

低能离子注入形成氮化硅薄膜特性的研究

陈国明 陈国樑 杨 黎 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所)

1987 年 5 月 18 日收到

提 要

低能离子束与表面相互作用主要呈现溅射、注入等现象。本文研究了在 1.35keV N_2^+ 离子注入形成氮化硅的特性,并研究了注入和溅射的并存过程。在高剂量、低能 ($<10\text{keV}$) 注入的情况下,提出了有效剂量的概念,并建立了刻蚀速率、射程与有效注入剂量的关系。还用俄歇电子能谱 (AES)、X 射线光电子能谱 (XPS)、透射电子显微镜 (TEM)、背散射分析 (RBS) 测定了薄膜的有关特性。

一、引 言

低能离子束与表面相互作用主要是以溅射现象为主的^[1]。Chiu 和 Oldham^[2] 报道了离子注入应用于生长氮化硅薄膜,并可应用于超大规模集成电路和极大规模集成电路^[3]。本文研究了 1.35keV 低能离子束与表面相互作用下,溅射与注入的并存过程,提出了在低能、高剂量注入情况下有效剂量的概念,并推导了计算公式。应用 AES, XPS, TEM, RBS, 椭圆偏振仪等测定了氮化硅薄膜的特性,比较了 Ar^+ , N_2^+ 低能离子束与 Si 表面相互作用的实验结果,并初步研究了退火后 N_2^+ 注入层的相对原子浓度分布的变化。

二、实 验 方 法

实验应用离子束刻蚀机,在考夫曼离子源中充入纯氮气体,经电子电离,加速引出束流密度 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 。法向入射,即束流与基板夹角为 0° ,装置细节参见文献 [4]。

基板 P 型 Si(100), $5-8\Omega \cdot \text{cm}$, 经抛光,用丙酮、三氯乙烯清洗,用稀氢氟酸漂去表层 SiO_2 层,然后用去离子水、丙酮洗净,放入真空室用作离子注入用。

注入氮化硅样品,用 JEM-4000EX TEM、3SDH 氦离子 RBS 分析仪、AES 测量注入的厚度、损伤谱、注入薄膜的相对原子浓度分布等。

三、结果与讨论

1. 对于高剂量 ($D \geq 1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) 低能离子注入而言,由于注入过程中同时存在着离子束溅射作用,因而注入到表面层的一部分离子会被入射束重新溅射出去。所以,我

们把留在表面层内部的离子束剂量 D_e 称为“有效剂量”是合理的。假设离子束在法线方向上的剂量梯度(变化率 $\Delta D/\Delta x$) 固定不变, 则有效注入剂量 D_e 等于单晶元素靶损伤层厚度 T_d 与注入剂量法向梯度的乘积。即有

$$D_e = T_d \cdot \left(\frac{\Delta D}{\Delta x} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\Delta D}{\Delta x} = \frac{D}{T_d + R_0 t}, \quad (2)$$

$$D = J_0 \cdot t / e, \quad (3)$$

式中 D 是离子注入剂量, D_e 是有效注入剂量, e 是电子电荷, J_0 是离子束电流密度, t 是离子注入时间, R_0 是单晶元素靶的刻蚀速率。

若将 (2) 和 (3) 式代入 (1) 式, 则得

$$D_e = \left(\frac{J_0}{e} \right) \cdot t_e, \quad (4)$$

$$t_e = \frac{\tau \cdot t}{t + \tau}, \quad (5)$$

$$\tau = \frac{T_d}{R_0}, \quad (6)$$

$$T_d = \gamma \cdot R_p + 2 \cdot \Delta R_p / \gamma, \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2}, \quad (8)$$

式中 t_e 是有效注入时间, τ 是特征注入时间, M_1 和 M_2 分别是离子和单晶元素靶的原子量, γ 是弹性碰撞时的能量传递系数, R_p 是投影射程, ΔR_p 是标准偏差。

(3) 式表明: 离子注入剂量 D 正比于注入时间 t , 而与离子束能量无关。我们强调指出: 由于单晶靶的刻蚀速率和损伤层厚度都与离子束能量有关, 因而有效注入剂量 D_e 是注入时间的非线性函数, 且依赖于离子束能量。

对于低剂量 ($D \leq 1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) 而言, 由于 $t \ll \tau$, 因而 $t_e \cong t$ 。那时, (3) 和 (4) 式是等效的。在高剂量 ($D \geq 1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) 情况下, 因为 $t \gg \tau$, 所以 $t_e \cong \tau$ 。这时, 有效剂量将远小于注入剂量 ($D_e \ll D$)。

