

P_2^+ 和 P^+ 注入硅固相外延过程时间分辨的反射率研究

方子韦 林成鲁 杨根庆 李晓勤 邹世昌

中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室, 上海, 200050

R. G. ELLMAN

Microelectronics and Materials Technology Center, RMIT, Melbourne 3000, Australia

1989 年 9 月 2 日收到

本文以时间分辨的反射率测量结合背散射和沟道分析、透射电子显微镜分析, 比较和研究了 77K 温度下 180keV, $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2 P_2^+$ 和 90keV, $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2 P^+$ 注入硅于 550°C 退火时的固相外延过程。发现了 P_2^+ , P^+ 注入硅样品的固相外延过程具有不同的特征。这种差异是由于 P_2^+ 和 P^+ 在硅中引入不同的损伤造成的。 P^+ 注入的硅样品测量得到的时间分辨的反射谱是反常的。这种反常谱可用样品退火时从表面层到非晶硅层与从衬底到非晶硅层的双向外延的过程给出满意的解释。

PACC: 6855; 6180; 6830

一、引 言

在硅和化合物半导体微电子器件的研制以及非半导体材料离子束改性等方面, 分子离子 (如 BF_4^+ , N_2^+ , P_2^+ , As_2^+ 等) 注入显示出独特的优越性而引起重视。我们在系统地研究了 P_2^+ , As_2^+ 等分子离子注入单晶硅的损伤和退火行为的基础上^[1-4], 着重以时间分辨的反射率 (TRR: time resolved (optical) reflectivity) 测量比较和研究了 77K 温度下 180keV, $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2 P_2^+$ 和 90keV, $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2 P^+$ 注入〈100〉硅在 550°C 退火时的固相外延过程, 发现了两种注入样品的 TRR 谱截然不同, 其中 P^+ 注入的硅样品 TRR 谱是反常的。文中对不同的 TRR 谱进行了理论分析, 并用离子背散射和沟道分析 (RBS/C)、透射电子显微镜剖面分析 (XTEM), 进行了验证, 得到了满意的结果。

二、实验方法

P 型〈100〉硅抛光片, 电阻率为 $10\Omega \cdot \text{cm}$, 经常规的集成电路工艺清洗后, 在液氮靶温 (77K) 下分别注入能量为 180keV、束流密度为 $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 剂量为 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 的 P_2^+ 和能量为 90keV、束流密度为 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 剂量为 $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 的 P^+ 。用 TRR 的测量技术连续记录注入样品在 550°C 加热温度下不同时间退火的固相外延过程。

TRR 测量的原理见图 1. 样品置于加热电炉上, 以热电偶测定样品的温度, 用 He-Ne 激光束(λ 为 $6328 \text{ \AA}$) 为探测光束, 从样品表面及非晶硅/单晶(a/c)的界面反射出来的光束发生干涉. 样品加热发生固相外延时, a/c 界面移动, 使反射光中出现相长相消的干涉信号, 得到了光反射率随时间变化的 TRR 谱, 解这种 TRR 谱, 就可以得到样品固相外延过程的信息^[5].

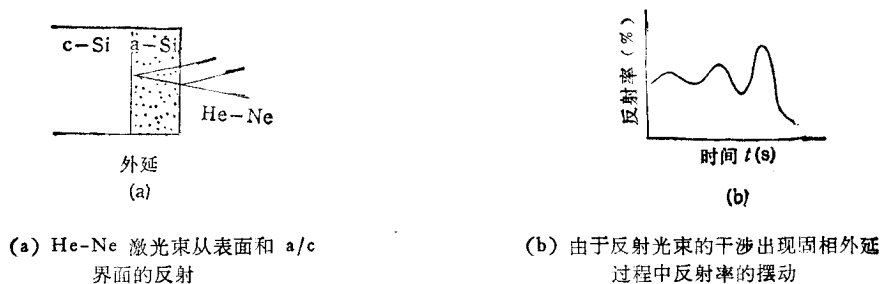


图 1 以 TRR 测量技术分析固相外延生长原理图

TRR 分析前后的样品用 2 MeV He^{++} 作离子背散射和沟道分析, 并以 JEM-4000EX 电子显微镜对样品进行剖面观察与研究.

