

离子注入 SOI 材料的红外吸收谱分析

方子韦 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)

用傅里叶红外吸收谱对不同热处理条件下的 SOI 样品进行了系统的分析, 结果表明: 对于 190 keV, $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2 \text{N}^+$ 注入的样品, 在低于 1100°C 的温度下退火可保持氮化硅埋层的无定形态, 而 ~1200°C 热退火则导致氮化硅埋层的结晶成核现象. 对于 200 keV, $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2 \text{O}^+$ 注入的样品, 氧化硅埋层的形成是连续渐变的, 注入的氧化硅埋层向常规的热氧化非晶态 SiO_2 转变的激活能为 0.13 eV.

关键词: 离子注入, 硅(Si), 红外源, 吸收, 半导体绝缘体界面(SOI)

1 引言

七十年代开始研究离子注入杂质在硅中的红外吸收行为^[1,2]. 近几年来, SOI 材料因用于制备抗辐照高速 CMOS 及三维集成电路等而日益受到关注. 离子注入形成的 SOI 材料具有制备工艺简单方便, 重复性好, 可获得高质量的表层单晶硅并能很好地控制埋层性质等优点. 以前的实验结果表明, 注入后的热退火工艺是获得高质量 SOI 材料的关键^[3,4]. 因此, 如何检测不同热退火条件下 SOI 材料的质量是一个重要的课题. 本文提出的傅里叶红外吸收谱的方法是一种有效、方便而无损的分析方法, 分析结果与透射电镜(TEM)、离子背散射分析(RBS)、扩展电阻测试(SRP)等方法^[5,6]所得到的结果相吻合. 该方法作为批量生产 SOI 材料的一种有效的质量控制方法, 具有较大的实用意义.

2 实验方法

采用电阻率为 5~10 $\Omega \cdot \text{cm}$, $\phi 75 \text{ mm}$ 的 N 型 <100>Si 制备注 N^+ SOI 样品, 经常规抛光清洗后, 在硅片中央注入 190 keV, $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 的氮离子, 束流密度为 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右, 束扫描面积为 $40 \times 40 \text{ mm}^2$, 在注入后的硅片表面用 CVD 法淀积一层 250 nm 的 SiO_2 作为保护层, 在干 N_2 气氛保护下作 600~1220°C 的热退火, 退火时间均为 2h. 将部分经 1220°C, 2h 退火的样品去除表面 SiO_2 覆盖层并经化学清洗后, 在 1200°C 气相外延炉中外延生长表层硅, 生长速率为 0.26 $\mu\text{m}/\text{min}$, 外延后的表层硅厚度达 0.9 μm .

采用电阻率为 $20 \Omega \cdot \text{cm}$ 直径为 75 mm 的 P 型 $\langle 100 \rangle \text{Si}$ 制备注 O^+ SOI 样品, 经常规抛光清洗后, 在硅片中央注入 400 keV , $9 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 的 O_2^+ (相当于注入 200 keV , $1.8 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ 的氧离子, 注入束流密度为 $56 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ 左右, 束扫描面积为 $25 \times 25 \text{ mm}^2$). 在注入后的样品表面淀积 300 nm 左右的 SiO_2 作保护层, 在干 N_2 气氛中作 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$, 2 h 的热退火, 部分样品还作了 1300°C , 5 h 高温长时间热退火.

去除退火样品表面的 SiO_2 保护层, 用 7199-C 型傅里叶红外光谱仪分析样品的特征吸收峰, 波数范围为 $1400 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 光束透过光阑的直径约为 5 mm . 记录样品在室温下的红外透射谱, 其分辨率约为 4 cm^{-1} . 为消除其它因素的影响, 采用从样品透射谱中扣除陪片透射谱的方法, 陪片与样品取自同一块硅片, 硅片背面为磨光面, 陪片的厚度、杂质浓度等性质与被测样品完全相同. 扣除了陪片影响后的红外透射谱反映了注入的氮、氧离子在硅晶体中的行为.

我们采用红外分析并结合 TEM, RBS, SRP 等方法^[5, 6], 对离子注入形成的 SOI 材料的表层、埋层及硅与绝缘埋层之间的界面进行了系统的分析和研究.

