

# 扩展电阻分析对砷在硅中本征扩散系数的研究\*

卢志恒 罗 晏 王大椿

(北京师范大学低能核物理所, 北京)

1988年3月14日收到

本文扼要叙述了扩展电阻分析用以测量较低浓度砷的剖面的有效性, 进而研究了较低浓度砷在硅中的扩散问题。由于通过快速热退火对样品进行预处理, 排除了辐照损伤对扩散系数测定的影响, 从而测得砷在硅中本来意义上, 即替位扩散意义下的本征扩散系数。如所预期, 这组数据比国外直至目前所测得的数据要低。浓度剖面的实验数据由非线性扩散方程的数值解进行拟合。结果表明: SUPREM III 所采用的模型在较高浓度区扩散系数随浓度递增速率较小, Hu 理论仍然和本实验较符合。本文还求得了扣除辐照损伤增强扩散效应后, 砷在硅中的激活能为 4.42eV。

主题词: 扩散, 硅中杂质砷, 扩展电阻

## 一、引言

近年来, 美国推出 SUPREM III 模拟程序以适应半导体器件生产的需要。扩散是 SUPREM III 的核心内容之一<sup>[1]</sup>。为统一 B、P、As 在 Si 中的扩散, SUPREM III 采用了多重带电空位的扩散模型。比如对于 As, 其有效扩散系数表示为

$$D_{eff} = D_i^0 + D_i^- \left( \frac{n}{n_i} \right) \quad (1)$$

这表明 As 的扩散起因于两种机制: 其一是中性空位的扩散机制, 而本征扩散系数由  $D_i^0$  表示; 其二是带一个负电荷的空位扩散机制, 其本征扩散系数由  $D_i^-$  表示, 而对有效扩散系数的贡献为  $(n/n_i)D_i^-$ 。最近, 美国 Stanford 大学的 Hoyt 和 Gibbons 为了进一步解释高浓度的增强扩散效应, 还引入了带两个电荷的空位扩散机制<sup>[2]</sup>

$$D_{eff} = D_i^0 + D_i^- \left( \frac{n}{n_i} \right) + D_i^- \left( \frac{n}{n_i} \right)^2 \quad (2)$$

根据本文作者的近期研究, 高浓度砷在硅中的扩散过程, 伴随着相变发生, 其初期出现一种亚稳分畴分解, 情况比较复杂<sup>[3-5]</sup>, 超出了本文的讨论范围。在中、低浓度下, 多重带电空位扩散机制的提出, 更多地是出于对各种不同杂质在硅中的扩散建立一个统一的扩散

\* 国家自然科学基金资助项目。

模型的考虑。其正确性需要实验上的鉴别。

Hu 早先提出,由于空位带电,将形成一个内部电场。这个电场将增强杂质的扩散。扩散系数和本征扩散系数之间的关系被导出为<sup>[6]</sup>

$$D = h \left( \frac{1 + \beta f}{1 + \beta} \right) D_i \quad (3)$$

后来 Fair 用实验证实了 Hu 理论,并给出了扩散激活能为  $4.1\text{eV}$ <sup>[7]</sup>。

本工作试图在目前条件下,利用扩展电阻分析,测量中、低浓度 As 在 Si 中的扩散,以讨论 SUPREM III 中所采用的扩散机制是否更为合理。

本文先对扩展电阻分析进行浓度剖面的测量作简要的介绍和必要的实验对照,进而讨论 As 在 Si 中扩散的测量结果。

## 二、样品制备和背散射实验

200keV 的 As 离子沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向(倾角 $7^\circ$ )注入电阻率为  $25\Omega \cdot \text{cm}$  的 P 型 Si。注入的标称剂量为  $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 。

为阻挡 As 在退火过程中的外扩散,注入后的硅片在  $400^\circ\text{C}$  下,用化学沉积法进行低温氧化处理。结果在原有硅表面上沉积一层厚度为  $0.1\mu\text{m}$  左右的  $\text{SiO}_2$  薄膜。

