

一个估算重离子在 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Si_3N_4 中的 R_p 和 ΔR_p 的经验公式*

李金华 张永恩 夏日源 陈鄂生
(常州半导体厂) (山东大学物理系)
(1982年8月30日收到)

提 要

我们用中子活化分析和RBS技术测量了几种能量的 $^{75}\text{As}^+$ 和 $^{133}\text{Xe}^+$ 离子注入 SiO_2 和 Al_2O_3 膜的射程参数 R_p 和 ΔR_p 。把实验结果与投影射程统计计算的理论值作了对比。在总结国内外多种实验结果的基础上,找出了一个估算重离子($Z \geq 30$, $E = 30-400\text{KeV}$)在 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Si_3N_4 中的 R_p 和 ΔR_p 的经验公式。该公式对 R_p 的估算值与多种实验值的差异一般小于10%、 ΔR_p 的差异一般小于15%。

一、引言

SiO_2 、 Al_2O_3 和 Si_3N_4 是半导体器件生产中常用的三种掩膜。随着离子注入工艺的广泛使用,各种离子对上述掩膜的注入和贯穿特性,特别是描述射程分布的主要参数 R_p 和 ΔR_p (平均投影射程及其标准偏差)已引起了研究人员和从事离子注入工艺的技术人员的广泛注意。

射程参数数据的获得,主要来自理论计算和实验测量。由于注入离子与衬底的复杂作用,至今无法作准确的实验室模拟和解析计算。所以,对射程统计的理论计算,不得不在简化假设及理论模型的基础上,通过复杂的计算机计算出^[1]。但是,理论计算的准确性要靠各种实验测量来验证。往往,这两种结果总有一定度的差别。而且,这种差别随离子能量区段的不同、离子-衬底组合的不同及相互作用模型的差异而变化。对单元衬底和一对一的化合物衬底(如 GaAs 、 CdTe 等),理论值与实验值在一定程度上符合较好。对 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Si_3N_4 衬底,射程参数的实验值与理论值的差别较大^[2-4]。由于理论计算相当复杂,实验测量又受种种条件限制,所以对许多实际工作者来说,希望有简便有效的计算方法。从五十年代起,人们就在寻找单元和化合物中衬底估算注入离子射程参数的经验公式^[5-8]。这些公式有一定的实际意义,但受到各种使用限制,且误差较大(一般约25—30%)^[8]。我们在综合比较了自己的实验结果和国外多种实验数据后,找出了一个估算重离子在上述三种化合物衬底中 R_p 和 ΔR_p 的经验公式。本文将先介绍我们的实验方法和结果,然后提出经验公式,最后把公式对 R_p 和 ΔR_p 的估算值与多种实验值作比较。

* 本文初稿曾在一九八二年十月底召开的全国第二届三束年会上宣讲。

二、实验和结果

我们的实验^[4]是这样进行的。对 SiO_2 衬底，几种能量的 $^{75}\text{As}^+$ 和 $^{132}\text{Xe}^+$ 离子的 R_p 和 ΔR_p ，用中子活化法测定。由中子活化分析的特点^[9]，为了避开制备“绝对标准”和氧化、剥层、厚度校准中放射化操作的困难，我们从放射性衰变规律出发，从理论上证明了^[4]相对测量原理：两片样品单位面积上注入离子数之比，等于相同条件下样品活化产物的放射性强度之比。即，对初次活化的样品，忽略“燃耗”，有

$$\frac{A_1(t_0, t_1)}{A_2(t_0, t_1)} = \frac{A_1(t_0, t_1)}{A'_2(t_0, t_1)} = \frac{N_{10}}{N_{20}}$$

式中， $A_1(t_0, t_1)$ 为活化 t_0 时间后的样品 1，在 t_1 时刻测得的放射性强度。 $A_2(t_0, t_1)$ 为活化 t_0 时间后的样品 2，在 t_1 时刻测得的放射性强度。 $A'_2(t_0, t_1)$ 为对 $A_2(t_0, t_1)$ 作衰变修正后在 t_1 时刻能测得的样品 2 的放射性强度。样品 1 和样品 2 材料一样，大小相同，活化条件一致。 N_{10} , N_{20} 分别为单位面积注入样品 1 和样品 2 的离子数。

