

硅中离子注入硼的异常扩散

郭 强 鲍 希 茂

(南京大学 物理系)

严 勇 冯 端

(南京大学 固体微结构物理实验室)

1988年12月14日收到

本工作用不同的 Si^+ 预注入能量, 改变注入损伤分布与离子注入硼杂质分布的相对位置, 观察快速热退火中注入损伤对硼异常扩散的影响。结果表明, 引起注入硼异常扩散的是点缺陷, 而不是硼间隙原子的快扩散。而注入损伤中的点缺陷和簇团分解释放的点缺陷是驱动硼异常扩散的因素之一。如果注入损伤形成了扩展缺陷, 那么扩展缺陷重构和分解将发射点缺陷, 这是驱动硼异常扩散的另一个因素。

主题词: 离子注入, 异常扩散, 快速热退火, 点缺陷, 扩展缺陷

一、引 言

离子注入半导体需要退火, 以消除注入损伤, 激活杂质。浅结制备要求退火过程中注入杂质的扩散推移尽可能小。为此, 可采用常规低温 (800—900°C) 热退火, 或高温快速热退火 RTA (Rapid Thermal Annealing)。但是在上述两种退火过程中, 都发现了注入杂质异常扩散现象。在硼、磷等注入杂质分布的尾部观察到快速扩散, 其扩散系数比理论预计的正常值大 2—3 个数量级。这种异常扩散是一个瞬态过程, 发生在退火开始的一秒至数十秒的时间内, 其长短决定于退火温度, 这一时间称为衰变时间^[1]。在衰变时间内杂质分布尾部推移可达 50—100 nm。这种快速扩散对浅结制备是一种极大的障碍, 所以人们进行了广泛的研究, 以期弄清原因, 加以克服。

对于硼分布尾部异常扩散的机理, 存在着两种不同的模型。一种是间隙硼模型^[2,3]。Hofker 等^[2]认为, 在注入杂质分布尾部, 处于间隙状态的硼是可动的, 以很大的扩散系数扩散, 直至到达某一晶格的代位位置, 异常扩散方结束。另一种模型认为, 是点缺陷加快了注入杂质的扩散^[4-7]。为了验证模型的正确性, Hopkins 等^[3]将注入硼的样品表面损伤层(包括损伤分布峰值)腐蚀掉, 退火后发现分布尾部的异常扩散依然存在, 证明异常扩散是由尾部间隙硼的快扩散造成。而 Fan 等^[5]进行了相似的实验, 只是损伤层是用阳极氧化法去除的, 结果却是去掉损伤层的样品没有异常扩散, 得到了与 Hopkins 相反的结果。Cho 等^[6]先在硅中注入 ^{10}B 并退火, 使异常扩散结束, ^{10}B 进入代位状态, 再注入 ^{11}B , 再一次退火后, ^{11}B 出现了新的异常扩散, 认为这是由 ^{10}B 注入时引入的点缺陷造成的。Michel 等^[7]在注硼后退火, 使异常扩散结束, 又注入硅, 再退火过程中硼又出现了新的异

常扩散,认为这是由硅注入引入的缺陷造成的。

到目前为止,异常扩散的机理还不完全清楚,实验结果也还不充足,有些还相互矛盾。为了进一步研究异常扩散的机理,直接观察注入损伤与异常扩散的对应关系是十分必要的,但是目前这种研究还很少^[4,5],很不系统。

离子注入时引入大量损伤,这些损伤是由点缺陷及点缺陷簇团组成。退火时,如果损伤较轻,簇团将分解成点缺陷,并逐渐复合消失。如果损伤严重,簇团和点缺陷将凝聚成扩展缺陷,扩展缺陷的退火较困难,要在相当高的温度下经较长的时间方能消除。重离子大剂量注入,将使表面层非晶化,退火时发生固相外延,速度快,完整性好。