样品的快速热退火处理是在国产的 10kW 碘钨灯退火装置中进行。考虑到热电偶测量结果和实际退火温度可能出现偏差,利用银的熔化温度对炉温进行了校正。本文后面提到的快速热退火都是指  $1150^\circ\text{C}/10$  秒条件下进行的。经快速热退火预处理的样品,再进行各种不同温度和不同时间的常规电炉退火以测量 As 的扩散。

对制备好的样品,我们进行的测量有方块电阻值测量,扩展电阻分析和背散射分析。背散射是用 2MeV 的 He 离子进行的。由于样品所含的 As 的原子浓度不高,为求得较低的统计偏差,He 离子的分析剂量为  $100\mu\text{C}$ 。

## 三、扩展电阻分析对低剂量砷在硅中杂质浓度剖面的测量

扩展电阻分析是利用间距为  $20\mu\text{m}$  的二探针,两端加以  $5\text{mV}$  的恒定电压,通过测定电流值,以求得扩展电阻值,然后转换为电阻率。为了进行浓度剖面的测量,需要将样品磨出一个小角平面。磨出的平面和样品原表面的夹角可以小到  $0.001$  度的数量级。这样便于对较浅层的样品进行剖面分析<sup>[8]</sup>。我们采用的设备是美国 SSM 公司 100 C/2 型扩展电阻分析仪。仪器可以自动地以  $0.5-100\mu\text{m}$ (分级可调)为步距逐步测出不同深度的扩展电阻值。通过计算机按照修正的 Irvin 曲线再换算出杂质浓度。对于 Si 中的 n 型杂质,这种换算的估计误差为  $4.5\%$ 。在电激活固溶度以下,对未激活的因子也作了校正。应当强调的是,校正之后仪器给出的浓度值是杂质浓度而不是载流子浓度<sup>[9]</sup>。因此,用扩展电阻分析测定杂质浓度必须十分注意电激活固溶度所给予的限制。一旦杂质浓度超过电激活固溶度,可能出现相变,或者按通常的说法,形成某种集团,使杂质原子不可能全部电激活。Lietoila 等人所测定的数据<sup>[10]</sup>以及本文作者所建立的电激活固溶度和退火温度

