

# 预非晶化硅中注入硼的异常扩散

鲍 希 茂 华 雪 梅

(南京大学 物理系)

1989 年 8 月 10 日收到

预非晶化硅中，在非晶区和损伤区之间有一重损伤层存在，其边缘清楚，厚度约为 20nm，包含有大量的扩展缺陷。它阻挡了尾部损伤区内簇团分解放出的硅间隙原子向非晶区扩散，大大削弱了非晶区内注入硼的异常扩散。选用条件适当的二次硅离子注入，使重损伤层加重加厚，从而完全阻止了非晶层内硼的异常扩散。本文在实验上为重损伤层阻止非晶区内硼异常扩散的模型提供证明。

**主题词** 离子注入，预非晶化，异常扩散，快速热退火，扩展缺陷

## 一、引言

用硼注入在硅中制备浅结时有两个主要困难。其一，是硼注入时的沟道效应，使杂质分布的尾部比 LSS 理论预计的约深千埃。其二，是退火时发生异常扩散，又使尾部推移数百埃甚至更大。这样不但难以获得浅结，而且结深难以控制和重复。预非晶化可以有效地阻止异常扩散现象<sup>[1,2]</sup>。用预非晶化消除沟道效应已广泛应用，机理也比较清楚，但是它能在多大程度上阻止异常扩散，报道尚不一致。Sedgwick 等<sup>[3]</sup>和 Ozturk 等<sup>[4]</sup>报道非晶区内硼的异常扩散完全或基本上被阻止。与此相反，Guimaraes 等<sup>[5]</sup>和 Cembali 等<sup>[6]</sup>认为在非晶化区内异常扩散依然明显地存在。至于非晶区内硼异常扩散的机理，则更是大家感兴趣的问题。对异常扩散提出了两种不同的机理。一种认为异常扩散是由尾部间隙硼的快扩散引起的<sup>[6]</sup>，另一种认为是注入引入的缺陷加快了硼的扩散<sup>[7,8]</sup>。由于有许多实验现象用间隙硼模型难以解释，所以缺陷模型得到了大力发展<sup>[9,10]</sup>，并把这一模型延用到了预非晶化硅中注入硼的异常扩散<sup>[1,2]</sup>。

缺陷模型认为，驱动硼异常扩散的是过剩的硅间隙原子。当离子注入时，在硅中引入大量点缺陷及其簇团。退火时簇团分解，形成过剩的硅间隙原子，驱动硼快扩散<sup>[7,8,9]</sup>。重损伤区则形成扩展缺陷，它们对过剩间隙原子有强烈的吸收作用。非晶化区与晶体区(a/c)界面附近的大量扩展缺陷，阻挡了损伤区过剩间隙原子向非晶区扩散，所以只要注入硼分布在非晶区之内，异常扩散被阻止。但是，这是延用晶体硅中注入硼异常扩散的缺陷模型，只是一种解释，还需要直接证明。

本文的目的是为阻止硼的异常扩散选择适合的预非晶化条件，观察非晶层内异常扩散的程度，并用二次硅注入加重加厚 a/c 界面的缺陷层，以确定扩展缺陷在阻止硼异常

扩散中的作用。

## 二、实 验

实验中首先用电阻率为  $5\Omega \cdot \text{cm}$  的(111)和(100)两种单晶硅抛光片作了硅自注入非晶化实验。对(111)样品进行了  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}/80 \text{ keV}$  和  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}/140 \text{ keV}$  两种条件的注入，对(100)样品则选用了  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}/110 \text{ keV}$  的注入条件，注入在室温下进行。注入后作背散射分析和横断面电子显微镜分析。对注入条件适中，非晶化良好的(100)样品作了进一步的实验。首先对全部(100)样品作硅自注入，使之非晶化，条件即是  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}/110 \text{ keV}$ 。然后，把其中一部分样品，再作第二次硅注入，条件为  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}/160 \text{ keV}$ 。第二次硅注入的剂量低，能量高，其目的是加重加厚第一次预非晶化自注入引入的  $a/c$  界面处的缺陷层。对上述两种自注入的样品在室温下作硼注入，条件为  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}/30 \text{ keV}$ 。然后进行不同条件的退火。退火后的样品，用二次离子质谱(SIMS)测量硼的分布，实验在 Cameca IMS3F 上进行，用扩展电阻法(SRP)测定了载流子随深度的分布。

