

注锌硅的物理行为

卢励吾 许振嘉 殷士端

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1989年4月25日收到

对经不同方式处理的注锌硅样品(注入剂量 $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$, 注入能量 170keV 和 180keV) 的物理行为进行了研究. 样品的 CWCO₂ 激光退火和快速淬火处理是在特定的实验条件下进行. 分别利用高分辨的背散射-沟道效应和全自动扩展电阻探针进行研究. 结果表明, 硅中锌主要占据晶格的间隙位置, 并且起弱施主作用. CWCO₂ 激光退火期间锌扩散系数表明, 它是一种间隙扩散机理.

主题词 离子注入, 激光退火, 背散射-沟道效应, 扩展电阻

一、引言

在五十年代, Fuller^[1] 和 Carlson^[2] 对扩散进硅中的锌杂质进行了一些工作. 近年, 人们对硅中锌的研究又取得一些新结果^[3]. 但对锌在硅中的物理行为了解仍甚少. 本文采用硅中注锌的途径, 利用 CWCO₂ 激光处理, 快速淬火, 背散射-沟道效应及扩展电阻探针等手段进一步研究锌在硅中的物理行为.

二、实验

本实验所用样品为掺硼 P-CZSi, 电阻率分别为 10, 15 和 26Ω·cm 三种, 晶向 (100), 厚度 ~0.5mm 硅片. 样品正面经 SiO₂ 胶体抛光成镜面, 反面未抛光, 然后把硅片分别在其正面偏离(100)晶向 7° 的方向进行锌离子注入. 具体参数见表 1 所示.

表 1

样品编号	硅电阻率 (Ω·cm)	注 入 条 件		
		温度 (K)	能量 (keV)	剂量 (cm ⁻²)
1	15	77	180	1×10^{15}
2	15	300	180	1×10^{16}
3	15	77	180	1×10^{17}
4	26	300	170	1×10^{14}
5	26	300	170	1×10^{15}
6	10	300	170	1×10^{16}

为确定硅中锌的位置,对样品 1,2 和 3 进行了高分辨的背散射-沟道效应测量。背散射-沟道实验是利用 4117 型 $2 \times 1.7\text{MeV}$ 串列加速器提供的 ${}^4\text{He}^+$ 作为分析束。离子束能量为 2MeV ,束流强度为几个到十几个毫微安,束斑为 $\sim 1 \times 1\text{mm}^2$ 。实验数据由带有 PDP-11/34 计算机的多道分析系统收集和处理。为提高深度分辨率,采用比较小的散射角 $\theta = 115^\circ$,在此条件下,其深度分辨率 $\sim 60\text{\AA}$ 。

为了解锌在硅中的扩散行为,对样品 6 进行了 CWCO_2 激光退火处理。 CWCO_2 激光器的光束经水冷的锗透镜聚焦成直径为 3mm 的光斑,在样品注入面上进行定点辐照。辐照时间为 30 秒,激光照射到样品上的总功率为 40w ,样品温度可达 $\sim 1100^\circ\text{C}$ [4]。

为进一步确定热处理对硅中锌占有位置的影响,利用通用的扩散炉在高纯氮气中对样品 6 进行半小时热处理,温度为 950°C 。之后,在三秒内把样品从炉中抽出放入室温的瓷盘里,估计其淬火速率大约为 $\sim 10^2^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。

利用型号为 ASR-100L/2 的自动扩展电阻探针测量经不同方式处理的注锌硅样品的电阻。为提高深度分辨率,采用比较小的倾斜角, $\theta = 17'$,在此条件下,其深度分辨率 $\sim 125\text{\AA}$ 。

