

氧离子和氮离子共注入硅形成 SOI 结构的俄歇能谱研究

俞跃辉 林成鲁 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室, 上海, 200050)

卢 江

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室)

1990年10月3日收到, 12月17日修改定稿

本文中研究了 $O^+(200\text{keV}, 1.8 \times 10^{18}\text{cm}^{-2})$ 和 $N^+(180\text{keV}, 4 \times 10^{17}\text{cm}^{-2})$ 共注入 Si 形成 SOI (Silicon on insulator) 结构的界面及埋层的微观结构。俄歇能谱(AES)和光电子能谱(XPS)的测量和研究结果表明: O^+ 和 N^+ 共注入的 SOI 结构在经 1200°C , 2h 退火后, O^+ 和 N^+ 共注入所形成的绝缘埋层是由 SiO_2 相和不饱和氧化硅态组成; 在氧化硅埋层的两侧形成氮氧化硅薄层; 表面硅-埋层的界面和埋层-体硅的界面的化学结构无明显差异. 这些结果与红外吸收和离子背散射谱的分析结果相一致. 对这种 SOI 结构界面与埋层的形成特征进行了分析讨论。

一、引 言

继离子注入在大规模和超大规模集成电路制造中成为必不可少的关键性工艺之后, 目前正在发展用离子注入氧或氮, 形成 SiO_2 或 Si_3N_4 介质埋层, 同时使表面层保持单晶状态, 这一称之为离子注入 SOI (Silicon on Insulator) 的新材料。目前, 离子注入形成 SOI 材料的研究工作主要集中在氧离子注入形成的 SOI 结构。用氮离子束合成 SOI 材料的主要优点是只需经相对比较低的温度 1200°C 退火就能获得晶格完整性良好的表层硅和具有突变界面的绝缘埋层。相比之下, 氧离子束合成的 SOI 结构必须经 1300°C 退火^[1], 而 1300°C 的高温热退火, 会使氧离子注入形成的 SOI 结构杂质沾污程度提高。氮离子注入形成 SOI 结构的问题是 1200°C 的退火会使氮化硅埋层晶体化, 导致介电特性衰退^[2]。如将氧离子和氮离子注入相结合, 可以降低退火温度并获得适用于集成电路的最佳 SOI 结构。本文应用俄歇电子能谱(AES)和光电子能谱(XPS)研究了 O^+ 和 N^+ 共注入形成 SOI 结构的化学结构, 结果表明, 埋层是由 SiO_2 相和不饱和氧化硅态组成; 氮富集于表层硅-埋层和埋层-体硅的二个界面处并形成氮氧化硅薄层, 这些结果与红外吸收和离子背散射谱的分析结果相一致。

二、实 验

电阻率为 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 的 n 型 $\langle 100 \rangle$ 硅单晶中先注入能量为 200keV, 剂量为 $1.8 \times 10^{18}\text{cm}^{-2}$ 的氧离子, 然后再注入能量为 180keV, 剂量为 $4 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 的氮离子。在注入时, 硅衬底温度保持在 $500\text{--}550^\circ\text{C}$ 。注入后进行 1200°C , 2h 的热退火以便表层硅能重新固相外延生长并形成连续的绝缘埋层。退火后的样品在 PH550 ESCA/SAM 系统中进行 AES 和 XPS 分析, 以获得 SOI 结构的化学组份和特征。

三、结果和讨论

图 1 为先用能量为 200keV, 剂量为 $1.8 \times 10^{18}\text{cm}^{-2}$ 氧离子, 然后再用能量为 180keV 及剂量为 $4 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 氮离子注入并经 1200°C , 2h 退火形成的 SOI 结构, 其组份随深度的变化。图 1 中组份与四组俄歇峰相对应; 在俄歇能谱中位于 375eV 处的氮俄歇峰, 在 495eV 处的氧俄歇峰, 在 76eV 处的硅俄歇峰和特征能量在 85—92eV 内变化的硅俄歇峰。图 2 和图 3 分别为能量范围在 50—100eV 内的硅俄歇峰和 350—400eV 范围内的氮的俄歇能谱。在图 1 中, 整个 SOI 结构可分成五个区域。在区域 (a) 中, 只有与纯硅 LVV 俄歇电子跃迁对应的位于 92eV