2. 离子注入层厚度计算公式

我们认为, 注入层厚度与损伤层厚度的差正比于有效剂量与离子在损伤层厚度内的标准剂量 D_s 之比的对数(比例系数等于损伤分布标准偏差 ΔR_d) 的假定是合理的。

$$x_i = T_d + \Delta R_d \cdot \ln \left(\frac{D_e}{D_s} \right), \quad (9)$$

$$\Delta R_d = \Delta R_p / \gamma, \quad (10)$$

$$D_s = T_d \cdot N_i, \quad (11)$$

式中 N_i 是离子在注入形成化合物中的原子浓度。对于氮化硅而言, $N_i = 5.32 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 。

实验表明, $E = 1350 \text{eV}$ 和电流密度 $J_0 = 0.4 \text{mA}/\text{cm}^2$ 的 N_2^+ 离子法向轰击 Si 靶时, 若 $t = 1250 \text{s}$, 则未注入区和注入区表面之间会产生一个高度 $h = 1920 \text{\AA}$ 的台阶。所以, Si 的刻蚀速率 $R_0 = h/t = 91.8 \text{\AA}/\text{min}$ 。

计算表明^[5]: 损伤层厚度 $T_d \approx 46.5 \text{ \AA}$, 即特征时间 $\tau \approx 30.4 \text{ s}$. 由 (4) 式算出有效剂量 $D_e \approx 1.48 \times 10^{17} / \text{cm}^2$. 最后, 再把 $\Delta R_d \approx 10.8 \text{ \AA}$ 和 $D_s \approx 2.48 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ 代入 (9) 式中, 得到氮化硅注入层厚度 $x_i \approx 65.8 \text{ \AA}$. 显然, 它与椭圆偏振仪的测量结果 $x_i \approx 70 \pm 10 \text{ \AA}$ 基本相符.

综上所述, 我们导出的有效注入剂量和注入层厚度的经验公式 (4) 和 (9) 只适用于法向注入, 一般不适用于斜注入的情况. 其计算结果列于表 1.

表 1 $E = 1.35 \text{ keV}$ 的 N_2^+ 离子法向注入单晶 Si 时, 有效剂量和注入层厚度的计算值

注入时间 $t(\text{s})$	注入剂量 $D(\text{N}/\text{cm}^2)$	有效剂量 $D_e(\text{N}/\text{cm}^2)$	注入层厚度 $x_i(\text{\AA})$
4.0	2.0×10^{16}	1.77×10^{16}	42.9
12.5	6.25×10^{16}	4.43×10^{16}	52.8
40	2.0×10^{17}	8.63×10^{16}	60.0
125	6.25×10^{17}	1.22×10^{17}	63.7
400	2.0×10^{18}	1.41×10^{17}	65.3
1250	6.25×10^{18}	1.48×10^{17}	65.8

注: 离子束电流密度 $J_0 = 0.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

由表 1 看出, 若注入时间 $t = 125 - 1250 \text{ s}$ (增加 10 倍), 则有效剂量和注入层厚度变化甚微. 这种变化趋势已被 Troxell 和 Moss^[6] 实验所证明.

3. N_2^+ 注入与 Ar^+ 注入相对原子浓度剖面分析的比较

图 1 和图 2 表示在 1350 eV 能量下, 离子注入层 AES 分析原子相对浓度的结果. 由于 Ar^+ 和 Si 原子之间没有化学键合力, 因而注入的 Ar^+ 离子将从 Si 衬底中再发射出去. 所以在图 1 能谱中, 未分析出 Ar^+ 的原子浓度. 图 2 表明, 在 N_2^+ 注入情况下, N 的峰值相对浓度约为 42%. 这时, N_2^+ 注入到 Si 单晶表面层后, 已经与 Si 原子结合生成了氮化硅薄膜.

