

# CO<sub>2</sub> 离化团束辐照 Si 表面 形成 SiO<sub>2</sub> 膜的分析

田民波 冯晓东

山田公

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084) (日本京都大学离子工学实验室)

**摘要** 由 CO<sub>2</sub> 离化团束辐照 Si 表面形成的氧化层的厚度与 CO<sub>2</sub> 团束大小及团束能量相关, 而其成分接近 SiO<sub>2</sub>. 在低辐照剂量下, 氧化层增厚服从反应规律, 而在高剂量下服从扩散规律.

PACC: 6180J, 6855

## 1 引言

离子束用于材料改性已有 30 多年的历史, 其中包括集成电路制造中的半导体掺杂, 材料的表面强化及改性等. 在这些应用中, 离子束的能量从 keV 到 MeV, 到达靶材料的深度从数 10nm 到数 μm. 材料表面改性的最新发展趋势要求注入深度在数 nm 范围. 为了满足这些要求, 离子束的能量应处于 eV 到几百 eV 范围. 由于空间电荷的排斥效应, 这样的低能离子束很难达到高密度. 因此, 仅靠单体离子显得无能为力.

气体离化团束可以在单离子下输运数十到数千个原子或分子, 因此可以在等价离子束流下形成大容量的离子束<sup>[1]</sup>. 用气体离化团束辐照基体表面时, 由于多体碰撞效果和低能辐照效应<sup>[2~6]</sup>, 辐照粒子与基体原子间的相互作用发生在基体的极表层. 另一方面, 高能量密度的辐照会促进辐照粒子与基体原子间的相互作用. 例如, 离化团束( $N=1000$ )带有 10keV 能量时, 每个组成单体仅带有 10eV 的能量. 因此, 利用离化团束可以很容易地实现采用以往离子束很难做到的超低能过程<sup>[7]</sup>. 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有广泛应用前景.

本研究利用 CO<sub>2</sub> 离化团束及单体离子对(100)Si 基体进行了辐照, 具体实验方法见文献[8]. 针对基体所受的损伤, 形成氧化层的成分, 层厚等进行了 XPS, FT-IR 分析, 并对氧化硅形成规律进行了讨论.

田民波 男, 1945 年生, 副教授, 长期从事材料物理及薄膜材料研究  
1996 年 2 月 28 日收到初稿, 1997 年 5 月 6 日收到修改稿

## 2 实验结果

### 2.1 XPS 实验

为了研究由  $\text{CO}_2$  离化团束辐照 Si 基体所形成的氧化层的化学结合状态, 利用 XPS 对样品进行了分析。本研究中使用的 X 射线源为  $\text{AlK}\alpha$  线, 能量为  $1486.6\text{ eV}$  的软 X 线。据推测, 离子束辐照的 Si 基体表面附近会形成  $\text{SiO}_x$  层, 为了对此进行验证, 测定了辐照后实验样品的 O1s 和 Si2p 能级的光电子能谱。

图 1 表示受到  $\text{CO}_2$  离化团束 ( $N \geq 250$ ) 及单体离子束辐照的 Si 基体的 O1s 能级的 XPS 谱。为了对比, 图中同时给出了未被辐照的 Si 样品的 XPS 谱图。由于离子束辐照, O1s 峰的面积变大, 说明基体表面形成了  $\text{SiO}_x$ , 而且离化团束辐照样品的峰面积最大, 表明 O 的存在比例最大。对离子束辐照后经过 HF 处理去除掉表面氧化层的样品进行了同样的测定。为了对比, 制取了热氧化  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ (膜厚  $2.5\text{ nm}$ 、 $5\text{ nm}$  和  $10\text{ nm}$ ), 同时测定了 O1s 能级的 XPS 谱图。各种样品 O1s 的峰位、峰高、半峰宽等参数汇总于表 1 中。关于峰位, 已经知道, 基体表面的  $\text{SiO}_x$  层在  $x \approx 2$ , 即接近  $\alpha\text{-SiO}_2$  状态时, Si2p 峰位出现在高能一侧, 而  $x$  比 2 小时, 峰位向低能迁移。因此, 根据表 1, 与单体离子束相比, 受离化团束辐照的基体, 表面形成的氧化硅更接近于  $\text{SiO}_2$ 。而且, 从峰高对比可以看出, 从 Si 基体表面算起, 数十埃范围内, 离化团束辐射的基体中 O 原子的数目要多一些。

