

氮离子注入形成 Si_3N_4 埋层构成的 $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ 多层结构的研究

陈 晖 贺晓泉 张继盛 李志坚

(清华大学微电子研究所)

1986年5月14日收到

本文通过 $C(V)$ 特性测定、扩展电阻测定及 TEM 实验研究了 $\text{SiO}_2/\text{表层硅}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{体硅}$ 多层结构各界面的性质、结构随热处理的变化等，并在此基础上提出了这一系统的纵向结构的图象。

一、前言

利用高能量、高剂量氮离子注入形成氮化硅埋层的 SOI 结构近年来受到人们的关注^[1-3]。为了做好有实用意义的此类结构，对 $\text{SiO}_2/\text{表层硅}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{体硅}$ 多层系统的形成过程，及其多个界面的性质进行研究是很有意义的。本文通过 MOS 结构的 $C(V)$ 特性测定，扩展电阻测定及 TEM 实验研究了 $\text{SiO}_2/\text{表层硅}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{体硅}$ 多层结构各界面的性质，结构随热处理的变化等，并在此基础上提出了这一系统的纵向结构的图象。

二、实验条件

$\text{SiO}_2/\text{表层硅}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{体硅}$ 多层结构如图 1(a) 所示，研究 $\text{SiO}_2/\text{表层硅}$ 界面的 MOS 结构如图 1(b) 所示， $\text{SiO}_2/\text{表层硅}$ MOS 电容的地电极从表层硅侧向引出，多晶电极面积 $A = 1.28 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ，样品衬底是电阻率为 $6-8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 P 型 (100) 硅。采用氮分子离子 (N_2^+) 注入，能量 340 keV ，剂量 $0.62 \times 10^{18} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ ，束流密度为 $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在注入前先热生长 400 \AA SiO_2 防止表面硅的溅射和保护表面清洁。注入后在氮气保护下经过 1150°C (或 1200°C) 高温 2—6 小时热退火后，漂去表面残留 SiO_2 ，再进行栅氧化。 $C(V)$ 特性测量是在 MODEL-410 型 $C(V)$ 测试仪上进行的。

SOI 纵向扩展电阻测量采用磨角的办法，所磨角度为 $17'$ ，仪器型号为 ASR-100，测试步距为 $2.5 \mu\text{m}$ ，对应纵向深度 125 \AA 。

研究埋层 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{体硅}$ MIS 结构如图 3(a) 所示，样品为衬底电阻率为 $4.5-6.8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型 (100) 硅，注入能量 300 keV ，剂量 $0.65 \times 10^{18} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ ，束流密度 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。样品经过 1200°C 不同时间热退火后，再经过扩磷使表层硅成为低阻，然后用等离子刻蚀的办法刻出电极，电极面积 $A = 4.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 。