三、结 果

1. 高分辨背散射-沟道谱

图 1 为硅和硅中锌的背散射谱。b、c 和 d 分别为样品 1,2 和 3 的(100)定向谱,其中

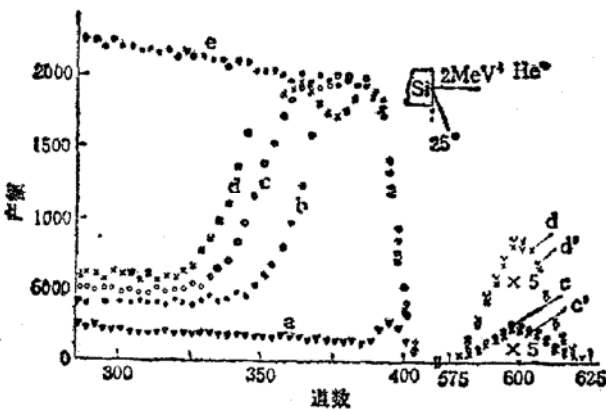


图 1 硅和硅中锌的背散射谱

a 硅定向谱, b 样品 1 定向谱, c 样品 2 定向谱, d 样品 3 定向谱, e 硅随机谱, c' 样品 2 锌随机谱, d' 样品 3 锌随机谱

注入能量均为 180keV , 剂量分别对应 1×10^{15} , 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 。为了便于比较,图中还列出了硅的随机谱 e, 完美单晶的(100)定向谱 a 以及剂量为 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 的锌随机谱 c' 和 d'。由图 1 可见,样品 1,2 和 3 对应硅表面的定向谱都具有与随机谱几乎相同的产额。这说明在所采用的注入条件下,样品表面注入层已完全损伤形成无序层,其厚度随注入剂量的增大而加厚。由锌的谱面积可计算出样品中注锌的总量。对注入剂量为 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 的样品,测得锌的面密度分别为 0.3×10^{16} 和 $1.1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$,而剂量为 $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 的样品,几乎测不到锌的产额,即锌的含量在我们背散射实验技术的灵敏度 ($\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$) 以下。图中样品 2 和 3 锌定向谱 c, d 与随机谱 c', d' 的产额几近相同。这个结果表明硅中锌原子主要占据在晶格间隙位置上。