## 三、结 果

预非晶化与硅自注入剂量、能量和衬底温度有关，还和硅片的晶向有关。实际应用中，要根据器件对硼注入的要求来确定非晶化区的深度与厚度。我们对(111)硅样品选择了两种非晶化的实验条件， $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}/80 \text{ keV}$  和  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}/140 \text{ keV}$ 。图1是用背散射技术得到的损伤谱，可以看到，用  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}/80 \text{ keV}$  在室温下可以达到非晶化。如果要增加非晶化层的深度，必须提高注入能量，因而也增加了标准偏差，这样往往使非晶化的阈值剂量提高。例如用  $140 \text{ keV}$  能量注入，增加了损伤层深度，注入剂量提高到  $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。但是，由于注入在室温下进行，注入束流又较大( $60 \mu\text{A}$ )，可能自退火作用较强，所以仍未获得良好的非晶化层。对硅单晶来说，(100)晶向非晶化的阈值剂量比

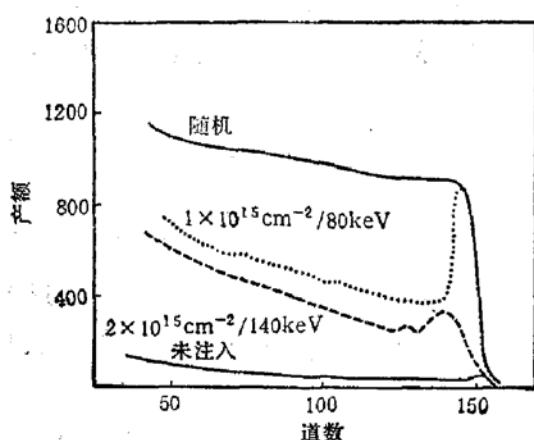


图 1 自注入(111)硅 RBS 损伤谱

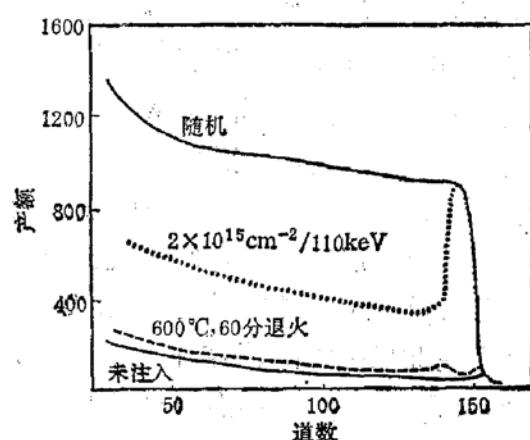


图 2 自注入(100)硅 RBS 损伤谱

(111)低，这样可以在适中的能量和剂量下得到适当的非晶化层。图2是 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}/110\text{keV}$ 条件下自注入样品的背散射损伤谱，结果表明得到了较好的非晶化区。一般非晶化区可在较低的温度下通过固相外延恢复其晶体结构<sup>[11]</sup>。图2还给出了600°C, 60分钟退火样品的背散射谱，可以看出，非晶区外延生长已经完成。但是在a/c界面附近出现了一个小的谱峰，说明这里留下了一个缺陷区。

