

磷分子离子 (P_2^+) 注入硅的损伤行为

方子韦 林成鲁 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室)

1987年12月29日收到

本文研究了不同能量 (5—600 keV) 和不同剂量 (10^{14} — 10^{16} atom/cm²) 下的 P_2^+ 和 P^+ 注入 $\langle 100 \rangle$ 单晶硅后的损伤及退火行为。实验结果表明, P_2^+ 注入所产生的损伤总是大于 P^+ 注入所产生的损伤。由移位效率之比 $N_d^s(\text{mol})/2N_d^s(\text{atom})$ 所表征的分子效应随入射能量的改变而变化并在 100 keV (P_2^+), 50 keV (P^+) 处达到极大值。 P_2^+ 与 P^+ 注入的样品, 退火后的载流子分布也有某些区别。我们认为, 产生这些分子效应的基本原因是位移尖峰效应, 但当入射离子的能量较高时, 还应该考虑离子、靶原子之间的多体碰撞效应的贡献。

一、引 言

分子离子注入在诸如制备 VLSI 工艺中所需的浅结等方面有其独特和重要的应用。由于用分子离子注入代替原子离子注入时注入能量要升高而注入剂量要降低, 因此在相同的加速电压下, 能获得更低能量的入射离子。采用分子离子注入时所产生的不同于单个原子离子注入时的物理效应通称为分子效应。目前的一些实验和理论主要研究低能重分子离子和高能轻分子离子入射时的一些分子效应^[1-4], 前者研究由于入射离子的级联损伤区中较高的能量沉积密度所引起的相对线性二体碰撞理论的偏离, 表现在异常的溅射率及损伤的增强上。后者着重于由运动于靶中的分子离子之间的相互作用所引起的分子效应, 如穿出固体薄靶的分子束出现异常的能量、角度分布等。

然而, 对于中等能量、中等质量的分子离子入射的物理现象, 国内外的研究不多。本文在前人工作的基础上, 采用背散射沟道技术 (RBS), 二次离子质谱 (SIMS), 透射电子显微镜 (TEM) 和扩展电阻测试 (ASR) 等方法系统地比较分析了 5—600 keV 的 P_2^+ , P^+ 在室温下注入硅单晶靶所引起的辐射损伤及其退火后杂质的扩散行为。分析研究了 P_2^+ 作为入射离子时与硅单晶相互作用的物理过程, 并对 P_2^+ 注入时的分子效应及其随入射能量的变化进行了初步的探讨。

二、实验方法

P 型 $\langle 100 \rangle$ 硅抛光片, 电阻率为 10—20 $\Omega \cdot \text{cm}$, 经清洗后作为离子注入的靶。注入的离子为 P_2^+ 和 P^+ , 注入的能量从 5 keV/atom 变化到 300 keV/atom, 注入剂量的范围为 2×10^{14} — 1×10^{16} atom/cm²。为避开沟道效应, 注入时硅片的法线偏离入射束方向 7°。注入时控制束流强度以保证注入过程中硅片的温度保持在室温。表 1 列出了 P_2^+ , P^+

表 1 P_2^+ , P^+ 注入硅时的各种参数条件

样 品 号	离 子 类 别	能 量 (keV)	剂 量 (cm^{-2})	束流强度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	靶室温度($^{\circ}\text{C}$)	靶室真空 (Torr)
1	P_2^+ P_2^+	5 10	2×10^{14} 1×10^{14}	0.12 0.06	25	1×10^{-6}
2	P_2^+ P_2^+	10 20	2×10^{14} 1×10^{14}	0.12 0.06	25	1×10^{-6}
3	P_2^+ P_2^+	25 50	2×10^{14} 1×10^{14}	0.12 0.06	25	1×10^{-6}
4	P_2^+ P_2^+	45 90	2×10^{14} 1×10^{14}	0.12 0.06	25	1×10^{-6}
5	P_2^+ P_2^+	90 180	2×10^{14} 1×10^{14}	0.12 0.06	25	1×10^{-6}
6	P_2^+ P_2^+	180 360	2×10^{14} 1×10^{14}	0.12 0.06	25	1×10^{-6}
7	P_2^+ P_2^+	200 400	2×10^{14} 1×10^{14}	0.12 0.06	25	1×10^{-6}
8	P_2^+ P_2^+	300 600	2×10^{14} 1×10^{14}	0.12 0.06	25	1×10^{-6}
9	P_2^+ P_2^+	300 600	1×10^{16} 5×10^{15}	0.4 0.4	25	1×10^{-6}

