

# CO<sub>2</sub> 离化团束对 Si 基板表面的辐照效应

田民波

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

山田公

(日本京都大学离子工学实验室)

**摘要** 利用 RBS 和椭圆仪分析对 CO<sub>2</sub> 离化团束引起的硅表面的损伤进行了研究。实验发现，采用大尺寸团束照射，损伤程度小而且损伤层薄；团束尺寸越大，越容易形成低损伤的氧化层；随剂量增大，损伤部分发生氧化的比例增加，而且在单晶 Si 基板上经过极薄的过渡区形成氧化层。

PACC: 6855, 6180J, 7920N, 0760F

## 1 引言

气体离化团束可以在单离子下输运数十到数千个原子，因此可以在等价离子电流下形成大容量的离子束<sup>[1]</sup>。用气体离化团束照射基板表面时，由于多体碰撞效果和低能辐照效应，照射粒子与基板原子间的相互作用发生在基板的极表层。另一方面，高能量密度的照射会促进照射粒子与基板原子间的相互作用。例如，尺寸为 1000 的团束带有 10keV 能量时，每一个组成原子带有 10eV 的能量。对于单体离子来说，这一能量仅相当于溅射阈值。因此，利用离化团束可以很容易地实现采用已往离子束技术很难做到的超低能过程<sup>[2]</sup>。可以期待气体离化团束技术在 LSI 工艺、各种材料的表面改性和加工等方面得到广泛应用<sup>[3, 4]</sup>。

本研究用 CO<sub>2</sub> 离化团束对 Si(100) 基板进行了照射，对照射基板表面进行了背散射分析(RBS)、椭圆仪分析等研究。发现与单体离子束照射相比，CO<sub>2</sub> 离化团束照射对 Si 基板的损伤程度小而且损伤层薄；团束尺寸越大，越容易形成低损伤的氧化层。随剂量增大，损伤部分发生氧化的比例增大，而且在单晶 Si 基板上经过极薄的过渡区形成氧化层。

## 2 照射方法

离子照射分离化团束和单离子束两种方式进行。前者采用减速电场法对单体离子和小

田民波 男，1945 年生，副教授，从事薄膜技术、材料表面改性研究  
1996 年 2 月 28 日收到初稿，1996 年 12 月 22 日收到修改稿

尺寸的团化离子进行分离,仅用选定尺寸的 CO<sub>2</sub> 离化团束对基板进行照射。照射条件如表 1 所示。

离子照射按如下顺序进行。采用离化团束照射时,设定好表 1 所示的条件,测定图 1 所示的阻止谱,把谱的肩部定为阻止电压为 0V 的基准点,从基准点开始使阻止电压  $V_z$  变化,

对离化团束进行质量分离。而后调节样品架,对其上的基板进行 CO<sub>2</sub> 离化团束的照射。若采用单离子束,则可选定不能造成团化的条件,例如可在供气压力  $P_0 = 1.5 \text{ atm}$  的条件下进行照射。Si 基板照射面的大小为  $7 \times 7 \text{ mm}$ 。采用辐照剂量计数器测定辐照剂量,其测量误差在 10% 以下。照射中主真空室的真空度保持在  $2.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  左右。

本研究中使用的 Si 基板为 CZ 法 p 型(100)基板,电阻率为  $10 \sim 14 \Omega \cdot \text{cm}$ 。按表 2 所示的顺序进行基板预处理,以保证去除表面的自然氧化膜。预处理之后要求在 10min 之内把样品置于真空室中,抽真空,10min 内达到  $1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  的真空度。这样就可以基本上不用考虑照射前自然氧化膜的影响。离子照射后的 Si 基板因表面折射率发生变化而略显发白,用肉眼即可区别。