三、结果与讨论

1. P_2^+ 和 P^+ 注入硅样品的 TRR 谱

180 keV , $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2 P_2^+$ 和 90 keV , $2 \times 10^{14} / \text{cm}^2 P^+$ 在 77 K 温度下注入的 $\langle 100 \rangle$ 硅样品, 以 2 MeV He^{++} 作背散射和沟道分析, 所得能谱见图 2. 从图 2 可见, 两种样品注入层均变为非晶层, 从能谱计算得出 P_2^+ 和 P^+ 注入样品的非晶层厚度分别为 $1416 \text{ \AA}$ 和 $1390 \text{ \AA}$. 将这两种样品在 550°C 下退火作 TRR 测量, 所得结果如图 3. 可以看到, P_2^+ 注入的样品固相外延过程所得到的 TRR 谱与常规的单晶硅上非晶层的固相外延过程是一致的;

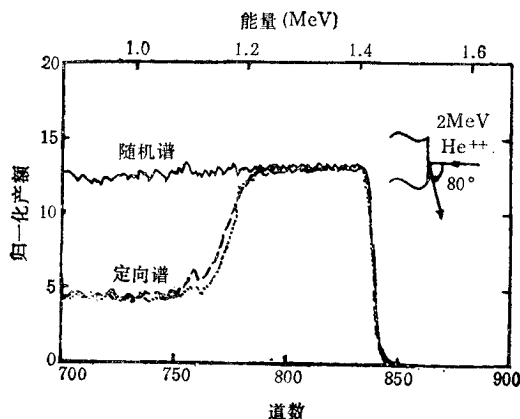
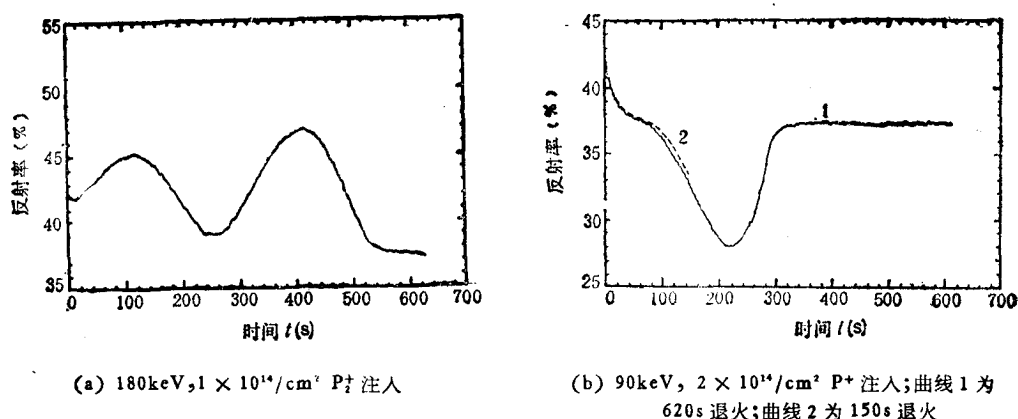


图 2 P_2^+ 和 P^+ 注入的硅样品, 以 2 MeV He^{++} 作背散射和沟道分析所得的能谱
—— 为 P_2^+ 注入; ----- 为 P^+ 注入

图3 P^+ 和 P^+ 注入的硅样品在 550 °C 退火时所测的 TRR 谱

而 P^+ 注入的样品 TRR 谱出现了反常的情况, TRR 曲线中出现样品的反射率低于单晶硅的反射率(37.2%), 这是一个很有趣的现象. 下面着重分析讨论.

2. TRR 谱的分析

为了分析 TRR 谱, 特别是研究 P^+ 注入硅样品所出现的反常的 TRR 谱, 有必要讨论多层样品 TRR 分析的原理.

根据光在多层结构介质中的干涉理论^[6], 从表面和介质内部界面反射出来的光束发生相干迭加. 如图 4(a) 所示, 设 E_{i-1}^+ , E_{i-1}^- 为第 $i-1$ 层中入射光束和反射光束的电矢量, E_i^+ , E_i^- 为第 i 层中入射光束和反射光束的电矢量, 在第 i 个界面上反射和透射的菲涅耳系数为 r_i , t_i , 则有

$$\begin{pmatrix} E_{i-1}^+ \\ E_{i-1}^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_i} \begin{pmatrix} e^{i\delta_{i-1}} & r_i e^{i\delta_{i-1}} \\ r_i e^{-i\delta_{i-1}} & e^{-i\delta_{i-1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{pmatrix}. \quad (1)$$

其中

$$\delta_{i-1} = \frac{2\pi n_{i-1} d_{i-1}}{\lambda} \cos \phi_{i-1}.$$

这样, 表面的电矢量和最后衬底中的电矢量有如下关系:

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \frac{(C_1)(C_2)\cdots(C_{m+1})}{t_1 \cdot t_2 \cdots t_{m+1}} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{pmatrix}. \quad (2)$$

其中

$$C_i = \begin{pmatrix} e^{i\delta_{i-1}} & r_i e^{i\delta_{i-1}} \\ r_i e^{-i\delta_{i-1}} & e^{-i\delta_{i-1}} \end{pmatrix}.$$

记

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = C_1 \cdot C_2 \cdots C_{m+1},$$

则

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_1 \cdot t_2 \cdots t_{m+1}} \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

由于实验所用的样品背面未抛光,故 $E_{m+1}^- = 0$, 从而得出反射率 $R = \left| \frac{E_0^-}{E_0^+} \right|^2 = \frac{c \cdot c^*}{a \cdot a^*}$.

