

# 注砷硅超固溶度热弛豫特性的沟道研究

王豫生 阎建华 郑胜男  
(原子能研究所)

徐立 钱佩信  
(清华大学微电子学所)

1984年7月4日收到

· 红外瞬态退火高剂量注砷硅样品得到的超固溶度(亚稳载流子浓度),再经热处理后能引起弛豫现象.我们用沟道背散射方法测定了在不同后处理条件下的As原子替位率、晶格位置、深度分布以及衬底的损伤.将沟道背散射分析结果与电学测试结果作了比较,从而讨论了可能的失活机理.

由于As在Si中的固溶度高,扩散系数小,平均投影射程短,因而在浅结高浓度N型层制备中As注入Si工艺占有十分重要的地位.近年来,随着大规模集成电路的发展,人们对高剂量As注入Si中As的超固溶度亚稳态进行了大量的工作<sup>[1-9]</sup>.由于亚稳载流子浓度(即超过热平衡固溶度值的载流子浓度)的热稳定性是它能否用于实际工艺的关键,因而研究它的稳定条件或弛豫特性有重要的意义.尽管从许多工作中已看到失活现象与材料体系、退火方式,超固溶度程度、后处理条件(如温度、时间)有关,并且注意到它与杂质原子的微观运动状态(如缺陷聚团形成,杂质原子偏离晶格位置等)的关系,但至今对弛豫的机制还不清楚,也没有完善的理论描述.因此,在特定条件下,系统地研究弛豫特性不仅为获得可实用的高电导薄层有重要的价值而且对建立失活机制理论也很有意义.

根据超固溶度亚稳态热弛豫特性的宏观电学性质的研究结果, J. F. Gibbons 等人<sup>[4-6]</sup>认为失活是由于杂质原子在一些缺陷中聚集成团、沉淀而造成的. W. K. Chu 和 B. J. Masters<sup>[10]</sup>用沟道技术研究了Si中超饱和As亚稳浓度在激光退火后再经热处理的失活过程中相应的杂质(As)晶格位置、集团形成的可能性等,提出了失活的微观机理——亚稳态载流子浓度的弛豫可能是由于As偏离开晶格位置一微小距离(0.15—0.2 Å)所造成的.

本文用沟道背散射方法分析了高剂量注砷硅红外辐照瞬态退火后,再经不同时间的800°C恒温后处理引起失活时相应的As替位率、原子微观晶格位置以及As原子深度分布和衬底损伤状况,通过与电学测试结果的比较,讨论了失活可能的机理.

## 一、实验方法

样品: P型(100)Si单晶样品,其电阻率为6—8 Ω-cm.为了形成近似梯形的As杂质

剖面分布, 采用双能量注入 ( $150 \text{ keV As}^+$  剂量  $1.05 \times 10^{16} \text{ As}^+/\text{cm}^2$  和  $60 \text{ keV As}^+$  剂量  $0.35 \times 10^{16} \text{ As}^+/\text{cm}^2$ ), 注入是在室温下进行的。

退火: 用红外瞬态辐照退火炉<sup>[11]</sup>对上述注入样品进行了  $1200^\circ\text{C}$ , 2 秒退火。然后在充有高纯氮的热退火炉中分别进行  $800^\circ\text{C}$ , 45 分,  $800^\circ\text{C}$ , 1080 分,  $800^\circ\text{C}$ , 3960 分的后处理。

沟道背散射分析: 在原子能研究所 2.5 MV 静电加速器上利用  $1.50 \text{ MeV}^4 \text{ He}^+$  束对样品作沟道背散射分析。为得到较好的质量分辨率和深度分辨率, 我们在  $165^\circ$  大角度散射方向及  $105^\circ$  掠角方向两处各安排一套探测系统, 同时送入 S-80 Jupiter 多道计算机获取数据。沟道实验装置的详细描述见文献 [12]。系统的能量分辨率  $\Delta E/E$  对于  $^{241}\text{Am}$   $\alpha$  源约为 0.3—0.4%, 束流角散度与测角仪转角精度的总误差约  $0.03^\circ$ 。

