

高剂量低能氧离子注入硅形成 SiO_2 薄膜的研究

王 勇 李维中 李志坚

(清华大学微电子学研究所)

1985 年 2 月 12 日收到

本文用 AES、XPS、IRS、椭偏仪和 I - V 特性测量,研究了高剂量低能氧离子注入 Si 中合成表面 SiO_2 薄膜的条件及其耐压和耐腐蚀等性能。另外,还用 TEM 和 C - V 测量研究了 SiO_2 薄膜下单晶硅的质量以及 Si/ SiO_2 系统的界面特性。结果表明,在适当的注入和退火条件下,可以合成比较均匀的表面 SiO_2 薄膜而且其电学性能已接近热生长 SiO_2 的水平。在 Si/ SiO_2 界面处注入 H^+ 离子可以改善其界面特性。

一、前 言

为适应 VLSI 和大圆片生产的需要, MOS 电路的加工温度必须降低到 900°C 以下,因而要求栅氧化的温度也有相应的降低。迄今为止,利用 LPCVD 方法得到的栅 SiO_2 层的质量仍未能满足要求。利用离子注入合成 SiO_2 是一条途径。国际上已有初步的工作^[1-3],但有待进一步深入和结合我们自己的情况进行试验。

本文采用了低能 (15keV) 氧离子注入,以期获得较好的 SiO_2 薄膜。对所合成的薄膜进行 AES、XPS、IR 吸收谱、椭偏仪和 I - V 特性测量和分析。结果表明,在适当的注入和退火条件下,合成得到的 SiO_2 薄膜的电学性能和均匀性都已接近热生长 SiO_2 的水平。

此外,还用 TEM 和 C - V 测量研究了合成的 SiO_2 薄膜下单晶硅的性能以及 Si/ SiO_2 系统的界面特性。为了减少界面态,除了可尽量降低注入氧离子的能量外(受到现有离子注入机的最低能量下限的限制),还可以在 Si/ SiO_2 界面处注入 H^+ 离子,经过适当退火,也可以取得降低界面态密度的效果。

二、实 验

1. 样品制备

用电阻率为 $6-8 \Omega\text{cm}$ (100) P 型硅单晶做衬底,厚度约 $400 \mu\text{m}$ 。氧离子是由 200 keV 高压倍加器中的 R. F. 离子源引出直接加速(该高压倍加器没有质量分析器),聚焦,扫描后注入硅衬底的。

注入能量 15keV, 剂量 $1.0-7.3 \times 10^{17}$ 离子/ cm^2 。束流密度为 $2.5-6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 扫

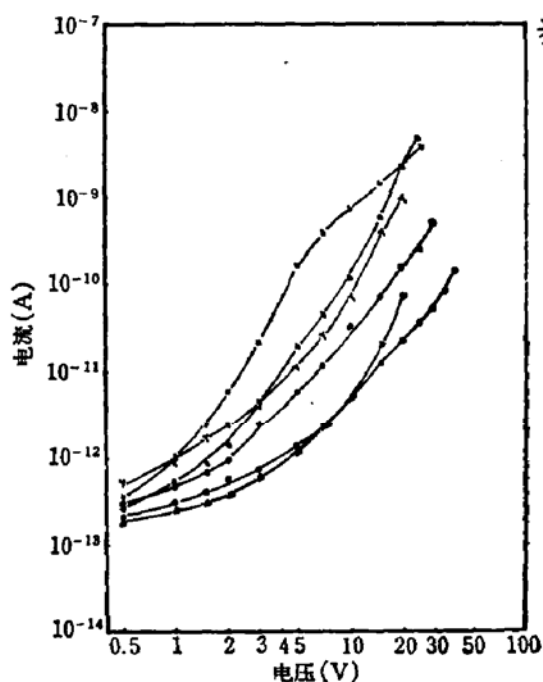
描面积 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 。室温下注入。在以上条件下, 注入合成得到的 SiO_2 薄膜的厚度约为 $500 \text{ \AA}$ 。注入后, 试样在 $500\text{--}700 \text{ mL/min}$ 流量的氮气保护下, 900°C 退火 90 分钟。