这样，对每个能量，我们取大小相同 ($8 \times 8 \times 0.4\text{mm}^3$) 的 8—12 片 P 型 Si 片，经机械和化学抛光后，按需要厚度在各片上用恒流阳极氧化法生长不同厚度的均匀的 SiO_2 膜（生长速率在 $T = 26^\circ\text{C}$, $j = 20.6\text{mA/cm}^2$ 时约 7\AA/sec ，氧化液配方见[10]），然后对这样的样品作离子注入（剂量 $N_s = 2 \times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ ），注入后在稀 HF 酸中漂去 SiO_2 层，再送反应堆中子活化（热中子通量约 $5 \times 10^{13}\text{neutrons/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ）15 小时，出堆“冷却”36 小时后，用 Ge(Li) 探头（测 $^{75}\text{As}^+$ 的 559 keV 谱线）和 Si(Li) 探头（测 ^{132}Xe 的 81 keV 谱线）测量各片样品的放射性，与只作注入，不剥层的基准样品的放射性比较，就可得到在 SiO_2 中 $^{75}\text{As}^+$ 和 $^{132}\text{Xe}^+$ 离子的积分分布。经适当的差分处理后，就可得出注入离子的微分射程分布。由类高斯型的微分分布可直接确定 R_p 和 ΔR_p 。

在 Al_2O_3 衬底中， As^+ 和 Xe^+ 的分布参数除用中子活化法测量外，还用 Rutherford 背散射技术对它作了检验。不过， Al_2O_3 的中子活化样品的制备与 SiO_2 不同，它是先对同样大小 ($8 \times 8 \times 1\text{mm}^3$) 的高纯 Al（纯度 0.99999 以上）样品作机械和化学抛光，然后各片都用恒流阳极氧化法生长约 3000\AA 厚的 Al_2O_3 膜；剥去不均匀的表面层^[11]，作离子注入（剂量 $N_s = 2 \times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ ），再按由校样测得的厚度-时间剥层曲线^[11]，对不同样品获得需要的不同去层厚度。最后作中子活化和放射性测量，得出注入离子的积分分布和微分分布，确定 R_p 和 ΔR_p 。

对中子活化分析中的基准片（已注入，未剥层），用正入射和 30° 掠角入射作了 RBS 分析。分析束为 2MeV 的 $^4\text{He}^+$ 束。利用分析束在衬底中的能量损失方程和衬底对探测粒子的阻止本领的实验值^[12]，对 RBS 产额谱作能量深度转换，可直接得出注入离子的平均投影射程 R_p 。我们在对产额谱作了适当修正后^[4]，可得出注入离子平均投影射程的标准偏差 ΔR_p 。

我们的实验结果列于表 1。表中， SiO_2 衬底中的射程参数的理论值取自 Gibbons^[11] 的计算，但已根据我们 SiO_2 膜的密度作了换算。对 Al_2O_3 衬底，我们以 LSS 理论为基础，用 Sanders^[14] 的统计方法，作了投影射程的统计计算，得出了射程参数的理论值。

表1 R_p 和 ΔR_p 的实验值和理论值

衬底	离子	能量 (keV)	$R_p(\text{\AA})$			$\Delta R_p(\text{\AA})$		
			理论值	背散射	中子活化	理论值	背散射	中子活化
SiO_2 $D = 2.19$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$^{75}\text{As}^+$	120	670.2		700	211.0		280
		180	986.8		1350	300.9		460
		120	512.0		550	134.3		200
		180	712.2		820	185.3		280
	$^{132}\text{Xe}^+$	70	290.9	325		99.5	130	
		120	483.5		500	165.0		160
		180	735.7	790	800	249.6	270	265
		70	230.2	260		63.4	85	
Al_2O_3 $D = 3.5$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$^{75}\text{As}^+$	120	354.1	385	380	97.5	140	135

