

BF₂⁺注入硅分子效应的椭偏谱多层分析

朱文玉 李晓勤 林成鲁

中国科学院上海冶金研究所，离子束开放国家研究
实验室，上海 200050

陈树光 徐运海

中山大学物理系，广州 510275

(1991年11月4日收到；1992年2月10日收到修改稿)

把离子注入层设想成由50多层的微分薄层构成，用以研究BF₂⁺的分子效应。我们在1.6—5.0eV光子能量范围内，测量了不同剂量(3×10^{13} — 5×10^{15} ion/cm²)，147keV BF₂⁺分子离子77K注入硅以及相应的B⁺、F⁺注入硅样品的椭偏谱。由实验测得的离子注入样品的椭偏光谱、多层薄膜光学模型、有效介质近似理论(EMA)和计算软件，可分析离子注入硅的损伤分布、表面自然氧化物的非均匀性和界面组份。其分析结果与背散射沟道技术和透射电子显微镜的测定结果相一致。研究中发现，低温BF₂⁺注入的损伤层和非晶层都首先在样品表面形成，与B⁺、F⁺注入损伤相比，BF₂⁺注入存在显著的分子效应。

PACC: 6170T, 0760F

一、引言

硅中BF₂⁺注入在大规模和超大规模集成电路的研制和生产中已被广泛应用。用相应的BF₂⁺分子离子注入代替B⁺原子离子注入是获得浅结和超浅结的有效途径。

由分子离子注入引起的不同于相应的原子离子注入的物理现象，统称为分子效应。对BF₂⁺注入硅的电学性能研究虽已有许多报道^[1]，但对其损伤行为的研究并不多。本文所研究的分子效应主要是分子离子注入与原子离子注入在损伤方面的差异。

由于常规的背散射沟道分析的分析束一般为2MeV的He⁺，散射角为165°，深度分辨率在50nm左右，样品10nm量级的近表层是分析的“盲点”。椭偏术在注入材料深度方面的检测范围为几个Å至60nm，这恰好弥补了背散射沟道分析在浅注入损伤研究方面的不足。

单晶硅(c-Si)与离子注入非晶硅(a-Si)在光学常数方面的显著差异是椭偏光谱法用于研究离子注入硅损伤分布及分子效应的依据。本文把离子注入层设想成由20—50层的微分薄层构成。在光子能量为1.6—5.0eV的范围内测量了不同剂量(3×10^{13} — 5×10^{15} ion/cm²)，147keV BF₂⁺低温(77°K)注入硅以及相应的B⁺、F⁺注入硅样品的椭偏谱，参照c-Si和离子注入a-Si样品的光学常数，借助于有效介质近似理论(EMA)和蒙特卡洛最优化计算方法，分析出了离子注入硅的晶格损伤分布、表面自然氧化膜的非

均匀性和界面层的组份。其分析结果与背散射沟道技术和透射电子显微镜的测定结果相一致。

研究比较了不同剂量 BF_2^+ 注入硅的椭偏谱和损伤分布,并与相应注入条件的 B^+ 、 F^+ 单原子注入测量分析结果对照,发现低能 BF_2^+ 注入的损伤层和非晶层都首先在样品表面形成, BF_2^+ 注入存在显著的分子效应。

二、实 验

n型〈100〉单晶硅片,电阻率为 $6\text{--}8\Omega \cdot \text{cm}$ 。经常规集成电路工艺清洗后,分别注入能量为 147keV 剂量为 3×10^{13} 、 5×10^{13} 和 $1 \times 10^{14}\text{ion/cm}^2$ 的 BF_2^+ 分子离子。本文的主要目的是研究注入的分子效应,因此在制备 BF_2^+ 注入样品的同时,也制备了相应的单原子离子注入比较组样品。相应的单原子离子注入条件是这样确定的:(1) 原子离子注入中离子每单位质量所获得的注入能量与分子离子注入相同;(2) 靶中注入原子的总数与分子离子注入相同;(3) 单位时间内进入靶的原子个数与分子离子注入相同。注入是在日本 ULVAC 生产的 IM-200 型注入机上完成的,通过氟利昂冷却,使在整个注入过程中靶温保持在 77°K 。另外,为了尽可能地减小沟道效应,样品相对于入射束偏转 7° 。

