 结构的表层硅与 Si₃N₄ 埋层间过渡区是富硅与 Si₃N₄ 的混合物，设 X 为混合物中 Si 与 Si + N 的原子数比，混合物 Si_xN_{1-x} 的体密度通过线性插值，由下式给出：

$$\rho_{\text{Si}_x\text{N}_{1-x}} = \rho_{\text{Si}} + (\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} - \rho_{\text{Si}}) \times 1.75 \times (1 - x)$$

其中 ρ_{Si} 是纯 Si 的密度 (2.33 g/cm³)， $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ 是 Si₃N₄ 密度 (3.18 g/cm³)。

混合体 Si_xN_{1-x} 的原子密度为

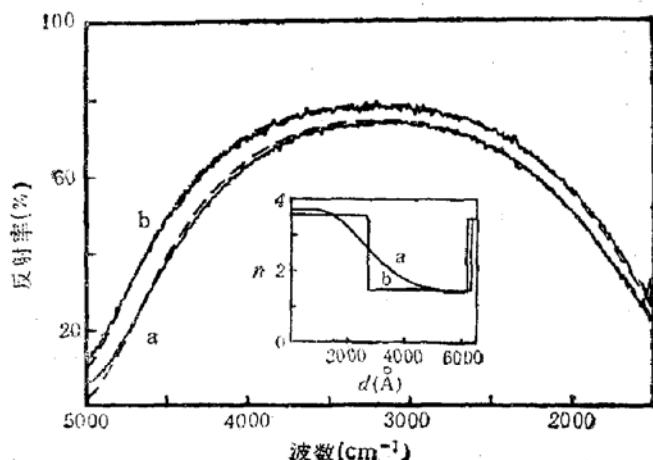


图 4 200 keV、 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2 \text{O}^+$ 注入硅退火前(a)及退火后(b)的红外反射谱。图中还给出了模拟计算给出的折射率分布及相应的红外反射谱

关于注入 N⁺ 的 SOI 样品绝缘埋层中存在折射率较小的夹层，也与以前的实验结果相吻合，因为 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2 \text{N}^+$ 注入硅使注入氮原子在其峰值附近的浓度超过 Si₃N₄ 中氮原子的浓度值，而氮原子在 Si₃N₄ 中的扩散系数非常小，因而在埋层 Si₃N₄ 中形成一疏松的富氮 Si₃N₄ 夹层，反映在折射率分布上就出现一层折射率较小的夹层。对注 O⁺ SOI 样品由于不存在富氧的 SiO₂ 层，因而模拟得出的埋层折射率分布均匀。

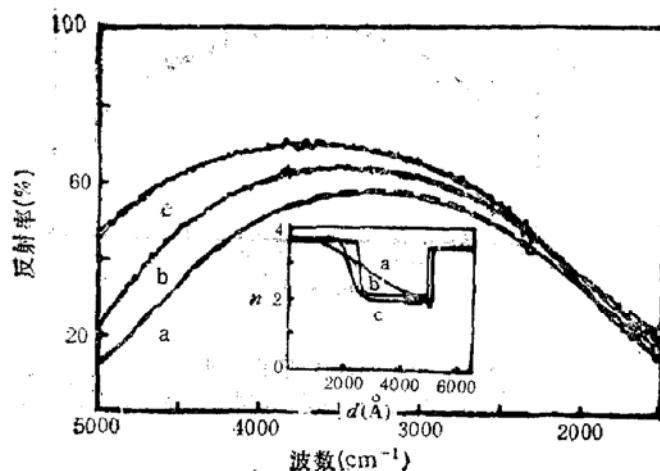


图 5 190 keV、 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2 \text{N}^+$ 注入硅退火前(a)及 1200°C、2h 退火(b)、1100°C、2h 退火(c)后的红外反射谱。图中还给出了模拟计算给出的折射率分布及相应的红外反射谱

$$D_{Si_xN_{1-x}} = \frac{\rho_{Si_xN_{1-x}} X A}{M}$$

其中 A 是阿伏加德罗常数, M 是 Si_xN_{1-x} 的有效分子量。

混合体的极化率由下式给出:

$$\alpha_{Si_xN_{1-x}} = \frac{7x - 3}{4} \alpha_{Si} + \frac{7 \times (1-x)}{4} \alpha_{Si_3N_4}$$