表 1 不同样品的 O1s 峰的参数

样品		峰位/eV	峰高(CPS)	峰宽/eV
单体离子束辐照	未处理	532.95	2565	2.20
	HF 处理	532.75	2255	2.75
离化团束辐照 ( $N \geq 250$ )	未处理	533.20	3208	2.10
	HF 处理	532.85	2564	2.25
热氧化 $\text{SiO}_2$	10nm	533.30	6666	1.80
	5nm	533.85	4977	1.90
	2.5nm	533.30	2905	2.05
Si		532.25	619	3.60

还分析了 Si2p 的峰位。Si2p 结合能因化学结合状态而异, 从  $\text{SiO}_2$  中的  $103.5\text{ eV}$  峰位、 $\text{SiO}$  中的  $101\text{ eV}$  峰位、Si 的  $99.5\text{ eV}$  峰位附近都可能观察到峰。图 2 表示受到加速电压  $10\text{ kV}$ , 剂量  $2 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$  的离化团束 ( $N \geq 250$ ) 及单体离子束辐照 Si 样品的 Si2p 能级 XPS 谱。由图 2 可以看出, 离化团束辐照的样品出现了与 Si 和  $\text{SiO}_2$  相对应的峰位。相比之下, 单体离子束辐照的样品, 除 Si 峰和  $\text{SiO}_2$  峰外, 还在  $101\text{ eV}$  附近出现了峰, 说明存在  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ )。把两种情况下的 Si2p 峰进行 Si、 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$  三种峰形分离, 对基体表面形成的  $\text{SiO}_x$  的组成比进行计算。结果表明, 在离化团束辐照下,  $x = 1.95$ ; 在单体离子束辐照下,  $x = 1.87$ 。由图 3 可以看出, 两种不同辐照情况下经 HF 酸处理后的样品并未出现明显的差别。用 HF 酸处理尽管去除了  $\text{SiO}_2$ , 但谱中仍有  $\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}$  峰。这是因为被离化团束和单体离子束辐照过的样品经 HF 酸处理后去掉  $\text{SiO}_2$  层, 都露出作为  $\text{SiO}_2$  层向基体间过渡的损伤层, 损伤层在空气中很容易发生氧化, 生成  $\text{SiO}_2$ , 从而出现  $\text{Si}=\text{O}$  的化学键合。

此外,  $\text{CO}_2$  离子束辐照后的基体中检测出了 C1s 能级的峰位, 如图 4 所示。热氧化  $\text{SiO}_2$

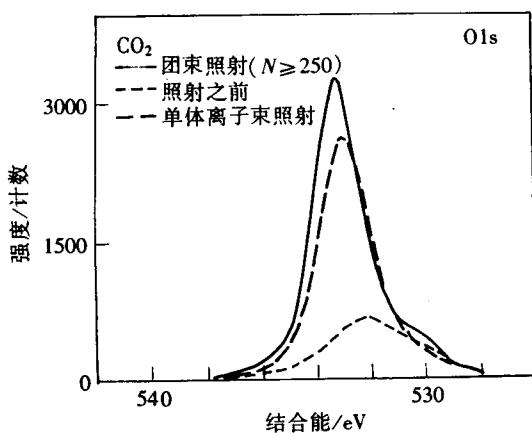
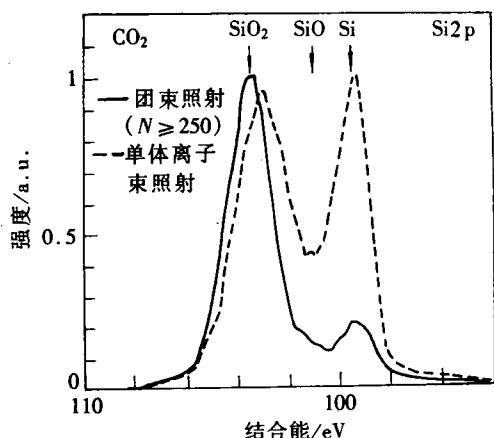
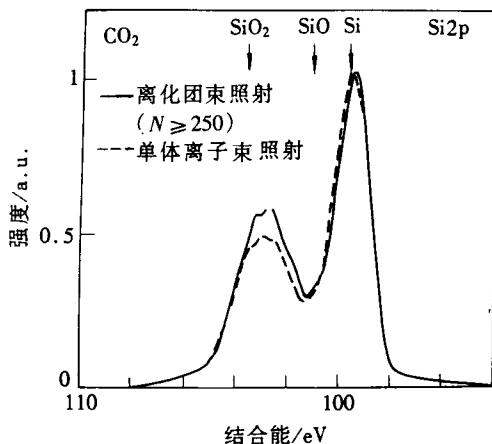


