

用高分辨率沟道背散射谱仪 研究硅的低能氮离子氮化

朱德彰 潘浩昌 曹建清 朱福英

中国科学院上海原子核研究所, 上海, 201800

陈国明 陈国樑 杨 黎 邹世昌

中国科学院上海冶金研究所, 上海, 200050

1989年10月18日收到

用高分辨率沟道背散射技术研究了低能N离子注入单晶硅形成氮化硅的过程。测出了N和位移Si原子的深度分布, 提出在N离子注入时同时存在着三个过程——注入、溅射和释放。由此建立了一个微分方程描写样品中剩余N的浓度变化, 并讨论了氮化硅形成机制。

PACC: 6822; 6180M; 6180J

一、引 言

N离子注入单晶硅可形成氮化硅薄层。随着超大规模集成电路(VLSI)的发展这种技术已被广泛研究, 大多数的集中集中在用高能N离子注入形成氮化硅埋层上^[1]。用低能N离子形成表面氮化硅薄层的工作则很少^[2,3]。薄层氮化硅与下层Si紧密接触, 可以避免基底氧化和防止氧化硅横向侵入活性元件区。本文的部分作者已提出了有效剂量概念, 建立了注入过程中刻蚀速率和离子射程与有效剂量的关系。并用多种分析方法测定了氮化硅薄膜的有关特性^[2]。由于2MeV He⁺ 170°背散射的深度分辨率差(对Si而言, 约30nm)很难测出正确的深度分布, N的探测灵敏度也由于退道而降低。

本文采用高分辨率沟道背散射技术对低能N离子注入形成氮化硅作进一步研究, 测出了N和位移Si原子的深度分布。在离子注入过程中除了注入和溅射外, 还考虑了注入N的释放。建立了一个描写离子注入的微分方程, 讨论了氮化硅形成机制。

二、实 验

样品制备和离子注入见文献[2], 样品基板为P型Si(100), 所形成的氮化硅约为7nm。用高分辨率沟道背散射测量注入氮化硅样品中N和位移Si原子的深度分布。采用掠角探测可改进背散射的深度分辨^[4,5]。在本实验中, 2MeV He⁺背散射的能量分辨率约为16keV。如果将散射角移至93°—95°, 对Si的深度分辨率可改进为2—4nm。这使我们有可能测出表面附近Si和氮化硅的深度分布。

93° He^+ 背散射的深度分辨率可比 170° He^+ 背散射改进一个数量级。 93° 附近 He^+ 背散射的运动学因子 K 比 170° He^+ 背散射的变化缓慢, 例如 Si 和 N 运动学因子之差 $\Delta K_{170^\circ} = 0.2544$, $\Delta K_{93^\circ} = 0.2004$ 。 170° 背散射和 93° 掠角背散射的 N 峰下 Si 退道的贡献分别来自于 $1\mu\text{m}$ 和 45nm 深处。 93° 背散射 N 峰下的退道约比 170° 背散射的少 8 倍, 因此, N 探测的灵敏度显然得到了改进, 约为 $1 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ 。

在用掠角几何测量时, 能量刻度会明显地受到离子注入和背散射分析期间在 Si 表面沉积的 C 沾污层的影响。这在 170° 背散射测量中是不重要的。

三、结果与讨论

经 1.35 keV $10^{16} - 10^{18} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ 离子注入后的单晶 Si 片中的剩余 N 和位移 Si 原子的分布已用高分辨率沟道背散射技术进行了测量。图 1 和图 2 分别为采用 170° 和 93° 掠角几何的典型的沟道背散射谱。在图 1 中, 只能见到 Si 峰, N 信号在探测灵敏度以下。然而, 图 2 中有 Si, O, N 和 C 四个峰。 1.05 MeV 附近的是 N 峰, 其高度随剂量的增加而增加。宽度不随剂量改变。在图 2 中的未注入单晶 Si 谱中 Si 的表面峰在 1.43 MeV 处。 Si 表面峰的宽度在注入后迅速增加, 而在 $5 \times 10^{16} - 6.8 \times 10^{18} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ 剂量范围则保持不变。 Si 表面峰高能边缘的斜度在剂量增加时减少, 在剂量为 $6.8 \times 10^{18} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ 时出现一小台阶。