2. 全自动扩展电阻测量

图 2 为样品 1,2 和 3 的扩展电阻深度分布曲线。

由图 2(a) 可见,在衬底电阻率,注入温度和注入能量相同的条件下,随注入剂量的加

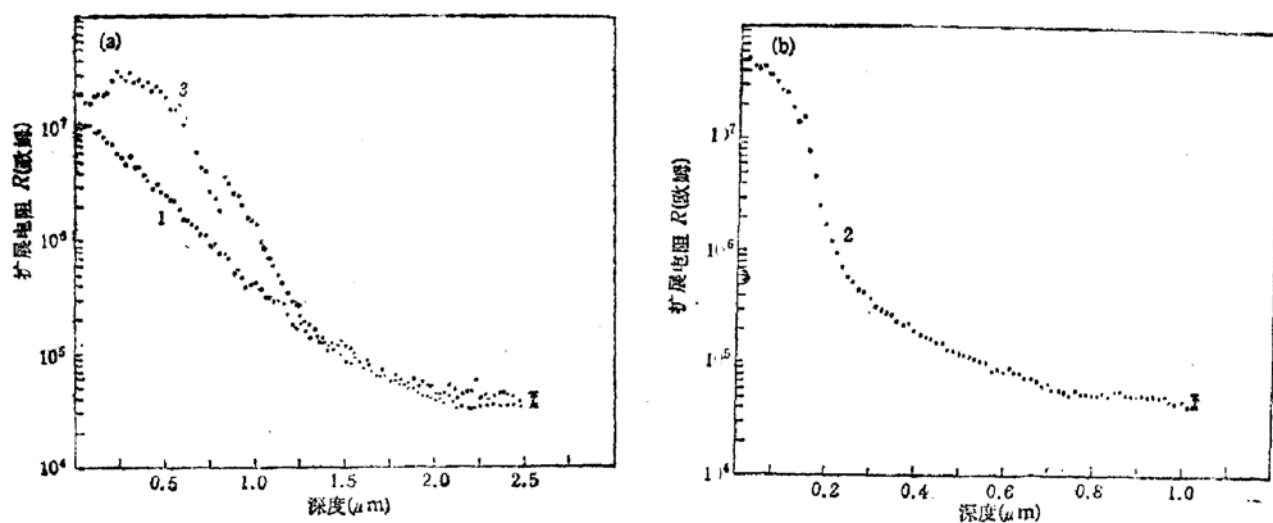
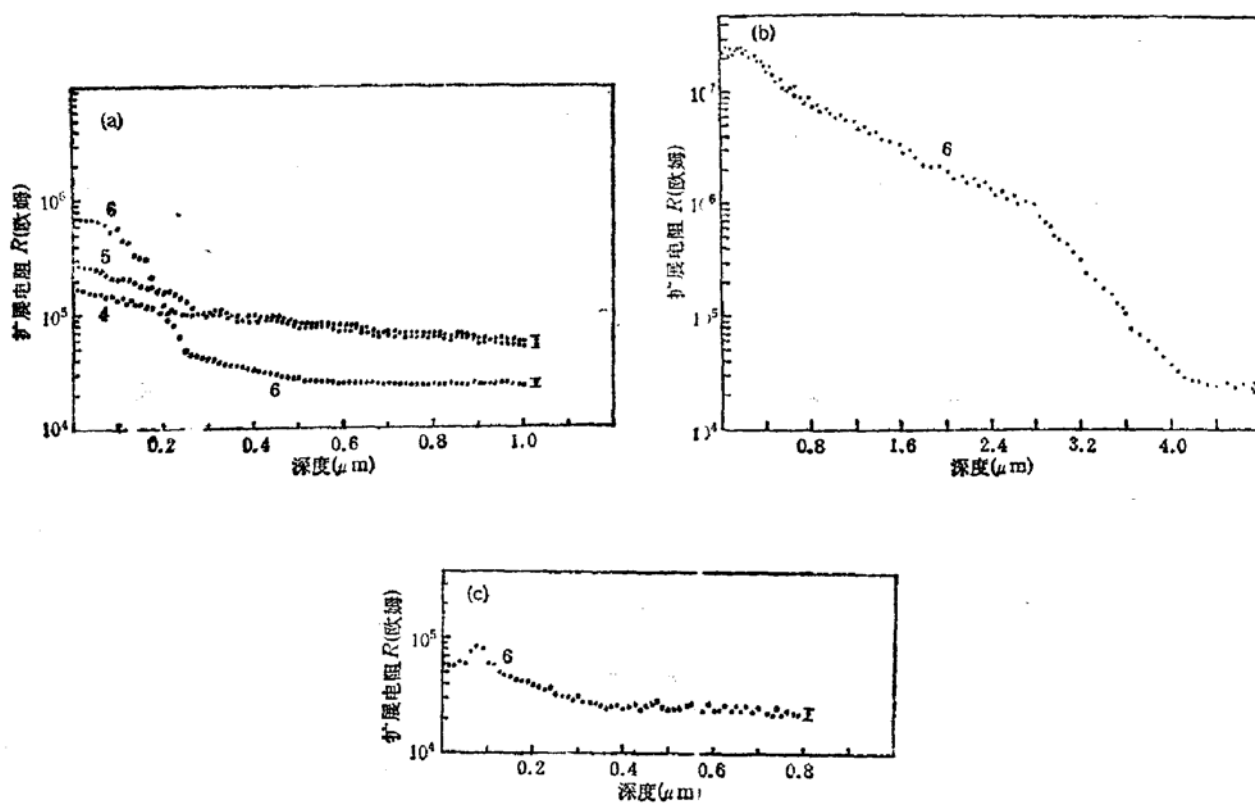


图2 图中箭头代表注锌前样品扩展电阻数值

图3 (a) 未经 CWCO_2 激光和快速淬火处理的样品；(b) 经 CWCO_2 激光处理的样品；(c) 经快速淬火处理的样品， $\sim 950^\circ\text{C}$ ， ~ 0.5 小时，淬火速率 $\sim 10^2^\circ\text{C}/\text{秒}$ 。图中箭头代表注锌前样品扩展电阻数值

大 ($1 \times 10^{13} - 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$)，样品扩展电阻呈现增加，尤其样品 3，其数值在距表面 $\sim 3000\text{\AA}$ 处有一明显的峰值出现，而样品 1 则没有观察到这个现象。之后，样品 1, 3 的扩展电阻才逐渐趋于相同。可以看出，随注锌剂量的增加，样品 3 表面层里注入的锌逐渐补偿 P 型衬底样品里电离的受主杂质，导致扩展电阻增加并伴有峰值出现，表明注入的锌在

硅中起弱施主作用。

图 2(a)、(b) 也表明,在相同的衬底电阻率和注入能量情况下,若注入温度不同,则锌的注入深度也很不一样。样品 1,3 (注入温度为 77K) 为 $\sim 2.0\mu\text{m}$, 而样品 2 (注入温度为 300K) 仅为 $\sim 0.8\mu\text{m}$ 。这可能与在较高的温度下,锌在注入过程中受到较大的阻力有关。