作对比注入时的各种参数条件。

在上述的对比注入过程中, P_2^+ 的质量较 P^+ 大一倍, 因此, 注入时使 P_2^+ 的能量提高一倍, 剂量减少一倍, 束流强度亦减小一倍, 可以保证到达硅靶表面的磷离子具有相同的速度, 注入的磷原子总数及总的注入时间亦相同。因此在 P_2^+ 注入时一次是注入两个磷原子, 而在 P^+ 注入时一次仅注入一个磷原子, 但其两次注入的时间间隔较 P_2^+ 注入时短一倍。

注入后的样品作背散射沟道分析及剖面透射电子显微镜观察以比较分子离子注入与原子离子注入在损伤行为上的差异。部分样品作快速热退火及常规热退火以消除损伤并激活注入杂质, 用扩展电阻仪测量载流子剖面分布并与 SIMS 测得的注入杂质分布相比较, 研究 P_2^+ 注入与 P^+ 注入在杂质激活及扩散行为等方面的区别。

三、实 验 结 果

图 1 为一组离子注入后样品典型的背散射沟道能谱, 从沟道谱损伤峰的面积可以计算出总的移位原子数, 从而得出移位率 N_D^* 。 N_D^* 表示一个磷离子入射所能造成的平均移位原子数。由于一个磷分子中含有两个磷原子, 因而用比值 $N_D^*(\text{mol})/2N_D^*(\text{atom})$ 能直观地反映出 P_2^+ 注入时的分子效应, 即 P_2^+ 解散为两个磷原子后其中一个磷原子所造成的移位原子数与单个磷离子注入所造成的移位原子数之间的差异。从背散射沟道谱中可以看出, 在低能端, 总的移位原子数较少, 损伤差异也很小。随着入射能量的增加, 损伤差异很快地增大并在磷原子能量为 50 keV 左右时达到极大值。入射能量进一步增加, 损伤

差异逐渐地减小。

由 $N_D^*(\text{mol})/2N_D^*(\text{atom})$ 所表征的分子效应随入射能量的变化关系见图 2。图 2 中还给出了 Thompson 等人在低温下的实验结果^[5]。从两者的比较中可以看出在室温下, 分子效应更显著, 分子效应在高能端下降较低温下要慢得多, 尤其在几百千电子伏特的高能端仍可观察到一定的分子效应, 说明室温退火使分子离子与原子离子注入的损伤差异变得更大, 并使得在几百千电子伏特的高能端也可观察到一定的分子效应, 这与低温下的实验结果不同。

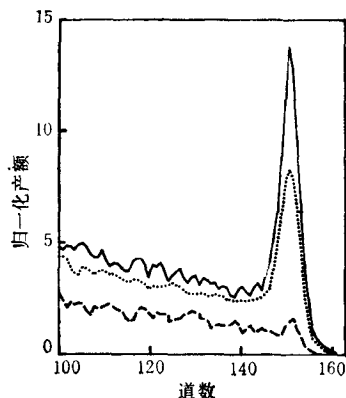


图 1 90 keV (P_2^+) 和 45 keV (P^+) 注入 $\langle 100 \rangle$ 硅, 用 2.0 MeV He^+ 分析所得的背散射沟道谱
--- 为 Virgin; — 为 P_2^+ 90 keV, $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$;
... 为 P^+ 45 keV, $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$