测量前样品分别用丙酮、乙醇超声清洗,然后用 1:10 的 HF 水溶液作清洁处理。椭偏光谱由中山大学物理系研制的 TPP-1 型椭圆偏振光谱仪测量,光子能量范围为 1.6—5.0eV(波长为 $2400\text{--}7800\text{\AA}$),入射角为 70° ,起偏器方位角为 45° 。每个测量点之间的波长间隔为 200\AA 。注入能量为 147keV 、剂量为 3×10^{13} 、 $5 \times 10^{13}\text{ions/cm}^2$ BF_2^+ 注入硅的椭偏光谱如图 1 所示。作为比较的相应注入条件的 B^+ 单原子注入样品的椭偏光谱也表示在图 1 上。另外,我们还测量了单晶硅片和注入能量为 147keV 剂量为 $5 \times 10^{14}\text{BF}_2^+/\text{cm}^2$ 样品的椭偏谱,由它们分别算出了 c-Si 和离子注入 a-Si 的光学常数以及样品表面自然氧化膜的厚度,作为多层模型分析中的初始值。由于注入剂量为 $5 \times 10^{14}\text{BF}_2^+/\text{cm}^2$ 的样品已超过了临界剂量,注入区的厚度也超出了可见光谱可贯穿的深度,因此计算时把该样品的注入区视作饱和的均匀非晶层。

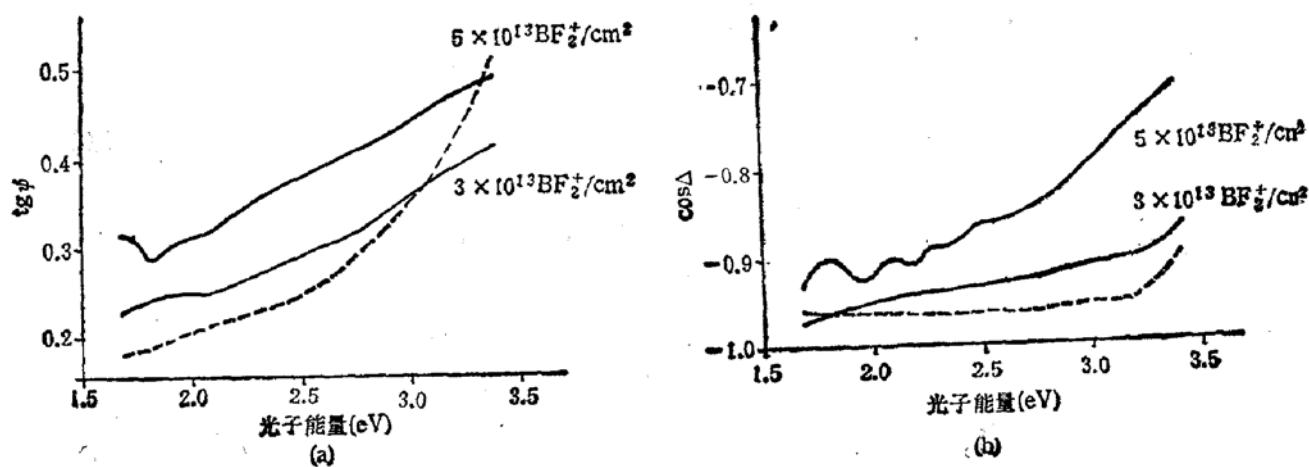


图 1 BF_2^+ 分子离子注入硅样品的椭偏光谱
(图中虚线为 $33\text{keV } 3 \times 10^{13} \text{ B}^+/\text{cm}^2$ 注入硅的椭偏光谱)

