

# 超高温退火( $1400^{\circ}\text{C}$ )对 SIMOX 结构性能的影响

陈南翔 王忠烈 黄 敝

(北京大学微电子学研究所,北京) (陕西骊山微电子学研究所,临潼)

1989年6月12日收到

本文着重研究了 $1400^{\circ}\text{C}$ 超高温退火对 SIMOX 结构的影响,并与常规的高温退火( $1100^{\circ}\text{C}$ )进行了对比。实验结果表明:超高温退火能显著地改善 Si-SiO<sub>2</sub> 界面特性。消除顶部硅层中的氧沉淀缺陷。但同时,超高温退火也给 SIMOX 带来了硅片形变、滑移、顶部硅层中氧含量高等新问题。

**主题词** 缺陷过渡区,延伸位错,氧沉淀,氧注入隔离

## 一、前 言

高质量 SIMOX (Separation by Implanted Oxygen) 材料的标志是<sup>[1]</sup>:〈1〉顶部硅层中无氧沉淀,位错密度低于  $10^5$  个/ $\text{cm}^2$ 。〈2〉均匀的无定形 SiO<sub>2</sub> 埋层。〈3〉Si/SiO<sub>2</sub> 界面的突变性,即不存在 Si-SiO<sub>2</sub> 缺陷过渡区。在制备高质量 SIMOX 材料的过程中,除了要恰当的选择氧注入条件(如注入温度、注入剂量及能量)外,氧注入后退火条件(甚至退火方式)的选择也是相当重要的。在 85 年前,退火温度均低于  $1250^{\circ}\text{C}$ 。然而,在这种温度范围内的退火, SIMOX 材料总是存在顶部硅单晶层质量差、Si-SiO<sub>2</sub> 缺陷过渡区严重等问题<sup>[2-5]</sup>。1985 年, Margail 和 Stoemenos 等人将退火温度提高到  $1300^{\circ}\text{C}$ <sup>[6]</sup>, 尔后, Celler 等人又将退火温度升至  $1407^{\circ}\text{C}$ <sup>[7]</sup>, 从而利用超高温退火时氧沉淀溶解原理制备出了无氧沉淀缺陷、Si/SiO<sub>2</sub> 界面突变的 SIMOX 材料。

本文借助于高压透射电镜 (HVTEM)、离子沟道背散射谱 (RBS/channeling) 及扩展电阻仪 (SRM) 研究了在  $1400^{\circ}\text{C}$  退火条件下 SIMOX 材料的形成,并对超高温退火在实际 IC 应用中的可行性进行了讨论。

## 二、实验条件及方法

选用 P 型〈100〉、电阻率为  $20-30\Omega \cdot \text{cm}$  的 CZ 硅单晶作为原始衬底。氧注入能量为  $150\text{keV}$ , 注入剂量为  $1.3 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 。注入期间的衬底温度保持在  $500^{\circ}\text{C}$ 。在退火之前,采用 CVD 方法在硅表面低温淀积 500nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 层作为退火期间的硅表面保护。

退火温度为  $1400^{\circ}\text{C}$ , 退火时间分别为 10min、20min、30min、60min。退火装置为一

台经过改装的高温炉,退火时采用氮气氛保护。

退火过程中的辐射损伤恢复及氧原子的再分采用离子沟道背散射能谱(RBS/channeling)进行分析。详细的SIMOX结构分析采用高压透射电子显微镜进行。同时,为了便于对比,对常规的高温退火(1100℃,8h)后SIMOX样品的分析结果也在本文中示出。

### 三、实验结果与分析

图1为1400℃10min退火后的RBS/Channeling能谱。在硅表面处的最小产额( $X_{\min}$ )约为7.5%。与未退火时的56%的最小产额相比,说明经过超高温短时间的退火,在样品顶部硅层中的辐射损伤已得到迅速地恢复。但与原始硅单晶相比(其 $X_{\min}$ 约为3.0—3.5%),说明在顶部硅层中仍残留着缺陷。由图中随机谱显示的“矩形”的氧分布可知:退火期间注入氧离子发生了明显的再分布。同时,氧离子及相应硅原子的“平顶”分布,意味着已有一定厚度的氧化层形成。

