

用离子自注入改善 SOS 单晶 膜质量的研究

范仁永 郁元桓 褚一鸣* 厉士端 林兰英

(中国科学院半导体研究所)

1986年9月20日收到

用炉退火和快速红外退火对经过 Si 离子注入的厚度为 0.3—0.54 微米的蓝宝石上硅膜 (SOS) 进行固相外延，并用离子背散射沟道技术和剖面电子显微技术研究其晶体质量的改善。用俄歇能谱结合 Ar^+ 激射剥层测量硅-蓝宝石界面宽度以估计界面处 Al 扩散的影响。炉退火和快速红外退火均可使外延膜特别是靠近界面处的晶体质量得到改善，其缺陷密度大大低于原生长膜中的缺陷密度。红外退火后界面宽度略有增加，但炉退火使界面宽度有显著增加。

一、引言

自从 1963 年 Manasevit 等^[1]成功地在蓝宝石 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 单晶衬底上大面积外延生长单晶硅膜(简称 SOS)以来，SOS 的质量和性能有了很大的提高。MOS/SOS 集成电路以其高速度，高集成度，低功耗和优越的抗辐照能力而使其在尖端工业和国防应用方面占有特殊的地位。但是由于硅-蓝宝石之间的晶格失配，化学反应和热膨胀系数的差别^[2]，外延生长的硅膜中存在高密度的层错和微孪晶，并且随着靠近外延层界面迅速增加^[3]。研究表明，正是这些晶体缺陷使 SOS 器件的反向漏电流增加，使载流子迁移率降低^[4]，影响器件性能的提高。特别在短沟道 MOS/SOS 器件中，由于硅膜厚度小于 $0.3 \mu\text{m}$ ，无论是外延膜表面的缺陷密度，膜的平均缺陷密度都会增加，因而这种影响就更加严重。实验表明，用原生长工艺和直接热退火的方法不能有效的改善 SOS 单晶质量。Lam 等人^[5]用氢辉光放电处理 SOS 膜，使其载流子迁移率提高，但这样的处理膜的热稳定性难以保证。1979 年 Lau 等人^[6]首先实现了用注入 $^{28}\text{Si}^+$ 及后续炉退火的方法来改善 SOS 膜的晶体质量。随后一些作者^[7-9]进一步的研究结果表明，根据不同硅膜厚度，选择离子能量 E 使其平均投影射程达到界面附近，选择注入剂量 D 使 Si 膜除表面外，其余部分变成无定形硅，然后以残留的表面单晶层为籽晶从表面向界面进行固相外延，能有效地消除原生长 SOS 硅膜中存在的层错和微孪晶。但是长时间的炉退火大大增加了由于深的离子注入不可避免的对宝石衬底表面产生损伤而引起的 Al 原子扩散，严重影响了硅膜的电学性能^[10]。为了减少这些影响，Golecki 等人^[11]用 Ar^+ 连续激光进行退火，但效果并不理想。本文的

* 中国科学院半导体研究所；中国科学院北京电镜实验室

目的是探索合适的离子注入条件及后退火方法既使整个 SOS 膜的缺陷大大减少, 同时又尽量减小注入离子对宝石衬底的损伤, 并有效地抑制界面处 Al 的扩散。

二、SOS 膜最佳注入条件的理论计算与实际考虑

因为 SOS 膜中靠近界面处的缺陷密度最大, 所以离子能量和剂量的选择是要使除表面留下一薄层单晶作为籽晶外, 硅膜的其余部分一直到界面都转变为无定形。根据注入离子在晶格上的能量沉积模型^[12]可知, 离子注入在晶格中产生的损伤分布近似为高斯分布, 在 Si 表面上深度 z 处的能量沉积密度为^[13]

$$E_s(z) = \xi(E) \frac{D \cdot E}{\sqrt{2\pi\Delta x_D}} e^{-(z-z_D)^2/2\Delta x_D^2}, \quad (1)$$