部分样品作了背散射沟道分析和电子衍射测量,以示比较。

三、多层模型和计算方法

鉴于离子注入产生晶格损伤引起光学参量的变化,本文同时考虑了损伤引起折射率和消光系数的变化,用复折射率 $N = n - ik$ 的偏移量标定离子注入层的损伤度 $D(0 \leq D \leq 1)$ ^[2]

$$D = \frac{N - N_e}{N_e - N_s} \quad (1)$$

式中, N_e 、 N_s 和 N 分别为 c-Si、饱和注入的 a-Si 和注入层的复折射率。 D 表征了注入层的光学响应介于单晶态和非晶态光学响应之间的比例。

离子注入损伤层的晶格畸变一般是非均匀分布的,但只要把注入层分成许多足够薄的微分薄层,使每一微分薄层可视作均匀层,那么注入层的特性就可用多层薄膜光学模型来描述。模型中采用的层数 m 愈多,则愈能精确地描述注入层内损伤度的变化。本文在计算时把注入层设想成由 20 至 50 层的微分薄层构成,每层厚度约为 2 至 10 Å。

当一束单色光入射到由 m 层薄层组成的样品上时,它在每一界面上都将产生反射与折射。根据光的电磁波理论,将光在界面上产生的反射和折射效应,以及光在薄膜层内发生的光强衰减和相位变化效应分开考虑^[3]。用矩阵

$$\begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

表示光在 $i-j$ 界面上发生的反射和折射效应,用矩阵

$$\begin{bmatrix} e^{i\beta_i} & 0 \\ 0 & e^{i\beta_j} \end{bmatrix} \quad (3)$$

表示光在第 i 层内光强衰减和位相变化效应, P 波和 S 波的散射矩阵分别为

$$\begin{aligned} S_p &= \begin{bmatrix} 1 & r_{01p} \\ r_{01p} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e^{i\beta_1} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{12p} \\ r_{12p} & 1 \end{bmatrix} \cdot \dots \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{m-1,mp} \\ r_{m-1,mp} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e^{i\beta_m} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_m} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{m,m+1p} \\ r_{m,m+1p} & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} S_{11p} & S_{12p} \\ S_{21p} & S_{22p} \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} S_s &= \begin{bmatrix} 1 & r_{01s} \\ r_{01s} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e^{i\beta_1} & 0 \\ 0 & e^{i\beta_1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{12s} \\ r_{12s} & 1 \end{bmatrix} \cdot \dots \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{m-1,ms} \\ r_{m-1,ms} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} e^{i\beta_m} & 0 \\ 0 & e^{i\beta_m} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & r_{m,m+1s} \\ r_{m,m+1s} & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} S_{11s} & S_{12s} \\ S_{21s} & S_{22s} \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (5)$$

式中

$$r_{i,i_p} = \frac{N_i \cos \phi_i - N_{i_p} \cos \phi_{i_p}}{N_i \cos \phi_i + N_{i_p} \cos \phi_{i_p}}, \quad (6)$$

$$\gamma_{i-i_s} = \frac{N_i \cos \phi_i - N_{i_s} \cos \phi_{i_s}}{N_i \cos \phi_i + N_{i_s} \cos \phi_{i_s}} \quad (7)$$

分别为 $i-i$ 界面 P 波和 S 波的反射系数

$$\beta_i = 2\pi \frac{d_i}{\lambda} N_i \cos \phi_i, \quad (8)$$

为 $i-1, i$ 界面处相邻两束反射光的位相差。其中, $N_i = n_i - ik_i$, $N_{i_s} = n_{i_s} - ik_{i_s}$, ϕ_i , ϕ_{i_s} 分别为第 i 层和第 i_s 层的复折射率及入射角。 d_i 为第 i 层薄膜的厚度。 λ 为测量时入射光在真空中的波长。

ϕ_i, ϕ_{i_s} 的关系由费涅耳公式给出

$$N_0 \sin \phi_0 = N_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2 = \dots = N_m \sin \phi_m \quad (9)$$

