

硅中注入高剂量氮离子的研究

孙慧玲 陈 鸣 王培大

(中国科学院半导体研究所)

1981年4月18日收到

提 要

研究了高剂量氮离子注入硅所形成的高阻层。对该层的研究将有助于使离子注入技术应用于半导体集成电路的隔离工艺。

选用电阻率为 $0.5\Omega\text{-cm}$, $\langle 111 \rangle$ 取向的N型硅单晶片作衬底。氮离子注入能量为 80keV , 注入剂量用 $1\sim 2\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$, 注入后表面可以形成高阻层。这一层的物理、化学、电学性能均较稳定。

用俄歇电子谱仪、背散射沟道技术、红外光谱仪、光电子谱仪等手段对该层的晶体结构及化学键合机理进行了分析。所得结果证明,注入的氮呈高斯分布,该注入层是无序的氮化硅与硅的混合结构。

用 $8\sim 10\Omega\text{-cm}$ 的P型硅单晶也可以得到同样的结果。

一、样品制备与一般观察

选用 $0.3\sim 0.5\Omega\text{-cm}$ N型 $\langle 111 \rangle$ 单晶硅片, 经常规的磨、抛、清洁处理后, 用LC1型离子注入机, 以 80keV 的能量进行不同剂量的高浓度氮离子的注入。观察到硅中注氮区与衬底硅颜色不同, 且随注入剂量不同而有差异。剂量为 $5\times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ 的氮注入表面呈浅黄色、 $1\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 呈金黄色、 $2\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 呈浅绿色, 并发现注氮区略高于非注入区。在剂量高达 $2\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 时, 注入区高于非注入区近 700\AA 。高剂量注氮区不仅阻值较高, 而且随退火温度升高而增加。常用退火温度为 900°C ^[1], 我们围绕 900°C 选择三种温度, 对阻值进行了测量。结果见表1。这一特点有利于在有高温处理的半导体器件工艺中的运用。该注氮层可用腐蚀氮化硅的腐蚀液进行腐蚀, 但腐蚀速度很慢。

表1 退火温度对注氮层阻值的影响

阻值(Ω) 退火温度($^\circ\text{C}$)	注入剂量 (cm^{-2})	5×10^{16}	1×10^{17}	2×10^{17}
700		8×10^5	2×10^6	1.8×10^6
900		2.8×10^6	2.4×10^6	2.4×10^6
1100		4.3×10^6	3×10^6	5×10^6

二、实验测量分析

1. 注氮层中氮的浓度分布

(1) 离子探针测得高斯分布

用 SMI-300 型离子探针仪测量注氮层，以氧离子为一次离子束照射样品，得到二次离子谱图，如图 1 所示。由图可见，衬底硅的二次离子谱线平坦而没有峰值，反映了硅的均匀分布。测硅中氮浓度分布时，当 N^+ 是二次离子时，其质荷比为 14。而硅中有二价硅，质荷比也是 14。为了避免其对检测氮形成干扰，选用 SiN 作为二次离子团接收^[2]，得到高斯分布谱线。同样的注入条件，把氮离子注入到硅上蒸铝层中，可以直接取 N^+ 作为二次离子，亦得到同样的高斯分布见图 2。