其中 α_{Si} 是 Si 的电子极化率 ($3.74 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$), $\alpha_{Si_3N_4}$ 是 Si_3N_4 的电子极化率 ($9.24 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$), 则混合体折射率可由 Lorentz-Lorenz 方程^[9]得出:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \times D_{Si_xN_{1-x}} \times \alpha_{Si_xN_{1-x}}$$

折射率 n 与 x 的变化关系如图 6 所示, 当 $x = 1$ 时, 即得纯 Si 的折射率 3.45, 当 $x = 3/7$ 时, 则得到 Si_3N_4 的折射率 2.10。因此, 过渡区折射率分布可折算成为氮原子分布, 所得结果与 TEM、RBS 等分析方法一致^[4, 5]。

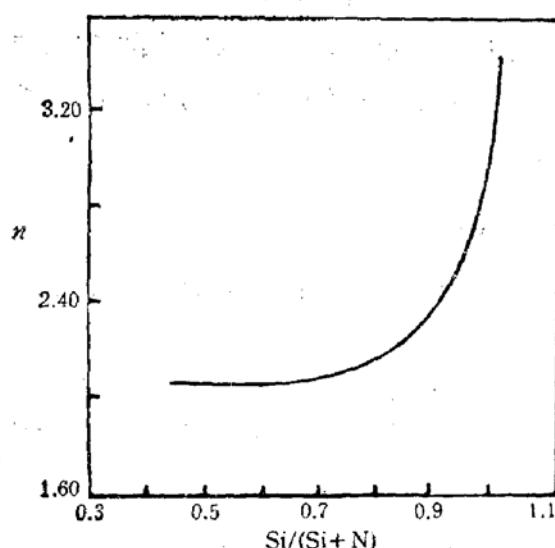


图 6 由 Lorentz-Lorenz 方程得出的富硅的氮化硅混合体 Si_xN_{1-x} ($1 \geq x \geq 3/7$) 中折射率 n 与硅原子比例 x 之间的关系

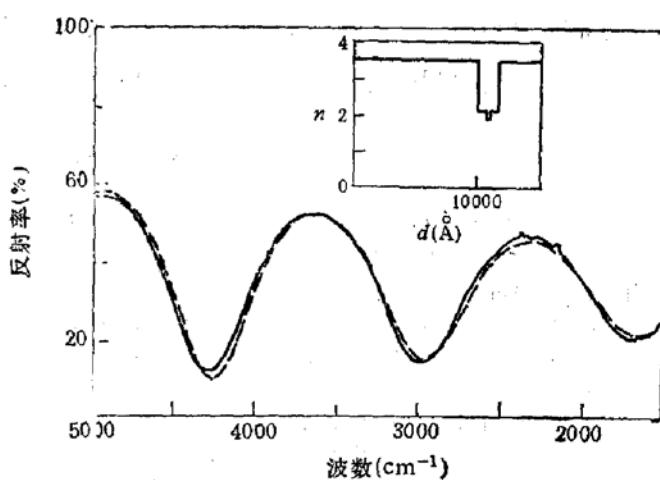


图 7 190 keV、 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2 N^+$ 注入硅、经 1220°C 、2 h 退火及气相外延后的红外反射谱。图中还给出了模拟计算得到的折射率分布及相应的红外反射谱

对 Si_3N_4 埋层中疏松富氮层的折射率, 亦可用上述分析方法说明。由于该夹层密度较 Si_3N_4 的值小, 而富余的氮原子极化率很小 ($0.35 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$), 因而总的极化率也变小。由 Lorentz-Lorenz 方程知, 折射率将下降。