下面我们对自注入引入的损伤分布作一些分析。图3\*(a)给出的是 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}/80\text{keV}$ 硅自注入样品的横断面电子显微镜(X-TEM)照片。可以看到，样品表面有一个损伤区，它的下面才是非晶区，其厚度约为90nm。非晶区的下面是尾部损伤区，这是单一能量和剂量自注入非晶化典型的损伤分布。由于注入是在室温下进行的，注入时即发生了动态退火(dynamic annealing)过程，所以非晶区与上下两个损伤区界面(c/a和a/c界面)都很清楚。图3(a)中的插图是a/c界面处的高分辨率电子显微镜照片，它表明从非晶到单晶过渡区只有2—5个原子层，所以界面非常陡峭。值得注意的是，在c/a和a/c两界面附近都有一个重损伤层，其厚度约为20nm，它的边缘比较清楚。从图3(a)中还可以看到，这个重损伤层内有大量的位错环。一般这种重的损伤层退火是相当困难的<sup>[9, 10, 11]</sup>。图2中600°C, 60分钟退火样品的背散射谱上留下的谱峰，正是反映了这样的重损伤层的存在及其退火中的行为。为了对这个重损伤层作进一步分析，我们还对它进行了弱束电镜和高分辨率电镜观察。图3\*(b)给出的是高分辨率电镜照片，结果表明，重损伤层内包含大量的扩展缺陷，位错环是主要形式，其中有在{110}面内的棱柱型位错，也有在{111}面内的不全位错，此外还有层错和孪晶。这个包含大量扩展缺陷的重损伤层对阻止非晶区内硼的异常扩散有很大作用，所以我们对它进行了多方面的观察和分析，据信，这还是首次。离开重损伤层进入下面的损伤区，扩展缺陷的数目迅速减少，但是应当有大量点缺陷簇团存在，这些簇团在一般电子显微镜下无法观察到。但Servidori等<sup>[2]</sup>由应力测量确定，这些簇团是由硅间隙原子构成。

Servidori<sup>[2]</sup>和Sedgwick<sup>[11]</sup>用a/c界面存在着的大量缺陷对损伤尾部硅间隙原子的吸收和阻挡，来解释硼在预非晶化区的异常扩散被大大削弱的实验事实。重损伤层的宽度和损伤程度是由硅自注入分布所确定了的，但是可以用第二次硅注入来加厚和加重其损伤，以影响非晶区内硼的异常扩散。

用 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}/110\text{keV}$ 硅自注入在(100)表面上引入的非晶区，其深度是从表面下70nm到220nm。第二次硅自注入的条件为 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}/160\text{keV}$ , 160keV的注入能量可以使第二次硅注入的损伤谱峰落在220—240nm内，而其剂量低于非晶化的阈值剂量，只能引起损伤。

对单次和两次硅注入的样品作硼注入，条件为 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}/30\text{keV}$ ，硼的射程约为98nm，标准偏差为37nm，这样硼杂质分布峰值和尾部主要部分都落入非晶区内。注硼后的样品作了快速热退火(RTA)，温度为1000°C，时间为10s, 30s, 和300s三种。退火后用SIMS测量硼的分布，用SRP测量载流子分布。

图4(a)和(b)分别给出30s和300s退火后硼的SIMS分布。这里我们想强调三

\* 图3(a), 图3(b)见图版1。

点。其一，硼的推移在 220nm 以前是相当小的，从 220—250nm 这一段开始，推移很快增大。这说明硼在非晶层内异常扩散很小，但在损伤区（如果从 250nm 算起，则是在重损伤层以下的损伤区）推移增大。其二，非晶区内硼的推移虽然很小，但是对单一硅注入

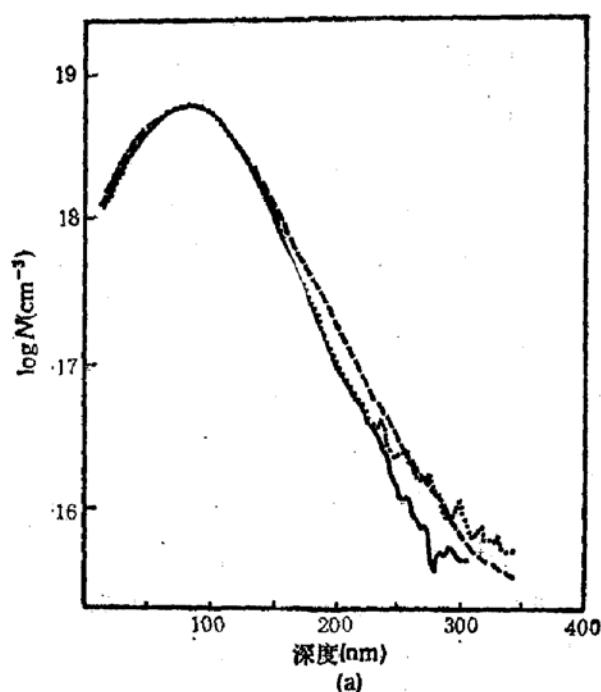


图 4 预非晶化硅中注入硼 ( $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}/30 \text{ keV}$ ) 的 SIMS 分布