处的硅俄歇峰, 没有氧俄歇峰和氮俄歇峰, 当通过区域 (b) 时, 硅俄歇峰连续偏移到 87eV, 出现了 495eV 处的氧峰, 也开始出现强的位于 375eV 处的氮俄歇峰。进入区域 (c), 出现了位于 85eV 处的新的硅俄歇峰, 与这个硅俄歇峰对应的硅的化学态既不同于纯硅中硅也不同于 SiO_2 中的硅。在区域 (c) 中, 存在 85eV 和 76eV 二个硅俄歇峰, 495eV 的氧俄歇峰, 但没有发现位于 375eV 处的氮俄歇峰, 如图 3 (刻蚀时间为 41 分钟时的俄歇能谱) 所示。85eV 硅俄歇峰强度与位于

76eV 处 SiO_2 中硅俄歇峰强度之比在区域 (c) 中保持恒定。当穿过区域 (d) 时, 氧俄歇峰强度逐渐下降, 硅俄歇峰连续地从 85eV 偏移到 92eV, 而且存在强的氮俄歇峰。一进入区域 (e) 中, 只有强的 92eV 处的纯硅的硅俄歇峰。从图 2 中还可以看到, 在整个 SOI 结构的 (a), (b), (c), (d), (e) 区域中, 硅的 LVV 俄歇电子跃迁所产生的硅俄歇峰的峰形是不同的。图 4 为这种 SOI 结构的 RBS 能谱, 由图 1 和图 4 可知, 区域 (a) 是表层硅, 区域 (b), (c) 和 (d) 是埋层, 区域 (e) 为衬底。

在区域 (c) 中, 位于 76eV 和 85eV 的硅俄歇峰强度与氧俄歇峰强度之比保持恒定,

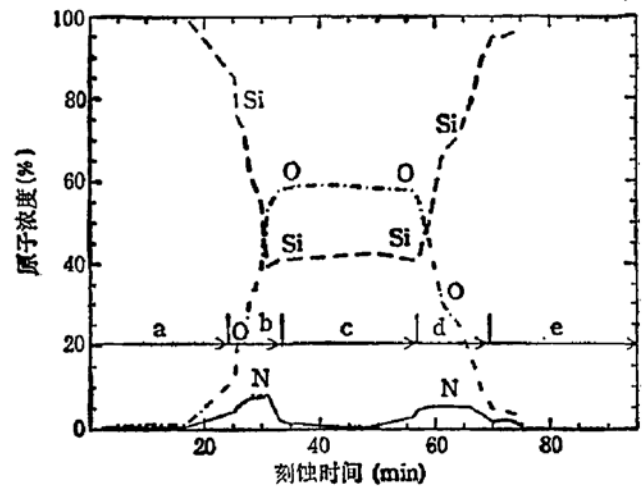


图 1 俄歇能谱分析所得的 $\text{O}^+(200\text{keV}, 1.8 \times 10^{18}\text{cm}^{-2})$ 和 $\text{N}^+(180\text{keV}, 4 \times 10^{17}\text{cm}^{-2})$ 共注入并经 1200°C , 2h 退火后 SOI 样品的化学组份分布。

这表明区域 (c) 中组份分布是均匀的。由于固体中俄歇过程是由固体材料中键合特征所决定的^[3]。俄歇能谱中位于 85eV 的硅俄歇峰的出现是由于与硅俄歇过程相关的电子