3 结果与讨论

3.1 注 N^+ SOI 样品的红外吸收谱分析

190 keV 的 N^+ 沿非沟道方向注入 Si 后的氮原子分布如图 1 所示. 由图可知是一种偏斜

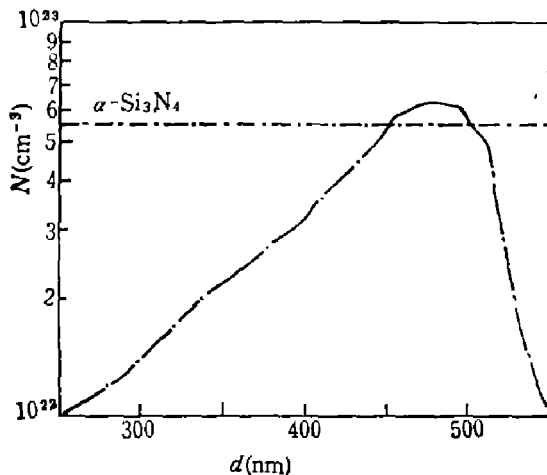


图 1 用 TRIM 88 程序模拟 190 keV N^+ 注入 Si 的氮原子分布图(纵坐标是由入射剂量决定的)

Fig. 1 Range distribution of 190 keV nitrogen ion in silicon calculated by TRIM 88 (concentration is determined by dose)

的高斯分布, 其前沿较缓而后沿较陡, 峰值附近氮原子的浓度达 $6.30 \times 10^{22} / \text{cm}^3$, 超过标准 α 相晶体氮化硅的氮原子浓度 $5.31 \times 10^{22} / \text{cm}^3$. 考虑到注入束流密度很高, 剂量很大, 实际的氮原子分布与理论预计会略有差别, 但实验表明这种差别在 N^+ 注入的情况下并不太大^[4]. 由于注入时产生束流自加热效应, 硅片的温度大约在 550°C 左右, 将有一部分氮原子与周围的硅原子因达到合适的化学计量比而成键, 但这种化学驱动力并不足以使大量氮、硅原子发生迁移以达到合适的化学计量比, 因而存在较多的氮原子过量或硅原子过量的区域. Si—N 键的数目相对较少, 键长分布较混乱. 在注入未退火的样品中形成一种分布不规则、自由能较高的非晶态氮化硅.

在红外吸收谱中, 对应 Si—N 键伸缩振动的红外吸收峰是一个波数范围较宽、吸收并不强的非晶吸收峰, 如图 2 中曲线 a 所示. 我们把这个吸收峰称为主吸收峰, 其波数范围在 $750 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 之间. 在 $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 的退火过程中, 主吸收峰的变化是渐变式的, 由图 2 中 b 和 c 可见, 随退火温度的升高, 吸收峰的峰宽变窄、峰强变大, 但峰形仍呈宽的高斯峰型. 这

说明退火温度的升高使越来越多的氮、硅原子发生迁移,达到合适的化学计量比并构成非晶态的氮化硅,同时 Si—N 键的键长分布亦向更规则的方向转移。RBS 与 SRP 分析结果表明,氮化硅埋层的前沿及后沿变陡,氮、硅原子数比接近化学计量比的区域扩大,与红外分析的结果一致。当退火温度升到 1200°C 时,主吸收峰由一个宽的非晶包络劈裂成许多尖锐的吸收峰,如图 2 中曲线 *d* 所示。这些吸收峰的半宽仅为原非晶吸收峰半宽的十分之一,对应着晶态 Si_3N_4 晶格结构的红外局域模的吸收。

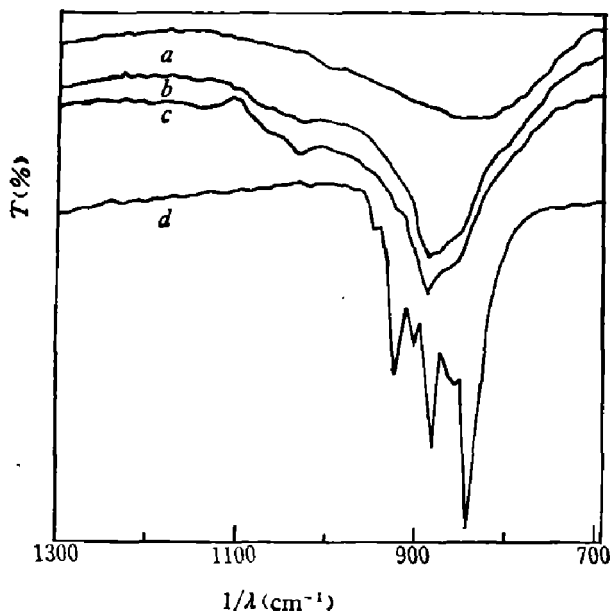


图 2 不同退火温度下 Si—N 键的红外主吸收峰
a: 注入未退火, b: 900°C 下 2h 退火, c: 1100°C 下 2h 退火, d: 1200°C 下 2h 退火

