第 12 卷 第 2 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 12, No. 2
1991 年 2 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Feb., 1991

B^+、P^+ 离子注入 p-Si 中产生的缺陷及其退火特性的 DLTS 研究

孙璟兰　　李名复　　陈建新
(中国科学院研究生院，北京，100039)　　(北京工业大学无线电系，100022)

1989 年 10 月 12 日收到，1990 年 7 月 1 日修改定稿.

用电容及电流 DLTS 方法测量了 B^+、P^+ 离子注入掺硼 p-Si 中引进的空穴缺陷能级及其退火行为. 在两种离子注入样品中都测到的空穴陷阱有七个，除了常见的辐照缺陷 V.O.C 受主 $H_4(0.35)$、V.O.B 复合团 $H_5(0.29)$ 及 V_2^+ 双空位单受主 $H_{72}(0.21)$ 外，还测到其它四个能级 $H_0(0.56)$、$H_3(0.47)$、$H_6(0.25)$、$H_{73}(0.15)$. 此外，在注 B^+ 样品中还测到 $H_1(0.57)$、$H_2(0.53)$，在注 P^+ 样品中有三个能级 $H_2'(0.61)$ $H_{71}'(0.20)$、$H_8'(0.11)$，其中 H_8' 浓度很小. 在 600℃ 退火后，缺陷浓度均在 $10^{13}\ cm^{-3}$ 以下或者完全消失. 与已有的工作比较，本文所测得的各种缺陷有较高的退火温度.

主题词　离子注入，空穴陷阱，电容、电流 DLTS，p-Si

一、引　　言

离子注入掺杂在大规模集成电路的生产中已成为一项标准工艺. 离子注入引入的缺陷对器件性能及成品率有很大影响. 我们系统地测量了 B^+、P^+ 离子注入硅半导体引入的辐射缺陷. 实验所用样品的制备过程、DLTS 测量原理、测量系统以及 B^+、P^+ 注入 n-Si 的结果已在文献[1—3]中详细报道过，本文采用率窗 7.6—270 ms 的电容 DLTS 及率窗 7—230 μs 的电流 DLTS 测量低剂量 B^+、P^+ 离子注入 P 型硅半导体产生的空穴陷阱及其退火行为，与过去 B^+、P^+ 注入 n-Si 引入的少子陷阱比较[2]，可以判定哪些缺陷与注入离子有关，并确定一些缺陷的组成成份. 本文与文献[2,3]的内容合起来组成了 B^+ 和 P^+ 离子注入 Si 半导体所形成的缺陷及退火行为的迄今为止比较完整的实验结果. 对于进一步了解离子注入引入的缺陷性能以及对工艺的影响有一定参考价值.

二、样品制备及测量

1. 制备: 采用六〇五厂生产的 Cz(111) 晶向掺硼浓度为 $1.7\times10^{16}\ cm^{-3}$ 的单晶硅，在样品背面注 B^+(10 keV, $5\times10^{15}\ cm^{-2}$) 以形成良好的欧姆接触，在样品正面长氧化层并开 $\phi=600\ \mu m$ 窗口，注入 30 keV 的磷，剂量 $10^{14}\ cm^{-2}$，然后在 850℃ 高纯氮保护下退火 20 分钟，做成 0.2 μm 浅 n^+p 结，用 DLTS 谱仪检测，没有发现可测到的深能

级，再在室温下进行表 1 所列条件的离子注入：

表 1 离子注入 p-Si 样品的注入条件.
注入深度和浓度根据文献[4]查得.

	能量 (keV)	剂量 (cm^{-2})	峰位深度	峰高浓度 (cm^{-3})
B^+	250	3×10^{11}	0.6 μm	1.5×10^{16}
P^+	350	2×10^{11}	0.5 μm	1.0×10^{16}

离子注入后，样品分四组在 280—600℃ 温度范围内做退火处理. 对样品制备过程中一些细节问题的考虑见文献[2].