——预非晶化  
--- $\text{Si}^+; 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}/110 \text{ keV}$   
.... $\text{Si}^+; 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}/110 \text{ keV} + 5 \times 10^{19}$   
 $\text{cm}^{-2}/160 \text{ keV}$

(a) RTA  $1000^\circ\text{C}, 30\text{s}$

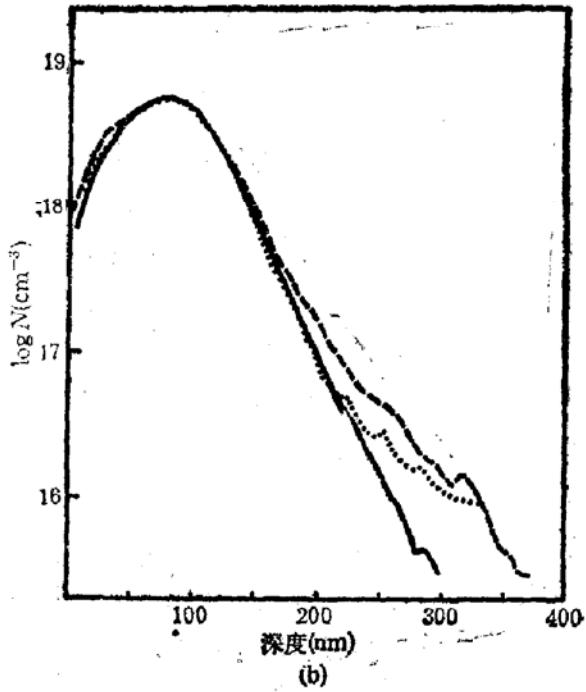


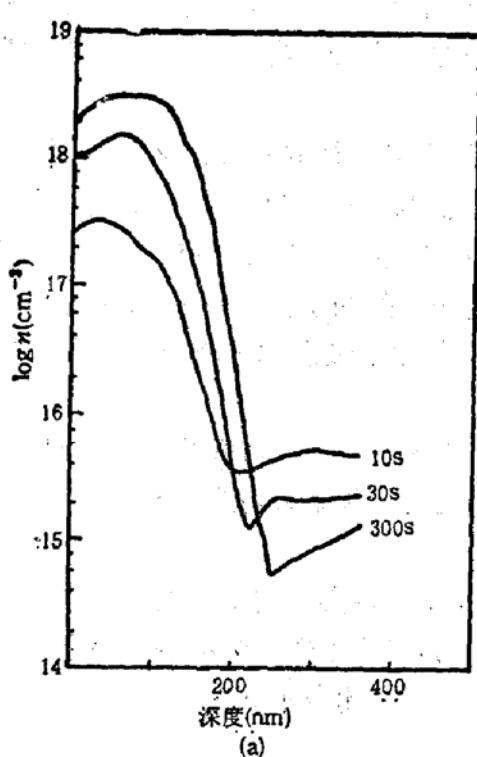
图 4 预非晶化硅中注入硼 ( $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}/30 \text{ keV}$ ) 的 SIMS 分布

——预非晶化  
--- $\text{Si}^+; 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}/110 \text{ keV}$   
.... $\text{Si}^+; 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}/110 \text{ keV} + 5 \times 10^{19}$   
 $\text{cm}^{-2}/160 \text{ keV}$