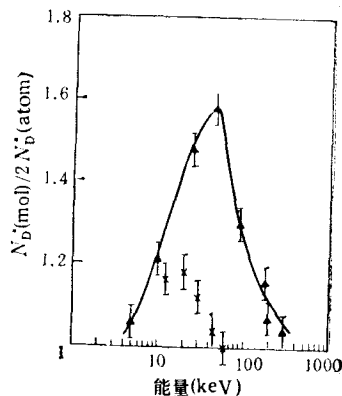


图 2 移位率之比 $N_D^*(\text{mol})/N_D^*(\text{atom})$ 与入射能量之间的关系 (图中还给出了 35 K 下的实验结果) $\blacktriangle$ 为在 $T = 300\text{K}$ 下; $\times$ 为在 $T = 35\text{K}$ 下

图 3 显示了室温退火使晶格损伤恢复的程度。与低温下的数据相比, 不少损伤已被室温退火所消除, 但总的损伤量仍然大于由线性二体碰撞理论所估计的值。因此, 在分子离子和原子离子注入时, 都发生了非线性的损伤增强, 尽管经过室温退火, 仍不能消除这部分额外的损伤。

用高分辨率的透射电子显微镜观察 P_2^+ , P^+ 注入后的损伤层, 可以看出 P_2^+ 注入的样品损伤程度明显地大于 P^+ 注入的样品。对 50 keV, $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ P_2^+ 及 25 keV, $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ P^+ 注入的样品, 前者的损伤层厚度与后者的损伤层厚度之比约为 1.6, 与背散射沟道分析的结果一致。

不同剂量的 P_2^+ , P^+ 注入 $\langle 100 \rangle$ 硅后的退火行为也不相同。在注入的原子剂量较低时 ($2 \times 10^{14}\text{atom}/\text{cm}^2$), 损伤总量并不大, 注入层尚未形成非晶层。这时, 尽管分子离子注入的损伤与原子离子注入的损伤有一定的差异, 但它们不足以使杂质在退火过程中的

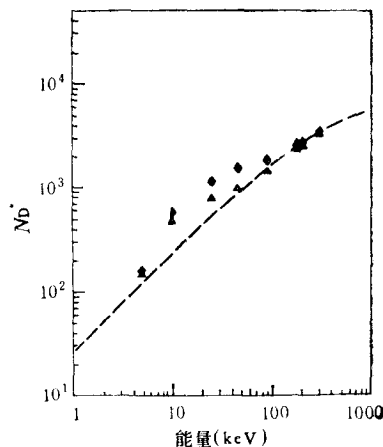


图 3 磷离子的移位率与入射能量的关系 ($\blacklozenge$ P_2^+ 注入, $\blacktriangle$ P^+ 注入) 35 K 下的实验数据 (实线); K-P 公式所给出的理论予计值 (虚线); 温度在 300 K 下的实验数据 ($\blacktriangle$, $\blacklozenge$)

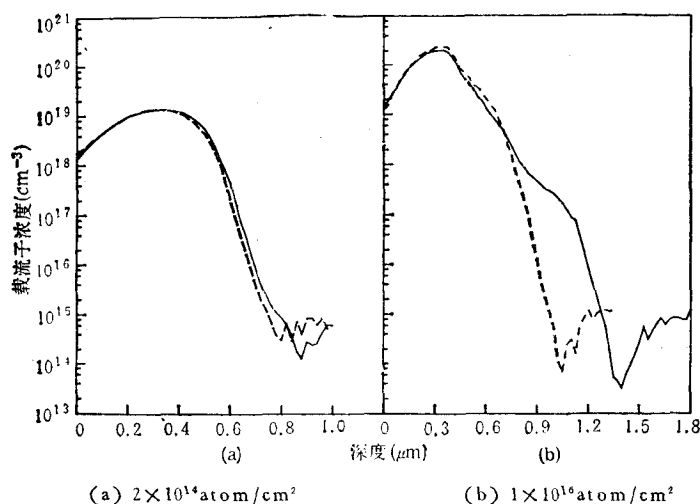


图4 P_2^+ , P^+ 注入的样品经快速热退火后,由 ASR 测得的载流子浓度的深度分布
300keV/atom; ---为 P^+ 1100°C 10'' RTA; ——为 P_2^+ 1100°C 10'' RTA