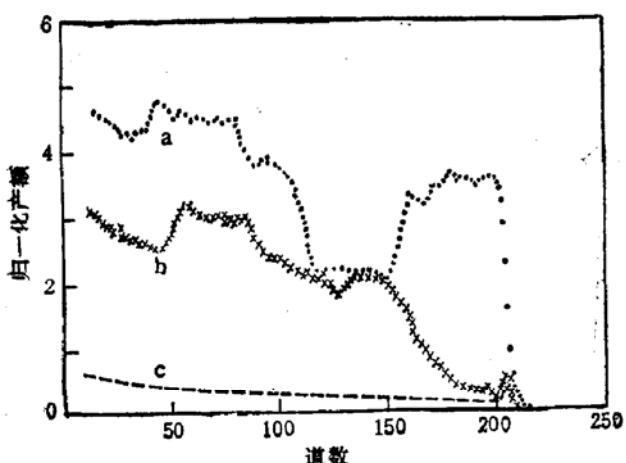


图1 1400℃10分钟退火后 SIMOX 的 RBS/channeling  
a. 样品的随机谱 b. 样品的沟道谱 c. 标准  
准硅单晶的沟道谱

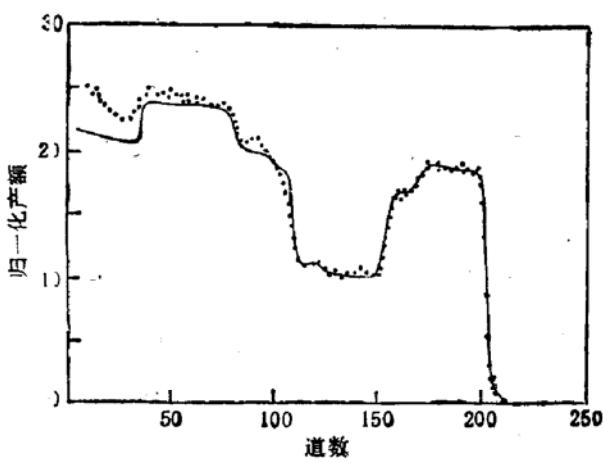


图2 1400℃ 10分钟退火后样品的 RBS 能谱及  
RUMP 计算程序<sup>[1]</sup>的拟合分析  
a. 实测 RBS 谱 b. 模拟 RBS 谱

图2为图1中RBS能谱及其计算机拟合分析。该结果表明:对应于硅表面以下190nm处的硅原子分布“台阶”(见图1中RBS谱),系由化学配比为1:1.3的SiO<sub>1.3</sub>氧化硅所造成的。同时,该SiO<sub>x</sub>(x=1.3)的存在导致了厚度约为80nm的Si/SiO<sub>2</sub>界面过渡区的存在。

图3为经过1400℃30min退火后样品的RBS/channeling能谱。可以看到:在一定厚度的表面硅层中,其离子沟道谱基本上与原始硅单晶的沟道谱相重合,表面最小沟道产额( $x_{\min}$ )约为4.3%。与图1相比较还可以发现:原先位于190nm处的SiO<sub>x</sub>(x=1.3)造成的硅原子分布“台阶”此时已经消失,氧原子的分布更加趋近于“矩形”,并且氧原子的“平顶”分布区增厚。上述事实说明:在1400℃10min退火的基础上,持续的超高温退火可以进一步地消除顶部硅层中的辐射损伤,并可得到与原始硅单晶质量相接近的顶部硅

层。除此之外,持续的超高温退火还可以进一步地改善 Si/SiO<sub>2</sub> 界面,消除 Si-SiO<sub>2</sub> 之间的过渡区,并使 SiO<sub>2</sub> 埋层厚度增加。对图 3 中 RBS 谱的计算机拟合分析表明(见图 4): 经过 1400℃ 30min 的超高温退火,可形成无 Si-SiO<sub>2</sub> 过渡区的、界面突变的 SIMOX 结构,在该结构中,顶部硅单晶层厚度为 230nm,埋 SiO<sub>2</sub> 层厚度为 320nm。