$$\xi(E) = 0.75 e^{-3.85 \times 10^{-6} E}. \quad (2)$$

$\xi(E)$ 为离子的损伤效率(或称移位效率)。式中 E 为离子能量, D 为注入剂量, z_D 是损伤峰值深度, Δx_D 是均方根偏差。当 $E_s(z)$ 超过值 E_{NM} 时, 单晶层就变为无定形层, E_{NM} 称为临界能量沉积密度。在室温下, 其值约为 $1 \times 10^{24} \text{eV/cm}^3$ ^[12]。由 (1), (2) 式可以计算出各种注入条件下 Si 膜的非晶层厚度。如果假定能满足除表面保留厚度约 500\AA 的单晶层外, 其余硅膜都转变为非晶的注入条件为最佳注入条件, 则可以计算出相应于不同厚度的硅膜为满足上述条件在室温自注入时的注入能量和剂量, 其结果列于表 1。从表中可知, 随着 SOS 膜厚的增加, 不仅要提高注入能量, 而且还需大大提高剂量才能满足要求。但是剂量过高会对宝石衬底造成严重损伤, 引起 Al 的外扩散。Reedy 等人^[14]的实验表明, 当 Si/Al₂O₃ 界面处硅中能量沉积密度超过 $2 \times 10^{24} \text{eV/cm}^3$ 时, 则硅膜经炉退火后 Al 浓度有较明显的增加。表 1 中最后列出了相应于各注入条件下 Si/Al₂O₃ 界面处硅中能量沉积密度 $E_s(I)$, 则可发现如果要满足理论上的最佳注入条件, 绝大部分宝石衬底将受到严重损伤。随着硅膜厚度的增加, 这种影响更加突出。因此在实际情况下必需考虑这影响而对剂量有所限制。在表中所列的注入能量范围内, 如选择剂量范围为 $D = 1 - 2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, 则按 (1)(2) 式计算其 $E_s(I)$ 值将小于或稍大于 $2 \times 10^{24} \text{eV/cm}^3$, 因而是比较合适的。

表 1 硅室温自注入最佳注入条件

膜厚 (μm)	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55
能量 (keV)	115	145	175	200	230	260	290	330
剂量 (cm^{-2})	8.4×10^{14}	1.2×10^{15}	1.8×10^{15}	2.6×10^{15}	4.0×10^{15}	6.0×10^{15}	9.0×10^{15}	1.7×10^{16}
x_D (\AA)	1370	1760	2160	2490	2890	3290	3680	4200
Δx_D (\AA)	640	770	900	1000	1110	1210	1310	1420
$E_s(I)$ ($\times 10^{24} \text{eV/cm}^3$)	1.8	2.4	3.4	4.3	6.0	8.3	11.4	21.3

三、实验方法

1. 样品制备 用硅烷热分解法在蓝宝石衬底上淀积硅单晶膜，淀积温度 970°C，硅-蓝宝石取向为 (100) Si/(1102) Al₂O₃。

2. 离子注入 对硅膜厚度为 0.54 μm, 0.40 μm, 0.30 μm 的样品用 ²⁸Si⁺ 垂直样品表面注入，相应的注入条件如下：

膜厚 0.54 μm $E = 330\text{keV}$, $D = 2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (室温)

膜厚 0.40 μm $E = 220\text{keV}$, $D = 1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (77K)

膜厚 0.30 μm $E = 220\text{keV}$, $D = 1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (室温)

硅膜表面一部分掩蔽不注入以便和注入部分对比。为了尽量减小束流密度过大产生的束退火效应^[15]，应限制束流密度小于 1 μA/cm²，在本实验中，束流密度为 0.2—0.4 μA/cm²。

3. 退火

a. 炉退火 在氮气流中进行退火，采用一步及两步退火方式，具体条件为：

一步退火 600°C 1.5 小时或 1000°C 1.5 小时

两步退火 600°C 1.5 小时 + 1000°C 1.5 小时

b. 红外退火 用清华大学微电子所设计和研制的红外退火设备^[16]进行。它是利用加热石墨产生的红外辐射（峰值波长约 2 μm）通过硅的自由载流子吸收对晶格的加热来达到退火目的。退火是在氮气流中进行，用无接触式红外测温仪测量样品温度。样品升到预定温度的时间约 3 秒。我们从样品的温度升到预定值的 90% 开始计时。退火条件为：

920°C, 20 秒或 1140°C, 15 秒。

4. 测量和分析方法 用 2 × 1.7 MeV 加速器结合背散射谱仪进行背散射分析研究 SOS 膜离子注入非晶化和缺陷分布，分析离子为 ⁴He⁺，能量为 2 MeV。背散射离子接收器在 165° 角的位置，测量了样品的沟道谱（沟道方向为 Si[100]）和随机谱。