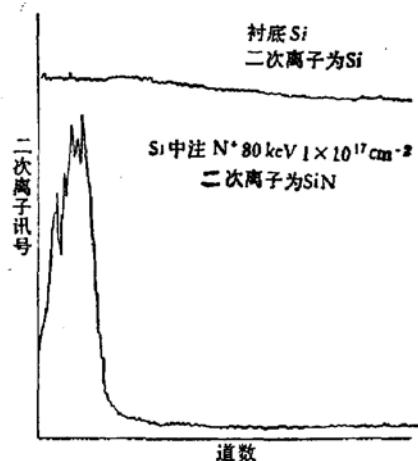


图 1 离子探针测得硅、氮分布

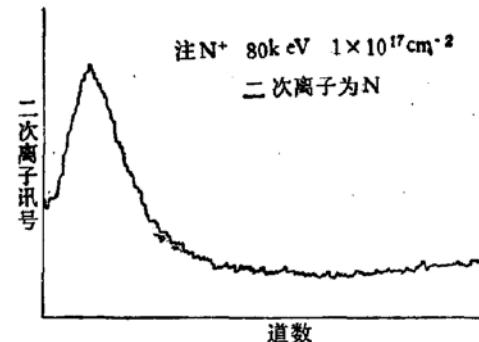


图 2 离子探针测得硅上蒸铝层中氮的分布

我们所选择的氮离子的能量和剂量，其注入结果是满意的，符合 LSS 理论提出的呈高斯型分布。峰值在硅内部靠近表面处。

(2) 注氮层的俄歇深度谱

用 PHI590 电子能谱仪测得注氮层的俄歇深度谱示于图 3。氮的深度分布也呈高斯

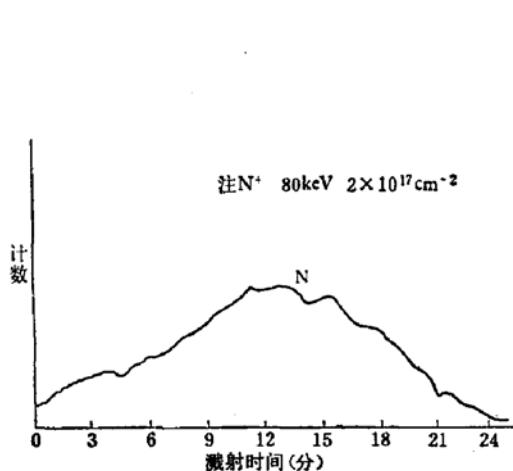


图 3 氮的俄歇深度谱

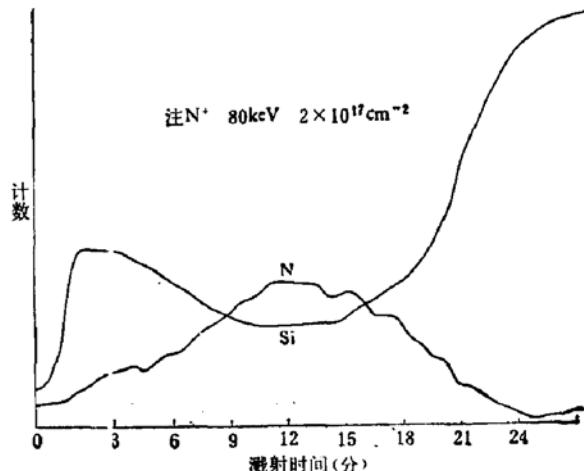


图 4 硅、氮俄歇深度谱

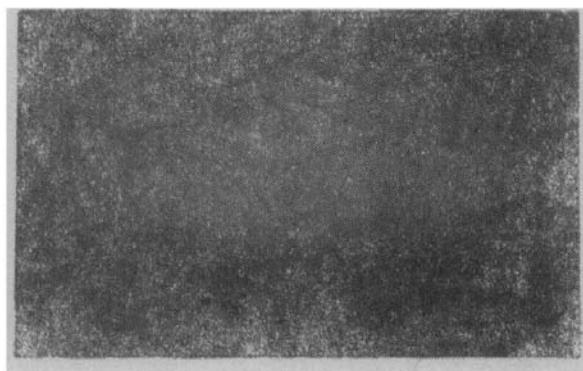
型。其峰值浓度位于表面内近 2000 \AA 处。

对同一样片测得硅的俄歇深度谱为图 4。看到在溅射时间为 12 分钟的深度处硅最少，说明大部分硅与氮相结合了。与氮分布曲线对照看，氮峰位置正是硅谷处。

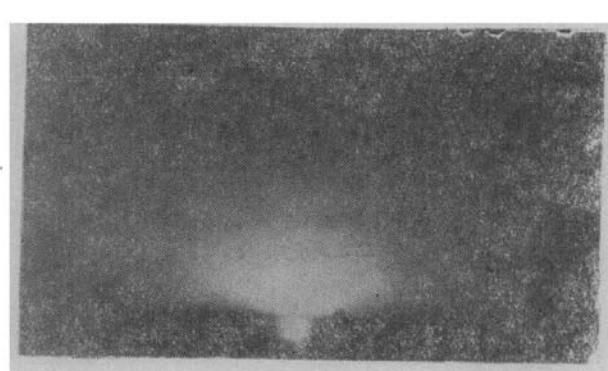
2. 注氮层为无序高阻层

(1) 低能电子衍射分析

照片 1 是衬底硅的低能电子衍射像，有清晰的菊池线及单晶衍射点。该样片经 80keV , $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 氮离子注入后，于 900°C 退火 30 分钟以后的电子衍射像为照片 2，可以看到菊池线及衍射点都已消失，呈弥散状。说明注入层已由单晶转变为无序态。