利用在定向(束对准沟道方向)及随机方向测得的背散射能谱, 通过下列各公式可以方便地计算出总注入剂量、杂质原子浓度的深度分布、衬底的损伤和杂质的替位率等。

### 1. 剂量 (以 Si 中注 As 杂质为例)

$$\text{总剂量} = \frac{A_{\text{As}} \sigma_{\text{Si}}(E_0)}{H_{\text{Si}} \sigma_{\text{As}}(E_0)} \frac{\epsilon}{[\epsilon_0]_{\text{Si}}} \quad (1)$$

其中  $\sigma_{\text{Si}}(E_0)$ ,  $\sigma_{\text{As}}(E_0)$  分别为能量  $E_0$  的入射粒子 (常用  $^4\text{He}$ ) 对 Si 和 As 的卢瑟福散射截面;  $A_{\text{As}}$  为随机谱中 As 峰的面积;  $H_{\text{Si}}$  为随机谱中 Si 谱的表面高度;  $\epsilon$  为道宽 (keV/道);  $[\epsilon_0]_{\text{Si}}$  为入射粒子在 Si 中的阻止截面因子。

### 2. As 浓度分布

对应第  $i$  道深度的 As 原子浓度为:

$$n_{\text{As}}(i) = \frac{h_{\text{As}}(i) \sigma_{\text{Si}}(E_0)}{H_{\text{Si}} \sigma_{\text{As}}(E_0)} \cdot \frac{[\epsilon_0]_{\text{Si}}^{\text{Si}}}{[\epsilon_0]_{\text{Si}}^{\text{As}}} \cdot N_{\text{Si}} \quad (2)$$

其中  $h_{\text{As}}(i)$  为第  $i$  道 As 的背散射计数(产额);  $[\epsilon_0]_{\text{Si}}^{\text{Si}}$  和  $[\epsilon_0]_{\text{Si}}^{\text{As}}$  分别为入射粒子在 Si 衬底中的 Si 原子上散射及 Si 衬底中的 As 原子上散射的阻止截面因子;  $N_{\text{Si}}$  为 Si 的原子密度 ( $4.985 \times 10^{22}$  原子/ $\text{cm}^3$ )。

### 3. 损伤

在沟道背散射分析中, 如果损伤类型是随机位移原子, 则可按 Bøgh 的公式<sup>[13]</sup>处理, 于是在深度  $z$  处因损伤产生的位移原子密度为:

$$N'(z) = \frac{Y'_d(z) - Y_R(z) x'(z)}{1 - x'(z)} N_{\text{Si}} \quad (3)$$

其中  $Y'_d(z)$ ,  $Y_R(z)$  分别为在深度  $z$  处损伤区的定向谱产额和随机谱产额,  $x'(z)$  为分析束在损伤区内深度  $z$  处的随机成份 (或称退道率)。对于达到非晶态的损伤层有  $Y'_d(z) = Y_R(z)$ , 即位移原子密度等于 Si 原子密度。可用迭代法或直线近似求得随机因子  $x'(z)$ , 代入 (3) 式即可求得位移原子数随深度  $z$  的变化。而位移原子总数  $N_D$  可积分求出。

#### 4. 替位率

对于较薄层 ( $\sim 2000 \text{ \AA}$ ) 中注入杂质的替位率  $F$ , 可近似为

$$F = \frac{1 - \frac{A_{As}}{A_{RAs}}}{1 - x_{\min}(\text{Si})} = \frac{1 - x_{\min}(\text{As})}{1 - x_{\min}(\text{Si})} \quad (4)$$

其中  $x_{\min}(\text{Si})$  为 Si 的归一化产额极小值;  $x_{\min}(\text{As})$  为 As 的归一化产额极小值;  $A_{RAs}$  (即 (1) 式中的  $A_{As}$ ) 和  $A_{As}$  分别为随机和沟道谱中 As 峰的面积。