2. 测量条件： 为得到离子注入区的全部有关缺陷的信息，反偏压的选取要使得势垒区覆盖离子注入射程. 在电容 DLTS 中注 B^+ 管偏压取 9 伏，注 P^+ 管取 3 伏，填充脉冲宽度取 100 μs，具有较小俘获截面的离子注入深能级对应的 DLTS 峰也已达到饱和. 在电流 DLTS 测量中，由于测量周期短，注入脉冲宽度一般选 4 μs，反偏压也有所调整，以得到具有最好分辨率的 DLTS 信号。

本实验也在少子注入条件下测量了样品的电容 DLTS 谱，但没有象预期的那样测得电子陷阱.

三、实 验 结 果

样品的电容及电流 DLTS 谱图见图 1、图 2.

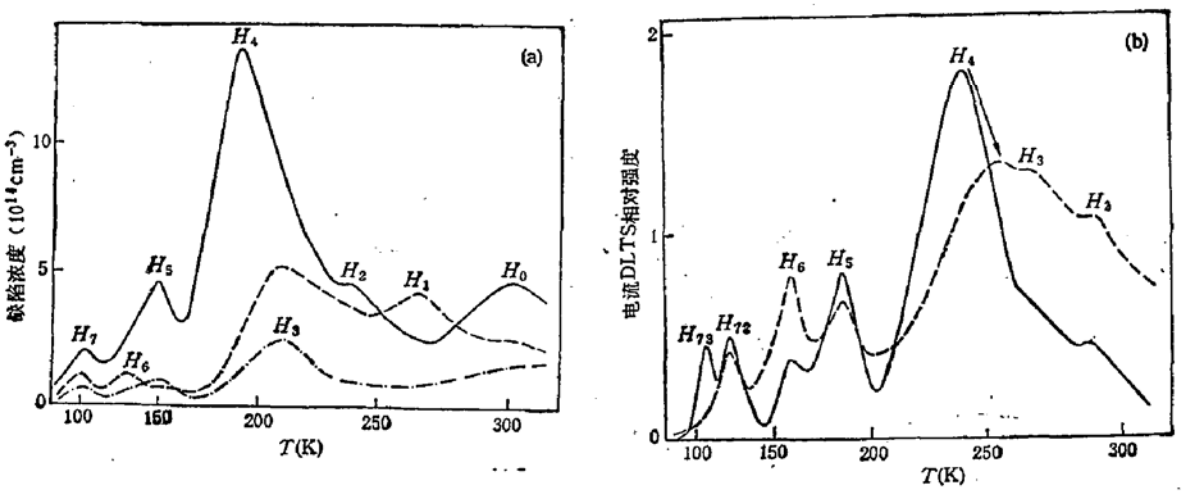

图 1 p-Si 注 B^+ 引入的空穴陷阱. 退火温度分别为: ——280℃----390℃—·—·—450 ℃
(a) 电容 DLTS 谱率窗 25 ms 偏压 9 V
(b) 电流 DLTS 谱率窗 230 μs 偏压 4 V
[注] 图 1(b) 中 H_{72}、H_{73} 系图 1(a) 中 H_7 分裂而来，下图同