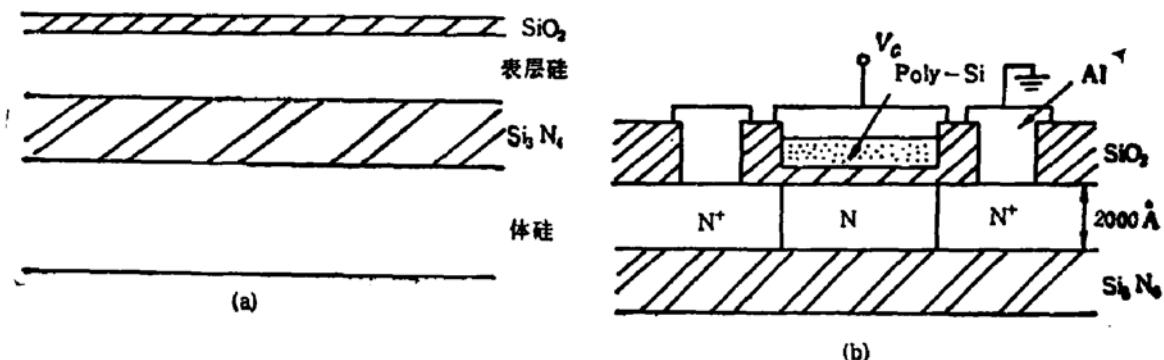


图1 (a) SiO_2 /表层硅/ Si_3N_4 /体硅多层结构和(b)栅
 SiO_2 /表层硅 MOS 结构示意图

三、实验结果

1. SiO_2 /表层硅界面及表层硅性质

表1是研究样品的不同条件,以下结果是典型的。

A) 表面抗氧化特性

从 $1^{\#}-1$, $1^{\#}-2$ 和 $2^{\#}$ 样品的 $C(V)$ 曲线的 C_{\max} 计算得到的氧化层厚度列于表2,实验表明同样氧化条件下,注氮样品的表层硅氧化层厚度大大低于一般硅片,即具有很强的抗氧化性。延长注氮后样品的退火时间,可使 SiO_2 厚度增大,但是仍有很强的抗氧化特性。经过热 H_3PO_4 腐蚀后,表层硅表面不再抗氧化。

表1 不同实验条件

实验序号	实验条件
$1^{\#}$	经过 1150°C 2小时($1^{\#}-1$)和6小时($1^{\#}-2$)热退火后,在 1000°C 温度下干氧氧化4小时
$2^{\#}$	经过 1150°C 2小时热退火后,漂去表面 SiO_2 层,再用 180°C 热 H_3PO_4 腐蚀16分钟,再在 1050°C 温度下干氧氧化4小时
$3^{\#}$	采用氮原子离子注入,能量为 300keV ,剂量为 $1.3 \times 10^{18}\text{N}^+/\text{cm}^2$ ($3^{\#}-2$)或氮分子离子注入,能量 300keV ,剂量为 $0.65 \times 10^{18}\text{N}_2^+/\text{cm}^2$ ($3^{\#}-1$)经过 1200°C 2小时退火后,再在 1000°C 温度下干氧6小时。

表2 不同条件下的氧化层厚度

样品条件	$1^{\#}-1$	$1^{\#}-2$	$2^{\#}$	未注隙片*
氧化层厚度(Å)	115~118	412~443	1184~1220	1250

* 氧化条件与注氮样品相同

由 $3^{\#}-1$, $3^{\#}-2$ 样品的 $C(V)$ 特性曲线得到的 SiO_2 厚度列于表3,实验结果表明增高注入能量也可使表层硅抗氧化效应大大减弱。

表3 实验条件3#样品 SiO_2 厚度

样品条件	3#-1	3#-2	未注陪片
SiO_2 厚度 (\AA)	147~159	1170~1380	1400

B) 表层硅载流子浓度

从 $C(V)$ 曲线可知表层硅的电导是 n型, 说明硅中的氮原子在高温退火后激活成施主态, 补偿了 P型杂质。由 $C(V)$ 曲线求出各样品表层硅中载流子浓度的结果列于表4。结果表明延长退火时间, 用热 H_3PO_4 腐蚀处理, 和增大注入能量

表4 不同样品条件下载流子浓度

样品条件	1#-1	1#-2	2#	3#-2	3#-1
载流子浓度 $N_D(\text{cm}^{-3})$	$1.75 \sim 2.97 \times 10^{17}$	$4 \sim 4.5 \times 10^{16}$	$3.8 \sim 5.3 \times 10^{16}$	$4 \sim 7.3 \times 10^{16}$	$1.82 \sim 2 \times 10^{17}$

C) 界面固定电荷密度

由测得 $C(V)$ 曲线, 采用图解的方法^[4], 求出平带电压 V_{FB} , 由此计算出界面固定电荷 Q_{ss} , 其结果列于表5。

表5 不同样品条件下界面固定电荷 Q_{ss}

样品条件	1#-1	1#-2	2#	3#-2	3#-1
$Q_{ss}(\text{cm}^{-2})$	1.8×10^{12}	$0.85 \sim 0.9 \times 10^{12}$	$4.42 \sim 6.4 \times 10^{11}$	$5.52 \sim 6.64 \times 10^{11}$	$1.16 \sim 1.26 \times 10^{12}$

对比 1#-1 和 1#-2 的结果可以看出, 延长退火时间对界面性质改善很小, 而经过热 H_3PO_4 腐蚀的样品(2#), 界面固定电荷密度下降 50%。3#-2 和 3#-1 样品结果表明提高注入能量也可使界面固定电荷密度下降 50%。