于是, 总的复反射率为^[4]

$$\operatorname{tg} \phi \cdot e^{i\Delta} = \frac{S_{2,p}}{S_{1,p}} \cdot \frac{S_{1,s}}{S_{2,s}} \quad (10)$$

由此可方便地从理论上算得 ϕ 和 Δ 值。

ϕ 和 Δ 值是一组可以通过椭偏测量得到的实验值。问题可归结为, 根据一组椭偏测量值和上述的多层薄膜光学模型, 反演出每一层的光学参数, 从而推算出损伤度。

本文采用蒙特卡洛模拟统计法求解多层模型中的光学参数^[4]。定义目标函数

$$\phi(\mathbf{X}) = (P-m)^{-\frac{1}{2}} \left[\sum_i \mu_1 \frac{(\phi_{cal} - \phi_{exp})^2}{\phi_{exp}^2} + \sum_i \mu_2 \frac{(\Delta_{cal} - \Delta_{exp})^2}{\Delta_{exp}^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (11)$$

为概率统计模型。其中, ϕ_{cal} 和 Δ_{cal} 为由多层模型的计算值, ϕ_{exp} 和 Δ_{exp} 为椭偏测量值, μ_1 和 μ_2 为由经验决定的权重因子, P 为测量点数目, m 为多层模型的层数。最优化过程可表示为通过随机模拟和统计分析, 使

$$\phi(\mathbf{X}) = \min. \quad (12)$$

从而求解出多层薄层中光学参数的分布, 推算出损伤度分布。

根据统计模拟方法, 在给定求根区域内选定初始值或随机试验给出初始值, 通过对随机变量的数字模拟产生抽样值和子样空间, 统计整理后得到随机变量的概率分布和各阶矩的统计估计值。观察表明, 大多数随机变量是服从正态分布的。

为了加速收敛减少运算量, 本文采用了变整个积分区域上均匀抽样为积分域上对积分值 ϵ 贡献大的重要抽样技巧, 以逐步降低方差, 提高模拟结果的精度。图 2 表示第 6 层(在界面

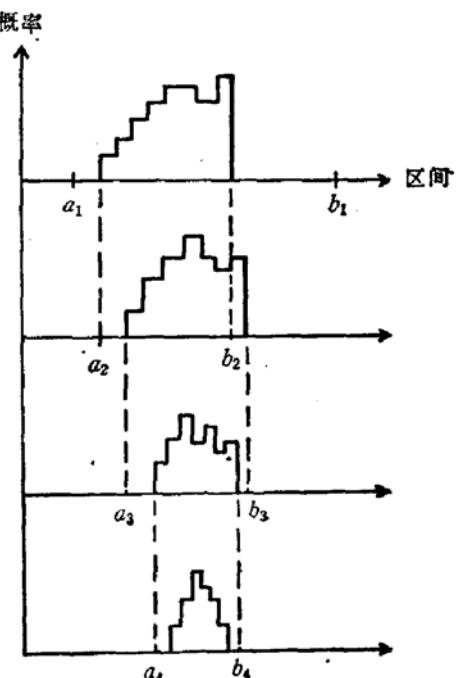


图 2 界面层折射率 n_i 的收敛过程

层中)折射率 n_s 依概率收敛过程的示意。

四、结果与讨论

1. 单原子浅注入样品的分析

为了研究分子离子注入与单原子离子注入的区别,本文分别对 $57\text{keV}, 6 \times 10^{13}\text{F}^+/\text{cm}^2$

注入硅(77K)和 $33\text{keV}, 3 \times 10^{13}\text{B}^+/\text{cm}^2$ 注入硅(77K)样品测量了椭偏谱并模拟计算了它们的损伤分布,结果如图 3 所示。