2. 实验与结果

a. I - V 特性 把不同注入剂量并经过退火后的样品制成 $\phi 150 \mu\text{m}$ 的 MOS 电容, 用 ZC-36 型超高阻计测量。为了比较, 还对 $410 \text{ \AA}$ 热生长 SiO_2 的样品进行测量。以上结果示于图 1。显然, 离子注入合成的 SiO_2 薄膜的漏电流随着注入剂量的增加而减小。当注入剂量为 5.89×10^{17} 离子/ cm^2 , 漏电流已减小到热生长 SiO_2 的水平。

b. 合成 SiO_2 薄膜的其它性能

为了更合理地把合成 SiO_2 薄膜和热生长 SiO_2 膜进行比较, 还对不同注入剂量合成的 SiO_2 薄膜进行了如下的测量: 腐蚀速率 (用 P 腐蚀液)^[4]、红外吸收谱 (Model 5D-X) 和击穿场强 (JT-1)。以上三种测量的结果表明, 合成 SiO_2 薄膜的性能都是随着注入剂量的增加而更接近热生长的 SiO_2 。腐蚀速率随注入剂量的增加而减小。对注入剂量为 5.89×10^{17} 离子/ cm^2 的样品, 其腐蚀速率为 $1.88 \text{ \AA/S}$, 和热生长的结果 $1.1 \text{ \AA/S}$ 差不多。其余的二种测量结果都列在表 1。表 1 中还列出了一氧化硅 (SiO) 红外吸收峰的位置和椭圆仪的结果。这些 SiO 薄膜是用蒸发的办法制成的。蒸发的厚度有意地加大到约 $8000 \text{ \AA}$, 以减少由于表面层的 SiO 在空气中转变为 SiO_2 所造成的影响。



- × 1.15×10^{17} 离子/ cm^2
- ◇ 2.36×10^{17} 离子/ cm^2
- Υ 3.37×10^{17} 离子/ cm^2
- 4.61×10^{17} 离子/ cm^2
- △ 5.89×10^{17} 离子/ cm^2
- 热生长 SiO_2 , $410 \text{ \AA}$

铝电极面积 $1.77 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 所有曲线都是多次测量平均的结果

图 1 I - V 特性曲线

表 1 其余三种测量的结果

样 品	SiO	1-7*	1-3*	1-4*	1-5*	1-6*	SiO ₂
剂量(10^{17} 离子/ cm^2)		1.15	2.36	3.37	4.61	5.89	
束流强度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		5.72	2.54	3.27	3.52	4.58	
击穿场强 (10^7 V/cm)		0.96	0.65	0.82	0.62	0.98	1.21
折射率	1.83	1.76	1.72	1.63	1.58	1.53	1.50
红外吸收峰的位置 (μm)	未退火	9.69	10.03	9.66	9.46		9.26
	900°C 90 分		9.33	9.33	9.31	9.35	9.26

从表 1 的结果可以看出, 样品的性能 (击穿场强, 折射率和红外吸收峰的位置) 都随着注入剂量的增加而变得更接近热生长 SiO_2 的结果。还可以看出, 击穿场强的增加不但和

注入剂量有关,还和注入时的束流强度有关,束流强度偏大的样品 1—7* 和 1—6* 的击穿场强都比较大,更接近热生长 SiO_2 的结果。

c. X 射线光电子谱 (XPS) 结果 (Pekin-Elmer 550)

对硅单晶和 SiO_x ($0 < x \leq 2$) 中的硅原子均测量其 2P 电子 (记作 Si_{2p}) 的结合能。硅单晶中 Si_{2p} 电子的结合能为 99.0eV ^[5]。无定形 SiO_2 中的 Si_{2p} 电子的结合能为 103.5eV ^[5] 而 SiO_x ($0 < x \leq 2$) 中 Si_{2p} 电子的结合能则介于 99.0eV 和 103.5eV 之间^[6]。