2. 扩展电阻

图2(a), (b), (c) 分别为 (a) 未退火, (b) 1150°C 2 小时 (c) 1200°C 6 小时热退火样品的纵向电阻率分布, 图中两点距离代表 125 \AA 。实验表明未退火表层硅电阻率又下降, 但是经过 1200°C 6 小时热退火, 表层硅电阻率, 特别是靠近表面部分电阻率大大提高。从图上还可看出, 未退火样品 Si_3N_4 埋层下电阻率也比衬底低(约 2 个量级), 并在体内存在一个峰值, 这个峰对应 n型杂质(氮原子)和 P型杂质(硼原子)相互补偿的高阻区, 也就是对应 PN 结的耗尽区。经过 1150°C 2 小时热退火, Si_3N_4 埋层下面电阻率显著上升, 电阻率峰位置向 Si_3N_4 埋层方向移动, 经过 1200°C 6 小时热退火的样品, 峰值位置离埋层更近, 但同 1150°C 2 小时退火样品差别不是很大。表6 是对应各层的厚度, 可见经过 1150°C 2 小时热退火后, 表面单晶层(低电阻层)厚度增大, 相应上过渡区厚度变小, 绝缘层厚度变小, 下过渡区厚度变小。经过 1200°C 6 小时热退火, 表层硅厚度变化不大, 绝缘层厚度变小, 而上下过渡区却变厚。