SiO_2 和 Al_2O_3 的密度用称重法确定, 用干涉显微镜和椭偏测厚仪作膜厚校准。

三、经验公式

为了找到较简便和准确的经验公式, 我们作了如下考虑。

首先, 因为各种理论值都必须用可靠的实验值来验证, 所以我们认为, 建立经验公式必须以可靠的实验值为依据。由于离子与衬底的相互作用的复杂性, 如果用统一的经验公式, 使它既适合于从低到高的各种能量, 又适合于由轻到重的各种离子, 那么就会使估算误差增大, 公式的实用价值减小。为了提高估算精度, 必须分别找出特定条件下, 离子在衬底中射程参数的经验公式。

其次, 实验证明, 离子注入无定型材料、多晶和非对准注入单晶材料时, 其射程分布都可粗略地用类高斯分布表示, 因此, 为了使用的方便, 经验公式应当给出比射程 R 更有实用价值的平均投影射程 R_p 和其标准偏差 ΔR_p 。另外, 化合物中的 R_p 和 ΔR_p 的给出, 不应当象以往的经验公式那样, 依赖于离子在组成化合物的单质中的射程参数^[7,8]。

最后, 经验公式应当包含与离子和衬底有关的物理参数, 并体现它们与射程参数的明显实验关系。例如, R_p 与衬底密度(从而与相互作用核的数目)成反比, 与入射离子(Z_1 , M_1)和衬底(Z_2 , M_2)的种类有关, 在低能重离子的情况下, R_p 与 E 接近线性关系等。

据此, 对 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Si_3N_4 这三种常用的化合物衬底, 我们找出了一个估算 R_p 和 ΔR_p 的形式简单经验公式, 它适用于 $E = 30-400\text{keV}$, $Z \geq 30$ 的各种离子。该公式是

$$R_p = \frac{(E + 10)}{D} \cdot \frac{a(b + M_2/M_1)}{Z_1^{2/3} \cdot Z_2}, \quad \Delta R_p = c R_p$$

式中, E 为离子能量(用 keV), M_2 为化合物衬底的分子量, M_1 为离子质量, Z_2 为化合物衬底的平均原子序数(对这三种衬底, Z_2 都为 10), D 为衬底密度(用 g/cm^3), Z_1 为注入离

子的原子序数。 R_p 和 ΔR_p 的单位是 Å, a 、 b 、 c 为三个常数。

$$\text{对 } \text{SiO}_2, \quad a = 650 \quad b = 1.5 \quad c = \frac{1}{2.7};$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3, \quad a = 390 \quad b = 2.8 \quad c = \frac{1}{3};$$