上述公式给出结果的误差除测量的统计误差外主要来自参数  $[\epsilon_0]$ , 约有 10% 左右。

利用产额角分布曲线 (又称 “dip” 或沟道 “坑”) 还可求得杂质原子对晶轴的微小偏离距离。

## 二、实验结果

### 1. 沟道背散射能谱、剂量及损伤

注入后的样品 Si(As) 在  $1200^\circ\text{C}$ , 2 秒红外瞬态退火前、后的沟道背散射能谱如图 1 所示。由退火前的 As 峰谱 (用  $105^\circ$  ADC-2 产额谱数据, 有较好的深度分辨率) 按 (2) 式可算得 As 在 Si 中浓度的深度分布 (图 2), 分布中的最高浓度为  $1.52 \times 10^{21} \text{ As/cm}^3$ , 宽度 (FWHM)  $\sim 1000 \text{ \AA}$ , 投影射程  $R_p(60\text{keV}) \simeq 400 \text{ \AA}$ ,  $R_p(150\text{keV}) \simeq 800 \text{ \AA}$ , 与 LSS 理论计算结果相符。按 As 峰面积由 (1) 式求得 As 的总剂量为  $1.447 \times 10^{16} \text{ As/cm}^2$  与实际注入剂量相符。由图 1 可见, 高剂量砷注入使 Si(As) 样品表面形成约  $1700 \text{ \AA}$  厚的非晶层。经  $1200^\circ\text{C}$ , 2 秒红外退火后样品表面的非晶层消失, 晶格恢复较好, 退道接近于完美单晶。

