

离子注入形成 SOI 结构的界面及 埋层的俄歇能谱研究

俞跃辉 林成鲁 张顺开 方子韦 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

1989 年 2 月 10 日收到

本文中研究了 O^+ (200keV , $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) 和 N^+ (190keV , $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) 注入 Si 形成 SOI (Silicon on Insulator) 结构的界面及埋层的化学组成。俄歇能谱的测量和研究结果表明: 注 O^+ 的 SOI 结构在经 1300°C , 5h 退火后, 其表层 Si 和氧化硅埋层的界面存在一个不饱和氧化硅状态, 氧化硅埋层是由 SiO_2 相和这饱和氧化硅态组成, 而且氧化硅埋层和体硅界面不同于表层 Si 和氧化硅埋层界面; 注 N^+ 的 SOI 结构在经 1200°C , 2h 退火后, 其氮化硅埋层中存在一个富 N 的疏松夹层, 表层 Si 和氮化硅埋层界面与氮化硅埋层和体硅界面性质亦不同。这些结果与红外吸收和透射电子显微镜及离子背散射谱的分析结果相一致。还对两种 SOI 结构界面与埋层不同特征的原因进行了分析讨论。

一、引 言

离子注入形成的 SOI 材料在制造高速、抗辐照大规模集成电路等方面有着广泛的应用前景。在 SOI 结构 MOS, CMOS 电路中存在三个主要界面: 即栅-表层硅, 表层硅-埋层, 埋层-体硅。这三个界面对器件性能的影响已为研究工作者所重视。Cristoloveanu 等人^[1]的研究表明上述三个界面的电学性质很不相同; Poinclexter 和 Caplan^[2] 用电子顺磁共振研究了 SiO_2/Si 界面的结构特征后指出: 在界面存在一个三价 Si 的化学态, 而且顺磁共振法所测的化学态密度与电学方法所测得的 SiO_2/Si 界面态密度有直接联系。Chang^[3] 和 Helms 等人^[4]用俄歇电子能谱研究了 SiO_2/Si 的界面, 结果表明在界面区存在一个介于 SiO_2 和 Si 之间的中间态。上述研究说明对 MOS 器件性能影响很大的 SiO_2/Si 的界面态直接与 SiO_2/Si 界面区内的化学结构密切相关。因此, 本文应用俄歇电子能谱研究了 O^+ , N^+ 注入的 SOI 结构的界面和埋层的化学结构, 结果表明注 O^+ 的 SOI 结构的表层 Si 与氧化硅界面以及氧化硅埋层的化学结构是复杂的, 埋层的化学结构亦与热氧化形成的氧化硅层不相同。注 N^+ 形成的 SOI 结构的化学组成在表层 Si 与氮化硅埋层的界面及氮化硅埋层与体硅界面也是不相同的。在氮化硅埋层中存在富 N 的夹层。俄歇分析结果与离子背散射、红外吸收等分析结果相符合。本研究对于 SOI 结构在 MOS 集成电路等方面的应用是有意义的。

二、实验方法

注 O^+ 的 SOI 样品是电阻率为 $20\Omega\cdot\text{cm}$ 的 P 型 $\langle 100 \rangle$ Si 片, 经清洗处理后注入 400keV , $9 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 的 O^+ , 等价于注入 200keV , $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 的 O^+ . 束流密度为 $56\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 束扫描面积为 $25 \times 25\text{mm}^2$ 注入时 Si 片温度为 550°C . 注入后的样品在 CVD 沉积 SiO_2 层保护下, 在 N_2 中进行 1300°C , 5h 热退火. 注 N^+ 的 SOI 样品是电阻率为 $5-10\Omega\cdot\text{cm}$ 的 n 型 $\langle 100 \rangle$ Si 片, 经抛光清洗处理后注入 190keV , $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 的 N^+ , 束流密度为 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右, 束扫描面积为 $40 \times 40\text{mm}^2$, 注入后的样品在 CVD 沉积 SiO_2 保护下, 在 N_2 中进行 1200°C , 2h 热退火.

退火后的样品, 除去表面 SiO_2 保护层, 用俄歇电子谱仪分析样品的化学组份和结构特征; 在 3SDH 串列加速器上以 2MeV He^+ 进行离子背散射和沟道分析, 用 7199-C 型傅里叶快速变换红外光谱仪进行红外吸收谱的分析.