本工作用 Si^+ 预注入法在硅衬底中引入重损伤,但不使之非晶化,以尽量增大注入缺陷在退火过程中的影响。而且采用不同的 Si^+ 预注入能量,使缺陷分布与 B^+ 注入分布位于不同的相对位置,观察快速热退火过程中缺陷对硼扩散的影响。用横断面透射电镜 X-TEM 观察缺陷分布,用二次离子质谱 (SIMS) 测定硼的分布。

二、实 验

实验中使用的样品是 \square 型无位错硅单晶抛光片,其电阻率为 $8-10 \Omega \cdot \text{cm}$ 。样品表面晶向为 $\langle 111 \rangle$,因为 $\langle 111 \rangle$ 晶向非晶化的阈值剂量高,这样可以在较高的 Si^+ 预注入剂量下,获得较重的注入损伤而不出现非晶层。

在室温下相继进行 Si^+ 和 B^+ 注入,离子束入射方向偏离 $\langle 111 \rangle$ 晶向 7° ,以尽量避免沟道效应。 Si^+ 的注入能量选用 140 keV 和 80 keV 两种, B^+ 注入能量为 60 keV,剂量都是 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。由于硅离子比硼离子重,在相同注入剂量下,注入损伤分布主要由 Si^+ 注入决定。两种 Si^+ 预注入的能量是这样选择的,140 keV Si^+ 注入在硅中引入的损伤分布,大体上和 60 keV 注入的硼分布相重,即 Si^+ 注入损伤峰值位置与硼分布峰值相重。而 80 keV Si^+ 注入损伤浅于 60 keV 注入的硼分布,即硼分布峰值落入 80 keV Si^+ 注入损伤分布的尾部。

RTA 在石墨感应快速退火设备上完成。退火时样品用氮气保护,退火温度为 1000°C ,时间分别为 5s, 10s, 30s 和 300s。

注入损伤及其在 RTA 过程中的变化,用 JEM-200EX 电镜作横断面分析,硼杂质分布的 SIMS 测量是在 Cameca IMS 3F 上进行的。

三、结 果

图 1 (见图版 I) 给出了一组 X-TEM 照片,样品是经过 140 keV Si^+ 预注入,60 keV B^+ 注入,然后在 1000°C 下分别经 5s, 10s, 30s 和 300s RTA。正如预料的一样,在这样的注入条件下,在 $\langle 111 \rangle$ 硅中将产生严重的损伤,但尚未非晶化。一经退火,损伤严重的区域将产生扩展缺陷。从图 1 可以看到,损伤层可分为三个区域: A 区——近表面的损伤晶体层, B 区——重损伤区, C 区——尾部损伤区。经 5s RTA (图 1(b)), 在 B 区扩展缺陷形成一个缺陷带,其宽度为 150 nm,中心深度在表面下 200 nm。可以看出,缺陷

带中出现了一些小的位错环,带的下部边缘处有一些长的杆状缺陷,一直伸到C区。但是经 5s RTA, 缺陷带的形成过程尚未结束,经 10s RTA 后带宽扩展为 190 nm (图 1(c)), 带中小的位错环聚合为一些大的位错环,而一些大的杆状缺陷似乎更容易分解。继续退火,缺陷的分解过程加强,缺陷带从两个带边开始收缩。经 30s (图 1(d)) 和 300s (图 1(e)) RTA 后,带宽分别缩小为 160 nm 和 120 nm。在A区和C区未观察到扩展缺陷,这些区域中注入引入的点缺陷和簇团密度较低,退火过程中分解消失。

图 2 给出了一组 SIMS 曲线,样品的处理条件与图 1 见图版 I 相同。硼分布峰值位于表面下 200 nm,正好与 Si^+ 预注入损伤带相重。RTA 过程中,在重损伤区(B区)内未观察到硼杂质的推移。硼分布的峰值浓度为 $7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 小于 1000°C 下硼在 Si 中的固溶度^[9],在图 TEM 中看不到明显的沉淀现象。在 SIMS 峰值的两侧出现了两个凸肩,其位置正好对应 X-TEM 中缺陷带的两个边缘。在C区,不但凸肩与缺陷带边缘的深度对应,而且随 RTA 时间增长,缺陷带收缩, SIMS 的凸肩也跟着向峰部靠拢,即两者的变化也是对应的。在C区内,硼分布的尾部出现了明显的异常扩散,经 5s RTA, 在 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 处,硼分布推移了 100 nm。应当特别指出的是,在我们的条件下,异常扩散的衰变时间界限不很明显^[2],或者说这个时间很长。硼的推移在退火开始阶段很快,随后逐渐减慢,头 5s RTA 在