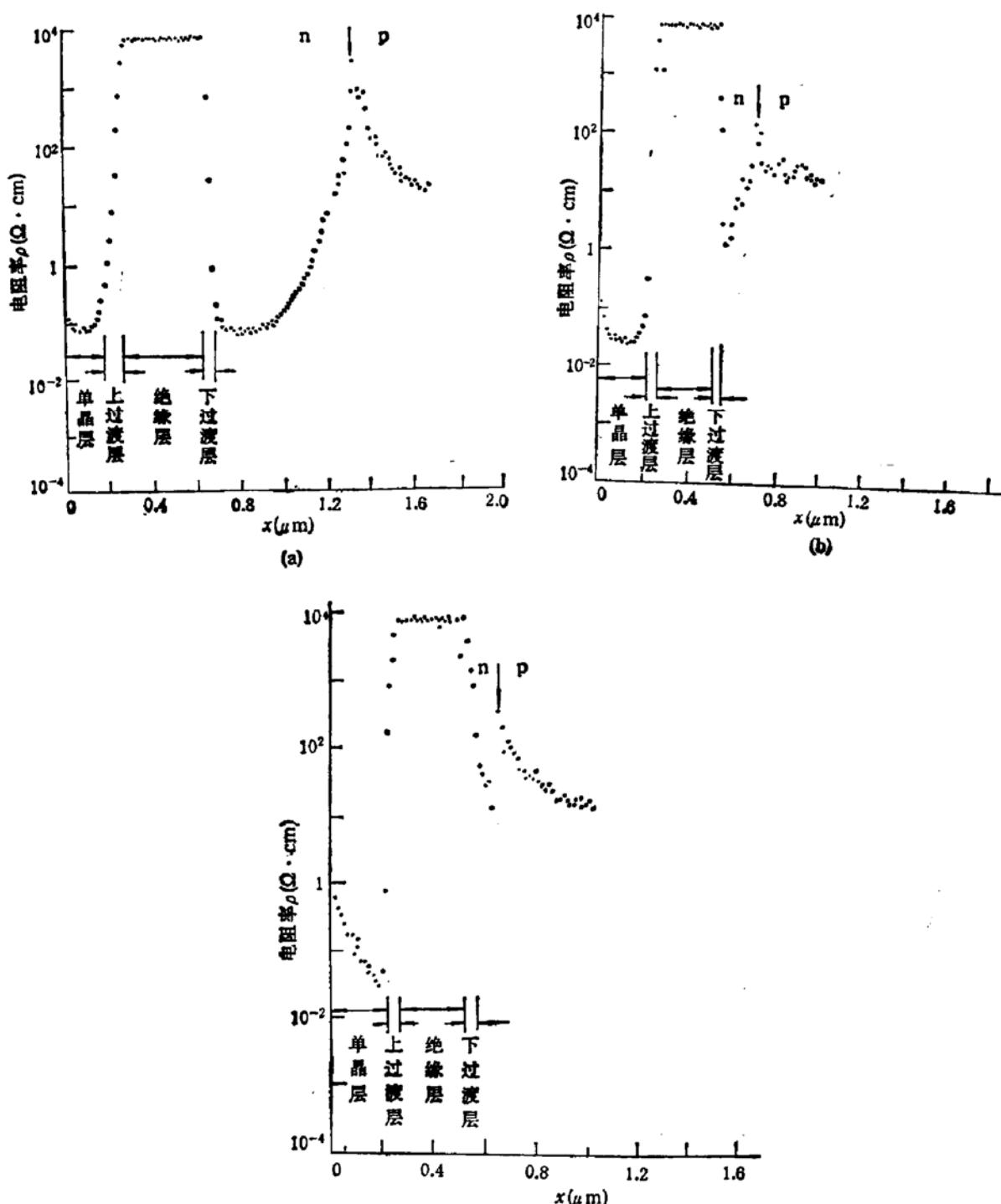


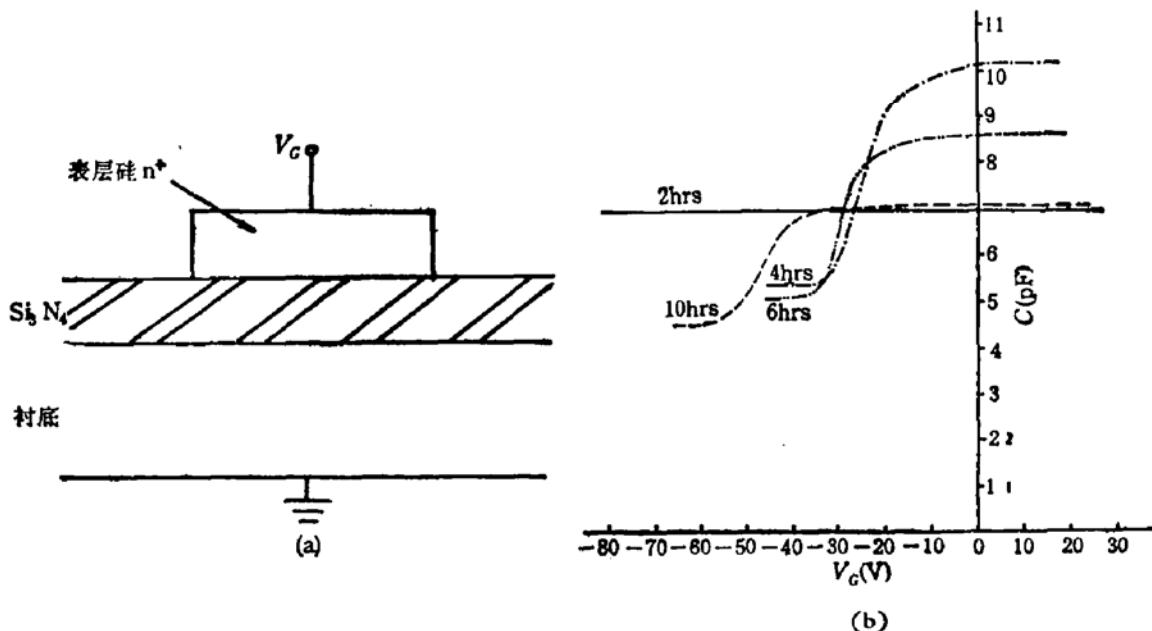
图 2 (a), (b), (c) 扩展电阻测纵向剖面 步距 $2.5 \mu\text{m}$, 对应纵向深度 $\Delta X(\mu) = 0.0125 \mu\text{m}$

3. 埋层 Si_3N_4 /体硅 MIS 结构 $C(V)$ 特性

图 3 为 1200°C 温度下经过 2—10 小时热退火样品的埋层 Si_3N_4 /体硅 MIS 结构 $C(V)$ 特性。实验表明经过 1200°C 2 小时热退火, $C(V)$ 为一直线, 原因是此时界面上存在大量的固定电荷。经过 4 小时退火, 出现正常的 $C(V)$ 曲线, 而且界面固定电荷密度随退火时间增长而下降(见表 7)。积累区电容 C_{\max} 随退火时间的增加, 先上升, 而后又下降。

表 6 不同处理后各层厚度

厚度(Å) 样品条件	层次	表面单晶层	上过渡区	绝缘埋层	下过渡区
未退火		1750	1000	3500	500
1150°C 2 小时		2250	375	2875	250
1200°C 6 小时		2250	500	2600	500