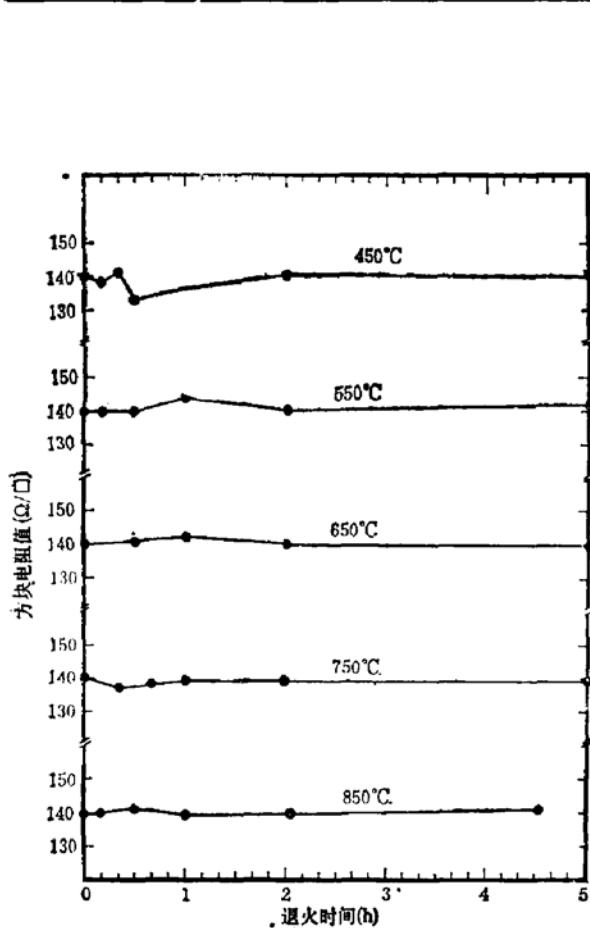


图1 方块电阻在后退火中与退火时间的关系

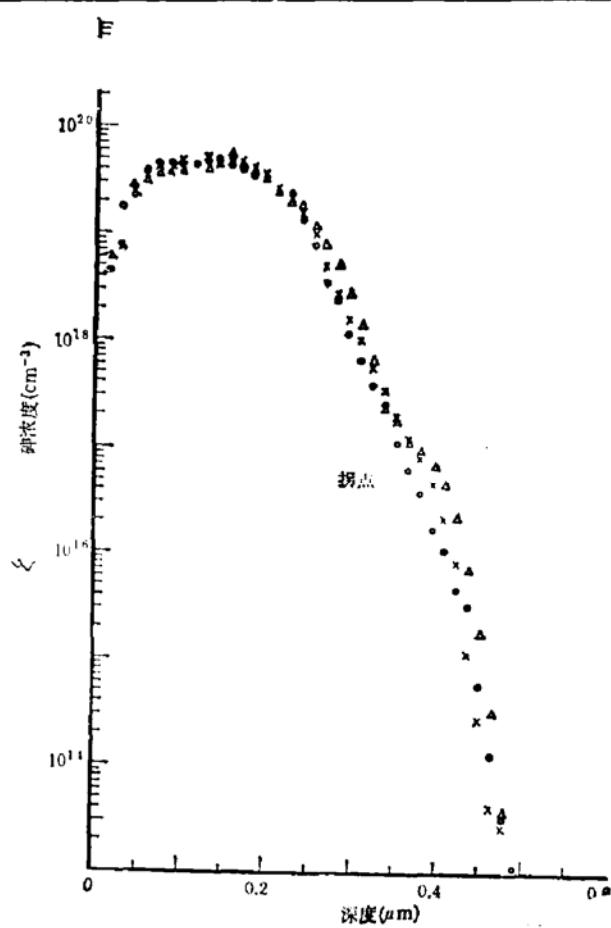


图2 扩展电阻分析的重复性

的关系<sup>[3]</sup>都表明，对于通常半导体器件工艺所采用的退火温度，As 的电激活固溶度高于  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。这就是说，对于含 As 的 Si 样品，只要杂质浓度不高于  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，扩展电阻分析是行之有效的测量杂质剖面的方法。本文所制备的样品经快速退火之后，有些还要进行各种后退火，都是符合这一条件的。这一点不难取得直接的证据。

对于剂量为  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  的 As 注入 Si 经  $1150^\circ\text{C}/10\text{s}$  快速热退火制备的样品，进行了  $450^\circ\text{C}, 550^\circ\text{C}, 650^\circ\text{C}, 750^\circ\text{C}$  和  $850^\circ\text{C}$  的等温退火，其方块电阻值都没有出现有意义的变化，如图(1)所示。可是，在高浓度情况下结果十分不同，如我们已经报道过<sup>[3]</sup>，方块电阻值随温度递增， $750^\circ\text{C}$  取得极大值。它和载流子失活，相变的发生等现象是联系在一起的。在低浓度下，方块电阻值不随后退火而变化，表明不存在载流子的失活问题。同时，还对  $750^\circ\text{C}/10\text{h}$  退火后和退火前的样品做了  $2\text{MeV}$  的 He 离子背散射分析，背散射谱没有明显的变化。所测得的杂质浓度剖面和用扩展电阻法测得的结果大体吻合：As 的剂量用前法测得为  $0.89 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ，用后法测得为  $0.84 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。其中背散射浓度测量误差为 10% 左右。

扩展电阻的测量结果和探针的状态关系甚大。在长期测试过程中，需不断用标准试样对探针的接触电阻进行检验。必要时需对探针进行打磨，调整到规定的数值。采用这一程序，扩展电阻分析的可靠性是有保证的。图 2 表示经快速热退火制备的样品，不同测试者在不同时间的测量结果，其重复性是明显的。

前面的讨论，说明了对 As 的中、低浓度的测量，扩展电阻法是可靠的。低浓度的剖

面测量,通常采用二次离子质谱(SIMS)。但当用 SIMS 测量低浓度 As 时,在  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  附近常常遇到很难克服的噪声。可是,如图 2 所示,应用扩展电阻法,浓度可测到低至  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 。