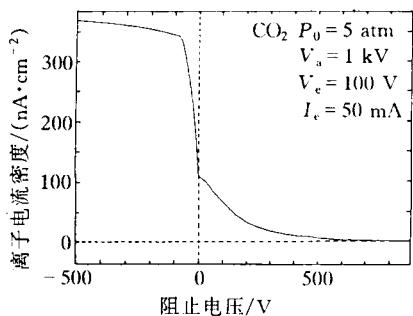


图 1 在最佳条件下离化的 CO<sub>2</sub> 离化团束的阻止谱

用考虑照射前自然氧化膜的影响。离子照射后的 Si 基板因表面折射率发生变化而略显发白,用肉眼即可区别。

表 1 CO<sub>2</sub> 离化团束的照射条件

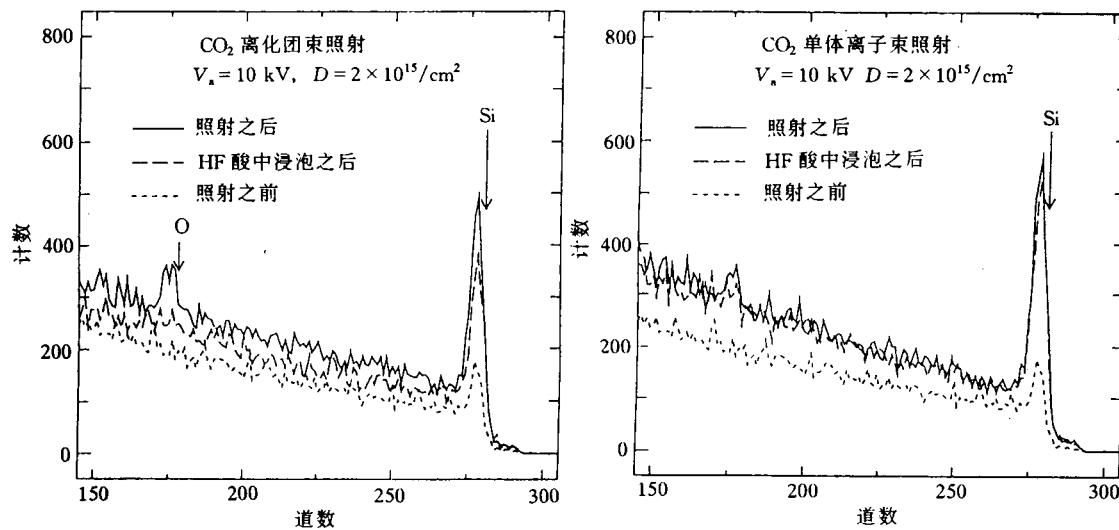
参 数	数 值 范 围
加速电压	10kV
离化电子电压	100V
离化电子电流	50mA
供气压力	5atm
供气温度	5°C
束团尺寸(以上)	1,250, 500, 1000
照射剂量	$1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$

表 2 Si 基板的预处理顺序

	预处理程序	所用时间/min
1	丙酮清洗	5
2	三氯乙烯清洗	5
3	丙酮清洗	5
4	5%HF 酸浸泡	3
5	高纯水冲洗	
6	高纯 N <sub>2</sub> 吹干	

### 3 RBS 分析

为研究 CO<sub>2</sub> 团束照射引起的 Si 基板的损伤<sup>[2]</sup>,利用 RBS 进行评价。测量束采用 He<sup>+</sup>,能量为 2MeV,散射角为 170°。图 2 及图 3 中的实线分别表示受到尺寸为 250 以上的 CO<sub>2</sub> 离化团束及单体离子束照射的 Si 基板的沟道谱。二者的照射条件相同,即加速电压  $V_z$  为 10kV,照射剂量  $D$  为  $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 。与图中虚线所示的未照射的 Si 基板的谱线相比,受离子照射的 Si 表面峰的面积增加,表明基板受到损伤。另外,在团束离子照射的 Si 基板的 RBS 谱中,180 道附近出现峰,这一道数与受 O 原子散射的探针粒子的能位相一致。未发现峰向低道侧偏移,说明 O 原子仅存在于 Si 基板的表面或近表面层。单体离子照射的 Si 基板,谱中未发现明显的 O 峰,说明只是 CO<sub>2</sub> 离化团束照射的 Si 基板表面形成了氧化层。此外,与 C 的位置相当的 120 道未发现峰出现,因此用 RBS 不能确认受 CO<sub>2</sub> 离子照射是否发生了 C 原子的注入。