图 3 (a) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{体硅}$ MIS 结构示意图及 (b) 不同退火时间的样品 MIS 结构 $C(V)$ 特性曲线比较

设氮化硅介电常数 $\epsilon_N = 6$, 计算得到氮化硅厚度及界面固定电荷密度, 载流子浓度列于表 7。

表 7 1200°C 不同时间热退火后最大电容 (C_{max})、平带电压 (V_{FB})、界面固定电荷 (Q_{ss})、载流子浓度 (N_D) 和氮化硅厚度 (d_N)

退火时间(小时)	C_{max} (pF)	V_{FB} (V)	Q_{ss} (cm^{-2})	N_D (cm^{-3})	d_N (Å)
2	7				3700
4	9~10.2	-21~-23	2.8×10^{12}	4×10^{13}	2600
6	7.2~8.6	-25	2.49×10^{12}	5.4×10^{13}	3000
10	6.7~7.1	-36	2.3×10^{12}	6×10^{13}	3700

4. TEM 实验

图 4(a), (b) 分别为 1200°C 2 小时和 6 小时退火样品的纵向剖面 TEM 形貌。埋层 Si_3N_4 和表层硅清晰可见。从结构层次上可分为 6 层。I 层为单晶层, II 层为晶格完整性较差的单晶层, III, V 层为过渡层, IV 层为埋层 Si_3N_4 和 VI 层为体硅。2 小时热退火

样品各层次界面明显而 6 小时热退火样品各层次界面变得模糊，并且 Si_3N_4 厚度略有增大，III, V 过渡层从两侧收缩，各层厚度列于表 8。

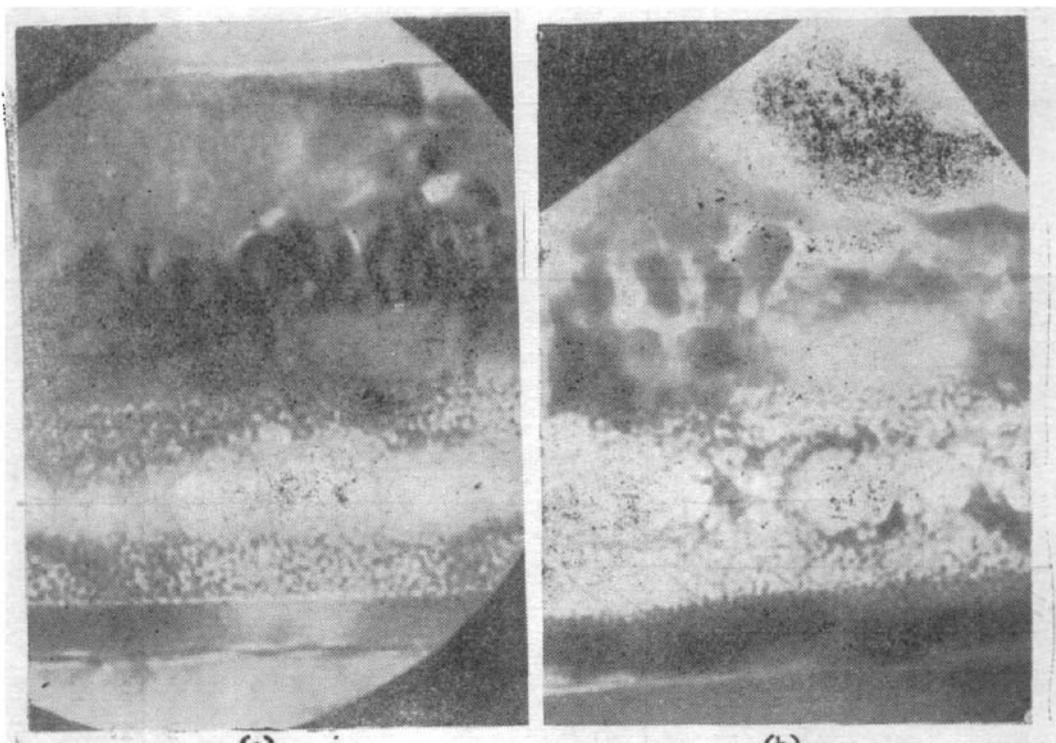


图 4 1200°C 2 小时热退火 (a) 和 1200°C 6 小时热退火 (b) 样品的纵向剖面 TEM 形貌。放大倍数为 (100,000×1.57)