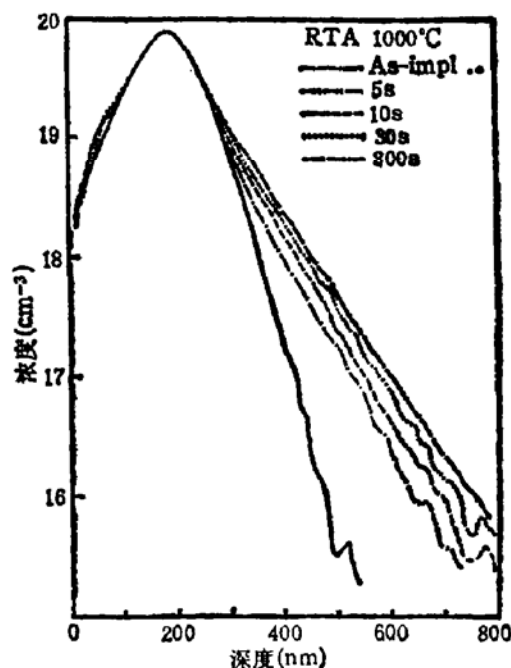


图 2 硼深度分布, Si^+ 140keV, $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$
 B^+ 60keV, $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, RTA 1000°C

$1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 处推移为 100 nm, 而从 5s 到 10s 之间的后 5s 内,推移只有 23 nm。虽然推移在减慢,但是异常扩散却没有很快结束,例如从 30s 到 300s 还有 25 nm 的推移,这比正常扩散大约大一个数量级,也就是说,即使在这样长的退火时间内衰变时间仍未结束。

为了观察注入损伤分布的不同区域对硼扩散的影响,我们还作了 80 keV Si^+ 预注入。60 keV 的 B^+ 注入分布峰值落在损伤分布的尾部,即C区。图 3 (见图版 II) 给出这种情况下的 X-TEM 照片。和 140 keV Si^+ 注入的图 1 相比有这样一些差别。首先由于 Si^+ 能量低了,所以损伤层较浅,其中心在样品表面下约 120 nm 的位置。 B^+ 注入比 Si^+ 注入的损伤分布更深一些,其中心深度约为 200 nm。正由于两者的损伤分布不完全重合,使总的缺陷带变宽,而且带的上下两部分的缺陷不同,损伤带的下边缘界限不清。对 10s RTA 的样品,又作了弱束 X-TEM 观察,示于图 4。缺陷带上半部主要是由 Si^+ 注入引起,这里主要是一些位错环,有一些带有层错条纹的位错环是不全位错,在 $\{111\}$ 面内,其位移矢量是 $\frac{1}{3} \langle 111 \rangle$ 。另一些是棱柱型位错,在 $\{110\}$ 面内,位移矢量为 $\frac{1}{2} \langle 100 \rangle$ 。带的下半部, Si^+ 注入的尾部还有一定影响,但主要是由 B^+ 注入引起的缺陷。经 10s RTA 后,这里虽也有少量的小位错环,但主要是一些长的杆状缺陷,沿着 $[110]$ 方向伸



图4 弱 X-TEM 照片, Si^+ 80keV, $1 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$,
 B^+ 60keV, $1 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$, RTA 1000°C, 10s