以上电容 DLTS 谱图中的缺陷浓度是按通常的公式 $N_T/N_A = 2\Delta C/C$[1] 来估算

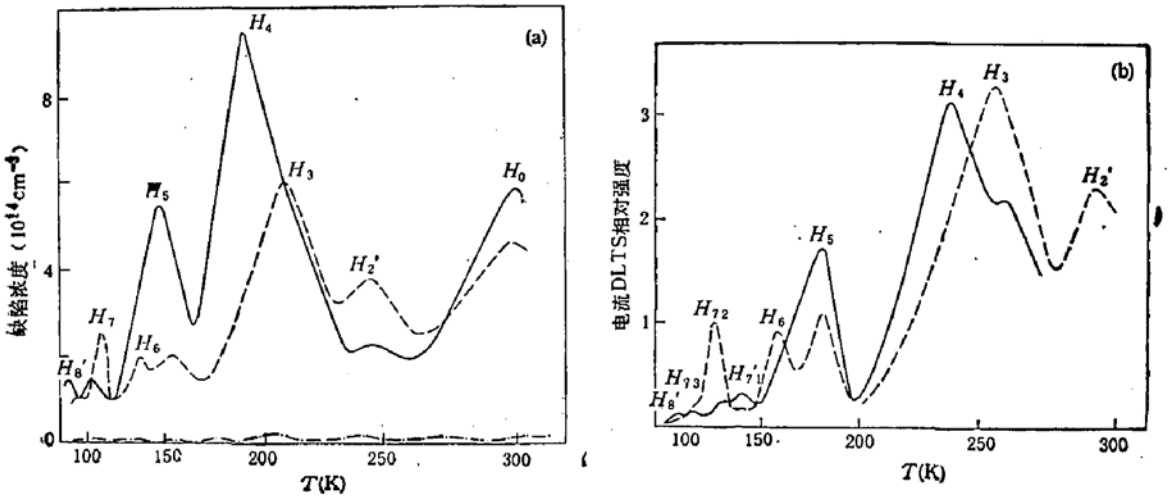

图 2　p-Si 注 P^+ 引入的空穴陷阱，退火温度分别为：——290℃ ---370℃ —·—·—450℃
(a) 电容 DLTS 谱率窗 25 ms $V_B = 3$ 伏
(b) 电流 DLTS 谱率窗 230 μs $V_B = 3$ 伏

的*，所以是一种平均值，实际的缺陷峰值浓度可能比这要大．由于在电流 DLTS 谱测量条件(脉冲宽度小，反偏压小)下，谱峰高度受很多因素响应，峰高不能反应真实的缺陷浓度．从以上图中可看出，在注 B^+、注 P^+ 两种离子注入样品中 H_0、H_3、H_4、H_5、H_6 及 H_{72}、H_{73} 具有相似的退火特性，它们构成 DLTS 谱的主要缺陷峰，以致于注 B^+、注 P^+ 两种样品的 DLTS 谱具有相似的形状．计算这些能级的 Arrhenius 图见图 3．

除了以上七个能级外，在注 B^+ 样品中还测得 H_1、H_2，注 P^+ 样品中测得 H_2'、H_{71}'、H_8'，能级计算见图 4．

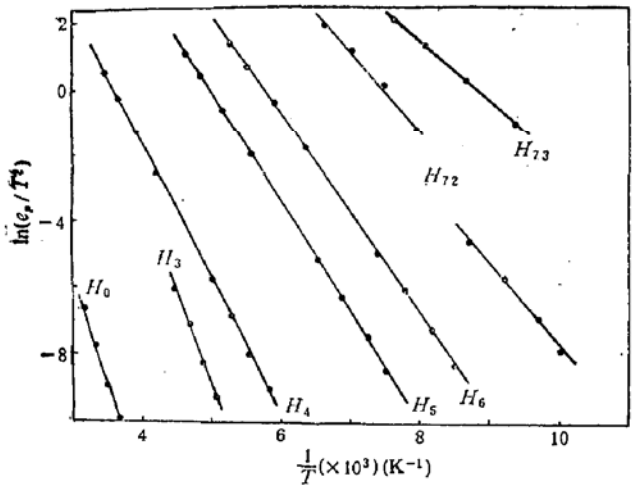

图 3　与注入离子种类无关的缺陷 Arrhenius 图
[注]　对于 H_{72}，由电容 DLTS 测得实验点拟合的直线求得的准俘获截面 $g_p\sigma_p$ 与从电流 DLTS 所得的 $g_p\sigma_p$ 相差很大，原因不明．