表 8 由 TEM 照片上看到的各层厚度

退火条件	I 单晶层 (Å)	II 损伤层 (Å)	III 上过渡层 (Å)	IV Si_3N_4 埋层 (Å)	V 下过渡层 (Å)
1200°C 2 小时	1600	700	580	1600	540
1200°C 6 小时	1600	600	410	1980	270

四、讨 论

综合以上实验结果可得如图 5 所示的 SOI 纵向结构图形。(图中横坐标是深度，纵坐标是电阻率，点是扩展电阻仪打出实验数据。结构图形以这实验曲线为出发点，考虑了其它实验来讨论。) O 层为表面高含氮的氮化物层(抗氧化层，可以设法消除)，I 层为表面单晶层，II 层为损伤层载流子迁移率较低，III, V 层称为无序层，IV 层为 Si_3N_4 埋层，VI 层为体硅，其中无序层很可能是氮化物和高损伤硅的混合层。从扩展电阻测量得到的电阻率看 III, IV, V 层均为绝缘层。

利用上述结构图形，并考虑到热处理时晶格完整性的提高、氮原子的再分布以及氮和硅的相互作用便能说明上面的各项实验结果。

1) 经过 1200°C 高温热退火，晶格完整性增大，I 层厚度显著增大，相应 II 层减薄。

由于 II 层存在遗留的损伤, 电阻率明显高于 I 区, 损伤缺陷的密度随深度增大而增大, 所以电阻率逐渐上升(见图 5)。

2) 在退火过程中, 氮原子向浓度峰值集中, III, V 层两侧的晶格有所恢复, 厚度下降, (III + IV + V) 总宽度下降。III, V 层中氮原子向 III/IV 和 IV/V 界面集中, 在高温下与硅反应形成 Si_3N_4 , 使 IV 层厚度增大, 类似于氮化过程的继续。经过 1200°C 长时间退火, 体硅及表层硅中氮原子向中心集中, 使 III, V 层边界的结构改善, 所以固定电荷下降, 从而得到 Si_3N_4 /体硅 MIS 结构正常的 $C(V)$ 特性, 并且随退火时间增加, 界面固定电荷密度下降。

3) 从扩展电阻结果看经过 1150°C 2 小时热退火, 绝缘层厚度 (III + IV + V) 明显下降, 并且绝缘层厚度和上、下过渡区厚度的总和刚好等于未退火时样品的绝缘层厚度, 这说明经过 1150°C 2 小时热退火, 过渡区的晶体已恢复, 退火后 III, V 两侧晶体也有所恢复, 电阻率降低, 从绝缘区变为过渡区。经过 1200°C 6 小时热退火, 绝缘层厚度又下降, 而过渡区却变宽, 这是由于退火时间加长后, III, V 层晶体继续向两侧恢复, 电阻率下降的缘故。

退火时间延长(III + IV + V)层厚度下降, 所以随退火时间增大, Si_3N_4 /体硅 MIS 结构 $C(V)$ 特性曲线积累区电容 C_{max} 上升, 退火时间进一步增长, IV 层 Si_3N_4 厚度进一步增大, 而 III, V 层厚度变小, 同时由于 IV 层 Si_3N_4 介电常数比 III, V 层的介电常数小, 所以 C_{max} 下降, 退火时间越长, 下降越多。

4) 注入后表层硅中氮原子浓度可高达 10^{19}cm^{-3} (借用 LSS 理论估计), 在高温退火过程中, 氮原子也向表面扩散到 SiO_2/Si 界面附近, 陷落到界面陷阱中造成氮原子在表面的集聚, 形成一层很薄的氮化物层^[4], 在表层硅进行热氧化时, 由于氮化物氧化速度很慢, 从而造成表层硅具有很强的抗氧化性质。同时由于氧化后形成的栅 SiO_2 下面仍存在氮化物层导致 SiO_2/Si 界面的固定电荷比较多。但若在退火后再用 180°C 热 H_3PO_4 腐蚀, 把表面抗氧化物去掉, 那么表面不再有抗氧化效应。采用氮原子离子注入, 增加了每个原子的注入能量, 表面氮原子浓度降低, 使表面抗氧化效应显著减弱。在没有抗氧化的情况下, SiO_2/Si 界面性质有很大改善。