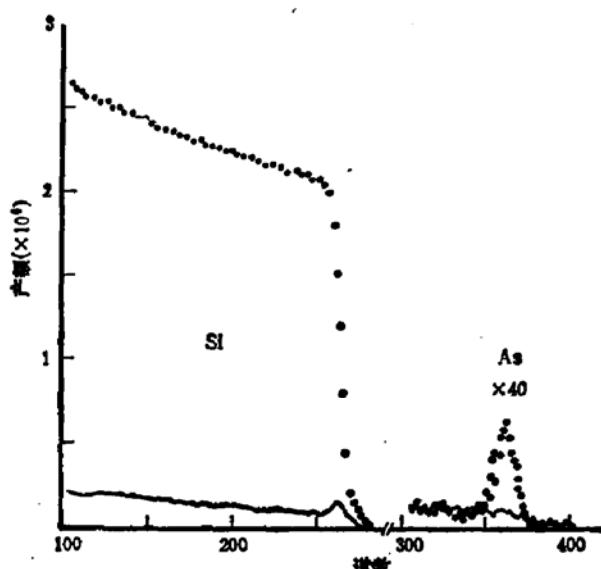


图 3 2MeV He 离子沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向的沟道对准谱

#### 四、中、低浓度砷在 硅中的扩散

在以往的实验工作中,人们都承认用离子注入进行掺杂,在退火初期会发生增强扩散效应,并且已有数学模型进行描述<sup>[11]</sup>。而进行扩散系数测定时,特别是决定本征扩散系数时,又恰恰忽略了这一点<sup>[12,13]</sup>。为了避免辐照损伤影响扩散系数的测定,离子注入以后先进行

$1150^\circ\text{C}/10$  秒快速热退火预处理,然后进行  $900^\circ\text{C}; 950^\circ\text{C}; 1000^\circ\text{C}; 1050^\circ\text{C}$  和  $1100^\circ\text{C}$  的常规电炉热退火。下面分别讨论对所制备的样品的测量结果。

A. 对于经快速热退火预处理的样品,在 $\langle 100 \rangle$ 晶向上进行了背散射沟道分析。图 3 左边硅的沟道对准谱清楚地表明,退道产额在 5% 左右;而砷的对准谱却几乎被背景噪声淹没了。不过这已经表明,快速热退火后晶体已经得到充分的恢复。如果用经过快速热退火预处理的样品作初始状态,去研究不同温度下后退火的行为,就排除了辐照损伤引起的增强扩散效应对测定扩散系数的影响。

B. 图 4 和图 5 给出了用扩展电阻法对分别经过  $1000^\circ\text{C}/30\text{min}, 1\text{h}$  和  $1100^\circ\text{C}/15\text{min}, 30\text{min}$  后退火的样品中 As 的杂质浓度剖面的测量结果。图中的实线表示根据 Hu 理论对本征扩散的拟合结果。拟合的方法如下:考虑式(3),可以得到一个非线性扩散方程

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ h \left( \frac{1 + \beta f}{1 + \beta} \right) D_i \right] \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

式中  $h$  和  $f$  都是浓度  $c$  的函数<sup>[6]</sup>。以 Fair 的计算值<sup>[17]</sup>为参考值,逐次修改  $D_i$  的取值。对每一个  $D_i$  的设定值,用超松弛迭代法去求解方程(4),在半对数坐标中将方程(4)的解和实验结果进行比较,求得标准偏差。使标准偏差取极小值的  $D_i$  作为我们所测得的本征扩散系数之值。这样求出的 As 在  $1000^\circ\text{C}$  和  $1100^\circ\text{C}$  退火温度下本征扩散系数  $D_i$  分别为  $0.56 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  和  $0.16 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。相应的标准偏差分别为 2.3% 和 0.89%。这里测得的  $D_i$  之值分别比 Fair 的计算值要低  $1/3$  到  $1/2$ 。事实上,这是所预期的,因为这里排除了辐照损伤对本征扩散系数测定的影响。