图中, F^+ 注入硅样品是采用 45 层模型计算的,同时得到了样品表面自然氧化层、界面层和注入损伤层的信息,样品结构如图 3 右上角所示。其中,第 1 至 4 层为样品表面的自然氧化层,第 5 至 8 层为带有损伤的界面层,第 9 至 44 层为注入损伤层,第 45 层为衬底单晶层,实际描述损伤层的为 40 层微分薄区。

注入样品表面存在厚度为 16\AA 左右的

自然氧化层,主要成份为 SiO_2 ,层内折射率的分布是不均匀的,其结果如表 1 所示。

表 1 样品表面自然氧化层中折射率分布

深度 (\AA)	折射率	消光系数
2.12	1.450	0.0009
6.21	1.455	0.0025
10.20	1.459	0.0050
14.08	1.464	0.0074

图 4 为 $147\text{keV}, 5 \times 10^{14}\text{BF}_2^+/\text{cm}^2$ 注入硅样品表面电子衍射像的照片。照片(a), 使用选择场区衍射(SAD)使电子束仅入射在样品的近表面部份。照片(b)是衍射场区稍往里移后得到的电子衍射像,图中晶格点阵已经出现。电子衍射像的分析确实证明了注入样品的表面极薄的一层非晶层是由自然氧化层与注入非晶 Si 薄层组成的。

注入层表面存在厚度为 8\AA 左右的界面层,主要是由 SiO_2 和 a-Si 构成,可认为是 SiO_2 的渐变过渡层和 BF_2^+ 注入损伤层。我们用 Bruggeman 有效介质近似公式(EMA)^[6]

$$f_a \cdot \frac{\epsilon_a - \langle \epsilon \rangle}{\epsilon_a + 2\langle \epsilon \rangle} + f_b \cdot \frac{\epsilon_b - \langle \epsilon \rangle}{\epsilon_b + 2\langle \epsilon \rangle} = 0. \quad (16)$$

计算了样品界面层中 SiO_2 和 a-Si 的含量。具体计算时,用线性回归法求解方程,用最小二乘法估计回归系数,即

$$\frac{\partial}{\partial f_i} \left[\sum_i \left(f_a \frac{\epsilon_a - \langle \epsilon \rangle}{\epsilon_a + 2\langle \epsilon \rangle} + f_b \frac{\epsilon_b - \langle \epsilon \rangle}{\epsilon_b + 2\langle \epsilon \rangle} \right)^2 \right] = 0 \quad (17)$$

式中, i 可以是 a, b , 计算结果如表 2 所示。

表 2 界面层中 SiC_x 随深度的分布

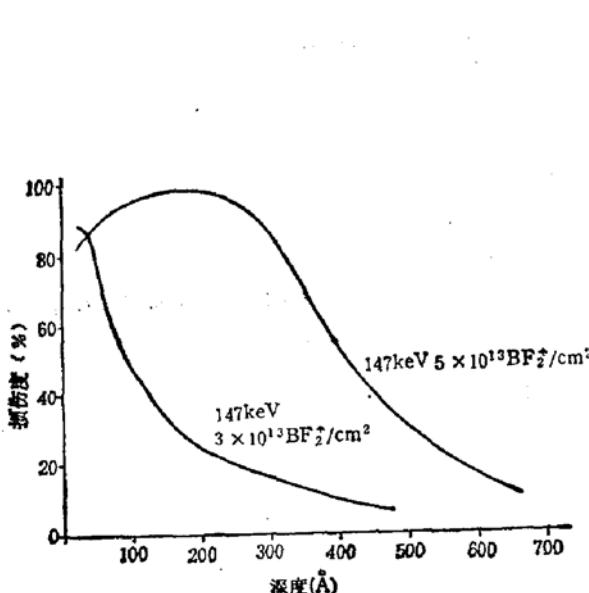
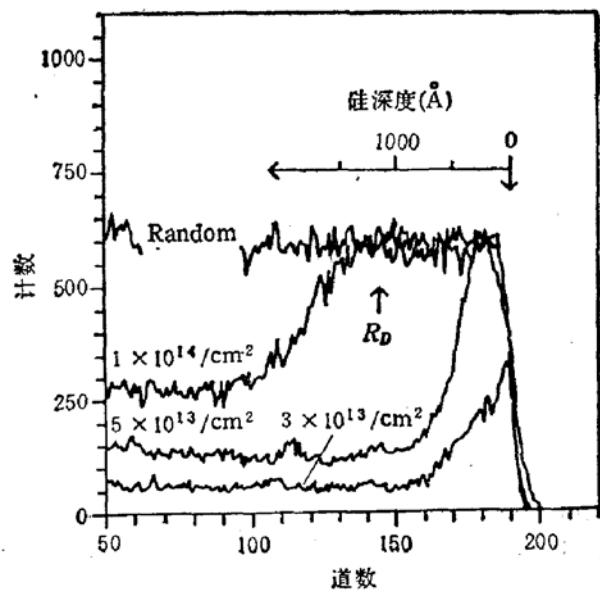
深度 (\AA)	SiO_2 在界面层中的含量
16.93	3.9%
18.93	2.9%
20.97	1.9%
23.00	1.0%