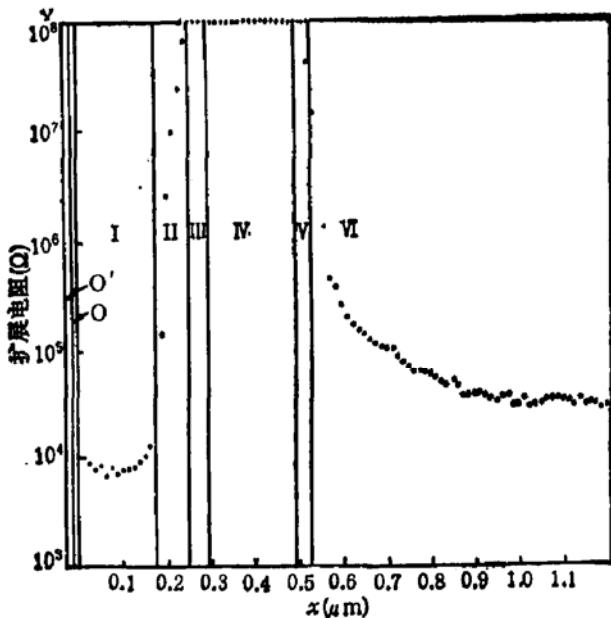


图 5 SOI 纵向结构图形
 O' 残留 SiO_2 , O 表面富氮层, I 单晶硅层, II 晶格完整性较差的单晶层, III 硅无序或硅氮化物混合层, IV Si_3N_4 埋层, V 硅无序或硅氮化物混合层, VI 体硅

五、小结

1. 表层硅中高浓度的氮原子在高温下迁移到 SiO_2/Si 界面上, 形成一层薄的氮化物

层,造成抗氧化性质。把这层氮化物去掉,或把表层硅中氮原子浓度降低,可以消除抗氧化现象。与此同时也可以使 SiO_2/Si 界面的固定电荷密度及表层硅中导电电子浓度下降。

2. 离子注入形成 Si_3N_4 埋层后, Si_3N_4 层附近的衬底硅因富氮也呈强 N 型。经过 1200°C 4 小时以上热退火后, 埋层 Si_3N_4 /体硅界面可达到具有积累, 反型的正常 $C(V)$ 特性, 随退火时间增长, Si_3N_4 /体硅界面固定电荷密度下降。

3. 随退火时间增长, 由于氮原子向它的浓度峰值附近集中, 使 $(\text{III} + \text{IV} + \text{V})$ 总宽度下降, 对应 Si_3N_4 /体硅 MIS 结构 $C(V)$ 曲线积累区电容 C_{\max} 上升, 退火时间进一步加长, 由于 IV 层 Si_3N_4 (介电常数比 III, V 层小)厚度增大, 而 $(\text{III} + \text{IV} + \text{V})$ 层厚度变化小, 使 C_{\max} 反而下降, 退火时间越长, 下降越多。

4. 图 5 所示的结构图形基本可以说明有关的实验结果。

参 考 文 献

- [1] P. Bourguet, S. M. Dupart, E. Letiran, P. Aurray, A. Guivarch, M. Salvi, G. Pelous and P. Hence, *J. Appl. Phys.*, **51** 6169 (1980).
- [2] T. Tsujide and M. Nojiri, *J. Appl. Phys.*, **51**(3), 1605 (1980).
- [3] G. Zimmer and H. Vogt, *IEEE Trans. on Electron Devices*, **ED-30**, 1515(1983).
- [4] Jakoslav Hynecek, *Solid-State Electronics*, **18**, 119—120 (1975).
- [5] W. J. M. J. Josquin and Y. Tamminga, *J. Electrochem. Soc. (SSST)* Aug. 1803 (1982).

Study of $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ Multi-Layer Structure Produced by High-Dose Nitrogen Ion Implantation into Silicon Wafer

Chen Hui, He Xiaoquan, Zhang Jisheng and Li Zhijian

(Institute of Microelectronics, Tsinghua University)

Abstract

Characteristics of $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ multi-layer structure and its structure changes with thermal annealing is investigated by $C(V)$ measurement, cross sectional TEM and spreading resistance probe. A sectional view picture of this structure is proposed based on the experimental results.