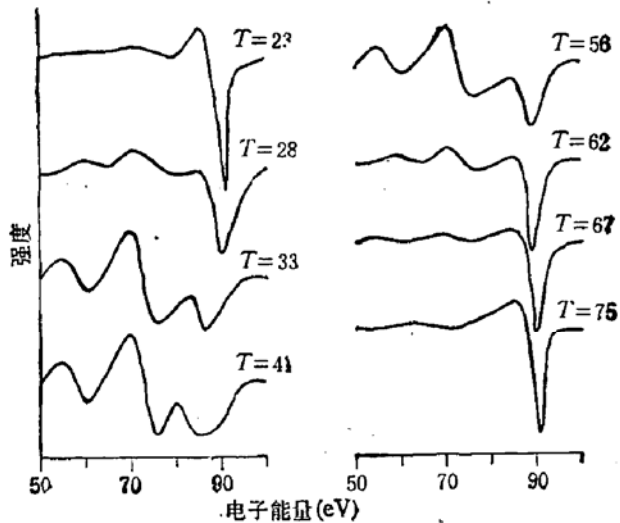


图 2 与图 1 对应的硅俄歇能谱

束束缚能的增加, 这也就是硅和氧原子键合导致硅原子的价态增高, 从而使硅俄歇能谱发生了变化。这里值得注意的是与位于 85eV 硅俄歇峰相对应的硅的化学态不同于 SiO_2 中的硅的化学态。从图 2 中可知, 硅的俄歇能谱对氧化硅的键合状态是十分敏感的。由于氧化硅中的缺陷是本征分解反应 $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$ 的反应中心^[4], 因此, 对由氧离子和氮离子共注入形成的 SOI 结构, 损伤主要集中于埋层中, 而且在退火过程中, 损伤转变产生新的缺陷又促进了氧化硅埋层中的

本征分解反应, 产生大量的不饱和氧化硅, 这也就是氧化硅埋层中存在与不饱和氧化硅中的硅化学态对应的 85eV 硅俄歇峰的原因。

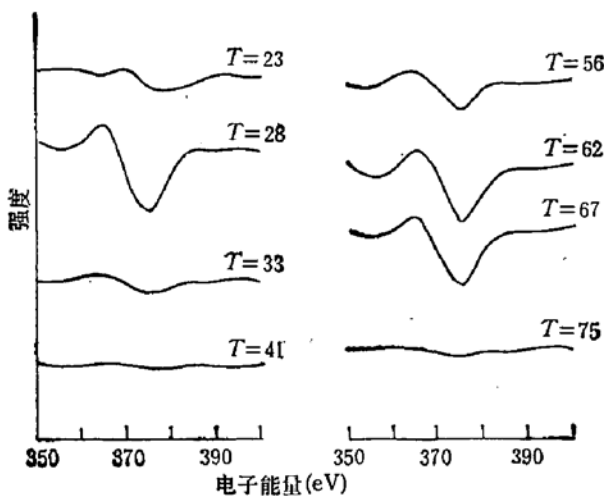


图 3 与图 1 对应的氮俄歇能谱

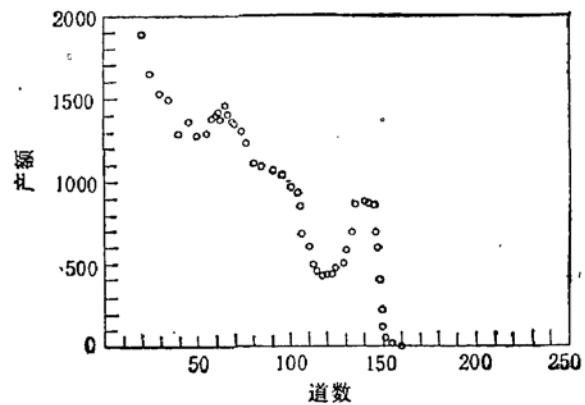


图 4 图 1 中 SOI 样品的离子背散射谱

俄歇能谱的研究还表明氧离子和氮离子共注入形成的 SOI 结构中氮分布存在两个峰值, 分别对应于埋层的上界面和下界面, 氧的分布在埋层的上界面与下界面处较陡, 在埋层的中部则达到饱和, 如图 1 所示。用 TRIM88 计算的 200keV 氧离子在硅中射程为 $0.47 \mu\text{m}$, 180keV 氮离子射程为 $0.48 \mu\text{m}$ 。因此, 当对氧离子注入形成的 SOI 结构中再注入氮离子时, 由于高温下氮在氧化硅中具有很大的扩散系数, 而使氮迅速扩散到埋层两侧, 1200°C , 2h 的退火足以使在埋层的上界面和下界面处形成薄的氮氧化硅层。