为了更直观和确切的了解 SOS 膜的缺陷分布，我们进行了剖面透射电子显微 (XTEM) 分析。用 X 射线劳厄定向确定蓝宝石衬底的 [201] 方向，即 Si 膜的 [110] 方向，并沿此方向切成宽约 1 mm 的条状，用环氧树脂将两条样品的外延硅面相对贴紧粘合，并先后对两个剖面研磨，抛光进行机械减薄，当样品厚度 < 50 μm 时用 Ar 离子剥离机进一步减薄，直到样品上某点刚刚穿孔为止。用 JEM200-Cx 电镜进行分析，电子束能量为 200 KeV，用明场象和弱束象来观察和分析样品中的缺陷。

用 PHI550 型俄歇能谱仪结合 Ar⁺ 激射剥层，取 Si_{LVV}, O_{KLL}, Al_{KLL} 的俄歇峰值作俄歇能谱 (AES) 剖面图来测量 SOS 膜的界面宽度^[17]以估计界面处 Al 扩散的影响。在测量界面宽度的实验中，我们选用一个 0.3 μm 厚的 SOS 膜。这是因为 AES 分析中对我们有用的信息是靠近界面区的部分，用较薄的硅膜可以减少溅射样品到达界面区所需的时间。我们选择注入条件为 $E = 220\text{keV}$, $D = 1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 。实际上对 0.3 μm 厚的样品选择 $E = 180\text{keV}$ 已足够，但为了更好的观察及比较二种不同方式退火对 SOS 膜界面宽度的影响，我们适当加大了注入能量。

四、结 果

1. SOS 膜的无序化和固相外延

图 1 是厚度为 $0.54\mu\text{m}$ 的 SOS 膜室温离子注入及退火的背散射谱。可以看到，原生长膜在界面处很高的背散射产额，并随着离开界面而下降。它反映了硅膜中缺陷密度的分布规律。离子注入后，除表面还留下约 $1/3$ 膜厚的单晶层外，其余部分呈无序结构。注入膜经不同条件退火后无序层已固相外延成单晶层。对于一步炉退火，界面区缺陷密度有显著的减小，但表面区的缺陷密度却有所增加。经红外退火后，不仅界面区的缺陷密度

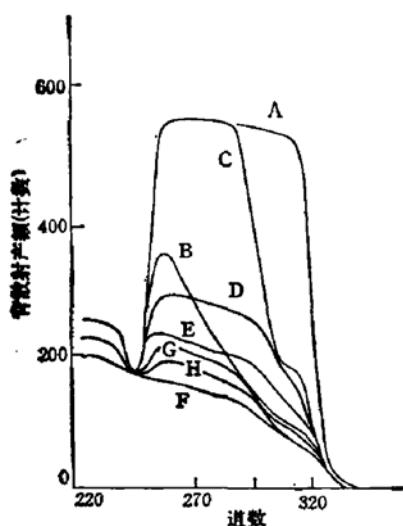


图 1 $0.54\mu\text{m}$ SOS 膜 $2\text{MeV} \text{He}^+$ 背散射谱
 $0.54\mu\text{m}$ SOS 膜 $330\text{keV}, 2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 室温注入 A 随机谱 B 原生长谱 C 注入谱 D 炉退火 $600^\circ\text{C}/1.5$ 小时
E 炉退火 $1000^\circ\text{C}/1.5$ 小时 F 炉退火 $600^\circ\text{C}/1.5$ 小时 + $1000^\circ\text{C}/1.5$ 小时 G 红外退火 $1140^\circ\text{C}/15$ 秒 H 红外退火 $920^\circ\text{C}/20$ 秒

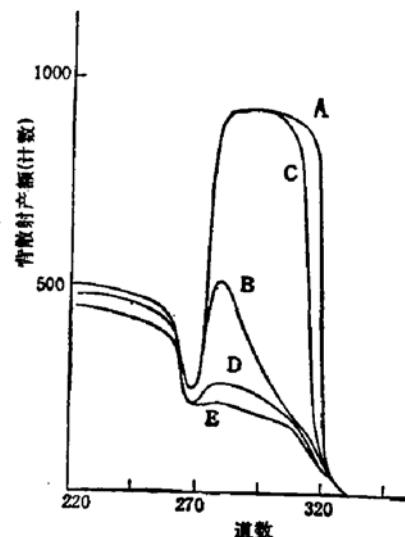


图 2 $0.40\mu\text{m}$ SOS 膜 $2\text{MeV} \text{He}^+$ 背散射谱
 $0.40\mu\text{m}$ SOS 膜 $220\text{keV}, 1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$
低温注入 (77K) A 随机谱 B 原生长谱 C 注入谱 D 红外退火 $920^\circ\text{C}/20$ 秒 E 炉退火 $600^\circ\text{C}/1.5$ 小时 + $1000^\circ\text{C}/1.5$ 小时