$$\text{Si}_3\text{N}_4, \quad a = 370 \quad b = 2.5 \quad c = \frac{1}{3.1}.$$

对 $Z < 30$ 的离子(例如 P, $Z = 15$), 尚缺少用来验证的可靠实验值。

四、估算值与实验值的比较

我们用 W. K. Chu^[2] 等人, F. Jahnel^[3] 等人和我们自己的实验值对上述公式作了

表 2 公式估算值与 W. K. Chu^[2] 实验值的比较

衬底	离子	能量 (keV)	实验值 R_{pex} (Å)	估算值 R_{pes} (Å)	$\frac{R_{pex} - R_{pes}}{R_{pex}} \times 100\%$		实验值 ΔR_{pex} (Å)	估算值 ΔR_{pes} (Å)	$\frac{\Delta R_{pex} - \Delta R_{pes}}{\Delta R_{pex}} \times 100\%$	
					R_{pex}	R_{pes}			ΔR_{pex}	ΔR_{pes}
$D = 2.23$ (g·cm ⁻³)	³⁰ Zn ⁶⁴	140	1100	1104	-0.3		454	409	+10.0	
	³⁰ Zn ⁶⁴	280	2200	2134	+3.0		907	790	+12.9	
	³¹ Ga ⁶⁹	280	2140	2029	+5.2		691	751	-8.8	
	³³ As ⁷⁵	300	2060	2020	+1.9		734	748	-1.9	
	³⁴ Se ⁸⁰	150	940	1000	-6.4		377	370	-1.8	
	³⁴ Se ⁸⁰	200	1260	1373	-4.2		496	486	+2.0	
	³⁴ Se ⁸⁰	280	1790	1813	-1.3		619	671	-8.4	
$D = 3.86$ (g·cm ⁻³)	⁴⁸ Cd ¹¹⁴	260	1430	1207	+15.6		407	447	-9.8	
	⁵² Te ¹³⁰	280	1250	1190	+4.8		390	441	-13.1	
	³⁰ Zn ⁶⁴	260	1120	1241	-10.8		424	414	+3.7	
	³¹ Ga ⁶⁹	260	1180	1182	-0.1		453	394	+13.0	
	³³ As ⁷⁵	260	1110	1103	+0.6		382	368	+3.7	
	³⁴ Se ⁸⁰	200	830	824	+0.7		254	275	-8.1	
	⁴⁸ Cd ¹¹⁴	260	710	763	-7.5		225	254	-12.9	
$D = 3.43$ (g·cm ⁻³)	⁵² Te ¹³⁰	260	710	702	+1.1		187	234	-25.0	
	³⁰ Zn ⁶⁴	280	1410	1519	-7.7		424	490	-15.6	
	³¹ Ga ⁶⁹	260	1400	1337	+4.5		420	431	-2.7	
	³⁴ Se ⁸⁰	200	1010	917	+9.2		305	296	+3.1	
	⁴⁸ Cd ¹¹⁴	260	860	822	+4.4		246	265	-7.8	
	⁵² Te ¹³⁰	260	730	748	-2.4		229	241	-5.3	

验证,得到的结果列于表 2—4。另外,由于 H. H. Andersen 的实验值与 W. K. Chu 的实验值的一致性^[3](但他们未给出确切的数值和衬底密度),所以上述公式也适合于 Ander-

表 3 公式估算值与 F. Jahnel^[13] 实验值的比较

衬底	离子	能量 (keV)	实验值 R_{pex} (\AA)	估算值 R_{pes} (\AA)	$R_{pex} - R_{pes}$	实验值 ΔR_{pex} (\AA)	估算值 ΔR_{pes} (\AA)	$\Delta R_{pex} - \Delta R_{pes}$
					$\frac{R_{pex}}{R_{pes}}$ (%)			$\frac{\Delta R_{pex}}{\Delta R_{pes}}$ (%)
$D = 2.27$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$^{75}\text{As}^{75}$	30	280	256	+8.6	100	95	+5.0
		50	410	384	+6.3	150	142	+5.3
		80	600	576	+4.0	200	213	-6.7
		120	850	832	+2.1	270	308	-14.0
		200	1400	1344	+4.0	450	498	-10.7
		300	2200	1984	+9.8	700	735	-5.0
		400	2600	2624	-1.0	830	970	-16.9
$D = 2.9$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$^{75}\text{As}^{75}$	30	230	217	+5.8	85	70	+17.8
		50	340	325	+4.4	120	105	+12.7
		80	460	487	-5.9	170	157	+7.5
		120	680	704	-3.5	230	227	+1.3
		150	840	866	-3.2	300	279	+6.9
		200	1100	1137	-3.4	350	367	-4.9
		300	1600	1679	-4.9	500	542	-8.4
		400	2150	2220	-3.3	680	716	-5.3

表 4 公式估算值与我们自己实验值的比较

衬底	离子	能量 (keV)	实验值 R_{pex} (\AA)	估算值 R_{pes} (\AA)	$R_{pex} - R_{pes}$	实验值 ΔR_{pex} (\AA)	估算值 ΔR_{pes} (\AA)	$\Delta R_{pex} - \Delta R_{pes}$
					$\frac{R_{pex}}{R_{pes}}$ (%)			$\frac{\Delta R_{pex}}{\Delta R_{pes}}$ (%)
$D = 2.19$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$^{75}\text{As}^{75}$	120	700	862	-23.2	280	319	-14.1
		180	1350	1260	+6.6	460	467	-1.4
	$^{132}\text{Xe}^{132}$	120	550	528	+4.0	200	195	+2.5
		180	820	771	+5.9	280	286	-2.0
		70	325	360	-10.9	130	120	+7.6
		120	500	586	-17.2	160	195	-21.8
		180	800	856	-7.0	265	285	-7.5
$D = 3.5$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$^{75}\text{As}^{75}$	70	260	227	+14.3	85	74	+12.5
		120	380	362	+4.7	135	121	+10.6
	$^{132}\text{Xe}^{132}$	120	385	362	+6.0	140	121	+13.6