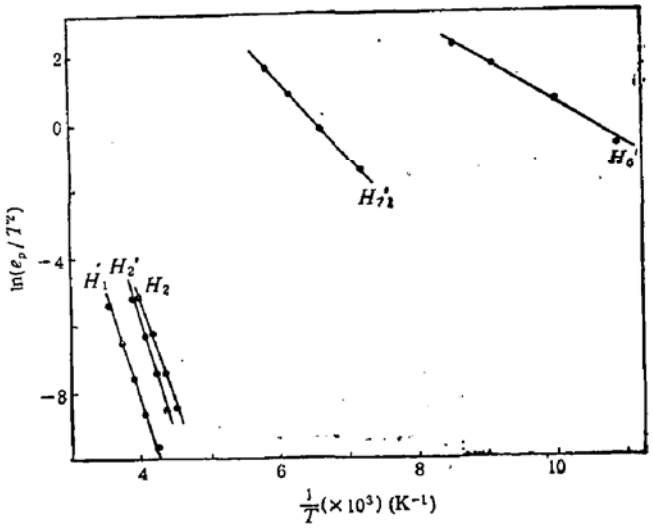

图 4　与注入离子种类有关的缺陷 Arrhenius 图

* 衬底浓度 N_A 中没有计入注入 B^+、P^+ 离子的补偿效应．根据文献[4]，注入离子在热退火温度 600℃ 以下只有小部分成为电活性中心．

以上两图中 $\ln(e_p/T^2)$ 大于 −4 的实验点由电流 DLTS 测得，小于 −4 的实验点由电容 DLTS 测得(其中 T 单位为 K，e_p 单位为 s^{-1})。根据实验点用最小二乘法拟合直线，由其斜率和截距确定的缺陷能级 (E_T-E_V) 和准俘获截面 $g_p\sigma_p$ 及缺陷的退火特性列于表 2。其中准俘获截面 $g_p\sigma_p$ 对应直线在纵轴截距。参见[2]中引入的定义。

表 2 低剂量 B^+ (250keV，$3\times10^{11}cm^{-2}$)、P^+(350keV，$2\times10^{11}cm^{-2}$) 注入 p-Si 产生的空穴陷阱

		E_T-E_V (eV)	准俘获截面 $g_p\sigma_p$ (cm^2)	缺陷识别	相对浓度和退火特性	
与注入离子种类无关的缺陷	H_0	0.56	7.4×10^{-16}	V·V 或 V·C	相对其它缺陷退火快，退火温度低，450℃退火后消失.	C
	H_3	0.47	9×10^{-14}	V·B	370℃退火后成为主要陷阱，450℃后很快退火，600℃消失	I,C
	H_4	0.35	1.3×10^{-15}	V·O·C	280℃上的主要陷阱，370℃显著退火，但仍是主要缺陷，600℃仍有可检测浓度.	I,C
	H_5	0.29	1.3×10^{-14}	V·O·B 或 Si_I·Si_I	在370℃退火较显著，600℃上成为主要能级.	I,C
	H_6	0.25	1.6×10^{-15}		起始浓度小，退火慢，600℃退火消失.	I,C
	H_{72}	0.21	9×10^{-14}	$(V_2)^+$	280℃与390℃退火不明显，600℃仍未退完	I,C
	H_{73}	0.15	7×10^{-16}	含B缺陷	退火在不同深度上速度不一样，离 n^+p 结距离近的缺陷退火快.	I
与注 B^+ 有关的缺陷	H_1	0.57	3×10^{-14}	与注 B^+ 有关	280℃退火后浓度很小，390℃退火浓度显著增大，450℃退火后消失.	C
	H_2	0.53	6×10^{-14}		450℃以下退火慢，600℃仍有相当浓度.	C
与注 P^+ 有关的缺陷	H'_2	0.61	2×10^{-12}	与P有关	370℃退火浓度增大，600℃仍未退完	C
	H'_{71}	0.20	3.7×10^{-15}		370℃退火至很小浓度	I
	H'_8	0.11	5.5×10^{-16}	与P有关	浓度随退火温度无明显变化，浓度很小	I

说明：能级的测量 C表示用电容 DLTS 测得 I表示电流 DLTS 测得.