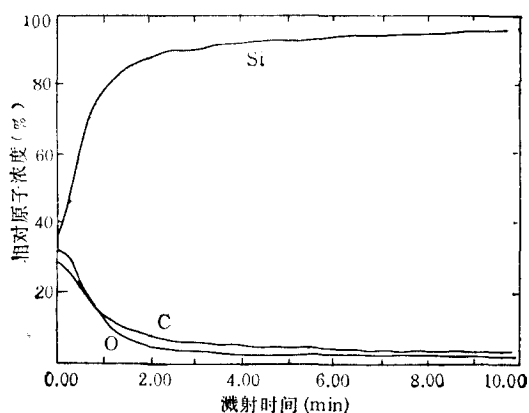


图 1 Ar^+ 注入层 AES 剖面分析 溅射时间为 10 min ;
剥层厚度为 $70 \pm 10 \text{ \AA}$; 注入剂量为 $3.1 \times 10^{18} / \text{cm}^2$

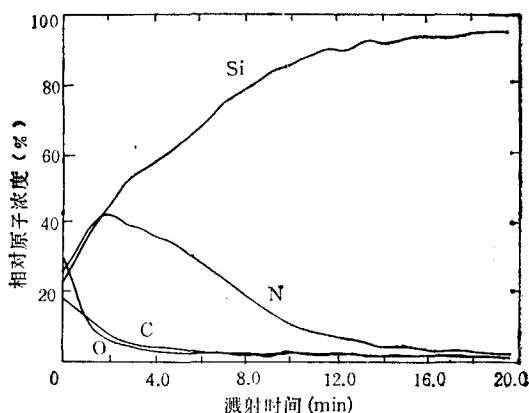


图2 N_2^+ 注入层 AES 剖面分析溅射时间为 20min;
剥层厚度与注入剂量同图 1

4. N_2^+ 注入层的 XPS 分析

图 3 为分析 N_2^+ 注入层化学成分的 XPS 曲线. 左吸收峰 ($N1s$ 电子) 的俄歇电子能量约为 397.6eV, 而(化学气相淀积) (CVD) 氮化硅谱线 $N1s$ 的特征能量^[2]为 399.1eV, 二者能量只相差 1.5eV. 右吸收峰 ($Si2p$ 电子) 的俄歇能量约为 102.3eV, 它和谱线 $Si2p$ 特征能量 103.3eV^[2]也很接近. 由此可见, 注入的 N_2^+ 离子已经与 Si 原子形成了化学键.

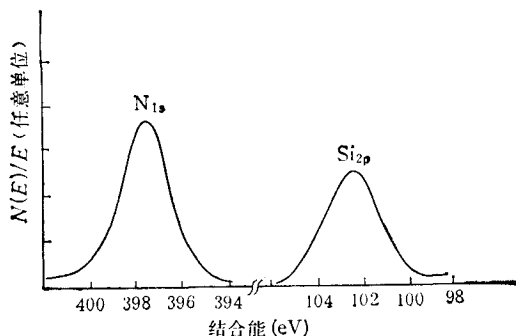


图3 N_2^+ 注入层的 XPS 分析

5. 退火后 N_2^+ 注入层原子相对浓度分布的变化

图 4 表明, N_2^+ 注入层经过退火 (900℃, 30min) 后, N 的峰值浓度位置大约向 Si 单晶体内推进 11 Å. 显然, N 原子在退火过程中存在着固相扩散现象.

6. N_2^+ 注入层剖面的 TEM 照片

图 5 为 N_2^+ 注入层剖面的 TEM 显微照片. 上半部分是支撑薄膜样品的塑料片和环氧树脂, 下半部分是 P 型 Si 单晶衬底. 照片放大率为 20 万倍, 则中间氮化硅的厚度约为 76 Å. 由于相同入射能量轻离子 (C^+) 的射程大于重离子 (N_2^+) 的射程, 因而注入层内部和交界面附近的球状物质很可能是 C 和 Si 的氮化物. 我们认为: 减少油扩散泵引入的 C^+ 沾污和提高氮气纯度是改进氮化硅薄膜性能的工艺途径.

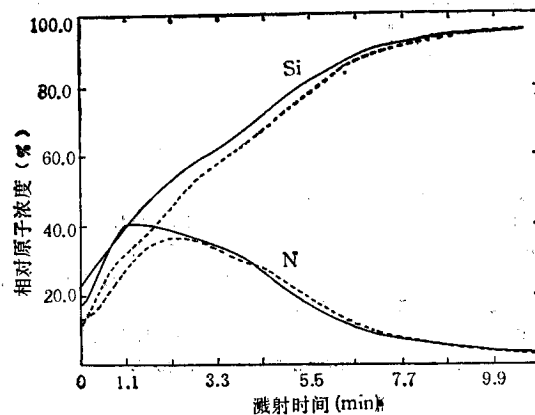


图4 900℃, 30min 退火后, N_2^+ 注入层原子相对浓度分布的变化
离子能量与注入剂量同图1; ——为退火前; ······为 900℃, 30min 退火后