sen 的结果。Chu 和 Andersen 的实验值是用 RBS 技术测定的, Jahnel 采用的是中子活化分析技术。

不同的实验方法和不同的实验条件可能有不同的实验误差。但是, 从表 2—4 可以看出, 上述公式对 R_p 的估算值与多种实验值的差别一般小于 10%, ΔR_p 的估算值与实验值的差别一般小于 15%。这种符合程度是令人满意的。

感谢中国科学院原子能研究所赵玉华、郑胜男、许国基, 北京师范大学低能物理研究所吴瑜光、王文勋、马明修、汪新福等同志对 RBS 分析和中子活化分析实验的合作和支持。

参 考 文 献

- [1] J. F. Gibbons, W. S. Johnson and S. W. Mylroie, *Projected Range statistics in Semiconductors and Related Materials*, 2nd ed. New York, (1975).
- [2] W. K. Chu, B. L. Crowder, J. W. Mayer and J. F. Ziegler, *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 490 (1973).
- [3] H. H. Andersen, J. Böttiger and H. Jørgensen, *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 678 (1975).
- [4] 李金华, 张永恩, 夏曰源, 陈鄂生, 王承瑞, 第二届全国三束会议论文, 第 94 号 (1982).
- [5] K. O. Nielsen, *Electromagnetically Enriched Isotopes and spectroscopy*, Academic Press. New York (1956).
- [6] B. Domeij, et al., *Can. J. Phys.*, **42**, 1624 (1964).
- [7] P. Jespersgård and J. A. Davies, *Can. J. Phys.*, **45**, 2983 (1967).
- [8] J. W. Mayer, L. Eriksson and J. A. Davies, «半导体硅锗中的离子注入» 余怀之、朱祖芳译, 科学出版社 p. 27 (1979).
- [9] D. 德埃索脱, R. 吉布尔斯, J. 霍斯特, «中子活化分析» 伍任译, 原子能出版社, (1978).
- [10] E. Tannenbaum, *Solid State Electronics*, **2**, 123 (1961).
- [11] 李金华, 张永恩, 夏曰源, 山东大学学报(自然科学版), 4 (1981).
- [12] J. F. Ziegler and W. K. Chu, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **13** (1974).
- [13] F. Jahnel, H. Ryssel, G. Prinke, K. Hoffmann, K. Muller, J. Biersack and R. Henkelmann, *Nucl. Instrum. & Methods*, **182/183**, 223 (1981).
- [14] J. B. Sanders, *Can. J. Phys.*, **46**, 445 (1968).

An Empirical Formula for Estimating Range Parameters R_p and ΔR_p of Heavy Ions Implanted into Amorphous SiO_2 , Al_2O_3 and Si_3N_4

Li Jinhua

(Changzhou Semiconductor Factory)

Zhang Yongen, Xia Yueyuan and Cheng Esheng

(Department of Physics, Shandong University)

Abstract

Range parameters R_p and ΔR_p of $^{75}\text{As}^+$ and $^{133}\text{Xe}^+$ with different energies, implanted into amorphous layers of SiO_2 and Al_2O_3 by means of neutron activation analysis and RBS technology are measured. The experimental results and theory values obtained from statistical calculation on projected range are compared. Based on synthesizing and comparing with experimental results, an empirical formula for estimating range parameters R_p and ΔR_p of heavy ions ($Z \geq 30$, $E = 30$ —400 keV) implanted into amorphous SiO_2 , Al_2O_3 and Si_3N_4 is obtained. The difference between various experimental results and estimative values by this formula is generally less than 10% for R_p and 15% for ΔR_p .