图 1 O1s 能级的 XPS 谱

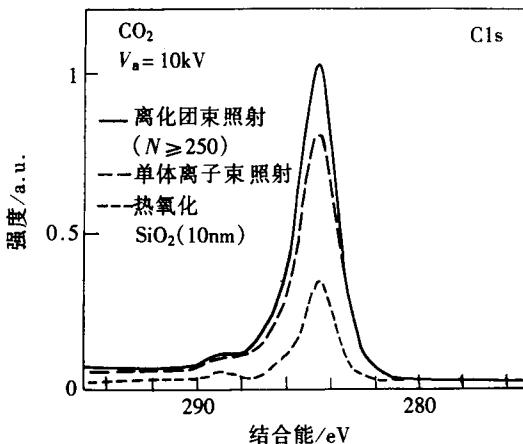
图 2 受  $\text{CO}_2$  离化团束 ( $N \geq 250$ ) 及单体离子束辐照的 Si 基体的 S2p 能级的 XPS 谱

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

样品出现了 C1s 峰位说明膜层表面有 C 污染, 而离子束辐照后的 C1s 峰位明显高于污染峰, 说明表层中含有微量的 C.

图 3 受  $\text{CO}_2$  离化团束 ( $N \geq 250$ ) 及单体离子束辐照并经过 HF 处理后的 Si 基体的 S2p 能级的 XPS 谱

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

图 4 受  $\text{CO}_2$  离化团束 ( $N \geq 250$ ) 及单体离子束辐照后的 Si 基体的 C1s 能级的 XPS 谱

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

图 5 表示在  $V_a = 10\text{kV}$ , Si 基体受  $\text{CO}_2$  离化团束 ( $N \geq 250$ ) 辐照时形成的  $\text{SiO}_2$  的厚度  $T_{\text{ox}}$  与辐照剂量  $D$  的关系.  $T_{\text{ox}}$  是用  $\text{Si}2\text{p}$  峰的强度比, 以热氧化  $\text{SiO}_2$  作参照样品而计算出的. 根据图 5 可以看出, 在辐照的初期阶段,  $T_{\text{ox}}$  随  $D$  的增加成线性增长, 表明  $\text{SiO}_2$  的形成服从反应规律; 当剂量超过  $1 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$  后,  $T_{\text{ox}}$  与  $D^{1/2}$  成比例, 说明服从扩散规律.

图 6 中表示了图 5 中所给出的各种样品经 HF 处理后的自然氧化  $\text{SiO}_2$  层的换算厚度  $T'_{\text{ox}}$ . 由图 6 可以看出, 伴随剂量的增加,  $T'_{\text{ox}}$  的数值单调减少, 表明由于离化团束辐照所形成的  $\text{SiO}_2$  膜与基体间的过渡损伤层变薄. 这是因为, 随着剂量的增加, 输运的 O 原子数

增加,再加上高能量密度的辐照,基体表面温度上升,促进氧从基体表面向其内部损伤部位的氧化。而一定能量下的离化团束,能达到基体表层的深度是一致的,即损伤层最深处的位置是一样的,这样未被氧化的损伤层变薄。

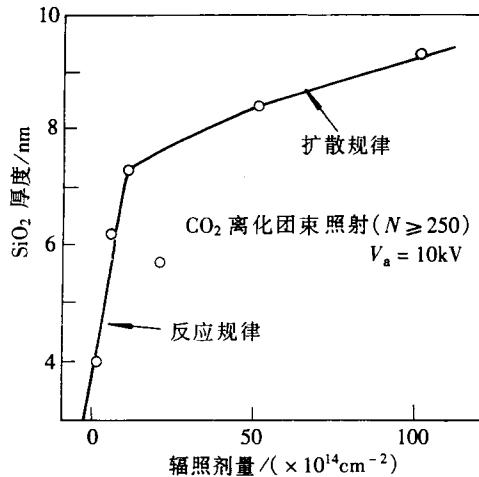


图 5 受  $\text{CO}_2$  离化团束 ( $N \geq 250$ ) 辐照的  
 $T_{\text{ox}}$  与辐照剂量  $D$  的关系  
 $V_a = 10 \text{ kV}$