四、结果分析

根据以上测得的各空穴陷阱的能级位置，准俘获截面 $g_p\sigma_p$[2] 和缺陷的退火特性，结合过去已有的工作，对这些缺陷分析如下：

1. 与注入离子种类无关的缺陷

$$H_0(0.56)^* \quad g_p\sigma_p = 7.4\times10^{-16}cm^{-2}$$

在 280℃、390℃ 退火后均有较高浓度，450℃ 退火后消失. A.Mitic[5] 测得同一能级，但其退火温度高于 550℃，而且他们测得缺陷分布与深度无关，认为是 V·V 或 V·C. 陈建新等[2]在 n 型 Si 中注入 B^+ 或 P^+ 离子后，用正脉冲(少子)注入测得一空穴陷阱

* (0.56)表示空穴能级在价带以上 0.56 eV 处，以下表示相同.

H(0.63)，与 B 无关，且和 H_0 有相似的退火特性，尽管两者在同一率窗下 DLTS 峰位有一定温度差异，但考虑到少子注入测量中可能误差较大，两者很可能是同一缺陷.

$$H_3(0.47)\quad g_p\sigma_p = 9\times10^{-14}\mathrm{cm}^{-2}$$

在 290℃ 退火样品上被 H_4 掩盖，在 370℃ 退火后和 H_4 一起成为主要陷阱，且两峰重叠严重，450℃ 退火后为主要陷阱，600℃ 退火消失. A.Mitic 也测得同一能级，他们认为是空位-硼复合团 (V-B)，并根据其在深度上的分布与注入硼原子的分布相近，推测 V-B 的形成机理与退火过程中本征缺陷和注入 B^+ 的相互作用有关. 文献[2]报道了缺陷出现于 n 型硅注 B^+ 样品中，而注 P^+ 样品中没测得此缺陷. 对照以前的报道和本工作的结果，进一步肯定了该缺陷为含 B 次级缺陷.

$$H_4(0.35)\quad g_p\sigma_p = 1.3\times10^{-15}\mathrm{cm}^{-2}$$

280℃ 退火样品上的主要缺陷能级，600℃ 仍未退完. 在过去的工作中对此能级的报道离散性较大. L.C. Kimerling[6] 报道结果为 H(0.33)，J.R. Troxell[7] 和 P.M. Mooney[8] 报道为 H(0.36) 和 H(0.38)，都认为是受主 $C_s\cdot C_I$ 或 V.O.C.

$$H_5(0.29)\quad g_p\sigma_p = 1.3\times10^{-14}\mathrm{cm}^{-2}$$

根据过去的工作[6-9]，认为是 V.O.B 或者 $Si_I\cdot Si_I$. 其它离子注入[7,9]、电子辐射 p-Si[6,8] 的结果中，此能级退火温度低于 500℃. 本工作中，该缺陷能级在样品经 600℃ 退火后仍存在.

$$H_6(0.25)\quad g_p\sigma_p = 1.6\times10^{-15}\mathrm{cm}^{-2}$$

600℃ 退火消失，起始浓度低，退火速度慢. J.C.Muller 在低能 (15keV) 硼离子注入 n-Si 中用热激电流方法 TSC 测得同一能级[10]，其退火温度很低，在 260℃.

$$H_{72}(0.21)\quad g_p\sigma_p = 9\times10^{-14}\mathrm{cm}^{-2}$$

比较 280℃、370℃ 退火结果，浓度变化不大，直到 600℃ 仍未退完. 文献[7]测得类似能级，认为是双空位单受主能级 V_2^+.

$$H_{73}(0.15)\quad g_p\sigma_p = 7\times10^{-16}\mathrm{cm}^{-2}$$

在 B^+ 注入 n-Si[2] 中也测得此能级，因此认为此缺陷是含 B 的次级缺陷.