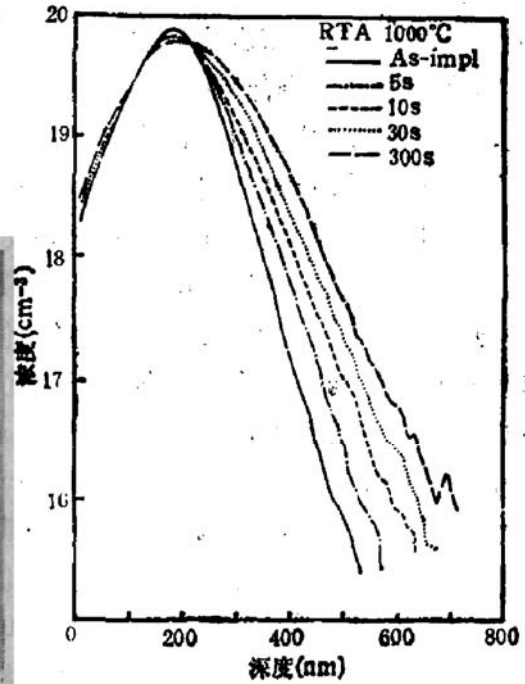


图5 硼深度分布 Si^+ 80keV, $1 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$,
 B^+ 60keV, $1 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$, RTA 1000°C

展。带的上下部分退火行为有明显差别。上半部分与 140 keV Si^+ 注入相似, 小位错环聚集成大位错环, 缺陷带从上边缘收缩。而下半部, 大的杆状缺陷较易分解, 所以带的下半部变化较大, 收缩较快。

图5给出了 80 keV Si^+ 注入和 60 keV B^+ 注入样品经 RTA 后硼的 SIMS 分布。这种情况下, 重损伤区即 B 区的中心在表面下 120 nm, 落入 B 区的不是硼分布的峰值, 而是靠近表面的硼分布的头部。可以看到, 在 B 区硼杂质没有明显推移。硼分布的峰值和尾部落入了 Si^+ 注入尾部损伤区, 即 C 区。在 C 区, 硼分布尾部有较大的推移, 硼分布的峰值随退火时间发生了再分布, 在 A 区也看到了推移现象。这些推移和再分布均属异常扩散。另外, 和 140 keV Si^+ 预注入情况一样, 这里的衰变时间也是很长。

四、讨 论

1. 注入硼的异常扩散发生在注入损伤分布的尾部区, 即 C 区, 而不在于它是否是硼杂质分布的尾部: 一般观察到 B^+ 注入分布尾部发生异常扩散^[1,2], 这是因为当注入损伤是 B^+ 注入自身引起的, 其损伤分布与杂质分布差别不很大。实际上异常扩散是发生在缺陷分布尾部。140 keV Si^+ 预注入时, 损伤分布与硼分布还是相重, 预注入只是加强了异常扩散, 发生的部位仍在损伤与硼分布的尾部。但是当我们改变 Si^+ 预注入损伤分布与硼分布的相对位置时发现, 不是硼分布的尾部必然发生异常扩散, 而是异常扩散必然发生在损伤分布尾部。在 80 keV Si^+ 预注入时, 不但落入 C 区的硼分布尾部发生了异常扩散, 落入 C 区的硼分布峰值也发生了明显的异常扩散, 峰值的异常扩散表现在分布从更高的杂质浓度处展宽, 进而峰值变平缓。

此外,阻止硼异常扩散的位置在损伤分布的峰值,即 B 区。不管落入该区的是硼分布的哪一部分,杂质的推移都将被阻止。在 140 keV Si^+ 预注入时,硼分布峰值落入 B 区,而 80 keV Si^+ 预注入时,是硼分布的头部落入 B 区。硼分布中落入这个重损伤区的部分,异常扩散均被阻止。

我们知道,在损伤分布的尾部即 C 区,有大量点缺陷和点缺陷簇团,退火时簇团也分解为点缺陷,所以 C 区是点缺陷丰富的区域。相反, B 区损伤严重,退火时形成大量扩展缺陷,扩展缺陷与点缺陷相互作用,使 B 区的点缺陷寿命极短^[2]。所以,从 140 keV 和 80 keV 两种情况在 B、C 两个区域的变化,可以得出结论,引起硼异常扩散的是点缺陷,而不是硼间隙原子。