有很大的下降，表面区的缺陷密度也减少到和原生长膜相同。对于两步炉退火，缺陷密度下降最大。图 2 是 $0.40\mu\text{m}$ 的 SOS 膜低温 (77K) 离子注入及退火的背散射谱，与图 1 有类似的结果。图 3 为通过对背散射谱的分析和计算得到的 SOS 膜经注入产生的非晶区中经两步炉退火后的缺陷密度与退道截面之积的深度分布，以表征 SOS 膜在不同注入条件下经退火后缺陷密度的变化及其分布情况。图 4(a), 4(b) (见图版 I) 是膜厚为 $0.54\mu\text{m}$ 的原生长 SOS 样品的剖面透射电子显微象。可以看到，原生长膜中位于 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 和 $(\bar{1}1\bar{1})$ 面内的层错，微孪晶。其密度分布规律和背散射谱表示的一致的。图 5 (见图版 II) 为膜厚 $0.54\mu\text{m}$ 的 SOS 样品经离子注入后的 XTEM 弱束象。图 6 (见图版 II) 为膜厚 $0.40\mu\text{m}$ 样品经离子注入后的明场象。图 7(a), 7(b) (见图版 III) 分别为 $0.40\mu\text{m}$ 样品经 920°C 红外退火和两步炉退火后的 XTEM 弱束象。同样可以看到，用 XTEM 分析的结果与背散射的分析也是一致的。

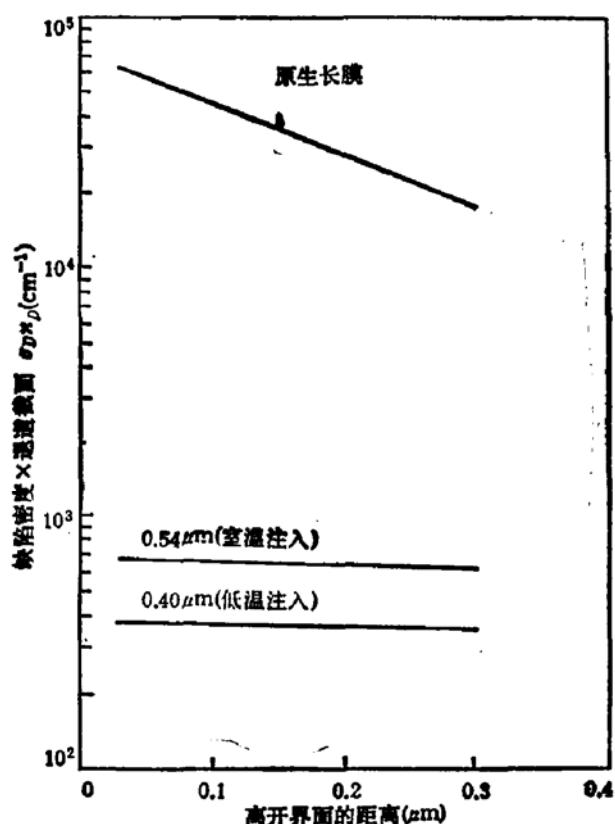


图3 炉退火($600^{\circ}\text{C}/1.5\text{小时} + 1000^{\circ}\text{C}/1.5\text{小时}$)
SOS 膜的缺陷密度与退火截面之积的深度分布