在 AES 分析基础上, 表层硅刻蚀掉以后的氮氧化硅层的 XPS 谱示于图 5。由图 5 可见, 随着刻蚀深度从 (a) 到 (d) 穿过氮氧化硅层, $\text{Si}2p$ 峰的峰形发生了变化, 图 5(a) 给出了结合能为 99.5eV 的纯硅的 $\text{Si}2p$ 峰; 图 5(d) 给出了结合能为 104.1eV 的氧化硅

中 $\text{Si}2p$ 峰, 此峰半峰宽为 3.0eV , 大于热 SiO_2 相中 $\text{Si}2p$ 峰的半峰宽 (2.0eV), 这主要是由氧化硅埋层中存在不饱和氧化硅相所致. 图 5(b), (c) 所给出的 $\text{Si}2p$ 峰完全不同于纯硅中 $\text{Si}2p$ 峰或埋层氧化硅中 $\text{Si}2p$ 峰, 这表明氮氧化硅的形成^[1].

图 6 中实线为同一 SOI 结构的红外吸收谱. 为了比较, 图中还给出了氧离子 (200keV , $1.8 \times 10^{18}\text{cm}^{-2}$) 注入形成 SOI 结构在经 1200°C , 2h 退火后的红外吸收谱 (图 6 中虚线). Naiman 等^[6]研究了二氧化硅氮化后的红外谱, 发现在氮氧化硅的红外谱中出现了位于 1000cm^{-1} 的新吸收谱, 而且主要的 Si-O 峰强度下降, 氮氧化硅的谱峰变宽. 图 6 中, 红外吸收谱也表明, 氮氧化硅的形成引起了 1000cm^{-1} 处的透过率下降.

