

# $\text{BF}_2^+$ 注入单晶硅和多晶硅栅快速热退火 氟迁移特性的 SMS 分析\*

张廷庆 刘家璐 李建军

赵元富

(西安电子科技大学微电子所 西安 710071)

(骊山微电子研究所 陕西临潼 710600)

**摘要** 本文借助 SMS 技术,系统地分析了  $45\text{keV}$ ,  $1 \times 10^{14}$ ,  $2 \times 10^{15}$  和  $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{BF}_2^+$  注入单晶硅和  $80\text{keV}$ ,  $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{BF}_2^+$  注入多晶硅栅在快速退火条件下, F 在单晶硅和多晶硅栅中的分布剖面,并对 F 在单晶硅和多晶硅栅中的迁移特性进行了深入的分析和讨论 F 在多晶硅栅中的迁移,不但存在着 F 的扩散,而且还存在着 F 的发射和吸收,据此成功地解释了实验结果

PACC: 6170T, 6170A, 6170W

## 1 引言

我们的研究<sup>[1,2]</sup>表明, $\text{BF}_2^+$  注入多晶硅栅经热退火,分布在  $\text{SiO}_2$  中和  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面的 F,抑制了  $\gamma$  辐射感生的氧化物陷阱电荷和界面陷阱电荷,从而抑制了 PMOSFET 阈值电压的漂移,这是  $\text{BF}_2^+$  注入硅栅 PMOSFET 抗  $\gamma$  辐射的主要原因 但是,在将该技术应用到抗  $\gamma$  辐射 MOS 电路时发现,尽管在最佳注入条件下,有时并不能得到最佳的加固效果 究其原因,主要是对 F 在单晶硅和多晶硅栅中的分布与迁移特性及其与工艺因素的关系还没有研究清楚,因而不能从工艺上加以控制;此外,比较系统地研究  $\text{BF}_2^+$  注入单晶硅和多晶硅栅在快速退火条件下, F 在单晶硅和多晶硅栅中迁移特性的文章还不多见,因此,对其进行深入的研究就显得特别重要 本文借助 SMS 技术,系统地分析了  $\text{BF}_2^+$  注入单晶硅和多晶硅栅在快速热退火条件下, F 在单晶硅和多晶硅栅中的分布及迁移特性,并对实验结果进行了深入的分析和讨论

## 2 样品制备

样品分两部分:一部分是  $\text{BF}_2^+$  注入单晶硅样品,一部分是  $\text{BF}_2^+$  注入多晶硅栅样品 样

\* 国家自然科学基金资助课题

张廷庆 男,教授,主要从事半导体器件物理研究工作

刘家璐 女,副教授,主要从事微电子技术研究工作

赵元富 男,研究员,主要从事半导体器件抗辐射加固研究工作

1996-11-11 收到,1997-01-27 定稿

品制备过程如下。

$\text{BF}_2^+$  注入单晶硅样品: 衬底是电阻率为  $4\sim 8\Omega\cdot\text{cm}$  的 N 型 (100) 硅单晶片。  $\text{BF}_2^+$  注入能量为  $45\text{keV}$ , 注入剂量分别为  $1\times 10^{14}$ 、  $2\times 10^{15}$  和  $5\times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 。 注入完成后进行快速热退火 (RTA), 在 KST-1A 型卤钨灯快速热退火设备中进行。 氮气保护。 退火温度为  $900$ 、  $1100$  和  $1200$ , 退火时间为  $10$  秒。

$\text{BF}_2^+$  注入多晶硅栅样品: 实验样品采用硅栅 P 阱 CMOS 加固工艺制作。 衬底是电阻率为  $4\sim 6\Omega\cdot\text{cm}$  的 N 型 (100) 硅单晶片。 首先在  $1000$  干氧气氛中生长  $40\text{nm}$  厚的栅氧化层, 然后在  $900$  氮气中退火  $30$  分钟, 接着在栅氧化层上采用 LPCVD 法在  $625$  下淀积  $500\text{nm}$  厚的多晶硅薄膜, 最后向多晶硅注入  $\text{BF}_2^+$ 。 注入能量和注入剂量分别为  $80\text{keV}$  和  $2\times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 。 注入完成后, 将大片分割成小片, 准备进行快速热退火。 快速热退火在 KST-1A 型卤钨灯快速热退火设备中进行。 氮气保护。 退火温度为  $1000$ , 退火时间分别为  $10$  秒、  $20$  秒和  $40$  秒。