所以,对波长 λ 的光束,求出矩阵 C 的乘积即可得到反射率 R .

对于本文所研究的样品,离子注入形成的非晶硅埋层的光学模型可用图 4(b) 描述. n_0 为空气的折射率. 单晶硅和非晶硅对 $6328 \text{ \AA}$ 的 He-Ne 激光均吸收,因而其折射率为复数. 第一层和第三层均为单晶硅的折射率:

$$n_1 = n_1 - ik_1 = n_3 = n_3 - ik_3 = n_c - ik_c,$$

$$n_c = 3.72 + 4.88 \times 10^{-4}T,$$

$$k_c = 0.018,$$

第二层为非晶硅的折射率:

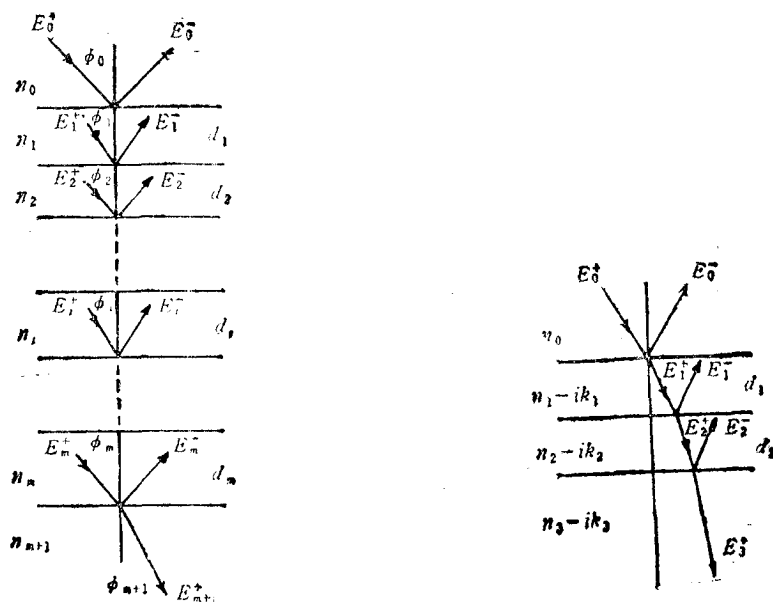
$$n_2 = n_2 - ik_2 = n_a - ik_a,$$

$$n_a = 4.39 + 5 \times 10^{-4}T,$$

$$k_a = 0.61.$$

以上两式中, T 为绝对温度.

在给定了空气、单晶硅和非晶硅的折射率后,对图 4(b) 所示的情况, R 实际上就是 d_1 (上层单晶硅厚度), d_2 (非晶硅埋层厚度) 的函数. 在 $d_1 = 0$ 时,即对应于非晶硅层处于表面层的情况,所得出的 TRR 曲线就是通常的 a/c 界面向表面推进. 而当 $d_1 \neq 0$, 当 d_1, d_2 同时变化时,反射率的变化很复杂,对同一反射率 R , 可以有不同的 (d_1, d_2) 组合给出相同的反射率. 但从物理的意义出发,对本文所用的样品,可以认为前后两个 a/c 界面的运动是独立的,并可认为 P_2^+ 和 P^+ 注入的样品后 a/c 界面运动的规律是一致的,从而可以知



(a) 多层结构介质的模型

(b) 本文中所用样品在单晶硅中有非晶硅埋层的模型

图 4 计算机模拟所采用样品的光学模型

道某一时刻 t 时 $d_1 + d_2$ 的值。另外,假设前 a/c 界面的推进速度是均匀连续的,并从表面($d_1 = 0$)开始推进,在这些假设下,由反射率 R 的值即可定出 d_1 的值。