图 2  $\text{CO}_2$  离化团束照射 Si 基板的 RBS 沟道谱 $N \geq 250, V_s = 10 \text{ kV}, D = 2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ .图 3  $\text{CO}_2$  单体离子束照射 Si 基板的 RBS 沟道谱 $V_s = 10 \text{ kV}, D = 2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ .

另外,把经过照射的 Si 基板在 5% 的 HF 酸中浸泡 1min. 去除表面形成的氧化膜,再经 RBS 分析,其沟道谱如图 2、图 3 中的长虚线所示。由图可知,经单体离子照射的样品,经 HF 酸处理后几乎未发现谱的变化;与此相对,经团束离子照射、再经 HF 酸处理,表面峰变小,而且 O 峰也消失。这说明,表面形成的  $\text{SiO}_2$  层经 HF 酸处理被清洗掉,组成氧化层的 Si 原子消失,从而表面峰的面积减少。

RBS 沟道谱的表面峰的面积按图 4 定义,并使 RBS 随机谱的面积与块体的密度相对照,即可算出 Si 基板的表面离位原子数。表 3 中列出了由图 2 及图 3 两种谱求出的表面离位原子数的数值。由表 3 可知,团束离子照射产生的离位原子数比单体离子照射要少,表明前者造成的损伤小。而且,经过 HF 酸处理后,团束离子照射的 Si 基板,表面离位原子数降低 30%,而单体离子照射的 Si 基板,仅降低 17%。如果认为,经 HF 酸处理表面离位原子数的减少是由于组成氧化膜的 Si 原子被溶解掉所致,上述结果说明,CO<sub>2</sub> 团束离子具有显著的氧化作用。根据以上分析可知,由 CO<sub>2</sub> 团束离子对 Si 基板进行照射,可以在低损伤的情况下形成氧化膜。

表 3 照射前后 Si 表面离位原子数(单位:  $10^{16}$  原子/ $\text{cm}^2$ )

照射离子	照射后	HF 酸处理后
单体离子束	13.3	11.0
离化团束	8.35	6.01
未经照射的 Si 基板		0.488

#### 4 椭圆仪分析

椭圆仪法是用激光照射固体表面,测定 S 偏光和 P 偏光不同的反射率,进而测出膜层

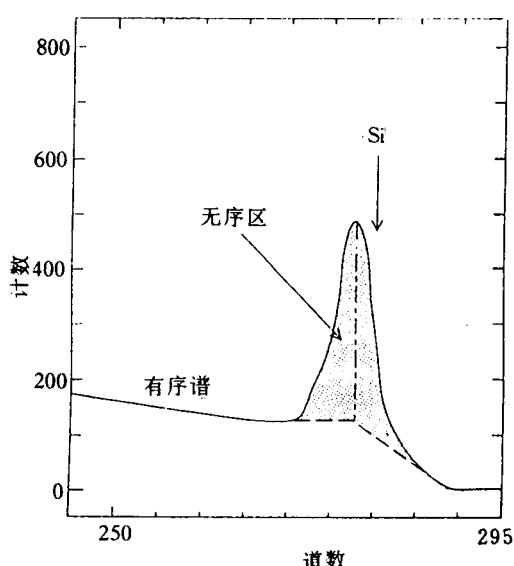


图 4 RBS 沟道谱的表面峰面积的定义

$T_{ox}$  和  $T_d$  的数值.