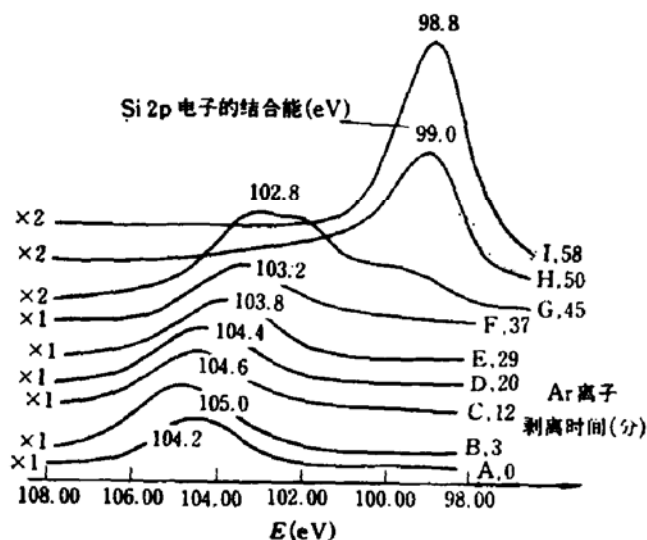


图 2 注氧层的 XPS 谱

现将 15keV 氧离子 5×10^{17} 离子/ cm^2 注入合成的薄膜的 XPS 谱示于图 2。实验发现: 1000°C 60 分、 700°C , 60 分退火和未退火的样品的 XPS 谱并无明显的差别。图 2 中的谱是以 Ar 离子剥离时间为参变量的。从这组谱线可以明显看到 Si_{2p} 电子的能量随剥离时间即剥离深度的变化 (约 $8 \text{ \AA}/\text{min}$), 把测得的 Si_{2p} 电子的能量与 SiO_2 和 SiO_x 的 2P 电子能量相比较可以得出结论: 样品的表面确实有一层 SiO_2 存在 (见图 2 中的谱线 A 到谱线 E); SiO_2 和体 Si 之间有个过渡层 (图 2 中的谱线 F 到谱线 G), 此过渡层的宽度 $< 80 \text{ \AA}$ 。

d. 俄歇电子谱 (AES) 结果 (Pekin-Elmer 550)

图 3 示出能量为 15keV , 注入剂量 7.3×10^{17} 离子/ cm^2 , 样品在不同退火条件下的 AES 结果。谱的横轴为 Ar 离子溅射时间, 纵轴是硅和氧原子的相对浓度分布。图 3 中的 (a)、(b) 和 (c) 是未退火的、 800°C 退火 90 分钟和 1000°C 退火 90 分钟的相对浓度分布。从中可见氧原子的分布由表面开始随深度的增加其分布是平的, 而后经过一个过渡区降低到零。而且, 当退火温度增加到 1000°C 时, 可能是由于硅衬底固相外延的结果, 过渡区的宽度有变窄的趋势。过渡区的定义是从最大值的 84% 下降到 16% 区间的宽度。溅射速率约为 $50 \text{ \AA}/\text{min}$ 。相应地, 过渡区的宽度为 $60-80 \text{ \AA}$ 和热生长 SiO_2 的过渡区差不多。这种平坦的分布可能和以下的因素有关: 超过化学配比的注入氧原子在注入和退火的过程中扩散。在硅中入射原子的投影射程附近, 由于氧的不断堆积而使靶的成分发

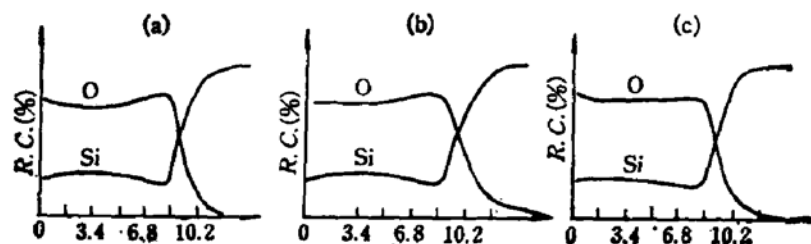


图 3 氧、硅原子相对浓度分布 (AES 结果) (横坐标单位为分)