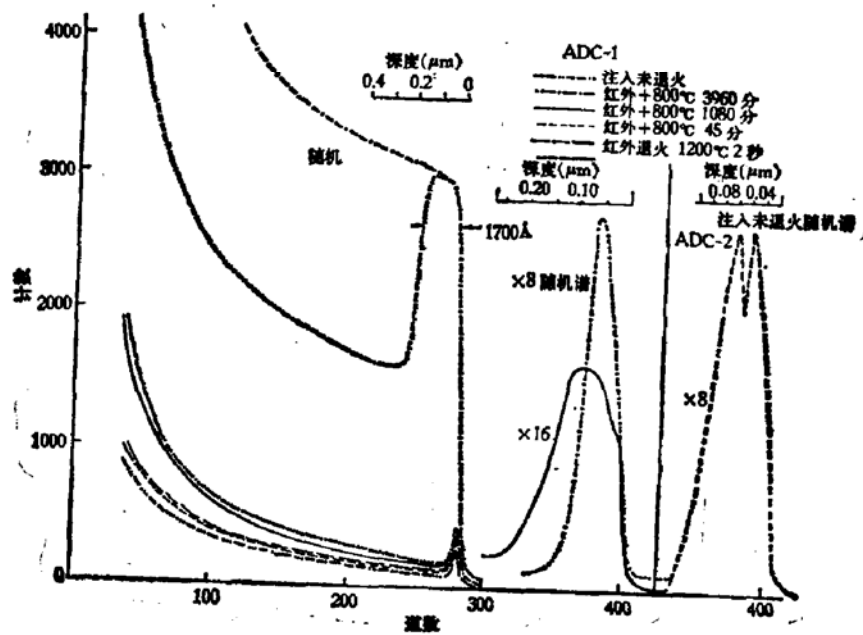


图 1

### 2. As 原子浓度分布

由随机背散射谱算得的未经红外瞬态退火和退火后经 800℃, 1080 分钟后处理的 As

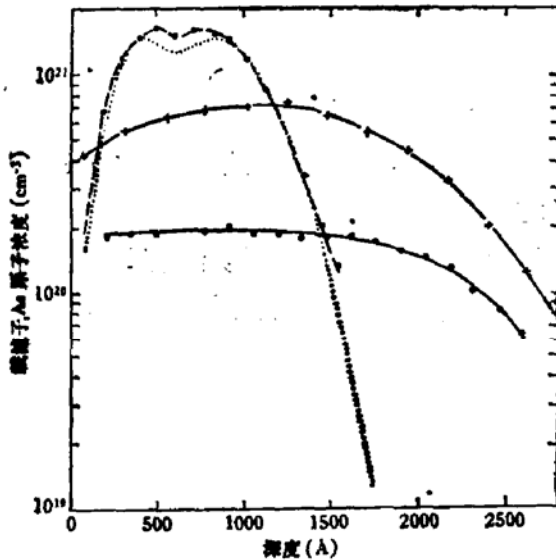


图 2

.....LSS ●—●—未退火As浓度 +—+—红外  
+800℃1080'AS浓度 ○—○— 红外+800℃1080'载流子浓度

原子浓度分布 (图 2), 实验测定的退火前的分布与 LSS 理论计算的分布很好符合。红外退火加 800℃, 1080 分钟后处理后 As 原子浓度分布展宽主要是由于红外瞬态退火时因注入损伤引起的增强扩散造成的。图中还列出了 800℃, 1080 分钟处理后的载流子浓度分布<sup>[14]</sup>, 与对应的 As 原子浓度分布相比, 可见有大量的 As 原子处于失活状态。

为了研究在超固溶度状态下因后处理而造成失活的原因, 我们测定了 As 原子替位率及其与晶格的偏离距离。

### 3. As 原子替位率

对上述样品测定了 <100> 及 <111> 两晶轴的沟道谱: 在束流与样品表面近于垂直时按逐步逼近法找轴测得 <100> 的定向谱, 将样品旋转 54.7° 测得 <111> 轴定向谱, 根据定向谱和随机谱计算  $x_{min}(As)$  和  $x_{min}(Si)$ , 再按式 (4) 得到 As 原子替位率 (见表 1)。这里  $x_{min}(As)$  与替位率是互补的, 即  $x_{min}(As) \approx 1 - F_s$ , (因  $x_{min}(Si)$  值很小)。由表 1 可见:

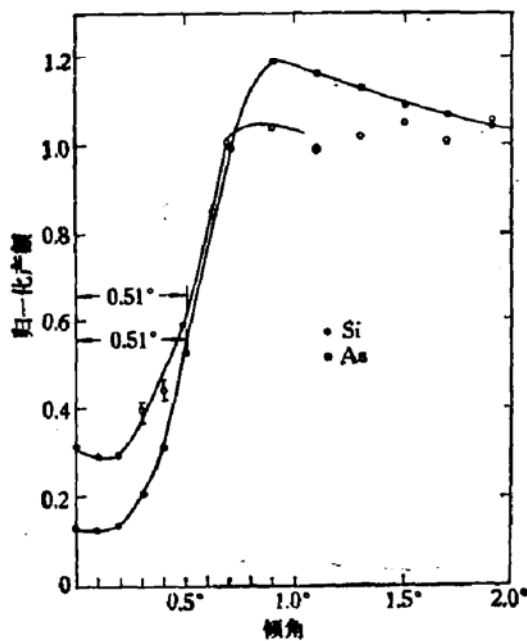


图 3a 红外退火后<111>产额角分布

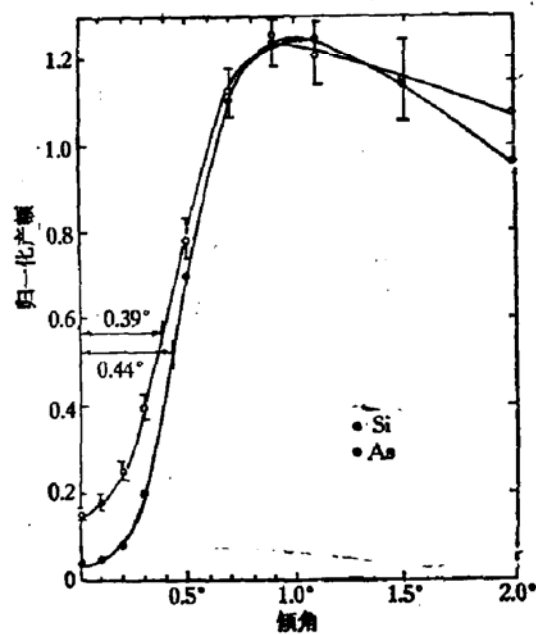


图 3b 红外+800℃45分处理后<100>产额角分布

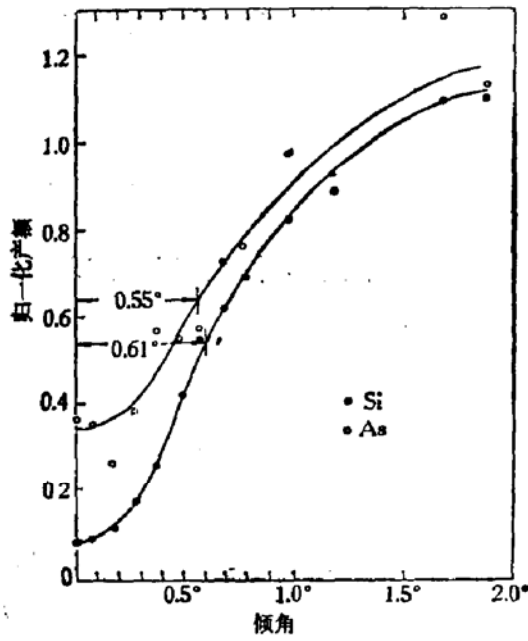


图 3c 红外+800°C, 1080分处理后<100>产额角分布

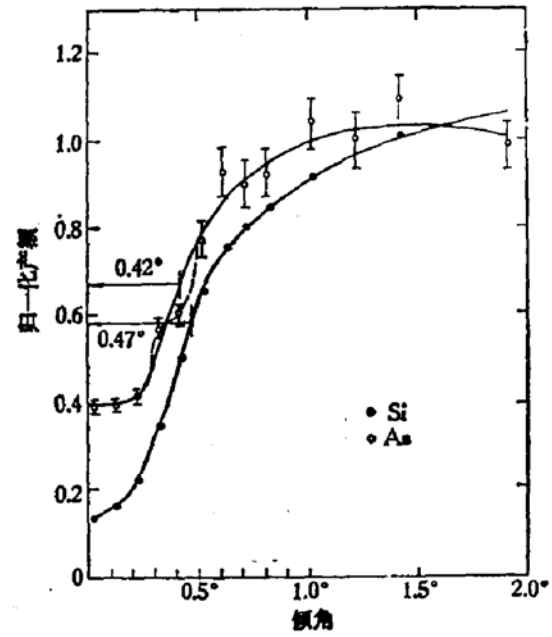


图 3d 红外+800°C, 3960分处理后<100>产额分布

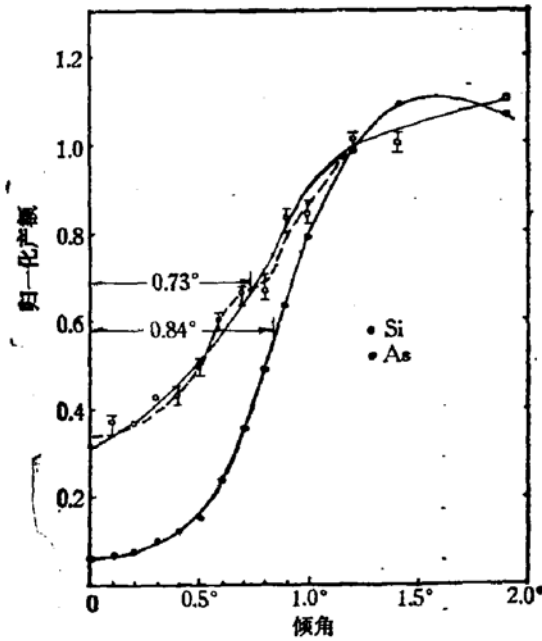


图 3e 红外+800°C, 3960分处理后<111>产额角分布

表 1 不同退火后处理条件下的替位率  $F_r$  及  $x_{min}(As)$

退火后处理条件	替位率 $F_r$		$x_{min}(As)$		电激活率 [14]
	<100>	<111>	<100>	<111>	
1200°C, 2''	87.5%	76%	12.5%	24%	75%
1200°C, 2'' + 800°C, 45'	81%	76%	19%	24%	43%
1200°C, 2'' + 800°C, 1080'	73.2%	未测	26.8%	未测	30%
1200°C, 2'' + 800°C, 3960'	77.1%	65.8%	23%	35%	30.5%

(1) 红外退火后 As 原子替位率为 76% (<111> 轴) 和 87.5% (<100> 轴), 这与载流子浓度测量得电激活率约 75% 符合。

(2) 未经后处理与经 800°C, 45 分后处理的样品相比, 替位率相差无几, 但后者的电激活率却由前者的 75% 降到 43%, 尽管替位率有一定误差 (~10<sup>+</sup>%), 至少失活的原因主要不能归结为经 800°C, 45 分钟处理后替位率的变化。

(3) 更长时间后处理 (1080 分及 3960 分) 使替位率有所下降, 徐立等人的 TEM 分析<sup>[14]</sup>表明这是由于 As 原子在晶体缺陷上沉淀聚集造成的。

4. 沟道产额角分布与杂质原子偏离晶格距离  $r_x$  的分析