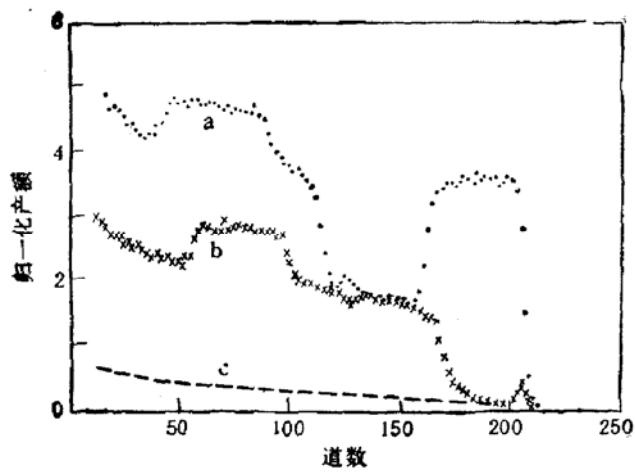


图 3 1400℃,30 分钟退火后样品的 RBS/channeling 能谱 a. 样品的随机谱 b. 样品的沟道谱 c. 标准硅单晶的沟道谱

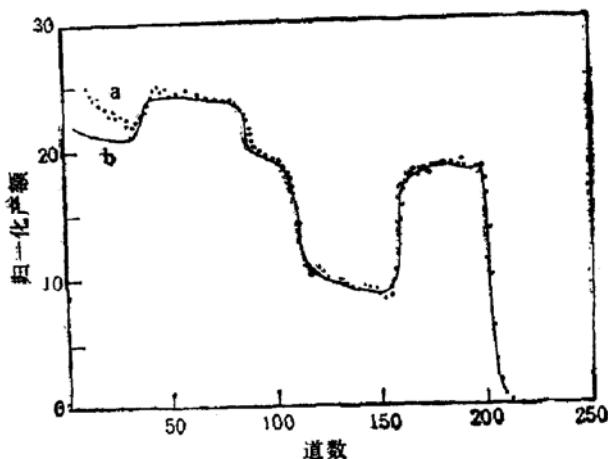


图 4 1400℃,30 分钟退火后样品的 RBS 及 RUMP 程序的拟合分析<sup>[7]</sup> a. 实测 RBS 谱  
b. 模拟 RBS 谱

值得说明的是:〈1〉拟合分析表明,在目前退火条件下所形成的 SiO<sub>2</sub> 层中含有大量的过剩硅原子。〈2〉进一步延长退火时间直至 60min,所得到离子沟道谱与图 3 的无明显变化。

图 5 给出了退火后 SIMOX 结构的剖面透射电镜显微照片\*。图 5a、5b 分别为 1400℃ 1h 及 1100℃ 8h 退火后样品的电镜结果。对于 1400℃ 1h 退火的样品(见图 5a),顶部硅层中没有发现氧沉淀,同时也不存在以氧沉淀为主要结构成份的 Si/SiO<sub>2</sub> 界面过渡区,顶部硅层厚度约为 280nm, SiO<sub>2</sub> 埋层厚度约为 250nm,整个 SIMOX 剖面结构可以分为:“顶部硅层+SiO<sub>2</sub> 埋层+硅衬底”三层。而对于 1100℃ 8h 退火后的样品(见图 5b),在顶部硅中存在着大量的氧沉淀,并且氧沉淀的尺度随着距硅表面的深度增加而增大;在 Si-SiO<sub>2</sub> 之间存在着相当厚度的缺陷过渡区,它使得 Si-SiO<sub>2</sub> 的界面十分难以确定,其剖面结构可分为:顶部硅层+上界面缺陷过渡区+SiO<sub>2</sub> 埋层+下界面缺陷过渡区+硅衬底等五层。对比图 5a,5b,就可以看出超高温退火能显著的改善 SIMOX 结构性能。

图 6 为 1400℃ 1h 退火后样品的平面 HVTEM 结果\*\*,在顶部硅层中存在着与硅表面相平行的位错。在通常的情况下,顶部硅层中仅存在起始于 SiO<sub>2</sub> 埋层(或氧沉淀)、与硅表面有一定角度的延伸位错。这种平行于硅表面的位错可能与超高温退火过程中顶部硅层所受到的热应力有关。

图 7 为退火后 SIMOX 结构的扩展电阻测量结果。图 7a 为 1100℃ 8h 退火,图 7b 为 1400℃ 30min 退火,从中可以看出:两种退火条件下所获得的顶部硅层均呈 N 型导电类

\* 图 5 见图版 I.

\*\* 图 6 见图版 I.