三、结 果

1. 注 O^+ 形成的 SOI 结构分析

图 1 给出能量为 200keV , 剂量为 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ O^+ 注入 Si 并经 1300°C , 5h 退火后形成 SOI 结构的化学组成随深度的变化. 图 1 中三种归一化的俄歇峰峰高分别对应于在俄歇谱中特征能量在 92eV , 85eV 和 76eV 的 Si 峰. 图 2 为这种注 O^+ 形成 SOI 结构的俄歇能谱, 在每个能谱的左边给出相应的刻蚀时间. 结合图 1 和图 2, 可见整个 SOI 结构可分成三个区域, 在 a 区中, 存在很强的, 能量位于 92eV 的纯 Si 中 Si 的 LVV 电子跃迁俄歇峰. 在 a 区向 b 区过渡中出现新的俄歇峰, 它们俄歇能量分别对应于 85eV 和 76eV , 其中位于 76eV 处的俄歇峰则是 SiO_2 中 Si 俄歇峰. 随着向 b 区的过渡, 与纯 Si 的 LVV 跃迁对应的特征峰强度减弱, 直至 b 区中消失; 同时 76eV 和 85eV 对应的俄歇谱峰增强, 直至 b 区中时不再增强. 在由 b 区向 c 区过渡时, 与 SiO_2 中 Si 对应的位

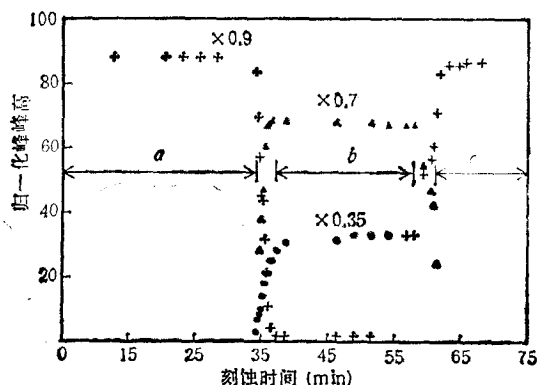


图 1 俄歇能谱分析所得的 O^+ (200keV , $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) 注入 Si 并经 1300°C , 5h 退火后的 SOI 样品的化学组成分布 + 为能量位于 92eV ; ▲ 为能量位于 76eV ; ● 为能量位于 85eV 处的归一化俄歇谱峰峰高

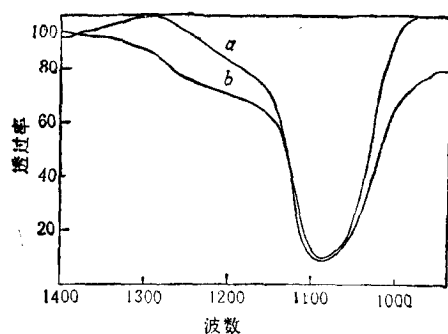


图5 图1中 SOI 样品的红外吸收谱 *b* 和“嵌入”的热氧化 SiO_2 的红外吸收谱 *a*

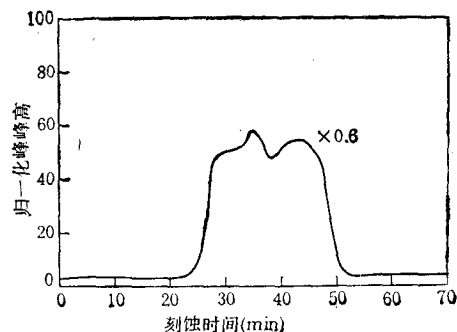


图6 N^+ (190keV , $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) 注入 Si 并经 1200°C , 2h 退火后 SOI 样品的 N 的特征俄歇峰的归一化峰峰高分布

图5为上述 SOI 结构的红外吸收谱 *b* 和相应“嵌入”的热氧化的二氧化硅的红外吸收谱 *a*, 分析结果表明, 在经 1300°C , 5h 退火后, 埋层中氧化硅已转化为一种自由能最小, 最稳定的非晶态 SiO_2 ; 但图5中 *a*, *b* 两谱的差别, 尤其是 SOI 结构的红外吸收在 SiO_2 特征吸收区域外较同样 Si 片上热氧化形成的 SiO_2 为强, 是明显的, 根据文献[5]提出的方法和热氧化 SiO_2 层厚度可计算出该 SOI 结构中热 SiO_2 的相对含量, 其中埋层的厚度可用离子背散射谱和透射电子显微镜确定。因此, 通过红外吸收谱确定出氧化硅埋层中 SiO_2 相的相对含量为 0.8, 这和用 SiO_2 特征 Si 俄歇峰与位于 85eV 处的 Si 俄歇峰峰高的比值所得在氧化硅埋层中 SiO_2 相相对含量 0.79 是一致的。