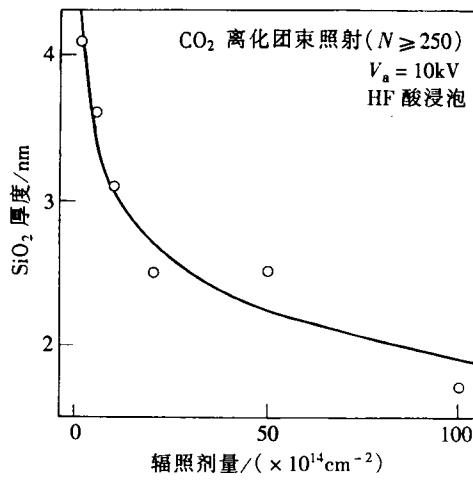


图 6 受  $\text{CO}_2$  离化团束 ( $N \geq 250$ ) 辐照  
并经 HF 酸处理的 Si 基体表面的  $\text{SiO}_2$   
的厚度与辐照剂量  $D$  的关系  
 $V_a = 10 \text{ kV}$

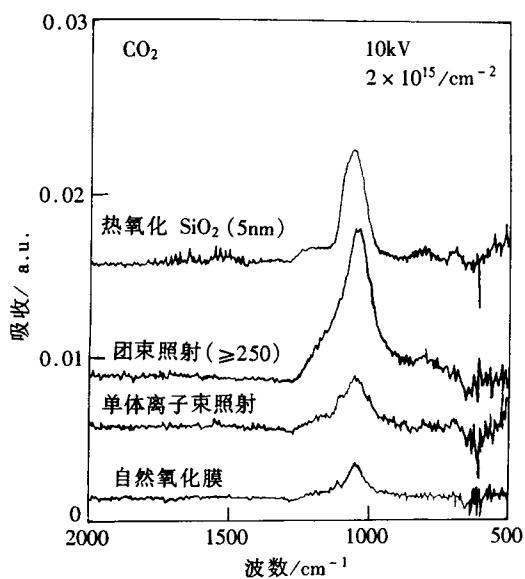


图 7 受  $\text{CO}_2$  离化团束 ( $N \geq 250$ )  
及单体离子束辐照后的  
Si 基体的 FT-IR 谱  
 $V_a = 10 \text{ kV}, D = 2 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$

## 2.2 FT-IR 实验

利用 FT-IR 对  $\text{CO}_2$  离化团束辐照所形成的  $\text{SiO}_2$  膜层状况进行了评价。图 7 给出了四种试样的 FT-IR 谱,这四种试样分别是:  $\text{CO}_2$  离化团束 ( $N \geq 250$ )、单体离子束辐照 Si 基体形成的  $\text{SiO}_2$  膜层、膜厚 5nm 的热氧化  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、膜厚 1.5nm 的自然氧化层。其中离化团束和单体离子束的辐照条件相同,即  $V_a = 10 \text{ kV}$ ,  $D = 2 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 。图中  $1080 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰表明基体表面形成  $\text{Si}=\text{O}$  双键,利用 5nm 热氧化膜层的吸收强度作为参考,计算离化团束辐照所得的膜厚大约为 7.5nm,单体离子束辐照所得的膜厚大约为 3nm。从峰形来看,单体离子束辐照生成的膜层质量大体与自然氧化膜相似,而离化团束所生成的膜层质量相对较好。