7. N_2^+ 注入层的 RBS 损伤谱

图6为 2MeV, He^+ 分析 N_2^+ 注入层损伤的 RBS 能谱。最上面的曲线表示“随机谱”, 最下面的曲线是 p 型 Si 单晶 (100) 的无损伤定向谱。中间的两条曲线代表 750eV 和 950eV N_2^+ 注入后的“损伤谱”。由于氮化硅薄膜表面损伤峰的高度很小和退道因子较低, 因而 Si 单晶衬底的损伤甚微。

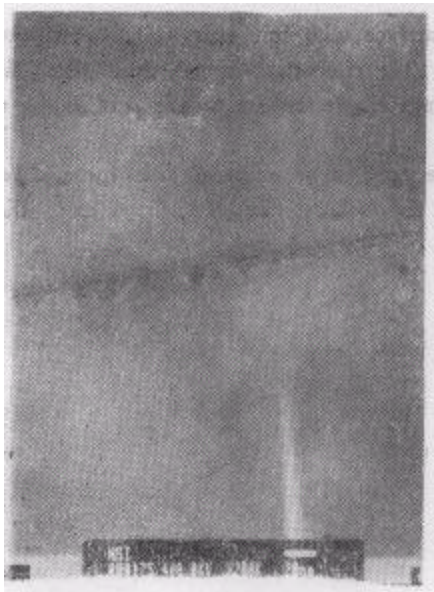


图5 N_2^+ 注入层剖面的 TEM 照片

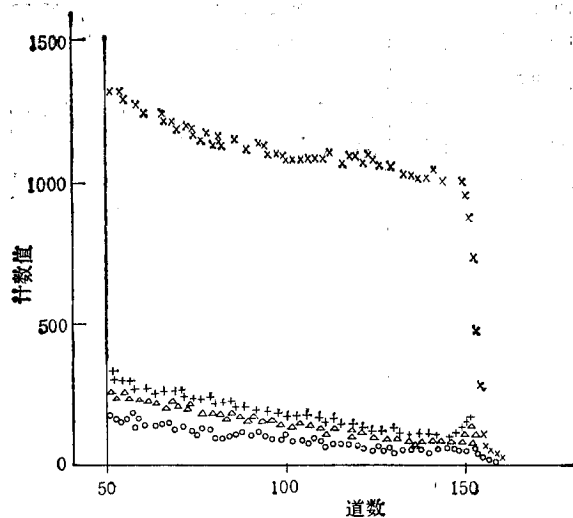


图6 N_2^+ 注入层的 RBS 能谱
×为随机谱; +为 950eV N_2^+ 注入损伤谱; Δ为 750eV N_2^+ 注入损伤谱; O为定向谱

总之, 超薄层薄膜研究无疑是材料研究的重要方向。本文提供采用 1350eV 低能离子注入形成 $70 \text{ \AA} \pm 10 \text{ \AA}$ 超薄层氮化硅薄膜的方法, 将会在极大规模集成电路研究中获得应用。

郑延芳同志参加了部分实验工作。AES 和 XPS 是上海计量局测试研究所严申生同志分析的。TEM 是我所倪如山同志拍摄的。RBS 能谱和椭圆偏振仪测量结果是我所杨根庆和朱文玉同志提供的。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 陈国明、柳襄怀、邹世昌, 物理, **10**(1980), 10.
- [2] T. Y. Chiu and W. G. Oldham, *J. Electrochem. Soc.*, **131**(1984), 2111.
- [3] M. J. Kim and M. Ghezzi, *J. Electrochem. Soc.*, **131**(1984), 1934.
- [4] Zhang Yu-Chun, Wu Yu-ming, Ren Cong-xin, Fu Xing-ding and Chen Guo-ming, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B6*, (1985), p. 447.
- [5] W. Eckstein and J. P. Biersack, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B2*, (1984), p. 550.
- [6] J. R. Troxell and D. E. Moss, *J. Electrochem. Soc.*, **131**(1984), 2353.

INVESTIGATION OF THIN FILM Si_3N_4 FORMED BY LOW ENERGY ION IMPLANTATION

CHEN GUO-MING CHEN GUO-LIANG YANG JIE ZOU SHI-CHANG

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

It was well known that the interaction of solid surface with low energy ion beam results in the phenomena of sputtering and implantation. The characteristics of thin film Si_3N_4 formed by implanting ions N_2^+ at energy 1350 eV into single crystal Si are studied in this paper.

We consider that it is necessary to introduce the concept of effective dose for ion beam which depends on the thickness of damage layer and the etching rate of as-implanted silicon nitrides.