本实验中, 如图 5 所示,  $\text{SiO}_2$  的复数折射率  $n_{ox} = 1.465 - i0$ ,  $\alpha\text{-Si}$  的复数折射率  $n_d = 4.630 - i0.76$ , 而 Si 基板的复数折射率  $n_{Si} = 3.868 - i0.024$ . 照射光源采用波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光, 激光入射角为  $70^\circ$ . 基于这些数据, 测量值  $\Psi$ 、 $\Delta$  及对应的  $T_{ox}$ 、 $T_d$  如图 6 所示. 这样就可以认为氧化层厚度  $T_{ox}$  为  $\text{SiO}_2$  的换算厚度, 损伤层厚度  $T_d$  为  $\alpha\text{-Si}$  的换算厚度.

图 7 分别表示经质量分离、束团尺寸分别为 250 以上、500 以上、1000 以上的  $\text{CO}_2$  离化团束及单体离子束照射的 Si 基板的 ( $\Psi$ 、 $\Delta$ ) 的数值. 照射条件为加速电压 10 kV, 剂量  $1 \times$

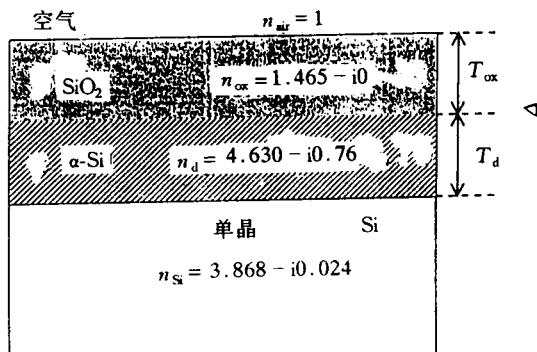


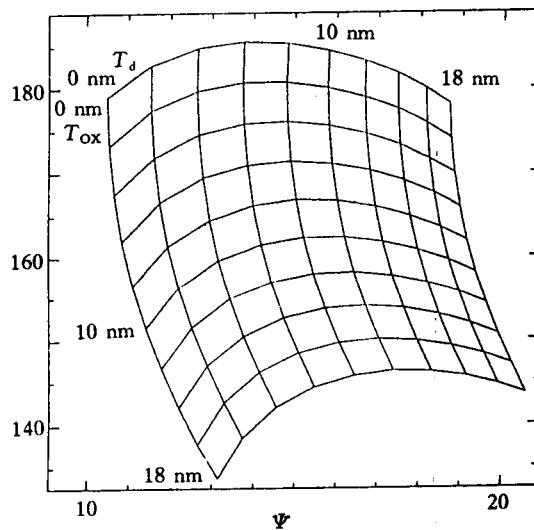
图 5 为光学解析而假设的两层模型

的折射率及膜厚等<sup>[5]</sup>. 即, 当固体对 S 波和 P 波的反射率分别为  $r_s$  和  $r_p$  时, 可由椭圆仪同时测出分别与两种反射偏光振幅比 ( $\rho_s/\rho_p$ ) 相关的参数  $\Psi$  和与相位差 ( $\delta_s - \delta_p$ ) 相关的参数  $\Delta$ , 并有

$$\tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) = \frac{\rho_s}{\rho_p}$$

$$\exp[-i(\delta_s - \delta_p)] = \frac{r_s}{r_p} \quad (1)$$

根据前面的试验结果, 用  $\text{CO}_2$  离子照射 Si 基板时, 表面第一层生成氧化层, 第二层为求被氧化的损伤层. 但这种表面氧化层极薄, 很难直接测定其折射率. 因此假定表面第一层的氧化层及第二层的损伤层具有理想的  $\text{SiO}_2$  和  $\alpha\text{-Si}$  的复数折射率, 且表面及界面为理想的平坦面. 这样, 如果确定了椭圆仪所使用的激光波长及入射角, 由  $\Psi$  和  $\Delta$  即可求出