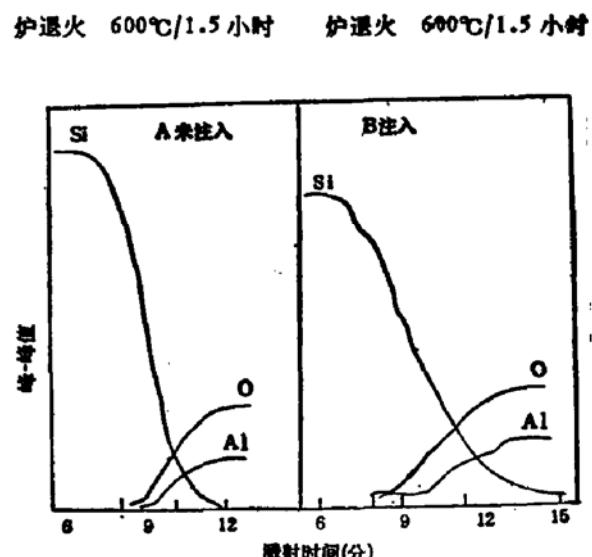


图8 $0.30\mu\text{m}$ SOS 膜的俄歇剖面分布

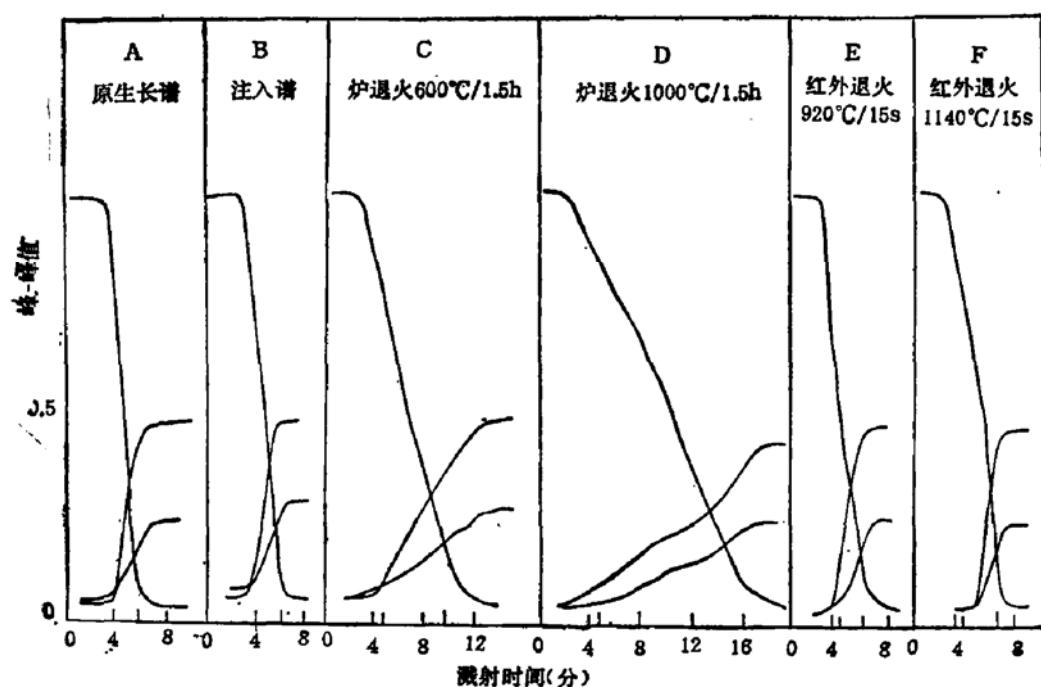


图9 $0.30\mu\text{m}$ SOS 膜经注入和不同条件退火后的俄歇剖面分布

2. SOS 膜的界面宽度

原生长 SOS 膜的界面宽度反映了外延生长过程中反应组分与衬底之间的化学反应而产生的 Al 自掺杂层的厚度^[17]。如果 SOS 膜经离子注入和退火后引起 Al 的再分布，

则可以反映在用 AES 测得的界面宽度的变化上。图 8 是一厚度为 $0.3\mu\text{m}$ 的 SOS 膜直接用 600°C , 1.5 小时的炉退火和经离子注入后用同样条件炉退火处理后的俄歇电子能谱剖面图。根据实测的溅射速率, 可由图中横坐标的时间间隔估算出直接退火后的界面宽度为 110\AA , 而离子注入后再退火的值为 200\AA , 比直接退火的值约增加一倍。图 9 为 $0.3\mu\text{m}$ 的 SOS 原生长膜以及它在室温下注入和在不同条件下退火后的 AES 剖面图。由图中估算出各种情况下相应的界面宽度列于表 2。

表 2

条件	原生长膜	注入膜	红外退火 $920^\circ\text{C}/20$ 秒	红外退火 $1140^\circ\text{C}/15$ 秒	炉退火 $600^\circ\text{C}/1.5$ 小时	炉退火 $1000^\circ\text{C}/1.5$ 小时
界面宽度(\AA)	100	100	120	150	200	470