(a) 未退火 (b) 800°C , 90 分钟 (c) 1000°C , 90 分钟

生变化, (而 SiO_2 对氧离子的阻止本领大于 Si 的) 以及对合成表面 SiO_2 层来说, 表面溅射也是造成平坦的一个因素。平坦分布的现象, 在 高能氧离子注入合成 SiO_2 埋层的研究工作中也观察到^[7,8]。这种平坦分布的特点, 对合成 SiO_2 的实际应用是有意义的。

c. $C-V$ 特性及界面态密度

图 4 示出了 15keV, 5×10^{17} 离子/ cm^2 氧离子注入合成 SiO_2 样品 MOS 电容的高频 $C-V$ 特性。从图中的曲线可看到二点。一是, 700℃ 60 分钟退火后, MOS 电容值不随偏压的变化而改变。其值约为 4pf。800℃ 60 分钟退火的电容值约为 9pf, 仍不随偏压变化。进一步提高退火温度达 900 到 1000℃ 时, 就都呈现出正常的 MOS 电容高频 $C-V$ 特性而且在 1000℃ 下处理的样品的 $C-V$ 特性优于 900℃ 下处理的。二是, 对 900—1000℃ 60 分钟退火的或 800℃ 3 小时退火后的样品。在注入合成的 SiO_2 下面的单晶硅并没有出现现象

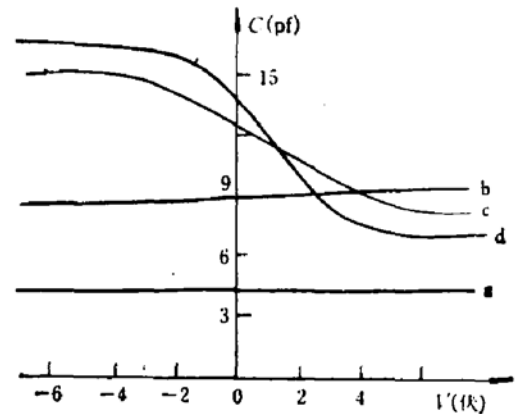


图 4 $C-V$ 特性曲线

a. 700℃ 60 分钟 b. 800℃ 60 分钟
c. 900℃ 60 分钟 d. 1000℃ 60 分钟
铝电极面积 = $2 \times 10^{-4} \text{cm}^2$

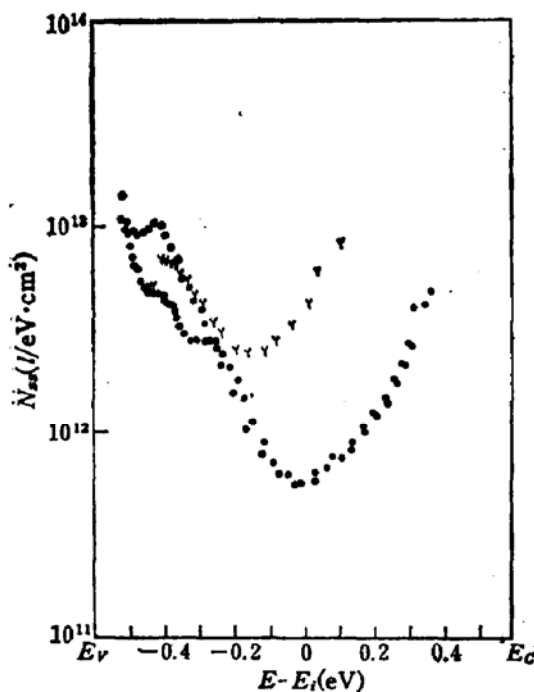


图 5 不同退火条件的界面态密度分布

○ 900℃、90 分钟热退火 (Al 电极)
● 1000℃、90 分钟热退火 (Al 电极)
Y 800°、180 分钟热退火 (多晶硅电极)