对表层硅厚度不同的样品, 红外反射谱亦表现出不同的形状, 图 7 是将表层硅外延到 $0.9 \mu\text{m}$ 后的红外反射谱, 由于光在表层硅中的光程变长, 因而干涉级数增多, 表现出多个振荡峰。观察图 7 中模拟计算得出的折射率分布, 可见表层硅的厚度增加, 而埋层结构基本不变。图 8 是 95 keV 的氮离子束(其中含 60% N_2^+)注入 Si 后形成的浅氮化硅埋层的红外反射谱。由于入射束能量较低且表面较多的硅原子被溅射, 使表面仅存几十 Å 厚的一层硅层, 经 1200°C 、2 h 退火形成氮化硅埋层后, 模拟得出折射率随深度的分布表明表层硅非常薄, 而埋层是均匀的 Si_3N_4 结构。

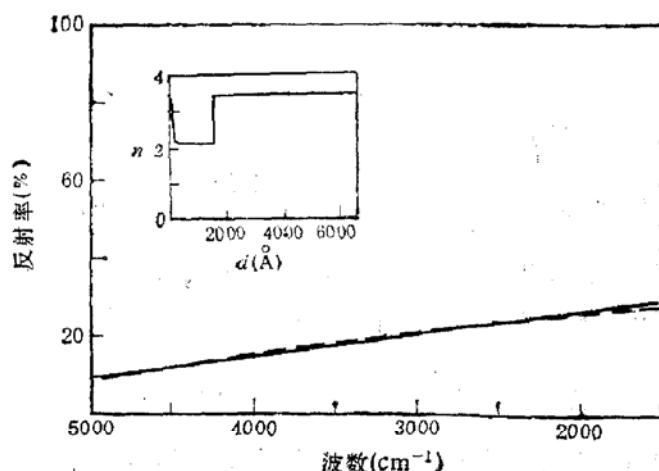


图 8 $95 \text{ keV}, 1.3 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 的氮离子束(其中含 $60\% \text{N}_2$) 注入硅经 $1200^\circ\text{C}, 2\text{h}$ 退火后的红外反射谱。图中还给出了模拟计算得到的折射率分布及相应的红外反射谱

综上所述,采用 5000 cm^{-1} — 1500 cm^{-1} 的红外光作红外反射谱分析,通过计算机模拟计算可得出样品折射率的深度分布,从折射率分布的曲线上我们能够得出埋层的宽度、结构,过渡区的原子分布及表层硅的厚度、缺陷密度等诸多信息,红外反射谱分析方法对离子注入形成的 SOI 材料是一种很有价值的分析手段。

参 考 文 献

- [1] G. K. Hubler, C. N. Waddell, W. G. Spitzer, J. E. Fredrickson, S. Prussin and R. G. Wilson: *J. Appl. Phys.*, **50**, 3294 (1979).
- [2] G. K. Hubler *et al.*, *Radiation Effects*, **48**, 81 (1980).
- [3] G. K. Hubler, P. R. Malmberg and T. P. Smith, *J. Appl. Phys.*, **50**, 7147 (1979).
- [4] J. H. Li, C. L. Lin, Z. W. Fang and S. C. Zou, *Proceedings of Shanghai Workshop on Ion Implantation*, p121, 1988.
- [5] P. L. F. Hemment, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **53**, 2(1986).
- [6] 方子韦等,科学通报,待发表。
- [7] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, (Academic, New York, 1955).
- [8] C. D. Salzberg and J. J. Villa, *J. Opt. Soc. Am.*, **47**, 244 (1957).
- [9] Kittel, 固体物理导论(科学出版社,1979) P454

Reflective IR-Spectrum Study of Buried Insulator Layer in Ion Implanted Silicon

Fang Ziwei, Yu Yuehui, Lin Chenglu and Zou Shichang

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

Abstract

High quality SOI (silicon on Insulator) materials with single crystalline silicon top layer can be obtained by O⁺ or N⁺ implantation with high dosage, large beam current into silicon followed by a high temperature annealing. Infrared light with wavenumber ranging from 5000 cm⁻¹ to 1500 cm⁻¹ is not absorbed by silicon, SiO₂ and Si₃N₄. In this wavenumber range, the reflective IR-spectra of samples prepared in different ways were simulated and the refractive index profiles were obtained. The results are in consistent with that obtained from transmission electron microscope and Rutherford backscattering and channeling analysis.

Key words SOI, Ion implantation, Reflective IR-spectrum, Simulation