综合上面分析结果, 如图1所示, 区域 *a* 即为表层硅, 区域 *b* 为 SiO_2 和具有 85eV 特征 Si 俄歇峰峰未知结构的氧化硅的混合物, 区域 *c* 为 Si 衬底。另外, 区域 *a*, *b*, *c* 之间的过渡区分别为 SOI 结构的表层 Si 与氧化硅埋层和埋层与体硅的界面区。从界面区的俄歇能谱(图2)看, 界面的结构是复杂的, 而且前、后两个界面的情况截然不同。在前界面开始出现, 而且存在于氧化硅埋层中能量为 85eV 的 Si 的俄歇峰对应的化学态, 既不同于 SiO_2 中的 Si 也不同于纯 Si 中 Si 的化学态, 可能是由于分析时刻蚀离子的溅射、轰击效应所致, 进一步研究了热氧化 SiO_2 层中未溅射和溅射后的俄歇能谱, 结果只发现能量位于 76eV 处的 SiO_2 中 Si 的特征俄歇峰。

2. 注 N^+ 形成的 SOI 结构分析

图6为在能量为 190keV , 剂量为 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 条件下, 将 N^+ 注入 Si 并经 1200°C , 2h 退火后形成的 SOI 结构的归一化的 N^+ 特征俄歇峰峰高随深度的分布。图7为与图6对应的在低能范围 ($50\text{—}150\text{eV}$) 内 Si 的俄歇能谱。与 O^+ 注入形成的 SOI 结构相类似, 亦可分成表层 Si, 氮化硅埋层和 Si 衬底。在表层 Si 中只有强的位于 92eV 处的纯 Si 的 LVV 电子跃迁对应俄歇峰, 随着向氮化硅埋层过渡, 位于 92eV 的纯 Si 俄歇峰向低能方向偏移, 从图7中可见, 在与图6对应的 N 组份迅速上升区即表层 Si 与埋层的界面区内, 俄歇谱峰的线型发生变化, 能量向低能方向偏移, 半宽度先增大, 然后减小直至进入氮化硅埋层, 这时 Si 的俄歇峰的能量位于 87eV 处, 半宽度为纯 Si 的特征俄歇峰的两倍。当从氮化硅埋层过渡到 Si 衬底时, Si 俄歇峰的能量位置向高能方向偏移, 半宽度减小,

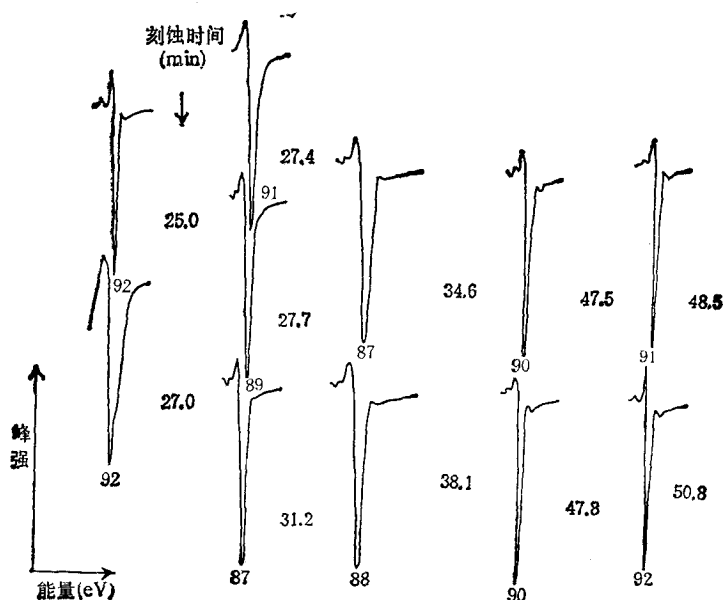


图7 与图6对应的Si的俄歇能谱

直至进入体硅,完全转变成纯Si的LVV俄歇峰。此外,注意到注 N^+ 形成的SOI在经 1200°C , 2h退火后,氮化硅埋层中存在富N层,这富N层是由N在氮化硅中扩散系数极小所致。SOI样品剖面透射电子显微镜的分析结果[7]证实了氮化硅埋层中的确存在富N的氮化硅层,这与这里俄歇能谱的分析结果完全一致。