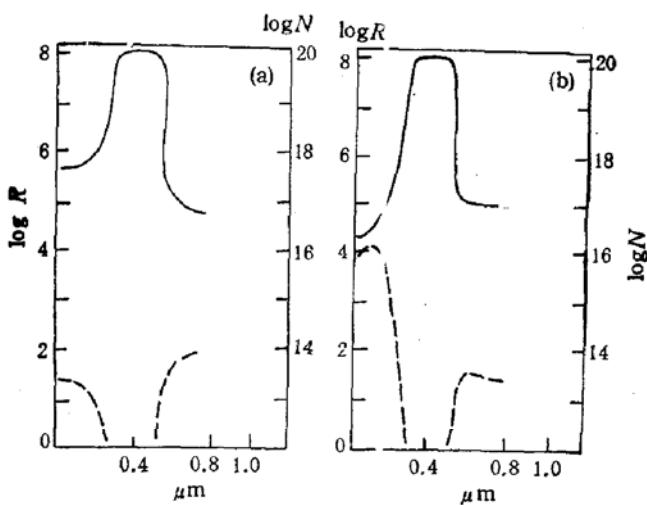


图7 退火后 SIMOX 结构的广展电阻测量结果

7a 为  $1100^{\circ}\text{C}, 8\text{h}$  退火 —— 扩展电阻  $I$ , --- 载流子浓度  $N$ .  
7b 为  $1400^{\circ}\text{C}, 1\text{h}$  退火 —— 扩展电阻  $I$ , --- 载流子浓度  $N$

型，而衬底依然是原始的P型单晶。两者的重要差异在于： $1400^{\circ}\text{C} 30\text{min}$  退火后顶部硅层的载流子浓度高达  $10^{17}/\text{cm}^3$ ，而  $1100^{\circ}\text{C} 8\text{h}$  退火后顶部硅层的载流子浓度小于  $10^{15}/\text{cm}^3$ 。这说明退火温度的增高，使得氧在硅中的固溶度增大，因此，在较高的温度下退火后，残留在顶部硅层的氧原子浓度以及氧施主浓度也就较高。

值得说明的是：〈1〉在超高温退火时，由于温度相当高，极易产生硅片滑移缺陷。〈2〉我们在超高温退火的SIMOX结构上制备了CMOS器件<sup>[8]</sup>，在器件制备的工艺过程中，我们发现硅片的形变是比较严重的，同时CMOS器件的阈值电压控制也有一定困难。

#### 四、分析及讨论

通过离子注入，可以在硅中掺入不受固溶度限制的氧元素。在退火过程中，过饱和的氧原子就会析出形成  $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 氧沉淀。当在晶体中形成一个氧沉淀时，由于该新相表面自由能的作用，使得氧沉淀的生长存在着一个临界半径  $r_c$ 。当氧沉淀的直径  $r$  小于  $r_c$  时，氧沉淀的生长会导致体系自由能的升高，因而这类氧沉淀是不稳定的，应趋于收缩以至溶解。只有  $r > r_c$  的氧沉淀才能稳定的生长。在硅晶体中， $r_c$  与温度  $T$  成正比，并且  $r_c$  与  $1/T$  基本上为线性关系<sup>[9]</sup>。

在  $1400^{\circ}\text{C}$  超高温退火初期，可以形成各种半径的氧沉淀。但由于超高温下氧沉淀临界半径大(μm数量级<sup>[10]</sup>)，因而在持续的超高温退火过程中，小尺寸的氧沉淀不会继续长大，而是趋于溶解，由此使得SIMOX结构的顶部硅层中无氧沉淀缺陷并且消除  $\text{Si}-\text{SiO}_2$  之间的过渡区。

对于常规的高温退火( $1100^{\circ}\text{C}, 8\text{h}$ )退火，由于  $r_c$  小，使得众多的氧沉淀能稳定的成核及生长。由此导致了  $\text{Si}-\text{SiO}_2$  之间的过渡区存在以及顶部硅层含有大量的氧沉淀。

目前，国际上广泛认为：超高温退火乃是制备高质量SIMOX结构的高佳选择。的确，从我们的实验结果来看，超高温退火对于消除顶部硅层的氧沉淀缺陷、改善  $\text{Si}-\text{SiO}_2$

界面均具有明显的作用。然而,我们也发现经过1400℃超高温退火后的SIMOX样品存在着硅片形变、滑移缺陷等问题。除此之外,超高温退火后SIMOX结构尚有如下几个值得注意的问题:

〈1〉超高温退火对于延伸位错的影响。在SIMOX材料的顶部硅层中,主要存在两类缺陷,即氧沉淀和延伸位错<sup>[10]</sup>。根据目前的认识:延伸位错的产生来源于间隙硅原子在晶体中产生的张应力和弗兰克尔点缺陷的相互作用<sup>[11]</sup>。在超高温退火中,硅晶体中平衡点缺陷浓度较高,  $\text{SiO}_2$ 埋层对硅层的挤压应力也较大,这些因素不利于降低顶部硅层中的延伸位错密度。

〈2〉超高温退火时升温及降温速率对SIMOX结构的影响。从图5a中可以看到,  $\text{SiO}_2$ 与Si的交界面呈波浪形状,这主要是由于升温速率太高使得Si-SiO<sub>2</sub>之间的系统平衡被破坏所造成<sup>[12]</sup>。同时,过高的升温速率极易产生滑移缺陷。因此,在超高温退火时,升温速率的恰当选择也是至关重要的。

〈3〉顶部硅层中的氧含量问题。超高温下退火时,由于氧在硅中的固溶度增大(在1400℃时可达 $10^{18}/\text{cm}^3$ <sup>[9]</sup>)。因此,退火后残留在顶部硅层中的氧含量亦随之提高。而在电路的工艺制备过程中,涉及到的高温工艺较多,并且温度大都在1100℃左右(有时甚至低于1000℃)。而在该温度范围内氧在硅中的固溶度约为 $10^{17}/\text{cm}^3$ 以下。因此,超高温退火后遗留在顶部硅层中的高浓度氧原子存在着再形成新的氧沉淀核的可能性。因此,超高温退火后SIMOX结构性能的热稳定性是一个值得研究的问题。

## 五、结 论

超高温退火对于消除氧沉淀缺陷、消除Si与 $\text{SiO}_2$ 间的过渡区均具有明显的作用。但由于存在着硅片形变、有滑移缺陷、较高的氧含量等问题,加之在实现超高温退火的困难性,我们认为:从实际应用的角度出发,超高温退火的可行性是值得怀疑的。

作者衷心地感谢北京师范大学低能所陈如意高级工程师、西安整流器研究所孙正泰高级工程师、北京有色金属研究院孙贵茹高级工程师在氧离子注入、超高温退火及电镜分析方面所给予的热情帮助。

## 参 考 文 献

- [1] G. K. Celler, *Solid State Technology*, **3**, 93(1987).
- [2] A. Mogro-Campero, et al., *J. Appl. Phys.*, **60**(6), 2103(1986).
- [3] S. Maillet, et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys., Res.*, **B19/20**, 294(1987).
- [4] P. L. F. Hemment, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **33**, 41(1984).
- [5] K. Das et al., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **60**, 307(1981).
- [6] J. Stoemenos et al., *J. Cryst. Growth*, **73**, 546(1985).
- [7] G. K. Celler, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **34**, 53(1985).
- [8] 陈南翔、苗伟、路泉、石涌泉、王忠烈、黄敞, 第五届全国三束会议论文集4—32(1988)。
- [9] R. C. Newman, *Physica*, **116B**, 264(1983).
- [10] C. Janssaud, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Fall (1988).
- [11] A. H. Van Ommeren, IBMM'88 Tokyo, Japan (1988).
- [12] P. L. F. Hemment et al., *Vacuum*, **B7/8**, 877(1988).

## Effect of $1400^{\circ}\text{C}$ Annealing on the SIMOX Structure

Chen Nanxiang, Wang Zhonglie and Huang Chang\*

(Institute of Microelectronics, Peking University, \*Shaanxi Lishan Microelectronics Research Institute)

### Abstract

The effect of annealing at  $1400^{\circ}\text{C}$  on the SIMOX structure is investigated, and the results are compared with that of annealing at  $1100^{\circ}\text{C}$ . Experimental results show that the annealing at very high temperature can dramatically improve the characteristics of Si/SiO<sub>2</sub> interface, and eliminate the oxygen precipitates in the top silicon layer. However, the annealing at very high temperature brings about some new troubles, such as warpage of the wafer and slipping-up, to the SIMOX structure.

**Key words** Defective transitional region, Threading dislocation, oxygen precipitates, Separation by Implanted oxygen (SIMOX)