C. 同时我们还研究了  $900^\circ\text{C}, 950^\circ\text{C}$  和  $1050^\circ\text{C}$  的扩散,并用和上面指出的同样的方法求得了相应温度下的扩散系数  $D_i$ 。把所求得的  $D_i$  之值标在图(6)中,并在图 6 的半对数坐标中用直线去拟合本征扩散系数  $D_i$  和温度  $T$ (实际上是  $1/T$ )之间的关系。拟合的结果是

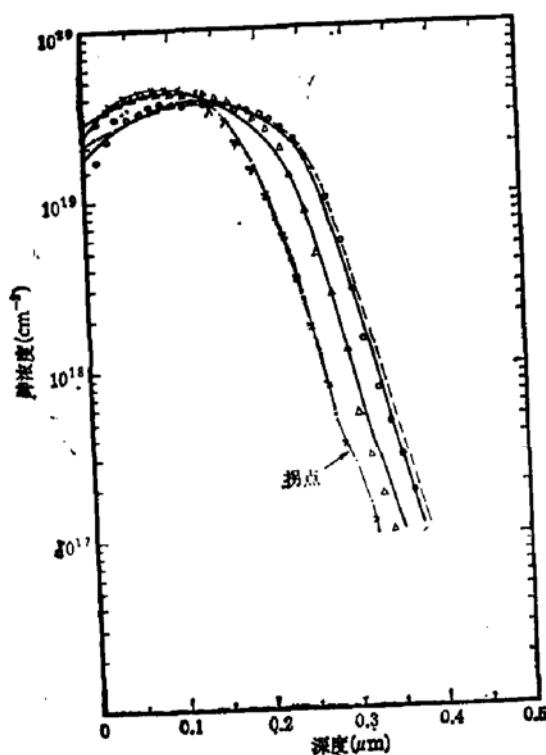


图4 在1000°C下砷在硅中的扩散。  
RTA;  $\Delta$ —RTA + 1000°C/30min;  $\circ$ —  
RTA + 1000°C/1h; —Hu理论; -·-初  
始分布; ---人为提高扩散系数后的计算结果

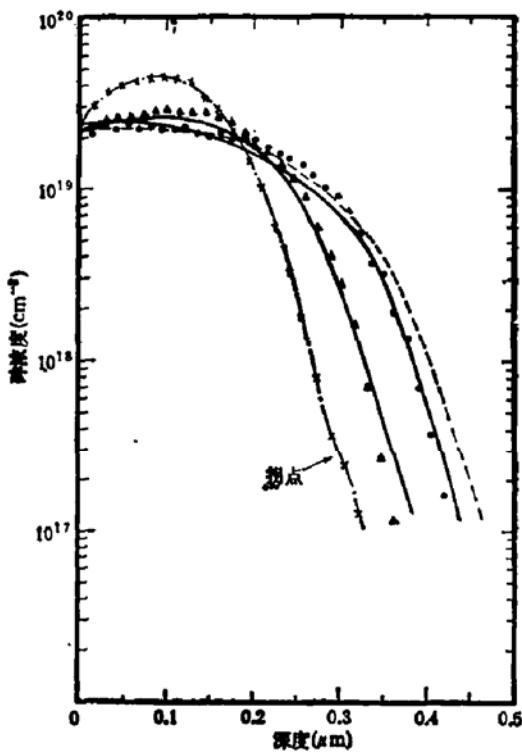


图5 在1100°C下砷在硅中的扩散。  
 $\Delta$ —RTA + 1100°C/15min;  $\circ$ —  
RTA + 1100°C/30min. 其余同图4

$$D_i = 306 \exp(-4.42 \text{eV}/kT) \quad (5)$$

可以看出,激活能是4.42eV,比Fair求得的数值略高。在图上表现为本拟合直线在Fair拟合直线的下方,但斜率的绝对值略高。这是扩散系数在数值上变小,扩散激活能提高的必然结果。在前面的讨论中,我们假定扩散系数的降低是由于排除了辐照损伤对扩散的贡献。而拟合直线斜率的绝对值的增加也可以用这个因素来解释。因为在较低退火温度下,辐照损伤恢复得较慢,因而对扩散的增强效应较明显。而在较高退火温度下,只在初始的短暂时刻有扩散增强效应,对整个退火过程影响就较小。这样,本工作和Fair的工作在高温区差别就较小。