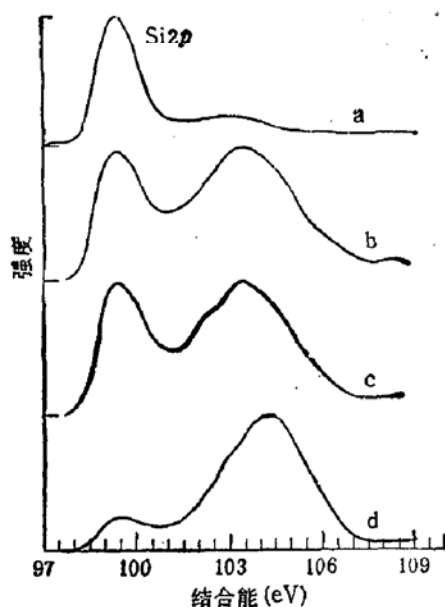


图 5 图 1 中 SOI 样品在区域 (b) 中与不同刻蚀深度 (a), (b), (c), (d) 对应的 XPS 谱

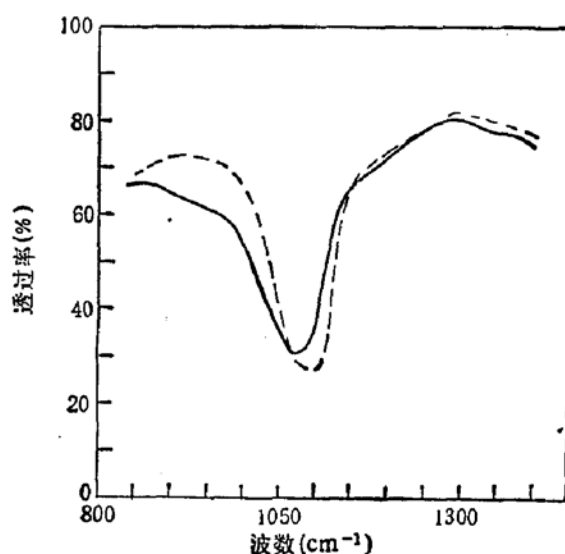


图 6 图 1 中 SOI 样品的红外吸收谱(实线), O^+ (200keV , $1.8 \times 10^{18}\text{cm}^{-2}$) 注入硅并经 1200°C , 2h 退火后形成 SOI 样品的红外吸收谱(虚线)

四、结 论

本文应用俄歇能谱和光电子能谱研究了氧离子 (能量为 200keV , 剂量为 $1.8 \times 10^{18}\text{cm}^{-2}$) 和氮离子 (能量为 180keV , 剂量为 $4 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$) 共注入硅并经 1200°C , 2h 退火形成 SOI 结构的化学组成. 研究表明: SOI 结构中存在着一个与俄歇跃迁位于 85eV 处的硅俄歇峰相对应的硅的化学态, 这个化学态存在于整个氧化硅埋层中, 并且, 能量位于 85eV 处硅俄歇峰强度与位于 76eV 处 SiO_2 中硅俄歇峰强度之比保持恒定, 这是由高能, 大剂量氧和氮离子注入在埋层中所产生的损伤及其在随后退火中产生的高密度缺陷所致, 在退火过程中, 这些缺陷成为氧化硅中的分解反应 $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$ 的反应中心. 研究结果还表明: 在这种 SOI 结构中, 氮的组份分布存在两个极大值, 分别位于 SOI 结构埋层的上、下两界面处. 这是因为氧离子注入的硅中再注入氮离子, 由于在高温下氮在氧化硅中具有大的扩散系数而使氮迅速扩散到埋层两侧, 并且 1200°C , 2h 的热

退火足以使埋层两侧形成氮氧化硅。光电子能谱和红外吸收谱的分析亦证实了这种 SOI 结构中氮氧化硅层的形成。

参 考 文 献

- [1] C. D. Meekison, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **76**, 489(1985).
- [2] J. Petrozzello, T. F. McGee, M. H. Frommer, V. Rumennik, P. A. Walters, and C. J. Chou, *J. Appl. Phys.*, **58**, 4605(1986).
- [3] A. Joshi, Auger Energy Spectroscopic Analysis, in *Method of Surface Analysis*, ed. A. W. Czanderna, Elsevier, Amsterdam, 150(1975).
- [4] R. Tromp, G. W. Rufloff, P. Balk, F. K. LeGoues, and E. J. van Loenen, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2332 (1985).
- [5] R. P. Vasques, M. H. Hecht, F. J. Grunthaner, and M. L. Naiman, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 969(1984).
- [6] M. L. Naiman, Effect of Nitridation of Silicon Dioxide on Its Infrared Spectrum, in *Proc. Silicon Nitride Thin Insulating Film*, San Francisco, 302(1983).

Auger Electron Spectroscopic Studies of SOI Structure Formed by O⁺ and N⁺ Co-Implantation

Yu Yuehui, Lin Chenglu, Zou Shichang

(Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050)

Lu Jiang

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Academia Sinica, Hefei, Anhui, 230026)

Abstract

The chemical composition and interface structure of silicon on insulator (SOI) formed by O⁺ (200keV, $1.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$) and N⁺ (180keV, $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$) co-implantation and annealed at 1200°C for 2h have been investigated using Auger electron spectroscopy (AES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the buried layer consists of silicon dioxide and SiO_x (x<2) and the nitrogen segregates to the wings of the buried layer where it forms an oxynitride. These results are agreement with the results of infrared absorption (IR) and Rutherford backscattering (RBS) analysis. The detailed explanation of the results is also presented.