2. 与注 B^+ 有关的缺陷

$$H_1(0.57)\quad g_p\sigma_p = 3\times10^{-14}\mathrm{cm}^{2}$$

280℃ 退火样品上浓度很小，其 DLTS 峰可能被其它能级掩盖，390℃ 退火后浓度显著增大，因此可能是其它能级转化而来. 450℃ 退火消失，其它工作中没有发现过类似能级.

$$H_2(0.53)\quad g_p\sigma_p = 6\times10^{-14}\mathrm{cm}^{-2}$$

J.R. Troxll[7] 报道了同一能级，其退火温度为 450℃，比本文退火温度低. 本文中此能级在 600℃ 退火后为仅次于 H_5 的主要缺陷能级.

3. 注 P^+ 样品中与注 P^+ 有关的能级

$$H_2'(0.61)\quad g_p\sigma_p = 2\times10^{-16}\mathrm{cm}^{-2}$$

290℃ 退火样品上浓度很小，370℃ 退火后浓度增大，可能由其它缺陷转化而来，600℃ 退火后仍可检测到. J.M. Meese 在研究中子嬗变掺杂在硅中引进的缺陷时[11]测得一个价带以上 0.61 的能级，但峰位与本文测得的位置有所偏差.

$$H'_{71}(0.20) \quad g_p\sigma_p = 3.7 \times 10^{-15}cm^{-2}$$

在 370℃ 退火后基本消失. 在文献[7]中报道了与本文 $H'_{71}H_{72}$ 退火行为相近的两个能级 H(0.20), H(0.22), 在文献[7]中这两个缺陷在 300℃ 退火后仍有相当大的浓度,而本文测得的两缺陷浓度相对很小.

$$H'_8(0.11) \quad g_p\sigma_p = 5.5 \times 10^{-16}cm^{-2}$$

表 3 本文工作及过去工作总结

本 文 250 keV、 350keV 低剂量 ($10^{11}cm^{-2}$) B^+、P^+ 注入 P-Si	Ref.[7] $1\times10^{10}cm^{-2}$ 180 keV B^{++} 注入 n-Si	Ref.[5] 300keV 硼注入 p-Si, 550℃ 退火处理	Ref.[8] 1MeV e^-p-Si 200°—450℃ 退火处理	Ref.[6] 10MeV、1MeV e^- 注入 Si	Ref.[10] 中子嬗变掺杂	Ref. [2] 低剂量 B^+、P^+ 注入 n-Si
$H_0(0.56)$ $7.4\times10^{-16}cm^2$		H(0.56) V·V 或 V·C				H (0.63) $2\times10^{-15}cm^2$ 500℃ 退火
H_1 (0.57) 与B 有关 $3\times10^{-14}cm^2$						
$H_2(0.53)$ $6\times10^{-14}cm^2$	H(0.53) 450℃ 退火					H(0.51) $1\times10^{-15}cm^2$ 600℃退火
$H_3(0.47)$ $9\times10^{-14}cm^2$		H(0.47)V-B	H(0.47) 4×10^{-16}			H(0.49) $3\times10^{-15}cm^2$ 500℃ 退火
$H_4(0.35)$ $1.3\times10^{-15}cm^2$ V·O·C	H(0.36) C·V·O 或 $C_I\cdot C_s$ 450℃ 退火	H(0.33)	H(0.38) $\sim10^{-18}cm^2$ V·O·C	H(0.33) $8\times10^{-17}cm^2$ 300℃出现400℃ 退火, $C_I\cdot C_s$	H(0.35) $2.8\times10^{-15}cm^2$ 三空位-氧 500℃退火	H(0.37) $3\times10^{-14}cm^2$ $C_I\cdot C_s$ 或 V·O·C 受主
$H_5(0.29)$ V·O·B $1.3\times10^{-14}cm^2$	H(0.28) $Si_I\cdot Si_I$ 或 V· O·B 450℃退火		H(0.30) $2\times10^{-16}cm^2$ V·O·B	H(0.29) 150℃出现 400℃退火		
$H_6(0.25)$ $1.6\times10^{-14}cm^2$		H(0.27) I-B	H(0.26)		H(0.25) $1\times10^{-15}cm^2$ 400℃ 出现 500℃ 退火	
$H'_{71}(0.20)$ 3.7×10^{-15}	H(0.20) 1×10^{-17} 450℃ 退火					
H_{72} (0.21) $9\times10^{-14}cm^2$ $(V_2)^+$	H(0.22) $(V_2)^+$ 450℃ 退火		H(0.20)	H(0.21) $2\times10^{-16}cm^2$ 300℃ 退火 V-V		
$H_{73}(0.15)$ $7\times10^{-16}cm^2$		H(0.18) 含B			H(0.16) $6.4\times10^{-15}cm^2$ 350℃ 退火	H(0.15) $4\times10^{-15}cm^2$ 700℃ 退火
$H'_2(0.61)$ 与P 有关 $1.8\times10^{-12}cm^2$					H(0.61) $4.5\times10^{-13}cm^2$ 300℃ 退火	
$H'_8(0.11)$ 与P 有关 5.4×10^{-16}				H(0.09) 350℃退火		
		H(0.43)I-B				