图 3 为样品 4, 5, 6 和分别经 CWCO₂ 激光、快速淬火处理的样品 6 的扩展电阻深度分布曲线。

由图 3(a) 可见,当剂量分别为 1×10^{14} 和 $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 时,样品 4,5 扩展电阻的变化并不十分明显。剂量增加到 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$, 样品 6 扩展电阻逐渐增大,但还没有明显的峰值出现。

CWCO₂ 激光波长为 $10.6\mu\text{m}$, 相应的光子能量 $E = 0.117\text{eV}$, 这远小于硅禁带宽度 ($E_g = 1.12\text{eV}$)。通常认为,硅对 CO₂ 激光的吸收主要是自由载流子吸收。因此可利用它对样品进行深度退火^[9]。图 3(b) 表明,锌在经 CWCO₂ 激光退火(辐照功率 40w, 辐照时间 30 秒)的样品 6 里能快速扩散,其扩散深度可达 $\sim 4.0\mu\text{m}$ 。而辐照前锌的注入深度仅为 $0.6\mu\text{m}$, 这说明硅中锌是一种快扩散杂质,属间隙扩散机理。

从图 3(c) 可见,经 950°C , 30 分钟加热和淬火处理(淬火速率 $\sim 10^2^\circ\text{C}/\text{秒}$)后的样品 6, 其扩展电阻测量表明,在距表面 $\sim 0.1\mu\text{m}$ 处出现峰值。随深度的增加,扩展电阻逐渐回落到衬底的数值。这个现象在图 3(a) 中却没有出现。由此可知,经高温 (950°C) 加热和淬火后硅中锌可能有较大的比例处在起弱施主作用的间隙位置上。

四、讨 论

1. 硅中锌的位置及其物理行为

为研究硅中锌杂质,人们通常采用硅中扩锌和注锌这两种方式进行。由于锌在硅中的固溶度较低^[1],因此有可能通过注入方式在硅中形成过饱和注入层,通过对注入层的背散射-沟道效应实验和扩展电阻测量,来进一步研究锌的占有位置及其物理行为。

可以设想锌在硅中的电子模型为^[1]: (1) 一个间隙锌原子在硅中引进两个施主能级; (2) 一个替位锌原子在硅中引进两个受主能级; (3) 锌与硅中其它杂质作用生成离子对

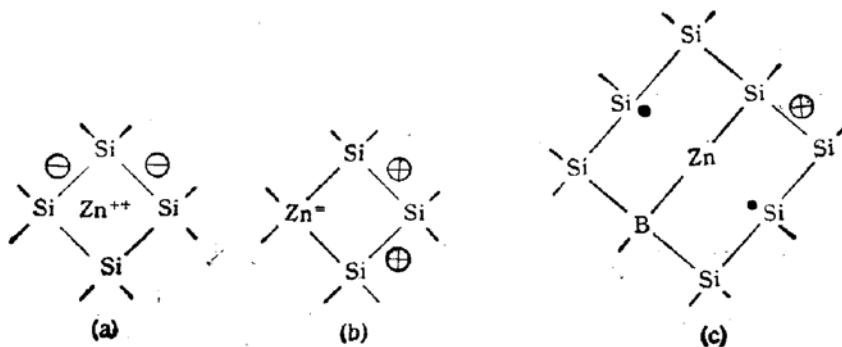


图 4

或络合物,在硅中起受主作用,分别如图 4(a)、(b)、(c) 所示。Fuller 和 Carlson 证明扩散进硅中的锌能引进 ($E_v + 0.31\text{eV}$) 和 ($E_v + 0.55\text{eV}$) 的二个受主能级,表明锌是一种双受主杂质^[1,2]。

图 1 注锌硅样品的背散射-沟道谱表明,在注入剂量为 1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 时,样品的定向谱和随机谱几乎相同,这个事实说明硅中锌主要占据在晶格的间隙位置上。Meyer 等^[6]采用热注入方式(注入温度 350°C ,注入能量 $20\text{--}50\text{keV}$,注入剂量 $5.3 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$),对样品进行背散射-沟道效应实验,结果表明硅中锌处在四面体间隙位置。但 Meyer 等是在样品温度为 350°C 时的锌注入,比我们样品注入温度(室温 300K 或 77K)要高,可以认为样品注入时温度越高,其注入的锌原子处于间隙位置的比例较高。Meyer 等发现在 350°C 注入时,约有 $25\text{--}40\%$ 的锌原子占据着四面体间隙位置,因此有可能在较低的注入剂量下 ($5.3 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$) 测得硅中锌的产额。而我们实验中当注入剂量为 $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 时,得不到任何锌的产额,这可能与样品注锌时温度较低有关。