D. 现在讨论 SUPREM III 与 Hu 理论的联系与区别,及其对实验结果的拟合。对于式(3)可以求出两种极限情形的近似表达式。当  $c \gg n_i$ , 则有

$$D \doteq 2 \left( \frac{c}{n_i} \right) D_i \doteq 2 \left( \frac{n}{n_i} \right) D_i \quad (6)$$

这里假定 As 杂质 100% 激活,即  $c = n$ 。当  $c \ll n_i$ , 则

$$D = 2D_i = 2 \left( \frac{n_i}{n} \right) D_i \quad (7)$$

如果将式(6)和(7)联合成一个表达式,则

$$D = \begin{cases} 2 \left( \frac{c}{n_i} \right) D_i & (c > n_i) \\ 2D_i & (c \leq n_i) \end{cases} \quad (8)$$

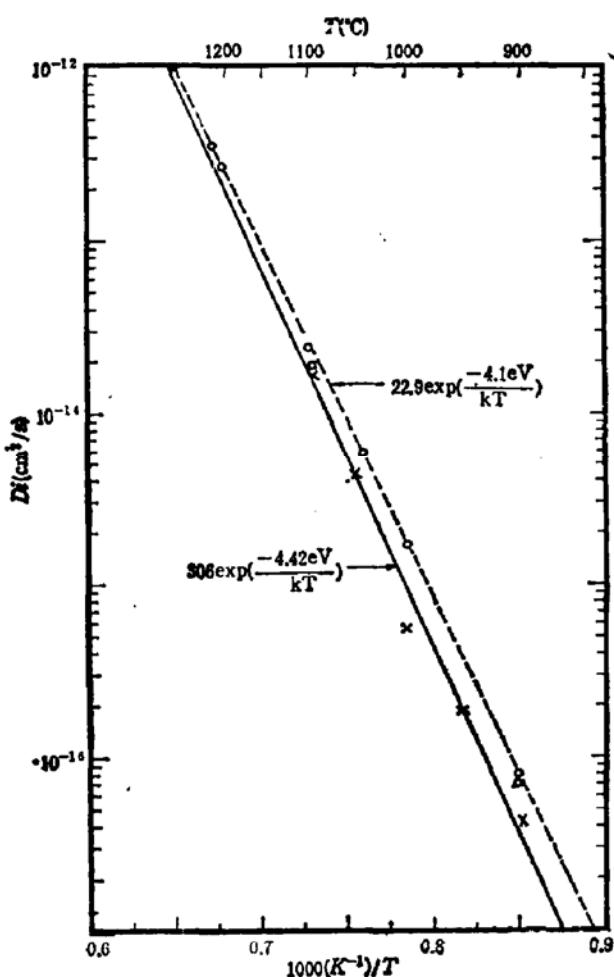


图 6 本征扩散系数和温度的关系。  
 ×—本工作；○—Fair 等[7]；□—Chan 等[7]；△—Baldo 等[7]，---Fair 拟合；  
 ——本工作