Fig. 2 Infrared absorption peaks of Si—N bond after annealing at different temperatures

a: as-implanted; b: 900°C, 2h; c: 1100°C, 2h; d: 1200°C, 2h

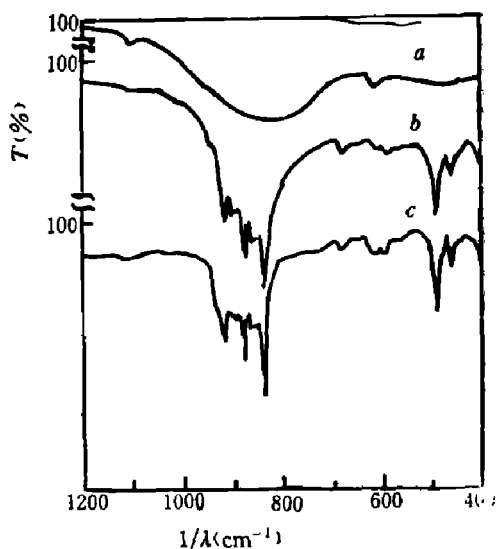


图 3 注 N^+ SOI 样品的红外吸收谱
a: 注入未退火, b: 1220°C 下 2h 退火, c: 经 1200°C 汽相外延使表层硅厚度增至 $\sim 0.9 \mu\text{m}$

Fig. 3 Infrared transmission spectra of SOI samples formed by nitrogen implantation

a: as-implanted; b: 1220°C, 2h annealing; c: 1200°C, epitaxial growing

图 3 表明样品在波数范围 400~1200 cm^{-1} 的红外吸收谱,其中经 1220°C 下 2h 退火样品的红外吸收谱(图 3 *b*)有许多局域模吸收峰,峰值处的波数值列于表 1,表 1 中还列出了参考文献[7]给出的标准 α 相氮化硅的红外吸收峰波数值,两者符合得很好,这说明埋层氮

表 1 经 1220°C 下 2h 退火后氮化硅埋层的红外吸收峰值与 α 相 Si_3N_4 的红外吸收峰值^[7]的比较(波数值: cm^{-1})

Table 1 Comparison of infrared absorption peaks in the buried silicon layer after annealing at 1200°C for 2h and infrared absorption peaks in α - Si_3N_4 ^[7]

埋层 Si_3N_4	410	438	467	497	512	577	605	690
α - Si_3N_4	412	440	463	499	512	580	600	688
埋层 Si_3N_4	853	870	892	910	934	998	1034	
α - Si_3N_4	855	874	895	909	935	995	1040	

化硅已从非晶态转变到 α 相 Si_3N_4 。注意到图3b中主吸收峰附近的局域模吸收峰是迭加在一个宽的非晶峰包络上的,表明埋层氮化硅中仍存在一定的非晶态氮化硅,其含量可定性由该非晶包络的大小确定。外延后样品表层硅厚度增加,埋层质量得到进一步改善,其红外吸收谱如图3c所示,主吸收峰附近的非晶包络变小,表明非晶态氮化硅的含量减少。这些结果与高分辨率TEM的分析结果完全一致,TEM照片显示埋层是由多晶的 α 相 Si_3N_4 及富氮的疏松非晶态氮化硅组成,退火后埋层与硅之间的界面陡峭。