图 6 测量值  $\Psi$ 、 $\Delta$  及对应的  $T_{ox}$ 、 $T_d$

$10^{15}/\text{cm}^2$ . 图中同时给出了离子照射并经 HF 处理的样品的结果. 图中虚线所示为基于图 6 二层模型的  $T_{\text{ox}}, T_d$  与  $\Psi, \Delta$  之间的关系. 根据图中所示不同照射之后基板表面的  $(\Psi, \Delta)$  的对比, 发现单体离子照射比之未照射基板引起的该数值的变化最大, 说明基板受到的损伤最大; 相对而言, 离化团束照射引起的该数值的变化较小, 说明基板受到的损伤较小. 而且, 随束团尺寸的增加, 对基板的损伤变小. 可以认为, 这是由于束团越大, 其中每一个组成分子所带的能量越小所致. 而且, 与单体离子照射比较, 离化团束照射出现的损伤层厚度  $T_d$  仅为  $2\text{nm}$ , 是极薄的, 说明离子照射造成的损伤部分中的大部分发生了氧化. 这是由于束团碰撞基板发生的多体效应使基板原

子的晶体结构在较宽的范围内发生混乱, 在向非晶化的转变过程中产生大量悬挂键, 再加上高能量密度的照射引起基板局部温度上升, 致使损伤部位容易氧化所致. 而且, 在相同离子

剂量照射的情况下, 离化团束运输的  $\text{CO}_2$  分子数比单体离子束运输的要多得多, 二者的比值即是束团的尺寸. 因此, 前者在较低的离子通量下就能形成氧化膜. 从图 7 还可以看出, 束团尺寸越大,  $T_{\text{ox}}$  越小, 这意味着随着束团尺寸变大, 形成膜厚越薄的氧化膜. HF 酸处理后基板的  $(\Psi, \Delta)$  的数值与束团尺寸的关系与处理前类似. 这表明由于离化团束照射, 在比单体离子照射较低损伤的情况下形成氧化膜.

图 8 表示在  $10\text{kV}$  加速电压下, 用尺寸为 250 以上的  $\text{CO}_2$  团束离子照射时, Si 基板的  $(\Psi, \Delta)$  相对于剂量  $D$  的变化关系. 由图可以看出, 随照射剂量增加, 氧化层厚度  $T_{\text{ox}}$  增加, 而损伤层厚度  $T_d$  几乎不变; 再对比 HF 酸处理后的基板状态, 发现剂量越大,  $T_{\text{ox}}, T_d$  二者都趋向于  $0\text{nm}$ , 这说明 HF 酸处

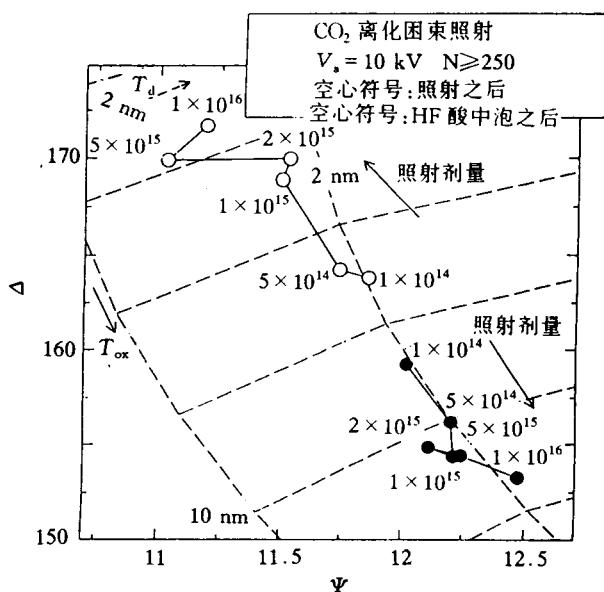


图 8  $\text{CO}_2$  离化团束照射过程中  $(\Psi, \Delta)$  随照射剂量而变化的关系  
( $N \geq 250, V_a = 10\text{kV}$ )