图 2 中, Si, O 和 N 的信号都小于各自的表面背散射能量, 只有 C 信号达到表面背散射能量。 Si, O 和 N 峰高能边缘的实际值与相应的表面背散射能量之差可估计出来, 差值等于分析束在 C 沾污中的能量损失。这表明在离子注入和分析期间表面沉积了一 C 沾污层。

当低能 N 离子轰击 Si 片时, 除了溅射和注入之外, 还会发生注入 N 原子的释放现象。夏曰源和 Matzke^[6,7] 研究了 $200 - 500 \text{ keV}$ 能量离子注入时的注入离子的释放。根据他们的描述, 注入离子从捕获中心脱离后, 朝着样品表面和深处扩散, 在 1000°C 退火时脱离样品。在我们的情况下, 离子能量很低, 1.35 keV 的 N 离子的投影射程在近表面处,

大部分注入 N 离子留在离表面约 5nm 。由于 Si 和 N 的化学键合力大量入射 N 离子在停止下来时, 且局部 N 浓度等于或超过形成化合物化学配比中的 N 浓度时, 将与 Si 原子结合形成氮化硅(束缚 N)。其余的入射 N 离子在 Si 片中保持自由状态(非束缚 N)。当后来的 N 离子入射时, 束缚 N 因与 Si 原子结合在一起不易脱离, 但非束缚 N 离子将通过碰撞级

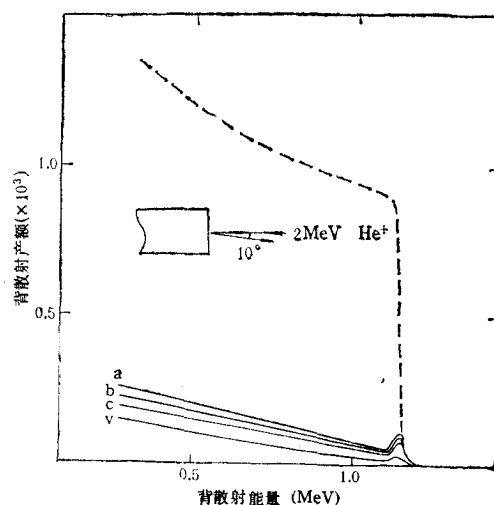
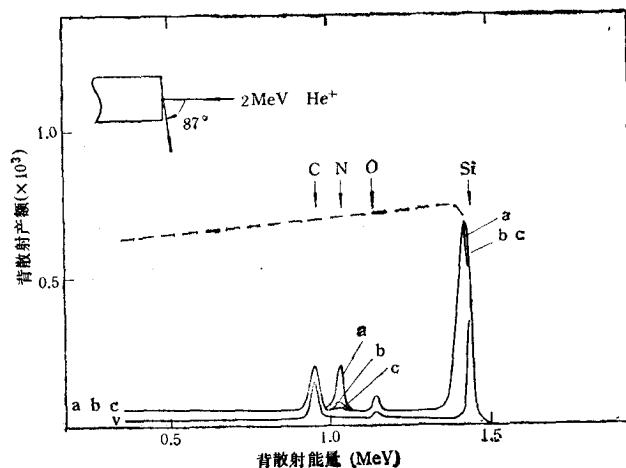


图 1 2 MeV He^+ 170° 背散射谱 虚线为非定向谱; a, b, c 和 v 为定向谱; N 离子注入剂量分别为 6.8×10^{18} , 5×10^{17} , $5 \times 10^{16} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ 和 0

图2 2 MeV He^+ 93° 掠角背散射谱 图注同图1

联获得一定能量发生类扩散的移动。如果运动的N原子在表面第一或第二层，它们将克服表面位垒跑出表面。同时，较深部的非束缚N原子也会输运到外层或次外层。这样就引起了注入N原子的释放。