采用型号为 CAMECA MS 3F 和 4F 二次离子质谱仪 (SMS), 分析 F 在单晶硅和多晶硅栅中退火前后的分布剖面。

### 3 实验结果

图 1 示出了  $45\text{keV}$ 、  $1\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$   $\text{BF}_2^+$  注入单晶硅快速退火前后 F 的 SMS 分布剖面。 可以看到, 退火前, F 在单晶硅中呈高斯分布, 平均投影射程  $R_p$  大约为  $40\text{nm}$ 。 经  $900$ 、  $10$  秒快速退火后, 大部分的 F 已迁移出硅表面, 而  $1100$ 、  $10$  秒退火后, F 几乎已全部迁移出硅表面外。

图 2 示出了  $45\text{keV}$ 、  $2\times 10^{15}\text{cm}^{-2}$   $\text{BF}_2^+$  注入单晶硅快速退火前后 F 的 SMS 分布剖面。

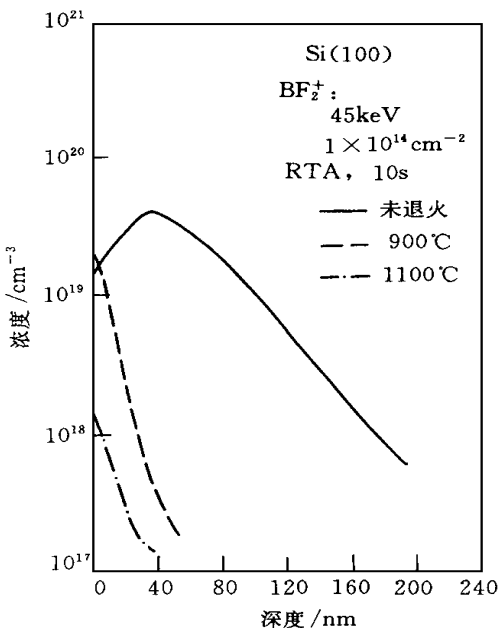


图 1  $45\text{keV}$ 、  $1\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$   $\text{BF}_2^+$  注入单晶硅快速退火前后 F 的 SMS 分布剖面

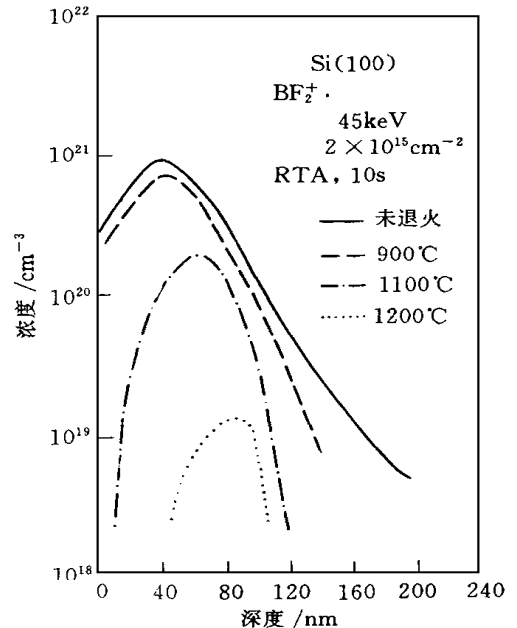


图 2  $45\text{keV}$ 、  $2\times 10^{15}\text{cm}^{-2}$   $\text{BF}_2^+$  注入单晶硅快速退火前后 F 的 SMS 分布剖面

可以看到, 900、10 秒退火后, F 峰高度下降, 分布宽度变窄. 随着退火温度增加, F 峰高度不断下降, 分布宽度不断变窄. 还可看到, 随着退火温度增加, F 峰位置向单晶硅体内移动.

图 3 示出了  $45\text{keV}$ 、 $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$   $\text{BF}_2^+$  注入单晶硅快速退火前后 F 的 SMS 分布剖面. 可以看到, 经  $1100^\circ\text{C}$ 、10 秒退火后, F 浓度在表面有所下降, 大部分的 F 仍留在单晶硅体内, 并形成双峰分布. 除了 F 的注入峰外, 还在距表面大约为  $2R_p$  处形成了另一个 F 峰.