扩散行为产生较大的区别,因而,低剂量注入时的样品,ASR 测得的载流子分布仅有较

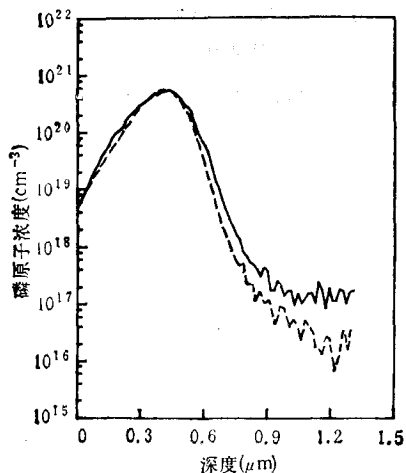


图5 由 SIMS 分析得到的 P_2^+ , P^+ 分别用
实线和虚线表示注入样品的杂质分布 300
keV/atom; 1×10^{16} atom/cm²

小的差异,如图4(a)所示,分子离子注入的样品,其载流子分布稍宽一些。但是,当注入的原子剂量较高时(1×10^{16} atom/cm²), P_2^+ , P^+ 注入的样品经快速热退火后的载流子分布有明显的差异,见图4(b)。与退火前由 SIMS 测得的杂质浓度分布(图5)相比,退火前杂质的分布仅有很小的差异,退火后,在载流子浓度高于 $10^{19}/\text{cm}^3$ 的区域,分子离子及原子离子注入的样品,载流子浓度分布曲线上都有一个与空位浓度有关的增强扩散拐点,这与 Qehrlein 等人的研究结果^[6]是一致的。一个新的现象是在 P_2^+ 注入的样品中,载流子分布的尾部又出现了一个快扩散拐点,这可能是因为高剂量注入时,注入层基本上为非晶层,在非晶层与单晶衬底之间的过渡区内, P_2^+ 注入要比 P^+ 注入产生更多复杂的损伤增强并在退火过程中诱发了增强扩散,从而导致了载流子分布的尾部出现一个快扩散拐点。

四、讨 论

1. 造成 P_2^+ 注入时损伤增强的因素

在表1所列的注入条件下,一个磷离子的个别级联损伤区的体积仅占整个损伤椭球体积的15%^[7],并且基本上不随入射能量改变。典型的损伤级联范围大约在 $500 \times 500 \text{ \AA}^2$

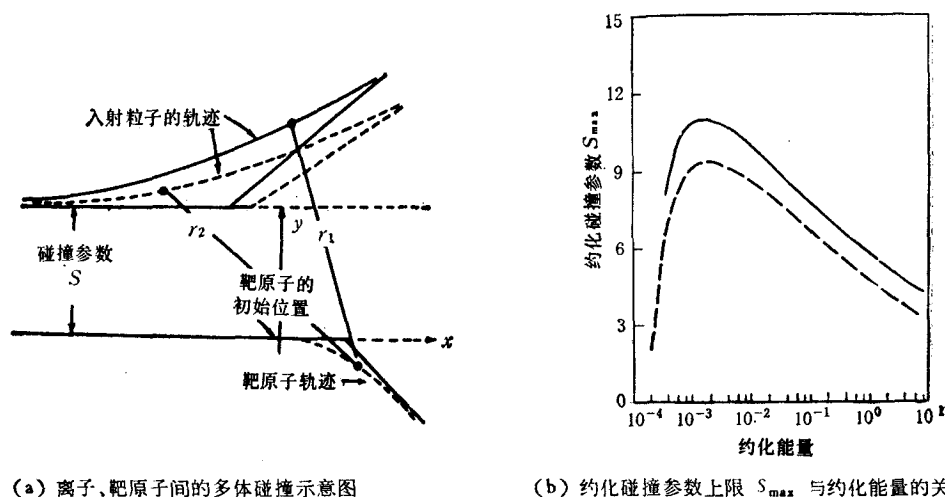
内。在实验中所采用的束流强度下, 这样一个区域接收到两次入射离子的时间间隔约为 10^{-2} s, 远大于自离子进入固体起至所有的运动原子都静止所需要的时间 ($\approx 10^{-12}$ s)。所以, P^+ 入射时, 又存在这样一个区域, 其中含有两个都在运动的磷离子。而 P_2^+ 入射时, 两个磷原子在靶中同时慢化, 相互之间的间隔并不大, 因而具有一定的时空关联性。而正是这种只有分子离子注入时才具有的时空关联性导致了其在损伤的形成、迭加、转变等方面不同于原子离子注入时的情形, 即表现出分子效应。