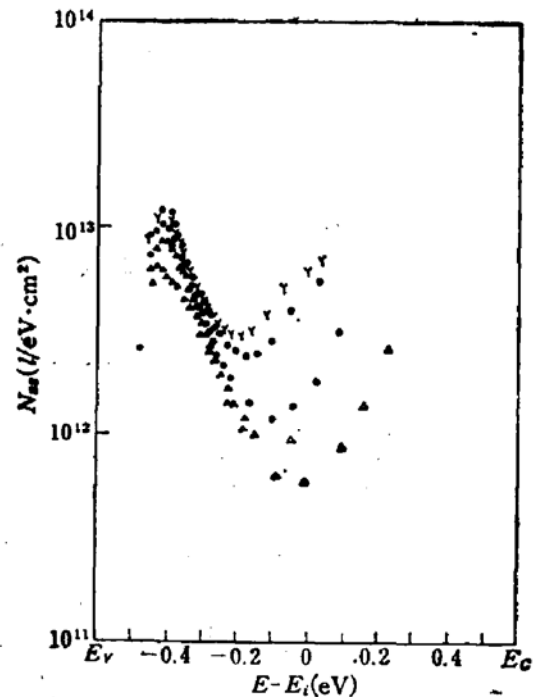


图 6 注 H^+ 样品的界面态分布

Y $5 \times 10^{13} \text{H}^+/\text{cm}^2$
● $1 \times 10^{14} \text{H}^+/\text{cm}^2$
○ $5 \times 10^{14} \text{H}^+/\text{cm}^2$
▲ $1 \times 10^{15} \text{H}^+/\text{cm}^2$
△ $5 \times 10^{15} \text{H}^+/\text{cm}^2$ } (800℃ 退火 180 分钟)
90keV H_2 离子注入后再 450℃ 退火 60 分钟

J. Dylewski 等人^[1]曾观察到的因注氧而出现反型的现象。我们的衬底硅仍然是 P 型的。

这点对实际应用是有意义的。

我们还把测得的 $C-V$ 曲线和理想 $C-V$ 曲线进行比较, 用 Terman^[9] 法计算出 Si/SiO_2 界面态密度及其在禁带中的分布。

从图 5 可见, 注入合成的 SiO_2 样品的 Si/SiO_2 界面态密度随着退火温度的升高而降低, 在 1000°C 90 分钟退火后样品的界面态密度在 $10^{11}-10^{12}/\text{eVcm}^2$ 。为探索在较低退火温度下能否获得较低的界面态密度, 我们把注入合成的样品经 800°C 3 小时退火后再进行 H_2^+ 离子注入。注入的 H_2^+ 离子是穿过多晶硅和 SiO_2 进入 Si/SiO_2 界面的。注 H_2^+ 后的样品需要在 450°C 退火 60 分钟。结果示于图 6。比较图 5 和图 6 可知, 图 6 中 800°C 退火的样品经 90keV , $1 \times 10^{15}\text{H}_2^+/\text{cm}^2$ H_2^+ 离子注入的界面态密度已达到图 5 中 1000°C 退火样品的水平, 甚至更低。可见注 H_2^+ 有利于降低注氧合成 SiO_2 样品的界面态密度。

f. TEM 电子衍射结果

为观测注入合成 SiO_2 薄膜下硅单晶的损伤及其恢复的情况, 我们将 15keV , 5×10^{17} 离子/ cm^2 氧离子注入合成的, 经不同条件退火的样品进行 TEM 实验。观测的厚度约为 $3000\text{\AA}$ 。现将观测到的 TEM 电子衍射结果示于图 7。

图 7(a)* 中电子衍射的光晕表明未退火样品、 SiO_2 薄膜下的硅为非晶态的。图 7(b)—图 7(d), 分别为 700°C 、 800°C 和 900°C 60 分钟热退火后样品的衍射图象。从中可见, 随退火温度的升高, 电子衍射图象的变化趋势是: 非晶态 + 多晶衍射环、多晶环趋于不连续 + 单晶衍射斑点以至(100)单晶衍射斑点越加明显。图 7(e)和图 7(f)所示的电子衍射图象除了(100)的衍射斑点外, 还出现了菊池线(Kikuchilines)。表明, 经 1000°C 60 分钟热退火或瞬态退火后再加 900°C 60 分钟热退火后的样品已恢复为单晶硅。