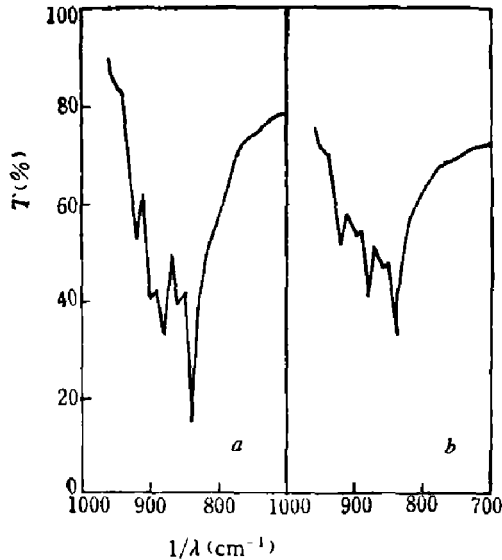


图4 注 N^+ SOI样品经 1220°C 下
2h退火后的红外主吸收峰

- a 退火过程中样品表面有 SiO_2 保护
- b 退火过程中表面无 SiO_2 保护

Fig. 4 Infrared absorption peaks
of SOI samples formed by nitrogen
implantation and annealing at
 1200°C for 2h

a: with SiO_2 cap; b: without SiO_2 cap

另外,红外吸收谱主吸收峰面积的大小还可定性作为成键氮原子含量的标志。实验发现,在样品表面加上一层 SiO_2 保护层后退火有利于更多的氮、硅原子成键,红外吸收峰的面积变化也说明了这一点,见图4a和b所示。因此,对注 N^+ SOI样品进行红外吸收谱分析可得到Si—N键键长分布、成键氮原子含量相对值、埋层氮化硅是否结晶及结晶后的相结构及结晶态与非晶态相对比例等信息。

3.2 注 O^+ SOI样品的红外吸收谱分析

与注 N^+ SOI的情形不同,大束流高剂量注 O^+ 的SOI样品中不存在氧原子浓度过饱和的区域。虽然理论分析表明 $200\text{ keV}, 1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^2\text{O}^+$ 注入Si使峰值附近的氧原子浓度超过常规热氧化生长 SiO_2 中氧原子的浓度值 $4.52 \times 10^{22}/\text{cm}^3$,但实验表明^[3],使大束流注入、硅片温度升达 550°C 左右的情况下,峰值处氧原子浓度在 $4.52 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 附近饱和。这与氧、硅原子间较大的结合能有关,在较强的化学驱动力的作用下,注入的氧原子发生迁移,达到合适的化学计量比而形成 SiO_2 ,从而使氧原子浓度饱和。

同注 N^+ SOI的情形相似,由于注入束流的自加热,注入的氧原子与硅原子因达到合适的化学计量比而成键,但组成的是分布不太规则、自由能较高的非晶态氧化硅,相对而言,其成键的原子数目较少,键长分布也较混乱,因此红外吸收谱中对应Si—O键伸缩振动的主吸收峰的峰宽较宽、峰强较弱。随着退火温度的升高,越来越多的氧、硅原子在化学驱动力的作用下互相迁移并达到合适的化学计量比而成键, Si—O键的键长和分布亦向更规则、自由能更小的方向转变,如图5所示,图中主吸收峰半宽度随退火温度的升高逐渐变窄,峰强逐渐增强,峰值位置向高波数方向移动。图6给出半峰宽与退火温度之间的关系,可以看出,高温退火使主吸收峰半宽趋于常规热氧化生长的 SiO_2 的半宽。

与注 N^+ SOI不同的是,注 O^+ SOI的样品即使退火条件加强至 1300°C 和5h,亦没有发生主吸收峰劈裂的现象,这说明非晶状态的 SiO_2 是一种相当稳定的状态,因而加强退火条件只能促使埋层氧化硅向一种自由能最小最稳定的非晶态 SiO_2 转变,结果表明,这种非晶态 SiO_2 就是干氧氧化生长出的 SiO_2 。图7给出了主吸收峰峰值对应的波数与退火温度的

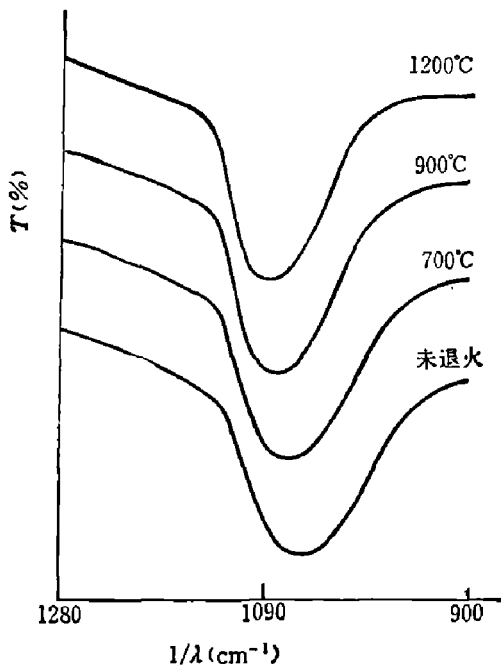


图 5 注 O⁺SOI 样品在不同退火温度下的红外主吸收峰

Fig. 5 Infrared transmission spectra of SOI samples formed by oxygen implantation after annealing at different temperatures (the peak position shifts to greater wavenumber with higher annealing temperature)

