

退火气氛对 SIMOX 材料 Si/SiO₂ 界面特性的影响

李映雪 奚雪梅 王兆江 张 兴 王阳元

(北京大学微电子研究所 北京 100871)

林成鲁

(中国科学院上海冶金研究所 上海 200050)

摘要 利用 TEM、AES、XPS 技术分析研究了不同退火气氛对 SIMOX 材料的影响。结果表明,在注入能量和剂量以及退火温度和时间都相同的条件下,在 Ar+0.5%O₂ 中退火,可以获得光滑平整的 Si/SiO₂ 界面,而在纯 N₂ 气氛中退火, Si/SiO₂ 界面极不平整,且界面附近晶体质量较差。本文分析了造成这种结果的原因。

PACC: 7340T, 6170T, 6180J, 6848

1 引言

近十年来,为了进一步发展微电子技术,国际上发展了一种全新的为三维集成电路打基础的高技术,即在绝缘体上生长薄单晶硅膜,简称 SOI 技术,取得较大进展是在 80 年代后期。现在人们普遍认识到薄硅膜 SOI MOSFET 能有效地抑制 MOS 器件中的小尺寸效应。在深亚微米 VLSI 技术中,它具有明显的优势和潜力。利用互补型 CMOS 集成电路,加上多层布线技术,使得在同一块芯片上可以实现不同功能电路的组合^[1]。此外,SOI 器件良好的抗辐照性能,使它在军事、航空和航天领域占据特殊的地位。正是由于 SOI 材料具有潜在的优势,所以 SOI 技术在集成电路研究领域倍受重视,特别是由注入氧形成埋氧化层的 SIMOX (Seperation by IMplanted OXygen)/SOI 技术更是如此。

要形成高质量的 SIMOX 材料必须经过两个过程:高剂量氧注入和在惰性气体 N₂ 或 Ar+0.5%O₂ 中,高温或超高温退火。注入剂量和注入能量对 SIMOX 材料性能的影响已有不少报道,而关于退火条件的影响,已有的研究多注重于退火温度和退火时间等问题^[2,3],对退火气氛的研究则比较少^[4]。

李映雪 女,教授,主要从事半导体薄膜、半导体界面和 SOI 材料的制备及其特性研究

张 兴 男,博士,主要从事 CMOS/SOI 电路设计、工艺、模拟及辐照研究

王阳元 男,教授,中国科学院院士,从事 VLSI 新工艺、新器件和新结构研究

1994 年 8 月 25 日收到初稿,1995 年 2 月 28 日收到修改稿

为了获得高质量的 Si/SiO₂ 界面,本文利用 TEM、AES 和 XPS 等现代实验技术观测了不同退火气氛(N₂ 或 Ar+0.5%O₂)对 SIMOX 材料界面状况的影响.

2 实验

衬底采用<100>晶向,电阻率为 8Ω·cm 的 P 型硅单晶.离子注入条件:注入能量 170keV,注入剂量 $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^2$,注入时衬底温度为 680℃,退火前用 LPCVD 方法在样品表面淀积 500nm 左右的 SiO₂ 层.样品 N₁ 在纯氮中 1300℃下退火 6 小时;样品 A₁ 在(Ar+0.5%O₂)的混合气氛中 1300℃下退火 6 小时.

在稀释的 HF 中去除 LPCVD 氧化层后,对两种样品分别作 TEM、AES 和 XPS 检测,以考查 Si/SiO₂ 界面形貌、组份和键合情况,并进而判断界面质量.