综观图 1、2,可看到虽然样品 1 (注入剂量为 $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$) 的背散射-沟道谱中测不到锌的产额,但从扩展电阻曲线却可以观察到由于锌注入,其数值增加的事实。这表明样品 1 中锌不仅存在且部分补偿 P 型衬底样品里电离的受主杂质,样品 2 (注入剂量为 $1 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$) 的扩展电阻数值也增加较多并随剂量加大样品 3 的扩展电阻则出现峰值。这说明随锌注入剂量的加大 ($1 \times 10^{15}\text{--}1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$) 衬底样品里起施主作用的间隙锌原子也在增加。

为进一步研究硅中锌占有位置的相互转化,我们对样品 4、5 和 6 的扩展电阻进行了测量。如图 3(a) 所示,这些样品的扩展电阻曲线并未有峰值出现。从 CWCO_2 激光处理的样品 6 的扩展电阻曲线(图 3(b)) 可计算出锌在硅中的扩散系数为 $\sim 10^{-7}\text{cm}^2/\text{秒}$ 数量级,表明锌在硅中是一种快扩散杂质,属间隙扩散机理。这也说明经 CWCO_2 激光处理后硅中的锌仍主要处在间隙位置上。但若把样品 6 经 950°C 加热 30 分钟和快速淬火处理,如图 3(c) 所示,其扩展电阻数值在样品表面附近有一明显的峰值出现,这表明经高温加热并淬火后,处于间隙位置的锌原子比例有所增加。

2. 硅中锌的扩散

通过对注锌硅样品的 CWCO_2 激光退火处理,可获得硅中锌扩散行为的某些信息。

背散射-沟道谱已表明,注入硅中的锌主要占据晶格的间隙位置。图 3(a) 中样品 6 的锌扩散深度为 $\sim 0.6\mu\text{m}$,经 950°C 加热和淬火的锌原子扩散深度却为 $\sim 0.4\mu\text{m}$ (如图 3(c))。而经功率密度为 $\sim 500\text{W}/\text{cm}^2$ 的 CWCO_2 激光定点辐照 30 秒后,由图 3(b) 所示,锌原子向晶体内部扩散深度达 $\sim 4.0\mu\text{m}$ 。

由于锌在硅中主要占据间隙位置,因而具有较低的迁移能,从而在硅中极易扩散^[7]。这些非平衡锌原子可以往晶体表面和内部扩散。文献[1,8]报道硅中锌在 $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ 时扩散系数为 $10^{-6}\text{--}10^{-7}\text{cm}^2/\text{秒}$ 和 $3 \times 10^{-6}\text{--}3 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{秒}$ 。可以认为,当注入剂量较低时 ($1 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$) 注入的锌原子能迅速扩散,分布在较宽的一个区域内使各处的浓度低于背散射测量的灵敏度而得不到任何信息。随注入剂量的增加 (1×10^{16} 和 $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$),缺陷损伤也逐渐严重,形成能俘获锌原子的陷阱,抑制其在硅中的通行,若剂量再继续增加,晶格则高度无序最后形成无定形层,它能阻止锌的运动^[7]。这时注入的锌