在退火温度为 290℃ 的样品上被 H_{73} 覆盖，浓度随退火温度的增高没有明显变化。

表 4 汇总了本文工作和过去所有的不同能量电子辐照 p-Si、一次、二次硼离子注入 p-Si 及中子嬗变掺杂、B^+、P^+ 注入 n-Si 所引入的缺陷，以资比较。

五、总　结

本工作用率窗 7.6—270 ms 的电容 DLTS 及率窗 7—230 μs 的电流 DLTS 测量了低剂量 B^+、P^+ 注入掺硼 p-Si 引入的空穴陷阱及其退火行为。有七种缺陷与注入离子种类无关，因而注 B^+、P^+ 两类样品的 DLTS 谱形状上很相似。比较 K.L.Wang[9]、J.R. Troxell[7]、A.Mitic[5] 及本文的结果，说明了当离子注入的剂量大于 10^{10} cm^{-2} 后，会引进少量与注入离子种类有关的缺陷，而大部分缺陷的缺陷类型与注入离子种类无关。在 600℃ 退火后缺陷浓度均在 10^{13} cm^{-3} 以下或者完全消失。与以前的电子辐照和离子注入的结果比较，本文测得的几个常见辐照缺陷具有较高退火温度，这说明高能量、重离子注入硅引进的缺陷比轻离子引进的缺陷结构更稳定，因而退火温度更高[5,12]。

本工作中除了测得以前报道过的常见空穴能级 H_4(0.35)（V·O·C 受主或 C_i-C_s）、H_5(0.29)（V·O·B 复合团）、H_{72}(0.21)（双空位单受主 V_2^+）外，还有以下主要结果：

1. 用高率窗的电流 DLTS 将电容 DLTS 率窗范围内叠在一起的处于低温端、具有较小浓度的某些空穴陷阱峰分辨开来，并测定了它们的能级和准俘获截面，在注 B^+ 样品中测得 H_{72}(0.21)、H_{73}(0.15)，在注 P^+ 样品中测得 H'_{71}(0.20)、H_{72}(0.21)、H_{73}(0.15)。其中 H'_{71}(0.20)、H_{72}(0.21) 具有与 J.R. Troxell 报道的有很大相对浓度的 H(0.20)、H(0.22) 相似的退火特性。