实验结果表明, 室温下分子离子注入和原子离子注入后的实际移位率 $N_D^*(\text{mol})$, $N_D^*(\text{atom})$ 均大于由线性二体碰撞理论所预计的值。同时, $N_D^*(\text{mol})$ 又大于 $2N_D^*(\text{atom})$ 。在入射离子的能量不太高时, 这些损伤增强效应基本上都可用 Sigmund 提出的尖峰效应^[8,9]来解释。计算表明, 在本实验所采用的注入条件下, 象 P_2^+ 及 P^+ 这样的中等质量的粒子入射, 不可能产生很强的尖峰效应以使整个损伤区非晶化。尖峰效应主要发生在互相交叠的亚级联区中并使之向非晶态转化, 从而形成一个非晶岛。高分辨率的透射电子显微镜中可以看到这样一些非晶岛, 岛与岛之间是畸变的晶格骨架^[10]。

P_2^+ 注入时, 两个磷原子的级联损伤区是同时发展起来的, 它们之间因相互迭加而诱发尖峰效应的几率要大于 P^+ 注入时的情形。但是, 当入射能量低于几个千电子伏特时, 级联损伤区的体积太小不足以诱发尖峰效应, 因而两者的损伤差异并不大。当入射能量高于几百千电子伏特时, 核散射的截面减小, 同时, 核阻止所占的比例小于电子阻止所占的比例。级联损伤区迭加所产生的尖峰效应主要在离子径迹的末端发生, 与总的损伤量相比, 尖峰效应所造成的损伤增强处于次要的地位。因此, 当入射能量过低或过高时, 尖峰效应对损伤增强的贡献都很小, 只有在某一中间能区, 尖峰效应对损伤增强的贡献较大, 从而分子效应也达到一个最大值。

从图 2 中可以看出, 室温下的分子效应比低温下更显著。这是因为在注入过程中的室温退火效应使一些比较小的晶格损伤得到了恢复, 而对于一些较大的成团的损伤区不起作用。 P_2^+ 注入时, 损伤的成团要较 P^+ 注入时更多也更容易。因此, 室温退火的结果实际上拉大了 P_2^+ 注入和 P^+ 注入之间的损伤差异, 从而使分子效应更显著。但是, 实验中观察到的结果并不能完全由尖峰效应和室温退火效应来加以解释。图 2 中, 室温下分子效应在高能端的下降很慢, 特别是在几百千电子伏特的高能端仍能观察到一定量的分子效应, 这很难再用尖峰效应加以解释。为此, 我们引入离子、靶原子间的多体碰撞效应对损伤增强的贡献来加以说明。

两个相距并不太远的磷离子与靶原子之间发生的多体碰撞将导致更多的靶原子脱离晶格位置, 这可以从图 6 所示的结果中看出。图 6(a) 中所示的碰撞过程是两次连续的二体碰撞过程, 靶原子因受到两次加速从而更容易发生移位而成为一个反冲原子。图 6(b) 表示在一定入射能量下, 脱出一个 Si 原子所需要的碰撞参数的上限。可以看出, 多体碰撞所需要的碰撞参数上限值要大于二体碰撞所需要的值, 从而产生更多的损伤。需要着重指出的是, 多体碰撞效应对损伤增强的贡献是与两个磷离子之间的时空关联性密切相关的。在离子径迹的起始端, 两个磷离子基本上是并行前进的, 这时, 它们的时空关联性较强。随着能量的减少, 两者将逐步分开从而时空关联性趋于消失。入射能量越高, 这种时空关联性的消失越慢, 从而多体碰撞对损伤增强的贡献也越大。反之, 当入射能量很