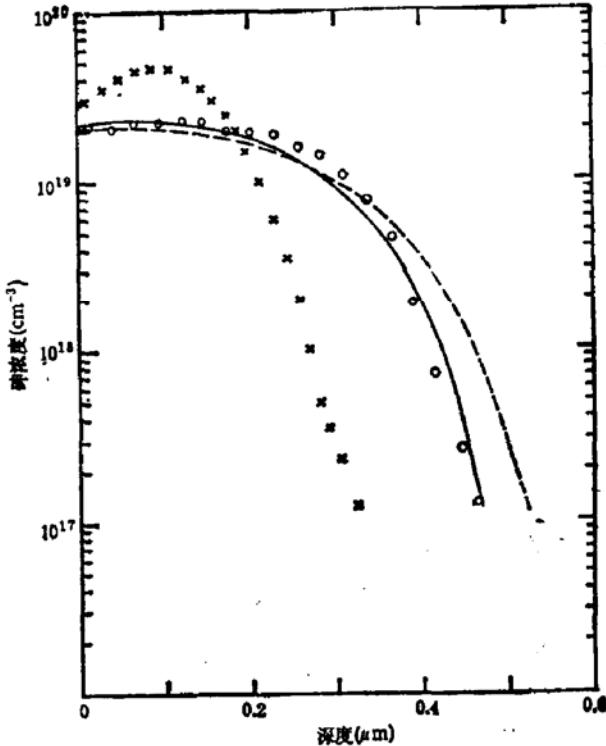


图 7 SUPREM III 与实验数据的比较。  
 ×—RTA；○—RTA + 1100°C/30min；—  
 SUPREM III: —D = D\_i (n/n\_i)

或者

$$D = 2 \left( \frac{n}{n_i} \right) D_i \quad (9)$$

上式需要注意到当  $n < n_i$  时, 取  $n = n_i$ 。式(8)或式(9)是 Hu 氏理论的一种近似表达式。在 SUPREM III 中, 扩散系数表示为式(1), 与式(9)的主要区别在于增加了一项中性空位扩散系数  $D_i^0$ , 它是与浓度无关的。在 SUPREM III 中<sup>④</sup>,  $D_i^0$  和  $D_i^-$  的取值为

$$D_i^0 = 0.66 \exp(-3.44 \text{ eV}/kT) \quad (10)$$

$$D_i^- = 12.0 \exp(-4.05 \text{ eV}/kT) \quad (11)$$

按照式(9), 扩散系数与浓度成正比, 高浓度区的扩散系数数值较大。在式(1)中存在  $D_i^0$  项的结果是相对地降低了式(1)右边第二项  $\left( \frac{n}{n_i} \right) D_i^-$  在高浓度区的增强作用。因为式(1)右边第二项来自 Hu 理论式(9)。图 4 和图 5 中的实线是按 Hu 理论进行拟合的结果。和实验结果比较可以发现, 尽管按照式(9)高浓区的扩散得到增强, 有些曲线仍表

现为扩散欠充分。对于这种情况，如果我们人为地提高一些扩散系数使得较高浓度区的理论曲线（虚线）和实验结果符合，则较低浓度区的理论曲线超过了实验值。这说明用 Hu 理论来描述中低浓度扩散时，较高浓度区的扩散增强仍嫌不足。可是，如前所述，SUPREM III 却向着相反方向修正扩散系数的表达式。这里以 1100°C/30min 为例作具体说明。由式(10),(11)可得  $D_i^0 = 0.156 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $D_i^- = 0.163 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ 。图 7 的虚线表示按式(1)的计算结果，明显地显示出较低浓度区过扩散而较高浓度区欠扩散的情况。如今  $D_i^0 = 0$ ，即 SUPREM III 归结为 Hu 理论，其计算结果用实线表示。和虚线相比，实线在高浓区分布较深，而在低浓度区则扩散得小多了。而如令  $D_i^- = 0$ ，则只能使高浓区扩散得更不充分。因此，相对地说，Hu 理论和实验较符合。

E. 由于扩展电阻分析可以测得很低的浓度值，从而为发现低浓度区的一些新现象提供了可能。比如图 2 中，任何一条曲线在  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  附近都出现了拐点。这是用 SIMS 不易发现的。这一现象的一个可能解释是：在快速退火的初始时刻，由于辐照损伤形成的无序层，其恢复过程虽然是短暂的，但仍然需要时间。这时扩散非常快，并且以中性扩散机制为主，较低浓度有较深的前沿。一旦晶格得到恢复，载流子得到激活，带一个负电荷的空位扩散机制起主导作用，或者说 Hu 理论支配着这一过程，较高浓度区的扩散得到加强。这样就形成了类似于磷的浓度剖面，即存在一个拐点，拐点下方为一肩峰。虽然没有磷那样突出，但图 2 的每条曲线都显示了这一点。图 4 和图 5 的初始分布都是快速热退火预处理的结果，同样都存在拐点。为清楚起见用锁线将实验数据连起来，并在拐点处标上箭头。图 4 中经 1000°C/30min 退火，拐点依然可见；但更长时间如 1 小时退火，则拐点和肩峰都消失，实际上被较高浓度区的扩散淹没了。而图 5 经 1100°C/15min 后退火，拐点和肩峰都不见了。图 4 和 5 所显示的拐点和肩峰被吞没过程也表明在快速热火过程中出现拐点可能存在两种不同的退火机制，一旦带一个负电荷的空位扩散机制占优势，如图 4 和图 5 的后退火过程，则经过一定的时间过程，拐点即消失。