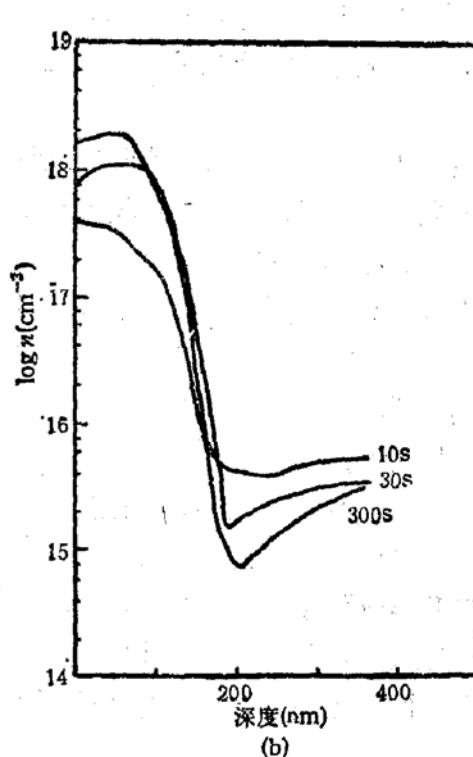
(b) RTA  $1000^\circ\text{C}, 300\text{s}$

的样品，在 SIMS 的测试精度内还是可以明确地测定异常扩散。例如，在浓度为  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  处，推移约为 15nm，在低浓度处推移还缓慢增大，这超过了硼的正常扩散。其三，对于双硅注入的样品，在非晶区内测不到异常推移。

图 5(a) 和 (b) 分别给出 10s、30s 和 300s 退火样品的载流子分布。注入形成的 p-n 结都落在了非晶区内。退火后，单硅注入样品中载流子分布随退火时间增加有一定的推移，而双硅注入样品推移极小，这和 SIMS 结果是对应的。此外，在非晶区内硼的激活率不高。一般晶体内中等的硼注入浓度在  $1000^\circ\text{C}$ ，300s 退火其激活率总是接近 100%，而这些单硅注入样品在峰值附近激活率为 70%，双硅注入样品只略高于 40%。但是比较 SIMS 和 SRP 两种分布，可以发现近表面的损伤区内激活率比非晶区内高。Sedgwick 等也报道了非晶区内硼激活率不高的现象<sup>[1]</sup>。这一现象的原因有待进一步研究。



(a)



(b)

图 5 预非晶化，硼注入硅中的载流子分布

(a)  $\text{Si}^+ : 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}/110 \text{ keV}$   
 $\text{B}^+ : 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}/30 \text{ keV}$   
RTA 1000°C

图 5 预非晶化，硼注入硅中的载流子分布

(b)  $\text{Si}^+ : 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}/110 \text{ keV} + 5 \times 10^{14}$   
 $\text{cm}^{-2}/160 \text{ keV}$   
 $\text{B}^+ : 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}/30 \text{ keV}$   
RTA 1000°C

#### 四、讨 论

单能量自注入预非晶化样品的损伤分布是确定的，一般分表面损伤区，非晶区和尾部损伤区三个区。过去人们已经注意到 c/a 和 a/c 界面有某些特殊性<sup>[1,2]</sup>，却未深入观察。本实验明确地观察到，这里有一个边缘清晰的重损伤层存在，它包含有大量扩展缺陷。自注入只在一定范围内引入非晶区，浅于和深于非晶区的某一范围内则引入大量点缺陷。据认为<sup>[2]</sup>，近表面处是空位富积区，而尾部是间隙原子富积区。过剩的间隙原子在室温下是不稳定的，一个可能性是组成簇团。在室温注入时，簇团密度高的区域就形成扩展缺陷，它们主要是一些插入型的位错和层错，这是动态退火的主要过程。a/c 重损伤层以下的尾部损伤区，损伤程度较低，动态退火过程中形成簇团后将保持稳定。

退火时，尾部损伤区簇团分解，形成过剩间隙原子并向四周扩散。重损伤层内的扩展缺陷将重构，它们对点缺陷有强烈的吸收作用，致使其附近的点缺陷浓度和寿命都极低，从而阻挡了尾部间隙原子进入非晶区。至于非晶区内部，固相结晶过程中的缺陷行为报道中分析不多。实际上非晶区固相外延过程是一个间隙原子短缺过程。非晶硅的密度比单晶硅大，预非晶化使硅的体积膨胀，反之，结晶时硅的体积收缩，将造成间隙原子短缺。如果退火温度在 1000°C 或更高一些，整个非晶区的固相外延生长在 1—2 秒乃至更短的时间内完成。在这样一个快速的间隙原子短缺的固相外延过程中，硼的异常扩散一般是