2. 注入硼的异常扩散有两种驱动力: Michel^[1] 观察到界限非常明确的衰变时间,他的实验是,在没有 Si^+ 预注入的情况下,60 keV, $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 的低浓度 B^+ 注入,在 1000°C 退火时,异常扩散在 5s 以内完成,推移 40 nm。在我们的实验条件下,退火开始时推移很快,对 140 keV 和 80 keV Si^+ 注入情况,推移分别为 100 nm 和 45 nm。延长退火时间,异常扩散虽然变慢,但并未停止,从 30s 到 300s 之间异常扩散都是明显的。

另一个实验事实是,硼的 SIMS 分布上的凸肩的位置与 X-TEM 中缺陷带的边缘位置有很好的对应关系,而且在退火中 SIMS 凸肩位置的移动与 X-TEM 缺陷边缘的收缩也基本上对应。

从上述的实验结果,可以引出另一个结论,即驱动硼异常扩散的有两个驱动力。注入引入的点缺陷和点缺陷簇团,是硼异常扩散的第一种驱动力。退火开始点缺陷和由簇团分解出的点缺陷驱动硼迅速扩散,在点缺陷丰富的 C 区,造成了硼的异常扩散。如 Michel^[1] 和 Hofker^[2] 的低浓度 B^+ 注入,退火时都出现了明确的较短的衰变时间,因为在这种条件下引起的损伤,主要是点缺陷和点缺陷簇。当点缺陷复合,硼进入代位状态,异常扩散也就结束了。若 B^+ 注入剂量较高,特别是有 Si^+ 预注入时,损伤加重,退火时将形成扩展缺陷,重损伤区将形成扩展缺陷带,即 B 区。随着退火时间的增长,扩展缺陷在不断地重构与分解,缺陷带收缩,并发射点缺陷。这些从扩展缺陷发射的点缺陷,成为硼异常扩散的第二个驱动力。扩展缺陷的重构与分解是较慢的,因此延长了衰变时间。

中国科学院半导体所褚一鸣研究员帮助作了弱束 TEM 观察,复旦大学曹永明同志帮助作了 SIMS 分析,南京大学物理系华雪梅同志在制备 TEM 样品中,胡梅生副教授在 TEM 观察中给予了帮助,作者在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] A. E. Michel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 416 (1987).
- [2] W. K. Hofker *et al.*, *Appl. Phys.*, 2, 265 (1973).
- [3] L. C. Hopkins *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* 132, 2035 (1985).
- [4] R. B. Fair, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 4 (3), 926 (1986).
- [5] D. Fan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 1745(1987).
- [6] K. Cho *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 47, 1321 (1985).
- [7] K. E. Nichel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 487 (1987).
- [8] R. T. Hodgson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 44, 589 (1984).
- [9] G. L. Vick and K. M. Whittle, *J. Electrochem. Soc. Solid. State Sci.*, 116, 1142 (1969).

Anomalous Diffusion of Ion Implanted Boron in Silicon

Guo Qiang, Bao Ximao

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing)

Yan Yong and Feng Duan

(Laboratory of Solid State Microstructure Physics, Nanjing University, Nanjing)

Abstract

The influence of implantation damages on the anomalous diffusion of implanted boron into silicon during rapid thermal annealing has been observed by varying the relative position of boron profile and damage distribution produced by self-implantation at different energies. The experimental results show that the anomalous diffusion of implanted boron is caused by implantation damages rather than fast diffusion of interstitial boron. The point defects induced by implantation and by dissolution of clusters are a driving force of anomalous diffusion of boron. In heavily damage case when extended defects are present, the point defects emitted by these extended defects provide another driving force for the anomalous diffusion.

KEY WORDS : Ion implantation, Anomalous diffusion, Rapid thermal annealing, Point defect, Extended defect