图 4 示出了  $80\text{keV}$ 、 $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$   $\text{BF}_2^+$  注入多晶硅栅快速退火前后 F 的 SMS 分布. 可以看到, 退火前 F 在多晶硅中呈高斯分布, 平均投影射程  $R_p$  大约为  $65\text{nm}$ . 经  $1000^\circ\text{C}$ 、10 秒退火后, F 的峰值浓度降低, 分布宽度变窄, 并在距表面大约为  $2R_p$  处形成了另一个峰值浓度较低的 F 峰. 随着退火时间的增加, 这两个 F 峰的高度不断下降, 分布宽度不断变窄. 还可看到, 经快速退火后, 部分的 F 已从多晶硅迁移到  $\text{SiO}_2$  中, 并在  $\text{Poly-Si}/\text{SiO}_2$  界面和  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面各形成一个 F 峰. 这两个 F 峰的高度随退火时间的增加而增加. 在  $\text{Poly-Si}/\text{SiO}_2$  界面的 F 峰高于  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面的 F 峰.

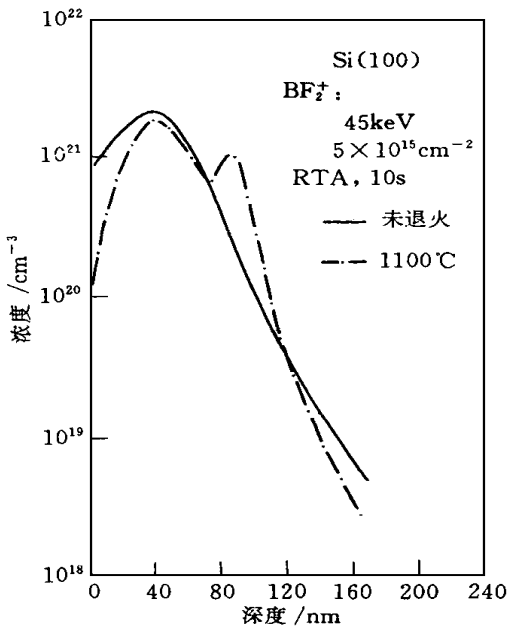


图 3  $45\text{keV}$ 、 $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$   $\text{BF}_2^+$  注入单晶硅快速退火前后 F 的 SMS 分布剖面

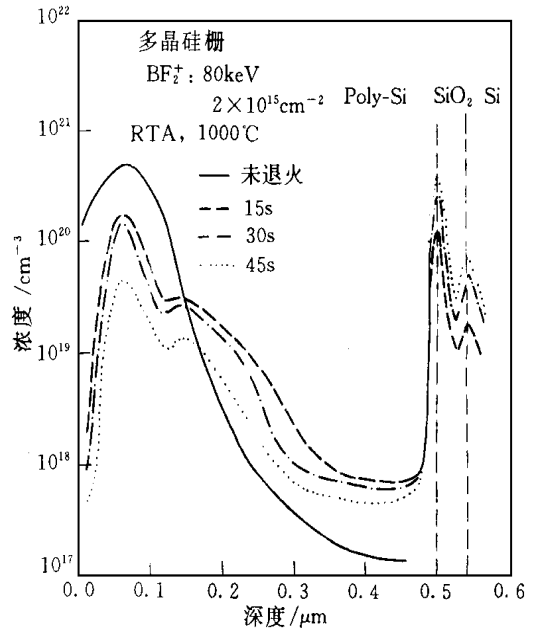


图 4  $80\text{keV}$ 、 $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$   $\text{BF}_2^+$  注入多晶硅栅快速热退火前后 F 的 SMS 分布剖面

## 4 分析和讨论

上述 SMS 分析表明,  $\text{BF}_2^+$  注入单晶硅和多晶硅栅经快速退火后, F 在单晶硅和多晶硅栅中的分布和迁移有如下几个明显的特征: 无论是在单晶硅中, 还是在多晶硅中, 随着退火温度的升高(或退火时间的增加), F 峰高度不断下降, 分布宽度不断变窄, 如图 1、图 2 和图 4; 除 F 的注入峰外, 还在距表面大约为  $2R_p$  处形成了另一个较小的 F 峰, 如图 3 和图 4; 在多晶硅栅中, 快速退火后, 部分 F 通过多晶硅已迁移到  $\text{SiO}_2$  中, 并在  $\text{Poly-Si}/\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面各形成一个 F 峰, 前一个 F 峰高于后一个 F 峰, 随着退火时间的增加, 这两个 F 峰也随之增高, 如图 4.