三、讨 论

综上所述的实验研究结果, 可得到以下的初步结论:

1. 高剂量低能氧离子注入 Si 合成表面 SiO_2 薄膜是可行的。在注入剂量大于 4×10^{17} 离子/ cm^2 , 经适当地退火, 可以使合成的 SiO_2 薄膜的主要电学、光学和化学性能接近于热生长 SiO_2 的。尤其是合成 SiO_2 的平坦分布(AES 结果)和不致因注入氧而使 P 型衬底反型的特点, 使它有可能应用于集成电路工艺。

2. 合成 SiO_2 下面的硅单晶的完整性随退火温度的升高而得到明显的改善。采用瞬态退火后再加上 900°C 热退火, 同样可得到相似于 1000°C 退火的结果说明, 再进一步试验新的退火工艺和条件, 有可能实现在较低的温度下使硅单晶的完整性得以改善。

3. 在 Si/SiO_2 界面处注入 H_2^+ 离子能有效地降低界面态密度。实验结果表明, 合成 SiO_2 的 Si/SiO_2 界面特性也同样地随退火温度的升高而改善。为了既不使退火温度过高($>900^\circ\text{C}$)又能降低界面态密度, 采用注入 H_2^+ 离子是个好办法。它可以配合较低的退火温度来降低界面态密度使之达到高温退火的水平。

4. 本研究工作所用的离子注入机上没有质量分析器。所以注入的离子除了 O_2^+ 离子

* 图 7 见图版 I。

外,还有 O^+ 离子。它们的比例约为 2:1。 O^+ 在 Si 中的射程,在同样的加速能量下,大于 O_2^+ 的射程。由于 O^+ 的存在使合成 SiO_2 下的过渡区变大,损伤区加宽。这对界面态密度和硅单晶的恢复是不利的。如果能用有质量分析器的注入机,并且进一步降低 O_2^+ 离子的注入能量 ($<10\text{keV}$)。就有可能进一步改善界面态特性和提高合成 SiO_2 薄膜的性能。

参 考 文 献

- [1] J. Dylewski and M. C. Joshi, *Thin Solid Films*, **37**, 241 (1976).
- [2] J. Dylewski and M. C. Joshi, *Thin Solid Films*, **42**, 227 (1977).
- [3] M. H. Badawi and K. V. Anand, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **10**, 1931 (1977).
- [4] 梁鹿亭编译,“半导体表面钝化技术”,150,科学出版社(1979).
- [5] T. Hayashi, S. Maeyama and S. Yoshii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 1111 (1980).
- [6] T. Hattori and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 470, (1983).
- [7] T. Hayashi, H. Okamoto and Y. Homma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 1005 (1980).
- [8] P. L. F. Hemment, E. Maydoll-Ondrusz, K. G. Stevens, J. A. Kilner and J. Butcher, *Vacuum*, **34**, 203 (1984).
- [9] L. M. Terman, *Solid State Electronics*, **5**, 285 (1962).

Study of Thin SiO_2 Films Synthesised by High Dose and Low Energy Oxygen Ion Implantation into Silicon

Wang Yong, Li Weizhong and Li Zhijian

(Institute of Microelectronics, Tsinghua University)

Abstract

The conditions for synthesised surface SiO_2 films by high dose and low energy oxygen ion implantation into silicon were investigated by AES, XPS, IRS, ellipsometry and I - V measurements. The dielectric strength and etch rate of the film were also inspected. In addition, the quality of the silicon crystal underneath the SiO_2 films and the surface states of the Si/ SiO_2 interface were studied by TEM and C - V measurements. The experimental results showed that the uniform SiO_2 films can be synthesised under proper implantation and annealing conditions.

The electrical properties of the synthesised SiO_2 films have nearly approached that of the thermal oxidized SiO_2 films.

H_2^+ ion implantation into the interface of Si/ SiO_2 improves the characteristics of surface states considerably.