3 实验结果和讨论

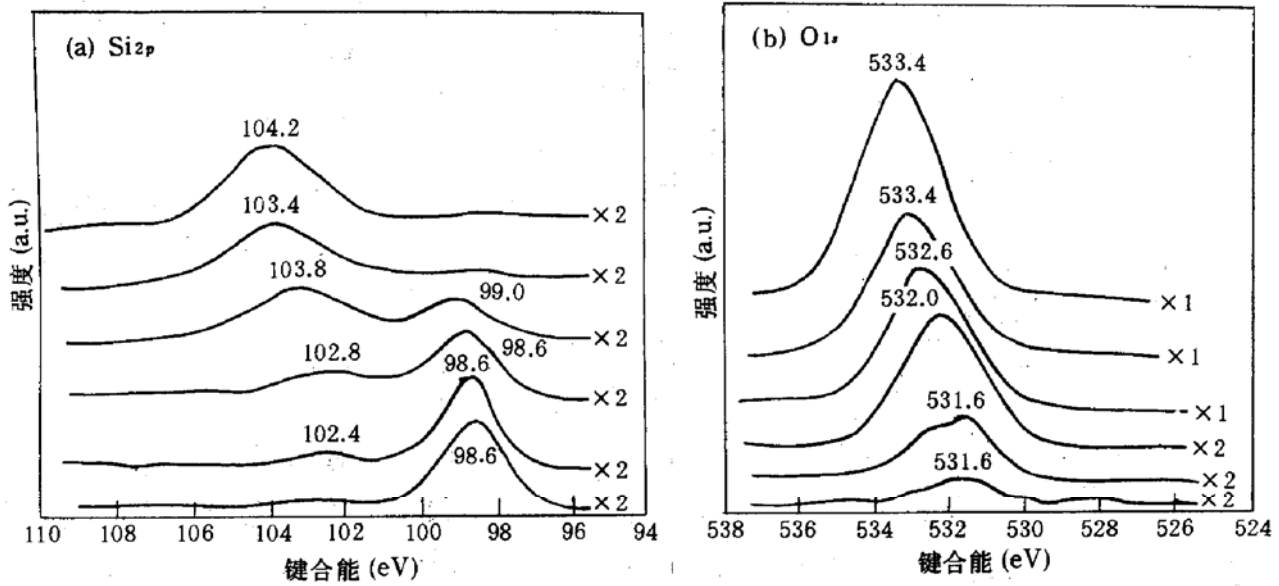
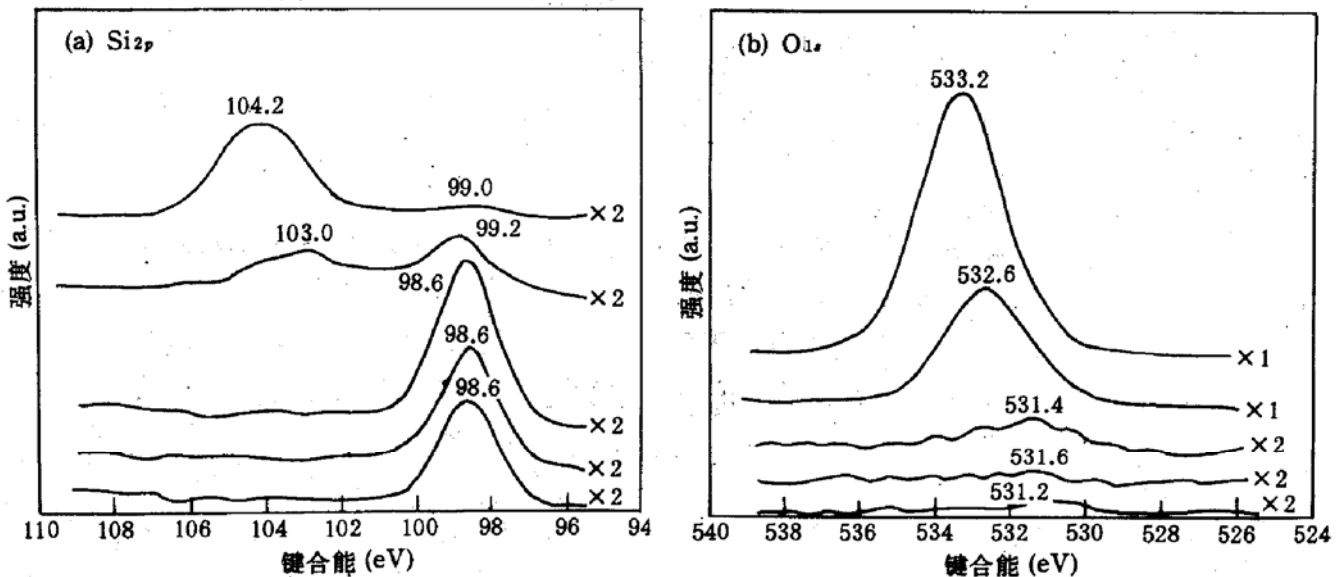
图 1 和图 2(见图版 I)分别给出在 N₂ 气氛中退火的样品 N₁ 和 Ar+0.5%O₂ 气中退火的样品 A₁ 的 TEM 图.

从 TEM 图可见,两种退火气氛下样品各层结晶质量和厚度基本相似,样品 N₁ 和 A₁ 顶部硅层厚度分别为 238nm 和 240nm, SiO₂ 埋层厚度分别为 326nm 和 330nm.但样品 A₁ 的顶层硅结晶质量比样品 N₁ 好, RBS 谱分布中 $X_{\min}$ (沟道谱产额/随机谱产额)分别为 $X_{\min}(A_1)=3\%$, $X_{\min}(N_1)=6\%$ ^[5],说明样品 A₁ 顶层硅已接近体硅水平,而样品 N₁ 相对较差.