F 在单晶硅中的溶解度很低,注入到单晶硅中的 F 在高温下将以很高的速率外扩散到表面外,从而使 F 峰高度降低,分布宽度变窄,这可从图 1 和图 2 得到证实。从图 1 可以看到,退火温度为 900 ,大部分的 F 已外扩散到表面外;退火温度升高到 1100 ,注入的 F 几乎已全部扩散到表面外。从图 2 也看到了类似的现象: F 从单晶硅体内向表面外扩散, F 峰随之降低,分布宽度也随之变窄;退火温度升高, F 的外扩散增加, F 峰高度不断降低,分布宽度不断变窄。

F 在多晶硅中的迁移要复杂得多,这是因为多晶硅在结构上要比单晶硅复杂得多,它不但包含有与单晶硅相似的晶粒,而且还有环绕晶粒四周的晶粒间界。Tseng 等认为<sup>[3]</sup>, F 在多晶硅中的迁移,除 F 在晶粒内和在晶粒间界的扩散外,还存在着 F 在晶粒与晶粒间界之间的发射和吸收。从 F 的扩散考虑,由于 F 在晶粒间界的扩散比在晶粒内的扩散快得多,因此可认为 F 在晶粒内的扩散可忽略,仅在晶粒间界以很快的速度迁移;从 F 的发射和吸收考虑,由于 F 从晶粒内向晶粒间界的发射比从晶粒间界到晶粒内的吸收大得多,因此只考虑 F 从晶粒内向晶粒间界的发射。在高温下, F 从晶粒内向晶粒间界发射,发射到晶粒间界的 F,一部分通过晶粒间界很快地迁移出多晶硅表面,一部分则通过晶粒间界很快地迁移到 Poly-Si/SiO<sub>2</sub> 界面,结果造成 F 峰高度降低,分布宽度变窄。退火温度升高(或退火时间增加), F 在晶粒内的发射增加, F 在晶粒间界的扩散加快,结果造成 F 峰高度随退火温度增加(或退火时间的增加)而降低,分布宽度随退火温度增加(或退火时间的增加)而变窄。

Tseng 等在上述研究中(F<sup>+</sup>注入能量为 60keV、注入剂量为  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ )<sup>[3]</sup>,只观察到一个 F 的注入峰,而我们在图 4 中观察到两个 F 峰:一个为 BF<sub>2</sub><sup>+</sup> 的注入峰,另一个较小的 F 峰显然与 BF<sub>2</sub><sup>+</sup> 注入特性有关。BF<sub>2</sub><sup>+</sup> 是分子离子,质量数为 49,比质量数为 19 的 F<sup>+</sup> 重得多,因此, BF<sub>2</sub><sup>+</sup> 注入多晶硅形成非晶层所需的临界注入剂量比 F<sup>+</sup> 要低得多。BF<sub>2</sub><sup>+</sup> 注入单晶硅形成非晶层所需的临界注入剂量大约为  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ <sup>[4]</sup>。由于多晶硅薄膜在结构上是由不同晶向的众多小晶粒构成的,因此可认为多晶硅形成非晶层所需的临界注入剂量与单晶硅大体相当。我们的试验中采用的 BF<sub>2</sub><sup>+</sup> 注入剂量为  $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ,足以使多晶硅表层形成非晶层。在高温退火期间,非晶层经再结晶转变为多晶,并在注入层与多晶界面处(大约距表面  $2R_p$ ) 残留下不同程度的缺陷损伤。该残留损伤缺陷具有俘获和富集 F 原子的作用<sup>[5]</sup>(也可称之为损伤缺陷对 F 的吸收作用),因此在该处形成了峰值浓度较小的另一个 F 峰——F 的损伤缺陷吸收峰。随着退火温度的增加(或退火时间的增加),注入损伤逐渐恢复,损伤缺陷吸收的 F 逐渐被释放出来(也可称之为损伤缺陷对 F 的发射作用),这个 F 损伤缺陷吸收峰随之降低,分布宽度也随之变窄。在图 3 中我们也观察到这个类似的 F 的损伤缺陷吸收峰。图 1 中并没有观察到这个损伤缺陷吸收峰,这是因为  $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$  剂量的 BF<sub>2</sub><sup>+</sup> 不足以形成非晶层,注入损伤较轻,经 900 和 1100 退火后,损伤已恢复,不存在吸收 F 的损伤缺陷区。图 2 中 BF<sub>2</sub><sup>+</sup> 的注入剂量为  $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ,大于形成非晶层所需的临界注入剂量,应该观察到距表面大约为  $2R_p$  处的 F 的损伤缺陷吸收峰。但因该样品是由 CAMECA MS 3F 二次离子质谱仪测量的,灵敏度比 CAMECA MS 4F 低,故这个较小的 F 的损伤缺陷吸收峰没被分辨出来。虽然这个较小的 F 的损伤缺陷吸收峰没被分辨出来,但我们观察到 F 分布随退火温度增加除降低变窄外,还向单晶硅体内移动了大约一个  $R_p$  的距离。这表明,  $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  剂量的 BF<sub>2</sub><sup>+</sup> 在单晶硅表面已形成了非晶层,存在着严重的注入损伤。虽经 900、1100 和 1200 退火,损伤并没完全恢复,还存在着残留损伤,它吸收 F 并表现为随退火温度增加而向体内