由沟道产额角分布半宽度  $\phi_{\frac{1}{2}}$  (或称半角) 可以定出 As 原子偏离晶格的距离  $r_x$ 。这种微小的偏离 (~0.2 Å) 不致引起替位率的变化, 但却有可能影响其电学性质<sup>[10]</sup>。为进一步研究载流子失活的原因, 我们着重测定了样品的 <100> 和 <111> 轴的产额角分布。取对应于 Si 及 As 在同一深度处的能量窗, 测得对不同后处理条件及未经后处理的样品的产额角分布如图 3 所示。用 Lindhard 势函数可以解析地计算出与实验拟合很好的临界角 (即实验中测得的扫描角分布宽度  $\phi_{\frac{1}{2}}$ ), 根据文献 [15—17], 对于偏离晶格距离  $r_x$  的 As 原子的半角  $\phi_{As}$  为:

$$\phi_{As} = \phi_{\frac{1}{2}} = \frac{0.80}{\sqrt{2}} \left\{ \ln \left[ 1 + \left( \frac{ca}{r_x} \right)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \phi_1 \tag{5}$$

其中  $a$  为 Thomas-Fermi 屏蔽半径, 常数  $c = \sqrt{3}$ ,  $\phi_1 = \left( \frac{2z_1z_2e^2}{Ed} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.307 \left( \frac{z_1z_2}{Ed} \right)^{\frac{1}{2}}$  度,  $z_1, z_2$  分别为入射粒子与靶的原子序数,  $d$  为所测晶轴的原子间距,  $E$  为以 MeV 为单

位的人射粒子的能量。对于完全替位的情况即相当于单晶 Si 衬底, 可用一级近似将上式中的  $r_x$  用 Si 的横向均方根热振动振幅  $\rho$  代替,  $\rho = \sqrt{2} u_1$ ,  $u_1$  为一维均方根热振动振幅, 在室温下 Si 的  $u_1 = 0.075 \text{ \AA}$ , 则  $\rho = 0.106 \text{ \AA}$ 。故由测得的 As 和 Si 的角扫描宽度  $\phi_{As}, \phi_{Si}$  有

$$\frac{\phi_{As}}{\phi_{Si}} = \frac{\left\{ \ln \left[ \left( \frac{ca}{r_x} \right)^2 + 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}}{\left\{ \ln \left[ \left( \frac{ca}{\rho} \right)^2 + 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}} \tag{6}$$