照片 1 单晶硅的电子衍射像



照片 2 注氮层退火后的电子衍射像

(2) 背散射沟道技术分析

利用背散射沟道技术分析注氮层也得到了同样的结果。从图 5 中可以清楚的看到，

谱线 I 是样品的随机谱。谱线 III 为未注入区沟道谱，其粒子产额很低，晶体完整性好。注入区的沟道谱线 II，其粒子产额已很高，接近随机谱线 I，在 A 处已形成无序态。

我们取质子为入射粒子， $m = 1$ 。衬底是硅， $M = 28$ 。谱线总道数为 110，损伤峰 A 位于 76 道处。取入射粒子能量为 170keV ，探测器角为 $\theta = 140^\circ$ 。通过计算，我们得到 A 的位置为距表面 1972 \AA 的深度处。与俄歇深度谱的实验结果是一致的。

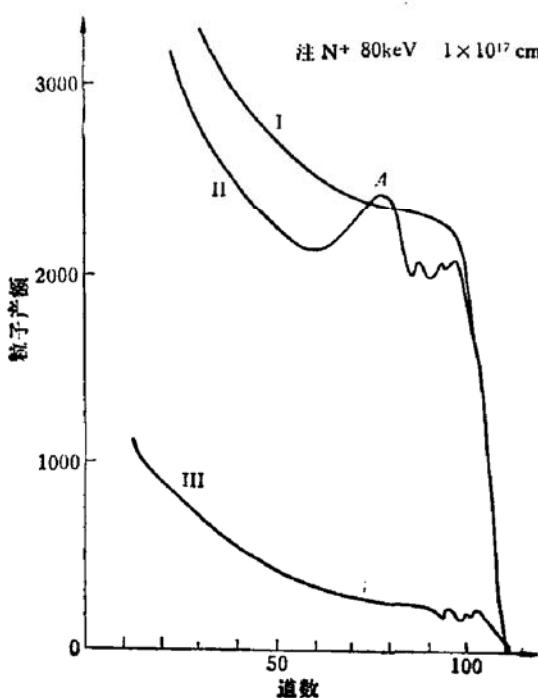


图 5 注氮层背散射沟道能谱图

3. 无序高阻注氮层的 Si_3N_4 结构

(1) 红外傅里叶光谱分析

对注氮硅片与 CVD 氮化硅片在同一条件下用红外傅里叶光谱仪进行测量，其结果如图 6 所示。从图中可以看到吸收峰位置都在波数为 850cm^{-1} 处。经计算注氮层与 CVD

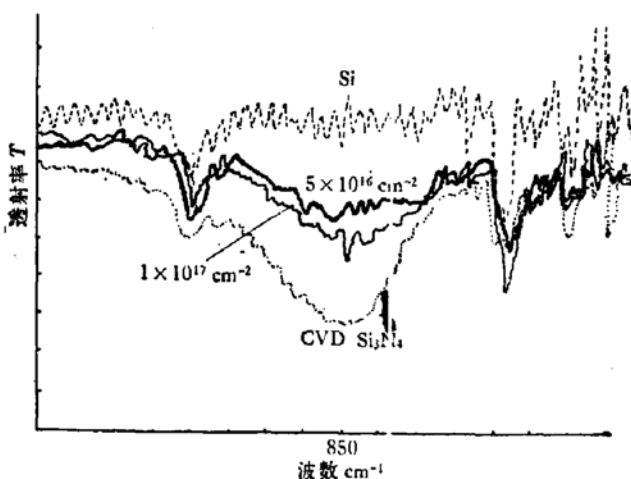


图 6 注氮层的红外傅里叶光谱图

样品吸收率也颇接近。CVD Si_3N_4 吸收率为 21%，剂量为 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 注氮层吸收率为 20.6%。说明注氮层与 CVD Si_3N_4 一样有氮硅键的存在。国外曾有人用这种红外吸收测量法监视氮化硅的形成^[3]。