四、讨 论

1) 低能(50—150eV)俄歇电子跃迁产生俄歇能谱的线型和出现几率最大的能量受化学环境强烈影响,因为这种俄歇电子的发射涉及到价电子。由于Si和O可形成很强的化学键,俄歇谱峰可能移动几个电子伏,如 SiO_2 中Si的LVV俄歇峰比纯Si中Si的同一俄歇跃迁相差16eV,这主要是由于在Si—O键中,电荷转移,使电正性元素Si的电子结合能向高能方向发生移动,从而观测到相应的化学位移。在前面给出的 O^+ 注入形成的SOI表层Si及氧化硅埋层的界面处存在位于85eV的Si的俄歇峰,它与纯Si中Si的LVV电子跃迁对应俄歇峰的能量相差为7eV,约为 SiO_2 与Si的俄歇峰能量差值的一半。Chang^[3]和Helms^[4]用同样的方法研究了热氧化 SiO_2 与Si界面的化学结构,亦发现存在一个Si俄歇峰位于83eV左右的既不同于纯Si亦不同于 SiO_2 的化学态,从电荷转移可估计这种化学态为 $\text{SiO}_x(x \leq 1)$ 。另外,与热 SiO_2 层完全不同的是 O^+ 注入形成SOI的氧化硅埋层中也存在 SiO_x ,这种不饱和的氧化硅与 SiO_2 量保持恒定比。这可能是与离子注入所引起缺陷及其分布有关。关于注入离子的射程和损伤的理论计算表明, O^+ 注入引起Si中损伤分布超前于O在Si中浓度分布,也就是损伤峰更接近于表

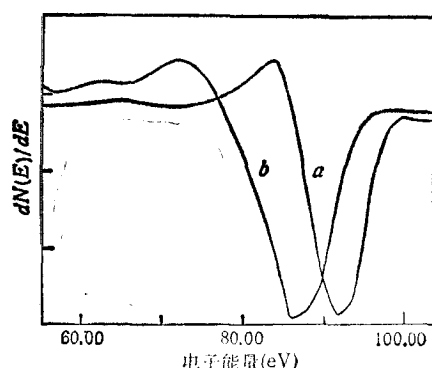


图8 N^+ (190keV , $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) 注入 Si 并经 1200°C , 2h 退火后形成 SOI 结构的 Si 的俄歇能谱
a 为表层 Si 中 Si 的俄歇能谱; b 为氮化硅埋层中 Si 的俄歇能谱

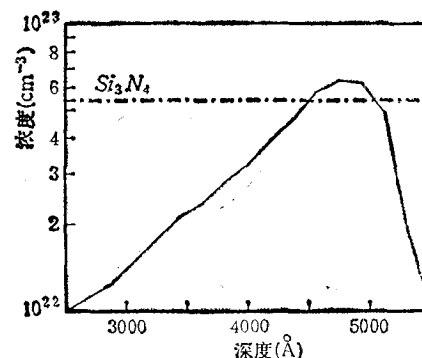


图9 用 TRIM88 程序模拟 190keV N^+ 注入 Si 的 N 分布 图中纵坐标是由入射剂量决定的

面,在存在缺陷的地方证明可存在本征的分解反应 $\text{Si} + \text{SiO}_2 \longrightarrow 2\text{SiO}\uparrow$ 并产生空位^[6],而且原始注入损伤还可产生大量空位和复合缺陷,在随后的退火过程中,由于化学驱动力作用形成 SiO_2 反应的同时,也发生分解反应 $\text{Si} + \text{SiO}_2 \longrightarrow 2\text{SiO}$ 。在氧化硅埋层与体硅的界面,不饱和氧化硅的位于 85eV 处的俄歇峰连续地向高能方向偏移直至纯 Si 的 LVV 电子跃迁对应的 92eV 处俄歇峰,由于在氧化硅埋层向体硅过渡时,从 O 的 VMM 俄歇峰峰高变化情况可知,界面内 O 含量迅速下降,由此可见,注 O^+ 形成的 SOI 结构这两个界面化学结构和组成不同,这可以引起其界面态、缺陷态不同,这些不同性,已有文献报道^[7]。