便沉积,聚集在注入层中,给出与剂量大致相等的锌含量的背散射测量值,如图1所示。

在 CWCO₂ 激光退火期间,由于样品整体退火,温度可达 ~1100°C, 锌原子从原来注入深度向晶体内扩散了 ~3.4 μm。根据公式 $L = \sqrt{Dt}$, 其中 L 为扩散长度, D 为扩散系数, t 为扩散时间, 可粗略估算出锌的扩散系数(在 ~1100°C 时)为 ~10⁻⁷ cm²/秒数量级。而样品在温度为 950°C 下加热半小时, 由于固相外延的结果, 导致样品表面的无定形层生长成为完整单晶, 还有在常规加热过程中样品里外存在的温度梯度, 因此注入的锌原子明显地向样品表面扩散。Mustafin 等^[7] 研究了注锌硅经脉冲激光退火时锌的扩散行为。当激光功率为 0.6—0.8 mJ 时, 在 10⁻⁸ 秒内锌可扩散到 > 1 μm 的范围, 其扩散系数达 ~1 cm²/秒。这远大于我们的估算值。而我们的结果与文献 [1]、[8] 比较吻合, 表明 CWCO₂ 激光退火是一种热效应。这在有关文献 [4] 中也得到证明。人们一般认为, 在脉冲激光退火期间, 注入原子的再分布, 已不能用已往的扩散系数解释^[9]。可以认为在热退火过程中, 处于间隙位置的快速扩散的锌原子, 在迁移过程中遇到陷阱, 并被其俘获, 锌原子处于被束缚状态的时间远大于两次被陷阱俘获之间的“自由”迁移时间。在脉冲激光退火期间, 由于晶格原子的高度离化, 改变了陷阱电荷态和陷阱与杂质原子的相互作用等参数, 其结果减少了陷阱对杂质原子的束缚能和陷阱对间隙原子的俘获截面, 致使锌的扩散系数大大增加^[6]。

五、结 论

1. 有关实验表明, 注锌硅中的锌主要占据在晶格间隙位置上, 且呈现出弱施主作用。
2. 由于锌在硅中主要处于间隙位置, 具有较小的迁移能, 因而能在硅中迅速地扩散。CWCO₂ 激光退火期间锌扩散系数表明 CO₂ 激光退火是一种热效应。

参 考 文 献

- [1] C. S. Fuller and F. J. Morin, *Phys. Rev.*, **105**, 379(1957).
- [2] R. O. Carlson, *Phys. Rev.*, **108**, 1390(1957).
- [3] Si 中注入 Zn 的辐照损伤, 殷士端、张敬平、顾途、许振嘉、刘家瑞, 章其初和李大万, *半导体学报*, **8**, 418(1987)。
- [4] 硅中激光退火点缺陷的钝化/消除, 卢励吾、许振嘉、蔡田海和阮圣央, *半导体学报*, **4**, 455(1983)。
- [5] M. Takai, P. H. Tsien, S. C. Tson, D. Roschenthaler, M. Ramin, H. Ryssel and I. Ruge, *Appl. Phys.*, **22**, 2, 129(1980).
- [6] O. Meyer, M. G. E. Johansson, S. T. Picraux and J. W. Mayer, *Soli. Stat. Comm.*, **8**, 529(1970).
- [7] T. N. Mustafin, G. A. Kachurin, V. P. Popov, N. B. Pridachin, V. G. Seryapin and L. S. Smirnov, *Sov. Phys. Semicond.*, **12**, 776(1978).
- [8] R. Sh. Malkovich and N. A. Alimbarashvili, *Sov. Phys. Solid States*, **4**, 1725(1963).
- [9] Kh. Antonenko, N. N. Gerasimenko, A. V. Drurechenskii, L. S. Smirnov, and G. M. Tseitlin, *Sov. Phys. Semicond.*, **10**, 81(1976).
- H. G. Griler, G. Gotz, K. D. Klinge and N. Triem, *Phys. Status Solidi A*, **41**, K171(1977).
- G. A. Kachurin and E. V. Nidaev, *Sov. Phys. Semicond.*, **11**, 350(1977).

Physical Behaviour of Zinc-Implanted Silicon

Lu Liwu, Hsu Chenchia and Yin Shiduan

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

The physical behaviour of silicon zinc-implanted to doses of $(1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{17}) \text{cm}^{-2}$ at beam energies of 170 and 180 keV has been studied using high resolution Rutherford backscattering/channeling analysis and spread resistance probe. The samples were annealed either by CW CO_2 laser or conventional furnace with rapid quenching under special conditions. Experimental results show that the implanted Zn atoms are situated on the interstitial sites, indicating a weak donor behaviour. The results can be clarified using an electronic model of the interstitial zinc in silicon. The estimated value of diffusion coefficient of zinc atoms in silicon during CW CO_2 laser annealing also confirms that the diffusion of zinc in silicon is of interstitial diffusion mechanism.

Key words Ion Implantation, Laser Annealing, Rutherford Backscattering/Channelling Effect, Spread Resistance