五、讨 论

1. 注入温度的影响

由图 5 知 $0.54\mu\text{m}$ 硅膜在 330keV , $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 的室温注入条件下, 非晶层的厚度约为 $0.31\mu\text{m}$ 。这和根据(1), (2)式计算所得的结果 $0.34\mu\text{m}$ 是比较接近的。由图 6 知 $0.40\mu\text{m}$ 硅膜的低温注入其非晶层厚度约为 $0.33\mu\text{m}$, 如果计算在同样注入能量 (220keV) 和注入剂量 ($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) 的室温注入情况下的非晶层厚度, 则其值约为 $0.25\mu\text{m}$ 。低温注入使非晶层厚度较室温注入约增加了 30% , 因而增加了注入膜中非晶部分占整个膜的比例。由图 3 可知, 低温注入退火后硅膜的缺陷密度较室温注入的更低。上述结果表明, 虽然我们在注入时所用的束流密度 $< 1\mu\text{A}$, 但束退火效应仍有一定的影响。当离子注入时, 产生损伤的同时又使一部分损伤由于退火而消失, 因而使非晶层变窄。而低温注入由于温度很低, 离子对晶格加热而产生的束退火效应很小, 它不能使产生的损伤消失。因而, 和室温注入相比, 低温注入能产生更宽的非晶层。我们认为, 由于原生长 SOS 膜中缺陷密度随着与硅/蓝宝石界面距离的增加而减少(见图 3), 所以在低温注入情况下能留下缺陷密度较小的表面单晶层作为固相外延的籽晶而获得较室温注入情况下缺陷密度更低的再生长膜。尽管图 3 中代表室温注入和低温注入的分别是二个不同膜厚的样品, 但它们具有相同的原生长膜缺陷密度分布, 由于硅膜厚度较薄 ($0.40\mu\text{m}$) 的低温注入样品具有更宽的非晶层, 因而经过相同条件的退火后缺陷密度更低。

2. 离子注入及退火对 SOS 膜界面宽度的影响

由图 8 的结果可知, 经同样条件的热退火后, 注入膜的界面宽度比原生长膜增加近一倍。实际上, 根据余觉觉等^[1]对 SOS 膜界面宽度的分析表明, 原生长膜经 $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ 1 小时热处理后其界面宽度没有增加。相反, 由于界面处的原子重新排列使界面宽度约减小了 20% 。由图 9 比较原生长膜与注入膜都未经退火的界面宽度可知, SOS 膜的界面宽度并未因离子注入而发生变化。由此可知, 硅膜经离子注入及退火后界面宽度的增加并不是单纯由退火引起的, 也不是单纯由离子注入引起的。我们认为这是由于注入离子对宝石衬底表面造成损伤, 打断了其结构中的 Al—O 键而产生了大量游离的 Al 原

子，这些 Al 原子在热处理时向硅中扩散，从而使 SOS 膜界面宽度增加。从图 9 的结果可知，离子注入后的炉退火大大加宽了 SOS 膜的界面宽度而红外退火仅使之稍有增加。由表 2 结果，注入膜经 600°C 1.5 小时炉退火后，界面宽度比原生长膜增加 100 Å。如果假设 Al 在硅单晶中扩散，根据 600°C 时 Al 的扩散系数（约为 $2.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$ ），在 1.5 小时内，其扩散距离只有几个埃。它不可能使界面宽度有明显的展宽。我们认为，必需考虑到再结晶前界面附近硅中 Al 的增强扩散，因为非晶硅中杂质扩散系数较之单晶中要大几个数量级。所以即使在较短的时间内（一般炉退火时，非晶硅膜的结晶时间约几分钟）也能使 SOS 膜界面宽度增大。而在红外退火中，非晶硅膜的结晶时间为几秒，它不仅大大缩短了扩散时间，而更重要的是由于快速的再结晶避免了 Al 在非晶硅中的增强扩散，因而使界面宽度无明显扩展。