不会发生的。外延生长完成之后,如果有过剩间隙原子存在,异常扩散仍然可以发生<sup>[2]</sup>。但尾部的过剩间隙原子又被重损伤层阻挡,所以非晶区内硼的异常扩散是被阻止或大大削弱的。

我们的实验和某些报道<sup>[2,3]</sup>在非晶区还是观察到了某些异常扩散,虽然比晶体中的推移小得多。这说明,单次注入非晶化过程中形成了约 20nm 厚的扩展缺陷层,还不能完全阻挡尾部的过剩间隙原子的穿过。实验中第二次硅注入增加了其阻挡能力, SIMS 和 SRP 测量结果都明确显示,非晶区内的异常扩散进一步削弱了,在测量精度内已观察不到异常扩散。这一实验结果,第一次为重损伤层阻挡尾部过剩间隙原子从而阻止了非晶区内硼的异常扩散这一模型提供了证明。

应当说明,这里用的二次硅注入,主要是为了证明重损伤层对间隙原子的阻挡作用。从应用角度来看,单次注入的重损伤层已经大大地阻止了非晶区内的异常扩散,加重加厚这一损伤层恐怕是工艺中不希望的。

该工作得到了南京大学微结构物理实验室的支持。在实验结果讨论中冯端教授提出了宝贵的意见,郭强、缪彩琴和房迅雷同志参加了部分实验工作,中国科学院上海冶金所林成鲁和柳襄怀同志在实验中给予了多方面支持,作者在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] T. O. Sedgwick, A. E. Michel, V. R. Deline, S. A. Cohen, and J. B. Lasky, *J. Appl. Phys.*, **63**, 1452 (1988).
- [2] M. Servidori, Z. Sourek, and S. Solmi, *J. Appl. Phys.*, **62**, 1723(1987).
- [3] M. C. Ozturk and J. J. Wortman, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 281(1988).
- [4] S. Guimaraes, E. Landi, and S. Solmi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **95**, 589(1986).
- [5] F. Cembali, M. Servidori, E. Landi, and S. Solmi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **94**, 315(1986).
- [6] W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek, and H. A. M. de Grefte, *Appl. Phys.*, **2**, 265(1973).
- [7] A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Ronsheim, and R. H. Kastl, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 416(1987).
- [8] R. B. Fair, J. J. Wortman, and J. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2387(1984).
- [9] Qiang Guo, Xi-mao Bao, Jian-ming Hong, Yong Yan, and Duan Feng, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1433(1989).
- [10] Xi-mao Bao, Qiang Guo, Mei-sheng Hu and Duan Feng, *J. Appl. Phys.*, **66**, 1475(1989).
- [11] L. Meda, G. F. Cerofolini, and G. Ottaviani, *Nucl. Instrum. Methods*, **B19/20**, 454(1987).
- [12] K. Cho, M. Numan, T. G. Fistad, W. K. Chu, J. Liu, and J. J. Wortman, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 1321 (1985).

## Anomalous Diffusion of Implanted Boron in Preamorphized Silicon

Bao Ximao Hua Xuemei

(Department of Physics, Nanjing University)

### Abstract

Near the amorphous-crystal interface in preamorphized silicon, there is a heavily damaged layer of about 20 nm thick containing a lot of extended defects. The layer retards the diffusion of excess interstitials into the amorphous region coming from the tail damaged region, where interstitials is supersaturated due to dissolution of the clusters. Therefore, the anomalous diffusion of boron is greatly reduced. The anomalous diffusion can be eliminated if the thickness of the heavily damaged layer is increased by secondary silicon implantation at proper conditions. We have provided for the first time an experimental evidence for the model of retardation of the boron anomalous diffusion in the preamorphized region.

**Key words** Ion implantation, Preamorphization, Anomalous diffusion, Rapid thermal annealing, Extended defect