(a) 离子、靶原子间的多体碰撞示意图

(b) 约化碰撞参数上限 $S_{\max}$ 与约化能量的关系

图 6 ——为三体碰撞; ---为二体碰撞

低时,这种时空关联性将因表面的第一、二次散射而很快地消失。因此,图 6 所示的多体碰撞过程主要入射能量较高时对损伤的增强有贡献,因而,它有可能是高能端仍存在分子效应的原因。

2. 射程末端杂质快扩散的原因

从图 4 中可以看出,当入射的原子剂量较高时,处于射程末端的杂质将发生快扩散。而这种快扩散现象在入射原子剂量较低时并不发生。因此,这种快扩散与射程末端的损伤情况有关。分子离子注入时,两个离子的级联损伤区在射程末尾的迭加将在该区域产生更多的复杂损伤,在注入剂量较高时,这些复杂的损伤达到足够的程度并与注入杂质发生相互作用,从而导致了杂质在退火过程中的快扩散。

注意到当入射的磷离子具有几百千电子伏特的能量时,其平衡电荷态处在 $+e$ 左右,因而是一个荷电的快速运动粒子。两个这样的磷离子之间通过靶电子传播的相互作用也许是一个不可忽视的量。由于目前尚无这方面的理论描述之,我们这里借用描述高能轻分子离子很成功的 Wake 势理论^[4]来描述它。由于 Wake 势是一种柱对称的轴向振荡、径向衰减的势,当两个磷离子的相对位置处于某些特定的范围内时,它对维持两个磷离子间的时空关联性具有一定的作用。由于其作用力的大小与离子在一次小角散射中所感受到的作用力具有相同的数量级,因而将使两个飞行的磷离子由于多次小角散射造成的飞行方向上的偏离得到调整。因此,它一方面有利于更多的多体碰撞效应的发生,另一方面也增加了级联损伤区在射程末端的迭加,造成了超过用简单的概率方法所估计的迭加程度,导致了实验中观察到的在射程末端的杂质快扩散。

[1] D. A. Thompson, S. S. Johar, *Nucl. Instr. and Meth.*, **170**(1980), 281.

[2] L. M. Howe and M. H. Rainville, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**(1987), 61.

[3] A. Grob, J. J. Grob and A. Golanski, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**(1987), 55.

[4] D. S. Gemmell, *Nucl. Instr. and Meth.*, **194**(1982), 255.

[5] D. A. Thompson and R. S. Walker, *Radiation Effects*, **36**(1978), 91.

[6] G. S. Qehrlein *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 417.

- [7] R. S. Walker and D. A. Thompson, *Radiation Effects*, **37**(1978), 113.
- [8] P. Sigmund, *Appl. Phys. Lett.*, **25**(1974), 169.
- [9] D. A. Thompson, *Radiation Effects*, **56**(1981), p105.
- [10] M. O. Ruault, J. Chaumout and H. Bernas, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-30**(1983), 1746.

A STUDY OF DAMAGE IN SILICON CREATED BY P_2^+ IMPLANTATION

FANG ZI-WEI LIN CHENG-LU ZOU SHI-CHANG

(Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

The damage and annealing behavior of $\langle 100 \rangle$ Si implanted at room temperature with P_2^+ and P^+ at different energies (5—600 keV) and intermediate dose ($\sim 10^{14}/\text{cm}^2$) has been investigated. Experimental results show that the damage created by P_2^+ implantation is always greater than that of P^+ implantation. The ratio of total displaced atoms of the target caused by molecular and $N_D(\text{mol})/N_D(\text{atom})$ reached a maximal value at 100 keV (P_2^+) and 50 keV (P^+) after rapid thermal annealing, the carrier concentration profiles measured by spreading resistance measurement are also different for the P_2^+ and P^+ implanted samples. We attribute essentially this phenomenon to the displacement spike, but the multiple collision effect and the interaction between two molecular fragments should be considered when the incident energy is high.