3. 注入条件的改进

在本文开始时，我们考虑到理论上最佳注入条件所需的剂量太大将会严重损伤宝石衬底，因而将注入剂量限制在 $1-2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 。在此剂量范围内，必然会使 SOS 膜由于注入而形成的无序层厚度减小，使表面单晶层厚度增加，这个单晶层是受到损伤的。所以从实用考虑，表面单晶层必需足够薄，以便在器件加工过程中被氧化而消耗掉。对于小于 $0.3 \mu\text{m}$ 的 SOS 膜，表面留下的单晶层是很薄的。但随着硅膜厚度的增加，表面留下的单晶层将增厚。对此，除了可以用低温注入外，对于不同厚度的 SOS 膜可以采取不同注入能量，剂量，两次或两次以上的室温离子注入，使各非晶区依次排列并有一定的交叠，这样可以得到足够宽的非晶区。

六、结 论

- 1) 离子自注入及后退火大大减少了 SOS 膜中的缺陷，提高了单晶的质量，特别在界面附近，高密度的层错和微弯晶基本消失。
- 2) 与室温注入比较，低温注入可使硅膜具有更宽的非晶区。退火后，再结晶区具有更低的缺陷密度。
- 3) 炉退火和快速红外退火均可使外延膜晶体质量得到改善。与目前本文采用的红外退火条件相比较，两步炉退火可获得较低的缺陷密度，但炉退火导致注入膜界面处 Al 的增强扩散，使界面宽度明显扩展，红外快速退火对此影响很小。

清华大学钱佩信同志在红外退火方面给予积极帮助；离子注入和束分析得到中国科学院物理所束流组，中国科学院长春物理所离子注入组的帮助；剖面透射电子显微分析得到物理所电镜组的协助；王维明同志进行了界面俄歇分析，对此深表感谢。此外在工作中还得到了昝育德，邓惠芳，王建华，朱流，王建农，何晖等同志的帮助，在此一并感谢。

参 考 文 献

- [1] H. M. Manasevit and W. I. Simpson, Recent news paper, Amer. Phys. Soc., Edmonton, Canada (1963).
- [2] G. W. Cullen, *J. Crystal Growth*, 9, 107 (1971).
- [3] M. S. Abrahams and C. J. Buiochi, *Appl. Phys. Lett.*, 27, 325 (1975).
- [4] C. E. Weitzel and R. T. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 792 (1978).

- [5] H. W. Lam, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 55(1982).
- [6] S. S. Lau, S. Matteson, J. W. Mayer, P. Revesz, J. Gyulai, J. Roth, T. W. Sigmon and T. Cass, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 76 (1979).
- [7] I. Golecki, *Nucl. Instrum and Meth.*, **182/183**, 675 (1981).
- [8] J. Amano, *Radiation Effects*, **61**, 195 (1982).
- [9] J. Amano and K. W. Cokey, *J. Crystal Growth*, **56**, 296 (1982).
- [10] R. E. Reedy and T. W. Sigmon, *J. Crystal Growth*, **58**, 53 (1982).
- [11] I. Golecki, H. L. Glass and G. Kinoshita, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 670 (1982).
- [12] 北京辐射中心等编, «离子注入原理和技术», (1982).
- [13] J. W. Mayer 著, 余怀之译, «半导体硅、锗中的离子注入», 科学出版社, 北京, (1972).
- [14] R. E. Reedy, T. W. Sigmon and L. A. Christal, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 707 (1983).
- [15] G. F. Cembali and P. G. Merli, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 808 (1981).
- [16] 侯东彦, 钱佩信, 李志坚, 半导体学报, **4**, 579(1983).
- [17] 余觉觉、曹大年、王维明、曾育德、邓惠芳、王建华、郁元桓, 半导体学报, **5**, 596(1984).

Study on the Crystalline Quality Improvement of SOS Films by Self-Implantation

Fan Renyong, Yu Yuanhuan, Chu Yiming, Yin Shiduan and Lin Lanying
(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Chemically vapor deposited silicon on sapphire (SOS) epitaxial films, 0.3—0.54 μm thick, have been implanted with Si ions and recrystallized in solid phase by means of furnace annealing and rapid infrared annealing. The improvement of crystalline quality is analyzed by MeV He⁺ channeling and cross-section transmission electron microscopy. The silicon-sapphire interface width is measured by Auger electron spectroscopy in combination with Ar⁺ sputtering. It is found that the crystalline quality of the epitaxial layer especially near the interface can be improved by furnace annealing and rapid infrared annealing. The defect density in the improved layer is much lower than in the as-grown layer. The interface width increased slightly after infrared annealing but strongly after furnace annealing.