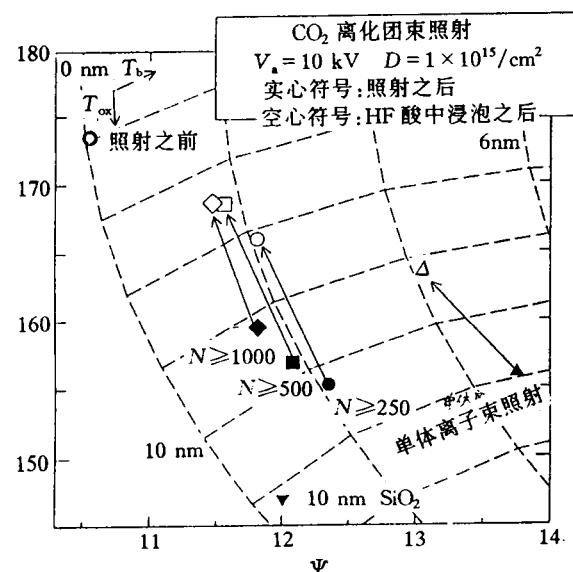


图 7  $\text{CO}_2$  离化团束及单体离子束照射

的 Si 基板的  $(\Psi, \Delta)$

$V_a = 10\text{kV}, D = 1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ .

理前后基板表面状态的差别变大。这是由于离化团束照射，在照射剂量低于  $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  的初期阶段，基板表面出现非晶化，随剂量增加，从表面开始发生氧化。同时由于高能量密度照射，基板局部温度上升，随照射时间增加，由于自退火效应损伤发生恢复所致。由此可见，束团尺寸越大，越容易形成低损伤的氧化膜，而且剂量越大，损伤部分发生氧化的比例增大，经过基板上极薄的过渡区形成氧化层。

## 5 结论

1. 根据 RBS 分析，与单体离子束照射相比，CO<sub>2</sub> 离化团束照射对 Si 基板的损伤程度小，而且受 CO<sub>2</sub> 离化团束照射的 Si 基板表面有结合态的氧存在。
2. 椭圆仪分析也表明，离化团束造成的基板的损伤程度小而且损伤层薄。
3. 团束尺寸越大，越容易形成低损伤的氧化层；随剂量增大，损伤部分发生氧化的比例增大，而且在单晶 Si 基板上经过极薄的过渡区形成氧化层。

## 参 考 文 献

- [1] H. Usui, M. Tanaka, I. Yamada *et al.*, Nucl. Instrum. & Meth., 1989, **B37**(Feb.):886~890.
- [2] I. Yamada, G. H. Takaoka, M. I. Current *et al.*, Nucl. Instrum. & Meth., 1993, **B74**(1~2):341~346.
- [3] I. Yamada and G. H. Takaoka, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**(5A):2121~2141.
- [4] R. P. W. Henkes and R. Klingelhofer, Vacuum, 1989, **39**(6):541~542.
- [5] 田民波, 刘德令, 薄膜科学与技术手册, 北京: 机械工业出版社, 1991, 670~674.

## Irradiation Effects of CO<sub>2</sub> Cluster Ion Beam on Surface of Si Substrate

Tian Minbo

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Isao Yamada

(Ion Beam Engineering Experimental Laboratory, Kyoto University, Sakyo, Kyoto, 606-01, Japan)

Received 28 February 1996, revised manuscript received 22 December 1996

**Abstract** Damage effects of CO<sub>2</sub> cluster ion beam on Si substrate were studied by RBS and ellipsometry. It is found by experiments that for impact with big size clusters, the damage degree is slighter and the damage layer is shallower. The bigger the cluster size, the easier to form the lower damage oxide layer. With increase of dose, a thicker oxide layer from demage region is formed, at the same time a thinner and more abrupt transition appears between oxidized layer and the underlying crystalline Si.

PACC: 6855, 6180J, 7920N, 0760F