以上所讨论的低能N离子轰击Si片时的注入、溅射和释放过程可用以下微分方程描述：

$$\frac{dN_n}{dt} = \frac{dD}{dt} - \frac{dD}{dt}\gamma - N_n\sigma\eta \frac{dD}{dt}.$$

上式等号左边表示注入的非束缚N的浓度变化， $\frac{dD}{dt}$ 是N的注入剂量率， γ 是N的自溅

射概率， σ 是入射离子碰撞级联的横截面， η 是一入射离子与一注入N原子相互作用的释放概率。 γ 值可从文献[2]获得。 σ 等于半径为离子射程横向歧离的圆面积。当然方程有近似之处，如 γ 在所用剂量范围不是常数而与表面的成份、结构及C沾污有关，N离子的背散射也被忽略。方程的解为

$$N_n = \frac{1-\gamma}{\sigma\eta} (1 - e^{-\sigma\eta D}),$$

式中 $(1-\gamma)/\sigma\eta$ 是非束缚N的饱和浓度。背散射所测量的是总剩余N包括束缚N与非束缚N。在本实验数据中用 5×10^{15} ， 5×10^{17} 和 $6.8 \times 10^{18} \text{N}_2^+/ \text{cm}^2$ 剂量注入后Si片中的剩余N分别约为 0.4×10^{15} ， 0.6×10^{15} 和 $1.8 \times 10^{15} \text{N}/ \text{cm}^2$ 。剂量变化了两个数量级而剩余N含量只变化了半个数量级。根据文献[2]¹⁾，非束缚N含量会随剂量的增加很快达到饱和。当局部N浓度到达形成化合物配比中的N浓度时，就可形成束缚N并且逐渐积累。估计 $5 \times 10^{15} \text{N}_2^+/ \text{cm}^2$ 的剂量足以使非束缚N达到饱和浓度，同时该浓度又接近于N的化学配比浓度。因此，取 $(1-\gamma)/\sigma\eta$ 为 $0.4 \times 10^{15} \text{N}/ \text{cm}^2$ ， η 约为 2×10^{-3} 。随

1) 任 耕、赵彭年，私人通讯，(1985)。

剂量增加束缚N含量增加。在图2中 $6.8 \times 10^{13} \text{ N}_2^+/\text{cm}^2$ 的谱中的小台阶表明氮化硅是 Si_3N_4 。

我们的结论是高分辨率沟道背散射技术对分析薄膜结构是有用的。在低能氮离子注入期间注入、溅射和释放同时存在。剩余N包括两个部分,束缚N和非束缚N。非束缚N含量会很快达到饱和值。束缚N将逐渐积累达到 Si_3N_4 的组分。

- [1] K. J. Reeson, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.*, **B19/20** (1987), 269.
- [2] 陈国明、陈国樑、杨絮、邹世昌,物理学报, **37**(1988), 475.
- [3] J. R. Troxell and D. E. Moss, *J. Electrochem. Soc. solid-state Science and Technology*, **131** (1984), 2353.
- [4] J. S. Williams, *Nucl. Instr. Meth.*, **126**(1975), 205.
- [5] J. R. Abelson, C. C. Tsai and T. W. Sigmon, *Appl. Phys. Lett.*, **49**(1986), 850.
- [6] 夏曰源,物理, **10**(1981), 23.
- [7] H. J. Matzke and G. Linker, *J. Nucl. Mat.*, **64**(1977), 130.

STUDY ON LOW ENERGY ION BEAM NITRIDATION OF Si BY HIGH RESOLUTION CHANNELING-BACKSCATTERING

ZHU DE-ZHANG PAN HAO-CHANG CAO JIAN-QING ZHU FU-YING

Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai, 201800

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

Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050

(Received 18 October 1989)

ABSTRACT

Low energy ion beam nitridation of silicon has been investigated by high resolution channeling-backscattering technique. The profiles of nitrogen and displaced silicon atoms are obtained. During the bombardment, all the three processes of implanting, sputtering and releasing exist. A differential equation is deduced and the mechanism of formation of silicon nitride is discussed.

PACC: 6822; 6180M; 6180J