移动 这从另一个侧面说明较小的 F 的损伤缺陷吸收峰虽未被分辨出来, 但确实存在

在 Poly-Si/ $\text{SiO}_2$  界面, 由于 LPCVD 淀积的多晶硅与  $\text{SiO}_2$  在结构上不匹配, 在界面上产生了大量的缺陷 在热退火期间, 多晶硅晶粒内的 F 向晶粒间界发射, 通过晶粒间界快扩散到 Poly-Si/ $\text{SiO}_2$  界面, 被界面上的缺陷所俘获(或吸收), 因而形成了 Poly-Si/ $\text{SiO}_2$  界面的 F 峰 在 Poly-Si/ $\text{SiO}_2$  界面的缺陷不但存在着对 F 的吸收, 也存在着对 F 的发射 从该界面发射的 F 则通过  $\text{SiO}_2$  网络扩散到  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面 在  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面存在着过渡层, 它包含有大量的结构缺陷和悬挂键, 同样具有吸收和发射 F 的本领 通过  $\text{SiO}_2$  网络扩散到  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面的 F 被过渡层中的结构缺陷和悬挂键所吸收, 因而形成了  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面的 F 峰 显然, 这两个界面对 F 的吸收和发射也随退火温度的增加(或退火时间的增加)而增加, 因而  $\text{SiO}_2$  界面上这两个 F 峰也随退火温度的增加(或退火时间的增加)而增加 由于 Poly-Si/ $\text{SiO}_2$  界面是由多晶硅淀积在  $\text{SiO}_2$  上形成的, 它比硅热氧化生长  $\text{SiO}_2$  形成的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面有更多的缺陷, 因而 Poly-Si/ $\text{SiO}_2$  界面的 F 峰要比  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面的 F 峰要高

还须指出, 多晶硅中注入损伤缺陷和  $\text{SiO}_2$  两个界面的缺陷有着本质的不同 注入损伤缺陷随退火温度的增加(或退火时间的增加)而逐渐减少, 因而 F 的损伤缺陷吸收峰也随之降低  $\text{SiO}_2$  两个界面上的缺陷是一种结构缺陷, 它并不随退火温度的增加(或退火时间的增加)而减少, 而对 F 的吸收却随之增加, 因而  $\text{SiO}_2$  界面上的两个 F 的吸收峰也随之增加

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 张廷庆, 刘家璐, 张正选, 等, 电子学报, 1995, 23: 88~ 91
- [ 2 ] 刘家璐, 张廷庆, 张正选, 等, 电子科学学刊, 1994, 16: 541~ 544
- [ 3 ] H. H. Tseng, M. Orlovski, P. J. Tobin *et al.*, IEEE Electron Device Lett., 1992, 13: 14~ 16
- [ 4 ] B. A. MacIver and E. Greenstein, J. Electrochem. Soc., 1977, 124: 273~ 275
- [ 5 ] M. Y. Tsai, D. S. Day and B. G. Streetman, J. Appl. Phys., 1979, 50: 188~ 192

## SMS Analysis of Migration Characteristics of Fluorine in $\text{BF}_2^+$ Implanted Si and Poly-Si Gate Under Rapid Thermal Annealing

Zhang Tingqing, Liu Jialu and Li Jianjun

(Microelectronics Research Institute, Xiidian University, Xi'an 710071)

Zhao Yuanfu

(Lishan Microelectronics Research Institute, Shanxi Lintong 710600)

Received 11 November 1996, revised manuscript received 27 January 1997

**Abstract** Distribution profiles and migration characteristics of fluorine in Si and Poly-Si gate on  $\text{BF}_2^+$  implanted Si with an energy of 45keV and doses of  $1 \times 10^{14}$ ,  $2 \times 10^{15}$  and  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  and Poly-Si gate with an energy of 80keV and doses of  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  under rapid thermal annealing have been analyzed systematically and deeply by SMS. Migration of fluorine in Si and Poly-Si gate exists not only diffusion of fluorine, but also absorption and emission of fluorine, and experiment results are explained successfully by it

**PACC:** 6170T, 6170A, 6170W