从 TEM 图还发现,两种退火气氛对样品 Si/SiO₂ 界面状况有着较大的影响:样品 N₁ 的 SiO₂ 埋层的上界面显示出明显的凸凹起伏,其起伏大小与氧化物沉淀尺寸相近,硅凸出处横向宽度约为 80nm, SiO₂ 凸出处横向宽度约为 60nm,二者很接近.靠近 Si/SiO₂ 上界面的硅内显见一结晶较差的硅带,同样在 Si/SiO₂ 下界面附近硅衬底处也发现有一结晶很差的硅带(或称损伤带),其宽度约为 140nm.样品 A₁ 的 Si/SiO₂ 界面虽也有起伏,但为缓变式的,且未发现损伤带.这些结果表明,不同退火气氛对 SIMOX 材料 Si/SiO₂ 界面有较大的影响.

为了进一步探明退火气氛对 Si/SiO₂ 界面的影响,我们进行了 AES 和 XPS 分析.图 3(见图版 I)(a)和(b)分别给出 N₁ 和 A₁ 样品的 AES 深度分布.可以看出,样品 N₁ 的组份在 Si/SiO₂ 界面出现异常,在顶部硅层靠近 Si/SiO₂ 界面附近的 20nm 范围内,硅的百分比含量从近 100%降为 80%,氮的含量从表面处的 1%升为 11%,同时在该区域内也发现有氧的堆积,其百分含量约为 9%.从顶部单晶硅过渡到符合化学配比的 SiO₂ 的界面过渡区宽度为:样品 N₁ 约 21nm(不包括异常区),样品 A₁ 约 12nm.显然样品 A₁ 的 Si/SiO₂ 界面更为陡峭平直.

Si/SiO₂ 界面的 XPS 谱图如图 4、图 5 和图 6 所示.其中图 4(a)和(b)分别为样品 A₁ 的 Si2p 峰和 O1s 峰随深度的变化;图 6 给出样品 N₁ 的 N1s 峰位随深度的变化.将图 4 和图 5 与标准谱峰相比较可见硅的 Si2p 强度在 Si/SiO₂ 界面处随深度增加逐渐减弱到消失,而 SiO₂ 中的 Si2p 峰的强度增大,其峰位变化表明随着深度变化从元素硅变到非化学配比的氧化硅,然后再变到具有化学配比的二氧化硅.但样品 N₁ 的深度分布(图 3(a))中可以发现在

图 4 样品 N₁ 的 XPS 谱图图 5 样品 A₁ 的 XPS 谱图

Si/SiO₂ 界面处 Si 一侧有氮的堆积, 且随着深度变化在 N1s 标准谱峰(图 6, 397.9 eV)附近又出现一个高束缚能(399 eV) N1s 峰, 这说明在此高氮层中氮并不是以单质状态存在, 而是在退火过程中氮与硅和氧形成某种化合物. Raider 等人^[6]发现高温氧化时氮会很快扩散(1270℃时氮的扩散系数约为 $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[7], 穿过 SiO₂ 层, 在 Si/SiO₂ 界面处堆积, 并与硅和氧发生反应形成一个富氮的硅层. 我们的实验表明发生在内部的高温氧化过程中也存在氮较高的扩散, 并在 Si-SiO₂ 界面处堆积, 与氧和硅发生化学反应.

高剂量氧注入样品在退火过程中的理想过程应为埋层周围的氧化物沉淀将溶解, 沉淀溶解产生的游离氧将移向埋 SiO₂ 界面, 和界面处的硅发生氧化反应, 最终 Si/SiO₂ 间形成平滑界面(“Ostwald Ripening”^[8]). 但从图 1 中我们看到, 退火后的样品 N₁ 界面起伏大小与氧化物沉淀大小很接近, 表明在给定的退火时间内, 氧化物沉淀向 SiO₂ 埋层并入过程并未完全结束, 留下氧化物沉淀的痕迹, 说明当退火温度和退火时间相同时, 在氮气中退火氧化