电子衍射像的分析也证明了, 样品表面无定型层主要由 SiO_2 和 a-Si 组成, 在近表面区域内, SiO_2 的成份多于 a-Si, 靠近体内, a-Si 的成份多于 SiO_2 , 确实存在界面层。图 3 中的虚线为本文对样品椭偏测量值用多层模型分析的结果, 实线为掠角背散射沟道分析^[7]的结果, 两者是符合得相当好的。

2. BF_2^+ 注入硅的分子效应

注入能量为 147 keV, 不同剂量 BF_2^+ 注入硅晶格损伤分布的计算结果如图 5(a) 所示, 图 5(b) 为同一样品的掠角背散射沟道能谱。从计算结果可以看出, 在所研究的注入剂量下, 不存在明显的位于入射离子投影射程 ($\sim 1100 \text{\AA}$) 附近的体内损伤峰, 在低剂量下 ($3 \times 10^{13} - 5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$) 损伤只出现在样品表层 ($< 600 \text{\AA}$) 并形成表面非晶层(在本文中, 我们将位于样品表面, 远离入射离子投影射程的损伤称为表面损伤)。只有在高剂量下 ($5 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$) 非晶层才延伸到体内近 2000 \AA 的深处。对照图 3 比较, BF_2^+ 注入样品的损伤峰比相应条件的 F^+ 、 B^+ 注入样品的损伤峰更高更宽, 可以直观地看到 BF_2^+ 注入损伤增强。

分子效应的最大特征就是损伤的非线性增强。其增强程度可以用损伤增强因子 F_d 来评估, 它表征注入引起的移位原子数的量。离子注入引起材料光学常数的偏移是注入

图 5(a) 不同剂量 BF_2^+ 注入硅损伤分布的计算结果图 5(b) BF_2^+ 在 77K 以不同剂量注入 Si 样品的掠角 RBS/C 能谱

区晶格畸变的宏观反映。本文用损伤分布曲线的积分值来度量损伤的差异。定义 BF_2^+ 注入损伤增强因子为

$$F_D = \frac{S(\text{BF}_2^+)}{S(F^+) + S(B^+)}, \quad (18)$$

式中, $S(\text{BF}_2^+)$ 为分子离子注入损伤分布的积分值, $S(F^+)$ 和 $S(B^+)$ 分别为单原子离子注入损伤分布的积分值。椭偏测量分析的结果 $F_D = 1.8$, 与根据背散射沟道能谱计算得到的 $F_D = 1.76^{[7]}$ 相当接近。

3. 对表层损伤形成机理的讨论

根据两体碰撞理论以及 Brice 的 NRT 和 RET 计算结果^[8], 注入离子通过离子-原子碰撞所沉积的能量随着离子穿透深度的增加而迅速下降, 只是由于反冲原子对沉积能量的传输作用, 最终能量沉积的峰值才位于注入离子射程附近。因此, 相对来说体内损伤主要来自大量的反冲原子与靶原子的相互作用, 表层损伤则主要来自离子-原子的最初几次碰撞, 而且离子在最初几次碰撞中的瞬时能量沉积密度最高。