2) 注 N^+ 形成的 SOI 在经 1200°C , 2h 退火后的表层 Si 中 Si 的俄歇能谱和氮化硅埋层中 Si 的俄歇能谱见图 8。可以看到,这种 Si 的电子跃迁产生低能俄歇电子在发射时常涉及价电子,因此当价带电子的状态密度随化学环境变化时,还能观察到由这种电子跃迁造成俄歇峰型的变化。如图 8,氮化硅中 Si 的俄歇能谱 b 与纯 Si 中 Si 的俄歇能谱 a 有很大差别,虽然,俄歇能谱的线型的形状不是状态密度的直接度量,但它是跃迁几率密度的一种反映。氮化硅中 Si 的俄歇峰除了峰位置向低能方向漂外,而且在峰的低能处有明显的包络和附属峰,因此这表明氮化硅中 Si 的外层电子杂化作用使跃迁几率密度不同于纯 Si 的 Si LVV 电子跃迁几率密度,产生了不同的俄歇峰型。另外,当 190keV N^+ 注入 Si 并经 1200°C , 2h 退火后红外吸收谱研究表明^[7],这时埋层中氮化硅是多晶 α 相 Si_3N_4 , 因此图 8 b 是 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中 Si 的俄歇能谱。图 9 给出 190keV N^+ 沿非沟道注入 Si 后,理论的 N 原子分布,这分布是一个偏斜的高斯分布,其前沿较缓,后沿较陡, N 的峰值浓度达 $6.30 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, 超过了标准 α 相晶状氮化硅中 N 原子浓度 $5.31 \times 10^{22}/\text{cm}^3$, 实验结果表明,大剂量条件下,实际 N 原子分布与理论分布差别并不大^[7]。由于注入时加热效应产生的化学驱动力使 N 与 Si 原子比达到 Si_3N_4 化学计量比的区域首先反应生成氮化硅,在其后的 1200°C , 2h 退火后,由于 N 峰值两边是非晶的氮化硅(见图 9),而 N 在氮化硅中扩散系数极小,因而在退火过程中扩散出 N 浓度峰值区域的 N 的数量很小,这

就是在注 N^+ SOI 结构中所观察到的氮化硅埋层中富N疏松夹层,透射电子显微镜的结果证实了这一点。

- [1] S. Cristoloveanu *et al.*, in "Insulating Films on Semiconductor", edited by J. J. Simonne and J. Buxo, New York, (1986), p. 49.
- [2] E. H. Poindexter and P. J. Caplan, in "Insulating Films on Semiconductor", edited by M. Schulz and G. Pensl, New York, (1981), p. 150.
- [3] C. C. Chang, *Proc. Electrochem. Soc.*, 78(3)(1978), 106.
- [4] C. R. Helms *et al.*, *Appl. phys. lett.*, 33(1978), 767.
- [5] Yuehui Yu *et al.*, *Materials Letters*, 8(1989), 95.
- [6] G. W. Rubloff *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 58(1978), 2379.
- [7] J. H. Li *et al.*, *Proceeding of Shanghai Workshop on Ion Implantation*, edited by Zou Shichang, (1988), p. 121.

AUGER ELECTRON SPECTROSCOPIC STUDIES OF INTERFA CE AND BURIED LAYER OF SOI STRUCTURE FORMED BY ION IMPLANTATION

YU YUE-HUI LIN CHENG-LU ZHANG SHUN-KAI FANG ZI-ZEI ZOU SHI-CHANG

Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica

(Received 10 February 1989)

ABSTRACT

The chemical composition and interface structure of silicon on insulator (SOI) formed by O^+ (200 keV, $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^{-2}$) or N^+ (190 keV, $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^{-2}$) implanted into silicon have been investigated by using Auger electron spectroscopy (AES) with in situ sputtering. For SOI structure produced by O^+ implantation and annealing at 1300°C for 5 hours, the characteristic Auger spectrum for the interface between the top silicon layer and the buried oxide layer was measured and a chemical state of silicon was identified, whose major transition was at 85 eV, different from that of the bulk silicon or silicon in SiO_2 . This chemical state was also discovered in the buried oxide layer. For SOI structure produced by N^+ implantation and annealing at 1200°C for 2 hours, a nitrogenrich porous layer was observed in the buried nitride layer. For both SOI structures, the strong asymmetry of the two main interfaces was observed. These results are in agreement with the results of infrared absorption (IR) analysis and transmission electron microscopy (TEM) analysis. The detailed explanation of these results is also presented in this paper.