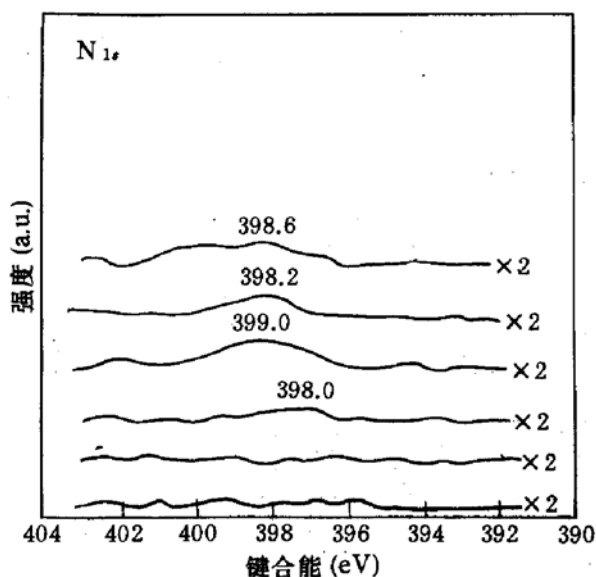


图 6 样品 N_1 的 $N1s$ XPS 谱图

后可以得到很好 Si/SiO_2 界面。

4 结论

1. 在其它退火条件相同的情况下, SIMOX 材料在 $Ar+0.5\%O_2$ 气氛退火比在纯 N_2 中退火更有利于获得光滑平整的 Si/SiO_2 界面。

2. 样品在纯氮中退火时埋氧化层上界面的起伏不平是由于氮迅速扩散, 并在界面处与硅、氧反应形成富氮硅层, 从而阻碍了氧化物沉淀的充分溶解。

3. 不同退火气氛对 SIMOX 材料各层结晶质量和厚度的影响不大。

参 考 文 献

- [1] G. K. Celler, in G. K. Barraclough, J. Chikawa and H. R. Huff(eds) 《Semiconductor silicon 1990》, The Electrochemical Society, Penninton NT, 1990, P472.
- [2] P. L. F. Hemment, K. J. Reeson, J. A. Kilnor *et al.*, Nucl. Instrum. Methods, 1987, **1321**:129.
- [3] G. K. Celler, P. L. F. Hemment, K. W. West and J. M. Gibson, Appl. Phys. Lett., 1986, **48**:532.
- [4] S. Seraphin, S. J. Krause, P. Roitman and S. S. Simons, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**(23):3003.
- [5] 李映雪, 王兆江, 张兴, 等, 首届 SOI 技术研讨会, pp. 25.
- [6] S. I. Raider, R. A. Gdula and J. R. Petrak, Appl. Phys. Lett., 1975, **277**(3):150.
- [7] A. Hara, T. Fukuda, T. Miyabo and I. Hira, Appl. Phys. Lett., 1989, **54**(7):626.
- [8] P. L. F. Hemment, in "Semiconductor On insulator and Thin Film Transistor Technology", Chiang, Geis and Pfeiffer Eds. (North-Holland), MRS symposium proceedings 1986, **53**: 207.

物沉淀完全溶解和并入 SiO_2 埋层所需的时间比在氩气中长, 这一过程与氧穿越 Si/SiO_2 界面的扩散速率有关。

从上述分析可以认为氧化物沉淀并入 SiO_2 埋层过程的时间长短与界面处氮堆积有关, 由于氮堆积层的势垒作用, 减弱了氧穿过 Si/SiO_2 界面的速率, 阻挡了氧化物沉淀的充分溶解和内部氧化的完全反应。Seraphin^[4]采用 $N_2+0.5\%O_2$ 气氛退火, 观察到样品 Si/SiO_2 界面处有氮的堆积, 并认为形成了氮氧化合物, 这与我们的结果类似。

在图 1 中所看到在 SiO_2 埋层下界面附近 Si 一侧的异常结构也正是由于富氮硅层存在使该层硅结晶差的缘故。氩气氛退火的样品 A_1 因不存在这一快速扩散过程, 退火

Analysis of Characteristics at Buried Oxide Interfaces of SIMOX

Li Yingxue, Xi Xuemei, Wang Zhaojiang, Zhang Xing and Wang Yangyuan

(*Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871*)

Lin Chenglu

(*Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050*)

Received 25 August 1994, revised manuscript received 28 February 1995

Abstract The effect of annealing ambient on the buried oxide formation processes in high-dose oxygen implanted silicon has been studied with TEM, AES and XPS. The results show that the Si/SiO₂ interfaces are much smoother when annealed in argon than those annealed in nitrogen. The main reason is that the nitrogen-rich oxide structure has been piled up at the interfaces between Si and buried silicon dioxide layer while annealing in nitrogen ambient.

PACC: 7340T, 6170T, 6180J, 6848