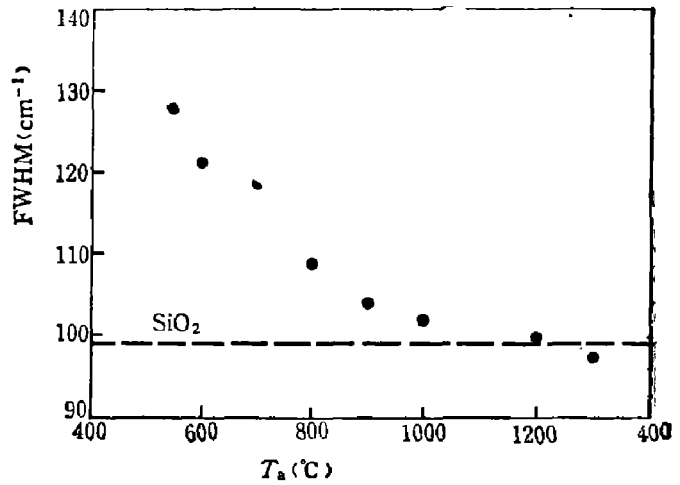


图 6 注 O⁺SOI 样品的红外主吸收峰半宽度与退火温度之间的关系(虚线表示常规热氧化 SiO₂ 红外吸收峰的半宽度值)

Fig. 6 FWHM of infrared absorption peaks of SOI samples formed by oxygen implantation and dependence on annealing temperature

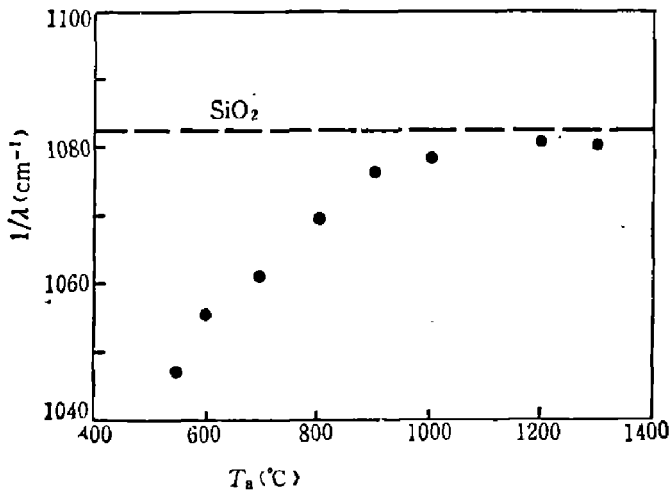


图 7 注 O⁺SOI 样品的红外主吸收峰峰值位置与退火温度之间的关系(虚线对应着常规热氧化 SiO₂ 红外主吸收峰的峰值位置)

Fig. 7 Peak position of infrared absorption peaks of SOI samples formed by oxygen implantation and dependence on annealing temperature

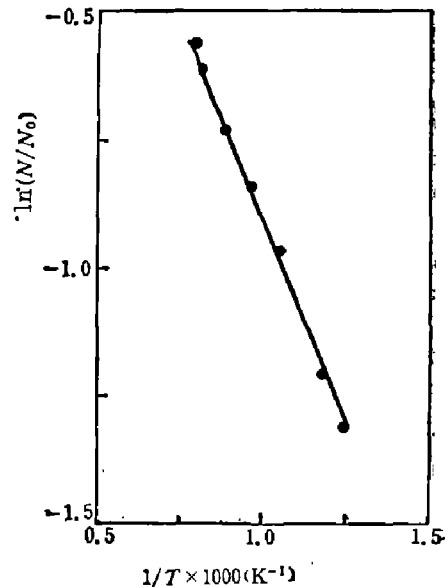


图 8 埋层氧化硅中常规热 SiO₂ 的含量(ln(N/N₀))与退火温度(1/T)之间的关系

Fig. 8 Concentration of the thermal oxidation SiO₂ as a function of 1/T for SOI samples formed by oxygen implantation

关系,随着退火温度的升高,峰值不断地趋向于常规热氧化生长 SiO_2 的峰值,与图 6 显示的趋势一致.