本文实验也观察到了低温 BF_2^+ 注入时没有体内损伤峰背景的表面损伤峰的存在, 而且损伤峰的后沿不是陡峭而是逐渐下降的, 显示出积累的效果。因此, 表层损伤趋向于随着注入剂量的升高而增加。有大量的实验结果表明, 双空位在注入的晶相转换过程中起着重要作用, 后续注入离子在 a/c 界面的双空位等二次缺陷积累会导致 a/c 界面向单晶方向推进。本文认为, BF_2^+ 注入在表层产生相当数量的双空位在非晶层形成过程中占有重要地位^[9]。

从实验结果看, 低温下(77K) BF_2^+ 注入的损伤增强因子 $F_D = 1.8$ 比文献报道的其他分子离子注入中观察到的 F_D 值要大。据报道, 在低温下其他分子离子注入中所观察到的 F_D 最大值为 1.49, 对应于 10keV As_2^+ 注入^[10]。并且, As_2^+ 在 65keV、 P_2^+ 在 60keV、 N_2^+ 在 40keV 时 $F_D = 1$, 损伤增强现象消失, 而 BF_2^+ 注入在能量高达 147 keV 时还存在着很明显的损伤增强现象。因此, 对于 BF_2^+ 注入损伤增强的原因不能简单地归结为级联叠加导致能量沉积密度加大而诱发 Spike 效应的原故, BF_2^+ 注入的分子效应有其值得进一步研究的特殊性^[11]。

参 考 文 献

- [1] R. G. Wilson, *J. Appl. Phys.*, 54, 6879(1983).
- [2] Mo Dang and He Xing fei, *Chin. Phys. Lett.*, 3, 229(1986).
- [3] R. M. A. Azzam, *Ellipsometry and Polarized Light*, New York, Horth-Holland Pub. Co., 1977, p332.
- [4] 朱文玉等, 物理学报 35, 797(1986).
- [5] 朱文玉等, 科技通讯 1989 年第 4 期.
- [6] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Physik (Leipzig)*, 24, 636(1935).
- [7] Li Xiaoqin and Lin Cheng Lu, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B55, 589(1991).
- [8] D. K. Brice, *J. Appl. Phys.*, 46, 3385(1975).
- [9] 李晓勤、林成鲁等, 待发表.
- [10] D. A. Thompson, *Rad. Effects*, 36, 91(1978).
- [11] A. GROB and J. J. GROB, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B19/20, 55—60(1987).

Multilayer Analysis of Molecular Effect in BF_2^+ Implanted Silicon Using Ellipsometric Spectra

Zhu Wenyu, Li Xiaoqin and Lin Chenglu

Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica

Chen Shuguang, Xu Yunhai

Department of Physics, Zhong Shan University

(Received 4 November 1991; Revised manuscript received 10 February 1992)

Abstract

The damage layer of ion implantation has been supposed to be 50 differential zones in order to investigate the molecular effect of BF_2^+ implanted silicon. The ellipsometric spectra (photon energy: 1.6—5.0 eV) were measured for silicon samples implanted with 147KeV BF_2^+ molecular ions at the dose ranging from 3×10^{14} to 5×10^{15} ion/cm², and corresponding B^+ and F^+ atomic-ions implantation. The depth profiles of the lattice damage, the non-uniform of the native oxide and the component of the interface can be calculated from the multilayer optical model, the spectroscopic ellipsometric data and effective medium approximation (EMA) by means of our computer program. The analytical results are in agreement with results of Rutherford backscattering and channeling, and transmission electron microscopy measurements. It is obvious that the damage layer and the amorphous zone are formed at the top surface region, and a striking damage enhancement is observed at the surface of the sample implanted with BF_2^+ .

PACC: 6170T, 0760F