2. H_{73}(0.15) 和 H_1(0.57)、H'_2(0.61) 及具有很小浓度的 H'_8(0.11) 是四个未见过报道的新能级。比较 H_{73}(0.15) 与文献[2]的结果，认为它是含 B 缺陷。对其余三种缺陷有待于进一步研究。

3. 从 B^+、P^+ 注入掺 B p-Si 所得的以上结果与文献[2]中 B^+、P^+ 注入掺 P 的 n-Si 所产生的空穴陷阱比较，对部分缺陷的构成进行判断，结果列于表 4。

表 4　部分缺陷的构成成份判断

空穴缺陷能级		n^+	P^+	n^+	P^+	缺陷构成成份
本文结果	文献[2]	注入 n-Si		注入 p-Si		
H_0(0.56)	(0.63)	✓	✓	✓	✓	不含 B、P
H_3(0.47)	(0.49)	✓	×	✓	✓	含 B
H_4(0.35)	(0.37)	✓	✓	✓	✓	不含 B、P
H_{73}(0.15)	(0.15)	✓	×	✓	✓	含 B

注：由于多子陷阱的影响，正注入测量少子缺陷能级时会有较大误差，表中每一行第二列括号中的能级值是文献[2]测得的同一缺陷的能级值。

参 考 文 献

[1] 李名复,"现代半导体物理学",科学出版社,待出版.
[2] 陈建新,李名复,李言谨,半导体学报,7,363(1986). J.X. Chen, M.F. Li and Y.J.Li, *Chinese Phys. Lett.*, 2, 401(1985).
[3] 孙瑛兰、陈建新、李名复,半导体学报,8,545(1987).
[4] 罗晋生:离子注入物理,国防工业出版社,1980.
[5] A. Mitic, T. Sato, H. Nishi and H. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, 37, 727(1980).
[6] L. C. Kimerling, Radiation effects in semiconductors, 1976, ed. by N. B. Urli and J. W. Corbert (Inst. Phys, Con. Ser., no. 31, London, 1977), p. 213.
[7] J. R. Froxell, *Solid State Electronics*, 26, 539(1983).
[8] P. M. Mooney, L. C. Cheng, M. Suli, J. D. Gerson and J. W. Corbert, *Phys. Rev.*, B15, 3836(1977).
[9] K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 36, 48(1980).
[10] J. C. Muller, R. Stuck, R. Berger and P. Siffert, *Solid State Electronics*, 17, 1293(1974).
[11] J. M. Meese, Defects in semiconductors, ed. by J. Narayan, and J. Y. Tan, (north Holland, New York, 1981), p. 225.
[12] J. C. Muller, R. Stuck and P. Siffert, in Ton Implantation in Semiconductors, ed. by F. Chernow, J. A. Borders, D. K. Brice Plenum, New York, 1976, p. 65.

DLTS Study of B^+ and P^+ Implantation Associated Defects in p-Si and Their Annealing Behaviour

Sun Jinglan and Li Mingfu
(Graduate School, University of Science and Technology of China)

Chen Jianxin
(Beijing Industrial University)

Abstract

The hole traps produced in p-Si by B and P ion implantations and their annealing behaviours are investigated with capacitance and current DLTS method. Seven hole traps $H_0(0.56)$, $H_3(0.47)$, $H_4(0.35)$, $H_5(0.29)$, $H_6(0.25)$, $H_{72}(0.21)$ and $H_{73}(0.15)$ are found in both B^+ and P^+ implanted samples. H_4、H_5、H_{72} are identified as V·O·C, V·O·B and V_2^+ respectively. H_3 and H_{73} are B related defects. Two hole traps $H_1(0.57)$ and $H_2(0.53)$ are found in B^+ implanted samples and three traps $H_2'(0.61)$, $H_{71}'(0.20)$ and $H_8'(0.11)$ are found in P^+ implanted samples. Compared with other work, all the defects in our work were annealed at higher temperatures.

Key words Ion implantation hole traps capacitance, current DLTS