可得到在室温条件下  $\phi_{As}/\phi_{Si}$  与  $r_x/\rho$  的关系如图 4 所示。我们的分析是在室温下进行的, 则可由测得的  $\phi_{As}, \phi_{Si}$  按 (6) 式算出杂质 As 偏离晶格的距离  $r_x$ 。由实验分析所得不同后处理条件下的  $r_x$  值列于表 2。可见, 在 1200°C, 2 秒红外瞬态退火后不经后处理时测不出 As 原子对晶格的偏离。一经后处理 (即 800°C, 45 分钟) 即发生失活, 同时测得的  $\phi_{As}$  就比  $\phi_{Si}$  窄, 即伴随有 As 原子偏离晶格的微小位移, 但在此条

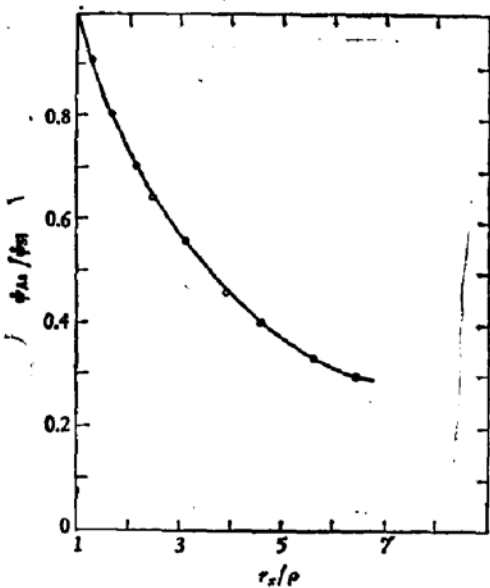


图 4 室温条件下  $\phi_{As}/\phi_{Si}$  与  $r_x/\rho$  的关系

发生失活, 同时测得的  $\phi_{As}$  就比  $\phi_{Si}$  窄, 即伴随有 As 原子偏离晶格的微小位移, 但在此条

件下测得的角分布精度还不能定量区别出偏离原子的百分数。随后处理时间增长偏离程度更明显,对于 800°C, 3960 分钟长时间后处理不仅  $\psi_{Si}$  与  $\psi_{As}$  之差加大, 偏离更明显而且还可见到(图 3 d, e)对  $\langle 100 \rangle$  轴约有 1/3 的 As 原子离位较大(见图中虚线), 对  $\langle 111 \rangle$  轴约有 50% As 原子离位  $\sim 0.2 \text{ \AA}$ 。表 2 给出的是将其平滑, 不考虑角分布曲线“结构”的平均结果。

表 2 不同后处理条件下 As 杂质原子偏离晶格的距离  $r_x$ 

退火后处理条件	As 偏离晶格距离 $r_x(\text{\AA})$	
	$\langle 100 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
1200°C, 2'' + 无后处理	无偏离	无偏离
1200°C, 2'' + 800°C, 45'	0.15	0.13
1200°C, 2'' + 800°C, 1080'	0.15	未测
1200°C, 2'' + 800°C, 3960'	0.17	0.17

### 三、讨 论

由上述实验结果可见: 高剂量注砷硅样品用红外 1200°C, 2 秒瞬态退火可获得亚稳态载流子浓度 ( $\sim 6 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ )。但在经 800°C, 45 分钟处理后即发生明显失活, 这种失活主要不体现在替位率的变化上, 却表现出 As 原子偏离晶格一微小的位移并随后处理时间增长离位程度更明显。从半定量的观点上说, TEM 观察到<sup>[14]</sup> 800°C, 45 分钟后处理样品中出现的极少量的缺陷集团难以说明是造成 32% 已激活的 As 原子失活的原因。而由 As 原子离位与失活的对应关系却有可能认为 As 原子相对于晶格产生的极小位移可以引起载流子浓度下降。杂质原子对晶格的偏离是形成络合物的指示剂, 因而 800°C, 45 分钟后处理发生的明显的失活有可能起源于 As 原子因开始形成络合物而相对于晶格发生了微小偏移。从能量上看: Lindhard 连续原子势约为  $\sim 240 \text{ eV}$ <sup>[16]</sup>, 当原子偏离晶格  $\sim 0.15 - 0.2 \text{ \AA}$  时位势能量的变化为 eV 量级, 这与电学测量得的失活能为 0.9eV 相当。