## 五、总 结

本文主要利用扩展电阻分析研究了 As 在 Si 中的扩散问题。在样品制备时，采用快速热退火进行预处理，使晶格得到充分恢复，排除了辐照损伤对扩散系数测定过程的影响，结果表明：

1. 对于中、低浓度的 As 在 Si 中的扩散问题，和 SUPREM III 相比，Hu 理论和本实验结果符合得更好些。
  2. 本文求得扩散系数普遍低于 Fair 的拟合值。就趋向而言，温度越高，偏离越小。这可能与扣除了辐照损伤的增强扩散作用有关。
  3. 本征扩散系数与温度的关系可表述为
- $$D_i = 306 \exp(-4.42 \text{eV}/kT)$$
4. 在快速热退火预处理时可能存在这样一个过程：初始瞬间，由于损伤没有恢复，中性扩散占优势。一旦晶格得以恢复，即发生替位扩散，并且由于载流子被激活，带一个负电荷的空位扩散机制占优势，Hu 理论开始适用。快速热退火后 As 的剖面出现拐点，可

能与这一机制有关

作者衷心感谢中国科学院半导体研究所虞嘉峰同志帮助进行硅表面氧化的处理工作。

### 参 考 文 献

- [1] C. P. Ho, J. D. Plummer, S. E. Hansen, and R. W. Dutton, *IEEE, ED30*, 1438(1983).
- [2] J. L. Hoyt, and J. F. Gibbons, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **52**, 15(1986).
- [3] 卢志恒, 张孝吉, W. K. Chu, *半导体学报* **7**, 480(1986).
- [4] 卢志恒, *J. Appl. Phys.*, **62**, 1756(1987).
- [5] 卢志恒, *Phys. Stat. Soli.*, (a) **88**, 471(1985).
- [6] S. M. Hu, and S. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, **39**, 4272(1968).
- [7] R. B. Fair, and J. C. C. Tsai, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1689(1975).
- [8] R. Brennen, and D. Dickey, *Solid State Technology*, 1984, p. 125.
- [9] W. R. Thurber, R. L. Mattis, Y. M. Lin, and J. J. Filliben, *Semiconductor Measurement Technology, NBS Special Publication 400-40* (April, 1981).
- [10] A. Lietoila, J. F. Gibbons, and T. W. Sigmon, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 765(1980).
- [11] R. B. Fair, J. J. Wortman, and J. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2387(1984).

## Studies on Intrinsic Diffusivity of Arsenic in Silicon by Spread Resistance Analysis

Lu Zhiheng, Luo Yan and Wang Dachuang

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing)

### Abstract

It was briefly described that the spread resistance analysis (SRA) can be effectively used to measure the profiles of As in Si with lower concentration, and therefore SRA was used to study As diffusion in Si. Rapid thermal annealing (RTA) was adopted as preannealing for the samples to exclude the enhanced diffusion of irradiation damage. The intrinsic diffusivity of As in Si can be therefore determined under original meaning that means the diffusion should be substitutional. The data obtained in this paper are smaller than that obtained by other authors. Numerical resolution of a non-linear diffusion equation was used to fit the experimental data. The results demonstrated that Hu's theory is more precise to describe the experimental data of diffusion in this work than SUPREM III, because the rate, with which the diffusivity increases with As concentration in higher concentration area, is reduced by the diffusion model adopted in SUPREM III. The diffusion active energy without irradiation damage enhanced effect was determined to 4.42 eV in this paper as well.

**KEY WORDS:** Diffusion, Impurity As in Si, Spread resistance analysis