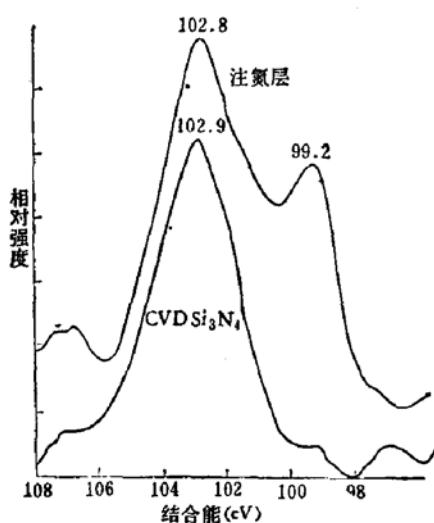
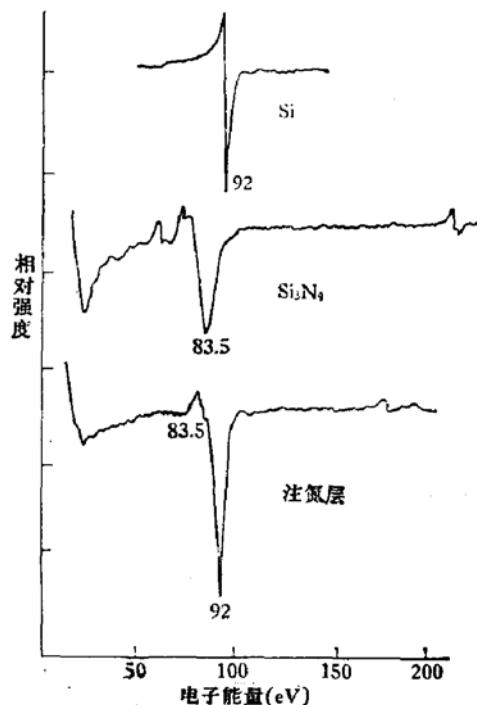
(2) X 光电子能谱分析

用 PHI550 电子能谱仪测得注氮层与 CVD Si_3N_4 的 X 光电子能谱如图 7。

比较两条谱线，化学气相沉积的氮化硅中的硅结合能为 102.9 eV。注氮层中的硅结合能为 102.8 eV。这证明它们的键合机理是相同的。注氮层 X 光电子能谱上的小峰为自由硅，其结合能是 99.2 eV。说明注氮层大部分形成了 Si_3N_4 ，还有部分未与氮结合的硅。根据 J. B. Mitchell 等人的工作^[4]，这些硅与少量的氮还可能构成不同化学计量比的氮硅结构的小群积。

(3) 注氮层的俄歇谱

图 8 中俄歇谱线表示出硅的俄歇谱峰在电子能量为 92 eV 处， Si_3N_4 的俄歇谱峰为 83.5 eV。

图 7 注氮层与 Si_3N_4 的 X 光电子能谱图 8 注氮层与 Si_3N_4 的俄歇谱

我们的注氮层俄歇谱除在 92eV 处有明显的峰外,还有一个肩峰在 83.5eV 处,证明了注氮层中有 Si_3N_4 结构。

三、结 束 语

用能量为 80keV, 剂量为 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 的氮离子注入硅中, 可在硅表面内近 2000 Å 处形成无序高阻层, 其阻值随退火温度升高而增大。注氮层主要是 Si_3N_4 结构, 还有自由硅以及不同化学计量比的氮硅小群积。注氮层这一高阻特点可用作集成电路的隔离工艺。

本工作得到中国科学院半导体研究所理化室同志及中国科学院上海冶金研究所三室同志的大力协助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] J. B. Mitechell et al., *J. Appl. Phys.*, **46**, 335 (1975).
- [2] 八重樫雄喜, 稲熊邦夫, 第 36 回応用物理學會學術講演會講演予稿集, 487 (1975).
- [3] B. J. Dexter et al., *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 455 (1973).
- [4] J. B. Mitechell et al., *J. Appl. Phys.*, **46** 332 (1975).

Study of High Dose Nitrogen Ion Implanted Layer on Silicon Surface

Sun Huiling, Chen Ming and Wang Peida

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

This paper presents a study of the high resistivity layer formed by high dose nitrogen ion implantation on silicon surface. This study will be helpful in adopting ion implantation in the isolation technology for semiconductor integrated circuit.

N-type monocrystalline silicon with resistivity of $0.5 \Omega\text{-cm}$ and $\langle 111 \rangle$ orientation is used as a substrate. The implantation energy used is 80 keV with high dose $1 \sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. After the implantation and annealing, a high resistivity layer with good stability in physical, chemical and electrical properties is formed on the surface of the substrate.

The crystal structure and the stoichiometry is analyzed by means of Auger electron spectroscopy (AES), Rutherford channeled and nonchanneled backscattering, infrared Fourier spectrometer and X-ray photo-electron spectroscopy.

The results prove that the implanted nitrogen ions have a Gaussian-shaped distribution and the amorphous nitride layer may consist of a matrix of silicon nitride and silicon.

The same results can be obtained by high dose nitrogen ion implantation on P-type $8 \sim 10 \Omega\text{-cm}$ silicon surface.