若用 N 表示埋层氧化硅在某一退火温度下含常规热氧化 SiO_2 的量,则应满足

$$N = N_0 \exp[-E_a/kT]$$

其中, N_0 是埋层氧化硅完全转变成常规热氧化 SiO_2 时的含量, E_a 是埋层氧化硅中自由能较高的 SiO_2 向常规热氧化 SiO_2 转变的激活能. 图 8 给出了 $\ln(N/N_0)$ 与 $1/T$ 的关系,图中直线的斜率给出 $E_a = 0.13 \text{ eV}$, N/N_0 的值是由红外吸收谱定出的. 在相同的硅衬底上,以栅氧化条件干氧化一层 320 nm 厚的 SiO_2 层,作出其红外吸收谱,得到主吸收峰峰值处的透过率 \mathcal{T}_t ,它与 SiO_2 层的厚度 \mathcal{L}_t 之间满足

$$\mathcal{T}_t = \exp(-\alpha \mathcal{L}_t),$$

其中 α 为 SiO_2 层在 1083 cm^{-1} 主吸收峰峰值处的吸收系数,与 SiO_2 层的厚度无关. 在某一退火温度下,埋层氧化硅中常规热氧化 SiO_2 的含量可等效为一层厚度为 \mathcal{L} 的 SiO_2 ,其主吸收峰峰值处的透过率 \mathcal{T} 及 \mathcal{T}_t 之间应满足

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_t^{(\mathcal{L}/\mathcal{L}_t)}$$

用计算机调整 $\mathcal{L}/\mathcal{L}_t$ 值,使常规热氧化 SiO_2 的主吸收峰调整到完全“嵌入”测量得到的埋层氧化硅的主吸收峰内,这样,通过调整得到的 $\mathcal{L}/\mathcal{L}_t$ 值可换算出 N/N_0 的值. 尽管文献[8]中 O^+ 的注入能量仅几十 keV,图 8 中给出的激活能数值与文献[8]中用类似的方法得到的激活能数值完全一致,因此 0.13 eV 的激活能对应的是离子注入形成的氧化硅向常规热氧化 SiO_2 的转变.

综上所述,分析注 O^+ SOI 样品的红外吸收谱可得到 Si—O 键键长分布、成键氧原子相对含量、埋层氧化硅非晶态结构的转变及转变的激活能值等信息.

参 考 文 献

- 1 Stein H J. *Materials Science Forum*, 1986; **10~12**:935
- 2 Dexter R J, Waleski S B, Picrawe S T. *Appl. Phys. Lett.*, 1973; **23**: 455
- 3 Hemment P L F. *European MRS Mtg.*, strassbourg, 1985: 475
- 4 Li Jinhua, Lin Chenglu, Fang Ziwei et al. *Proceedings of Shanghai workshop on Ion Implantation*, 1988:121
- 5 Fang Ziwei, Lin Chenglu, Zou Shichang. *Proceedings of the International Conference on Materials and Process Characterization for VLSI*, 1988: 410
- 6 Hemment P L F. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1986; **53**: 207
- 7 Wada N, Solin S A, Wong J et al. *J. of Non-Crystalline Solids*, 1981; **43**: 7
- 8 Hensel E, Wollschläger K, Schulze D et al. *Surface and Interface Analysis*, 1985; **7 (5)**: 207

INFRARED ABSORPTION SPECTROSCOPIC STUDIES OF SOI STRUCTURES FORMED BY ION IMPLANTATION

FANG ZIWEI, YU YUEHUI, LIN OHENGLU, ZOU SHICHANG

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

Infrared absorption spectra have been measured for SOI structures after various thermal annealing treatments. By infrared absorption and thermodynamic analyses, it has been found that crystalline α - Si_3N_4 can be formed in the buried nitride layer of SOI structure after annealed at 1200°C for 2h. However, the buried layer formed by oxygen implantation is amorphous SiO_2 after annealed at different temperatures. The activation energy of the transformation of buried oxide layer into thermally oxidized SiO_2 is 0.13eV .

Key words: ion implantation, silicon (Si), infrared sources, absorption, semiconductor-insulator boundaries.