### 3 讨论

关于离化团束与基体反应的机理目前还没有十分清楚<sup>[3,9]</sup>. 这里给出我们的看法. 对于 10keV 的离化团束( $N \geq 250$ )撞击到基体表面时, CO<sub>2</sub> 束团会分离成单个分子和少数单体离子. 这些粒子的能量有一定的分布, 其中相当一部分集中在 10~15eV 范围(团束中的许多离化束团的  $N$  在 600 以上). 由于硅原子的离位能约为 15eV, 这些超低能粒子与基体表面硅原子碰撞就不足以产生硅原子的离位, 它们的能量主要用来参与自身的化学键裂和氧化键合过程. C=O 双键的断裂需要 8eV 的能量, 那么这些超低能粒子在碰撞过程中可以发生 C=O 双键的断裂, 就能够产生 O、CO(多数)、O<sup>+</sup>、CO<sup>+</sup>(少数). 具有强氧化作用的 O、O<sup>+</sup> 在表层与 Si 发生反应生成 SO<sub>2</sub> 层. 对于超过 15eV 的粒子多数要产生 Si 的离位, 少数裂解成较高能量的 CO、CO<sup>+</sup>(8~15eV)就会在碰撞中进一步分裂成 C、O、O<sup>+</sup>, 这样表层里混入了微量的 C, 这与前面的 C1s 能级 XPS 谱结果一致. 反应的初始阶段, 参与反应的 O、O<sup>+</sup> 数目与剂量成比例, 膜的增厚受化学反应控制, 因而出现随剂量增大线性增加的规律. 由于一定能量的 CO<sub>2</sub> 从表面进入内部, 能量是衰减的, O、O<sup>+</sup> 的产生主要集中在表面几个原子层, 内层的 O、O<sup>+</sup> 基本是通过表层的扩散所得. 剂量达到一定数值后, 反应生成一定厚度的 SiO<sub>2</sub> 层就会成为反应阻挡层. 所以, 在大剂量辐照的反应后期( $D > 1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ ), 参与反应的氧需要通过 SiO<sub>2</sub> 的阻挡层, 从而使得反应的速率下降, 膜层的增厚速率随之下降, 呈现抛物线增长的规律, 表明氧化反应的速率受氧扩散控制. 另外, 由于高剂量辐照产生的热效应促进氧向内部扩散, 并引起自退火作用, 使损伤层得到部分恢复, 同时一定程度改善了 SiO<sub>2</sub> 膜层的质量. 而对于单体离子束, 每一个离子的能量很大, 它的能量主要用来产生离位原子, 造成 Si 的损伤, 并不参与 C=O 的断裂, 它所形成的 SiO<sub>2</sub> 主要是损伤层的自然氧化.

根据以上分析, 可以看出离化团束辐照所导致的超低能碰撞过程中相当一部分单体的能量用来产生 O, 参与 Si 的氧化. 与单体离子辐照相比, 在低损伤的状况下, 获得了较好的 SiO<sub>2</sub> 膜.

### 4 结论

1. 根据 XPS、FT-IR 分析, 在室温、10kV 加速电压下, 离化团束( $N \geq 250$ )进行剂量为  $2 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$  的辐照, 形成 7.5nm 左右的 SiO<sub>2</sub> 层.
2. 离化团束的能量相当部分用来参与 SiO<sub>2</sub> 的化学键合过程, 而单体离子束的能量主要用来产生损伤.
3. CO<sub>2</sub> 离化团束辐照 Si 基体形成的 SiO<sub>2</sub> 膜的机制可认为是: 辐照初期阶段在基体表面氧化按反应规律进行, 而后当 SiO<sub>2</sub> 层达到一定的厚度之后, 氧化组元自表面的 SiO<sub>2</sub> 阻挡层向内部的扩散, 薄膜的增厚服从扩散规律.

## 参 考 文 献

- [1] H. Usi, M. Tanaka, I. Yamada *et al.*, Nucl. Instrum. & Meth., 1989, **B37**: 886~890.
- [2] I. Yamada and G. H. Tkaoka, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**: 2121~2141.
- [3] I. Yamada, G. H. Tkaoka, M. I. Current *et al.*, Nucl. Instrum. & Meth., 1993, **B74**: 2121~2141.
- [4] Z. Insepov, M. Sosnowski and I. Yamada, Adv. Mat. '93, /Laser and Ion Beam Modification of Materials, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [5] I. Yamada, W. L. Brown, I. A. Norhby *et al.*, Nucl. Instrum. & Meth., 1993, **B79**: 223~226.
- [6] R. P. W. Henkes and R. klingel, Vacuum, 1989, **39**: 541~542.
- [7] T. Takagi, I. Yamada, M. kurori *et al.*, Proc. 2nd Int. Conf. Ion Sources, Vinnea, 1972.
- [8] 田民波, 山田公, 半导体学报, 1997, **18**(4):275~280.
- [9] J. H. Callahan, R. J. Colton and M. M. Ross, Int. J. Mass Spectrum and Ion Process, 1989, **90**: 9~38.

## Analysis of SiO<sub>2</sub> Layer Formed on Si Surface by CO<sub>2</sub> Cluster Ion Beam Irradiation

Tian Minbo and Feng Xiaodong

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

Isao Yamada

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

Received 28 February 1996, revised manuscript received 6 March 1997

**Abstract** The thickness of oxide on Si surface induced by CO<sub>2</sub> cluster ion beam irradiation depends on the CO<sub>2</sub> cluster size and the beam energy. The thickening of oxide layer follows the reaction rule at lower irradiation dose, and the diffusion rule at higher dose.

**PACC:** 6180J, 6855