本实验分析结果与类似的工作<sup>[10, 18]</sup>相比较, 我们给出了较为详细的信息。

### 参 考 文 献

- [1] P. H. Tsien, H. Ryssel, D. Rösenthaller and I. Ruge, *J. Appl. Phys.*, **52**, 2987 (1981).
- [2] J. Götzlich, P. H. Tsien, G. Henghuber and H. Ryssel, *Springer Series in Electrophysics. Vol. II: Ion Implantation: Equipment and Techniques*, 513 (1983).
- [3] W. K. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 273 (1980).
- [4] A. Lietoila and J. F. Gibbons, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 532 (1979).
- [5] A. Lietoila, J. F. Gibbons and T. W. Sigmon, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 765 (1980).
- [6] J. L. Regolini, T. W. Sigmon and J. F. Gibbons, *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 114 (1979).
- [7] N. Natsuaki, M. Tamura and T. Tokuyama, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3373 (1980).
- [8] P. Revesz, Gy. Farkas and J. Gyulai, *Rad. Eff.*, **47**, 149 (1980).
- [9] C. W. White, S. R. Wilson, B. R. Appleton and F. W. Young, Jr., *J. Appl. Phys.*, **51**, 738 (1980).
- [10] W. K. Chu and B. J. Masters, in *Laser-Solid Interactions and Laser Processing-1978*, Edited by S.

- D. Ferris, H. J. Leamy, and J. H. Poate (*Am. Inst. Phys.*, New York, 1979), p. 305.
- [11] 侯东彦, 钱佩信, 李志坚, *半导体学报*, 4, 579(1983).
- [12] 王豫生, 阎建华, 郑胜男(原子能研究所); 殷士端, 张敬平, 顾途(半导体所); 谢葆珍, 刘士杰(高能所), *核技术(待发表)*(1984).
- [13] E. Bøgh, *Can. J. Phys.*, 46, 653 (1968).
- [14] 徐立, 钱佩信, 侯东彦, 林惠旺, 李志坚(清华大学); 王豫生, 阎建华, 郑胜男(原子能研究所), *半导体学报*, (待发表).
- [15] D. V. Morgan. *Channeling*, printed in Great Britain by Arrowsmith Ltd., 392 (1973).
- [16] L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling*, Academic Press, 79 (1982).
- [17] S. T. Picraux, W. L. Brown and W. M. Gibson, *Phys. Rev.*, B6, 1382 (1972).
- [18] S. R. Wilson, C. W. White and P. P. Pronko. ISSN: 0094-243X/79/500351-06\$1. 50 Copyright 1979 American Institute of Physics.

## A Channeling Study on Relaxation Characteristics of Supersaturated Solid Solubility in Arsenic-Implanted Silicon

Wang Yusheng, Yan Jianhua, Zheng Shengnan  
(*Institute of Atomic Energy*)

Xu Li and Tsien Peihsin  
(*Institute of Microelectronics, Qinghua University*)

### Abstract

The supersaturated solid solubility (metastable carrier concentration) formed by infrared transient annealing of high-dose As-implanted silicon can induce relaxation after thermal post-treatment. Arsenic atom substitutional ratio, lattice location, arsenic atom-concentration profiles, substrate damage corresponding to different conditions of post-treatment have been analysed by using channeling back scattering method. The results have been compared with those obtained by electrical measurements. The possible mechanism of deactivation has been discussed.