图 5 为利用上面所述的光学模型及假设,假定 $d_1 + d_2$ 为已知值时,通过计算机模拟获得的 d_1 和 d_2 随时间的变化曲线。从所得出的 d_1 和 d_2 随时间变化的曲线再反过来计算反射率 R 随时间变化的过程,得出的模拟曲线与实测的 TRR 谱符合得相当好(见图 6)。由上述的理论分析与计算机模拟可以得出:180keV, $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ P_2^+ 注入的硅样品测得的 TRR 谱,说明注入形成的非晶层的表面并不存在单晶硅层,其固相外延的过程是典型的单一 a/c 界面向表面推进;而 90keV, $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ P^+ 注入的硅样品测得的反常 TRR 谱,说明注入形成的非晶层的表面还有一层单晶硅层,其固相外延过程是双向的,即有两个 a/c 界面在同时移动,就是说,退火时同时发生从表面层到注入形成的非晶层以及从衬底到注入形成的非晶层的双向外延。

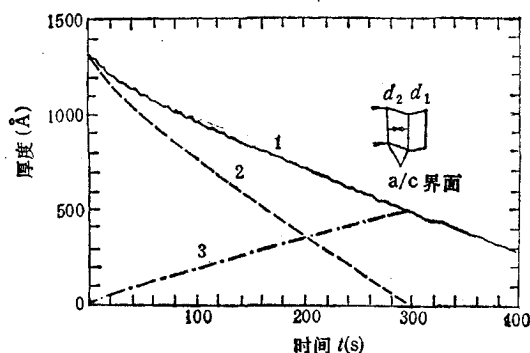


图 5 计算机模拟得到的 d_1 和 d_2 随时间的变化曲线
曲线 1 为无表面外延时非晶硅埋层厚度($d_1 + d_2$);曲线 2 为非晶硅埋层厚度(d_2);曲线 3 为表面单晶层厚度(d_1)

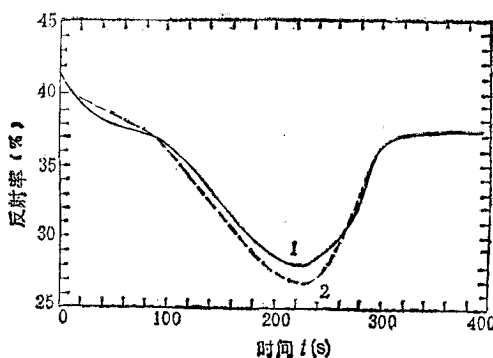


图 6 计算机模拟得到的 TRR 曲线和 90 keV, $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ P^+ 注入硅样品实测 TRR 谱的比较
曲线 1 为实验值;曲线 2 为计算值

3. TRR 谱的其它实验佐证

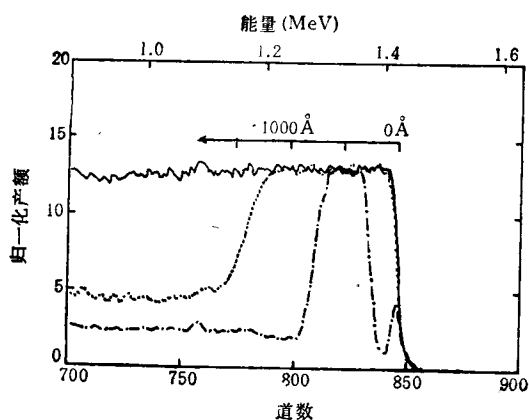
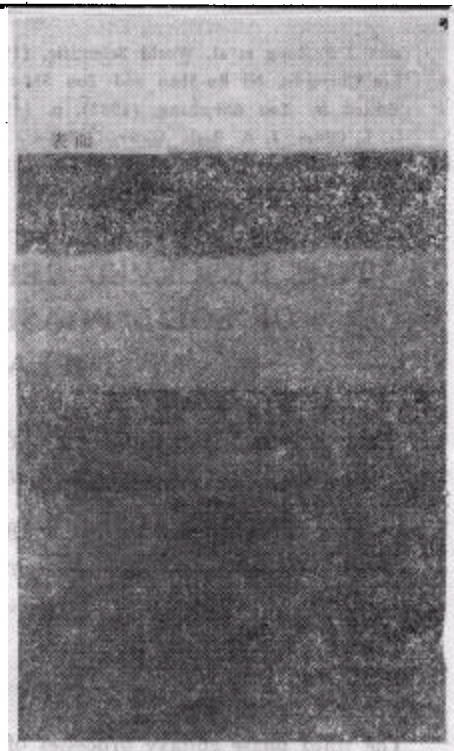
为了进一步证明以双向固相外延来解释 90keV, $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ P^+ 注入硅样品 TRR 谱的正确性,我们首先以 2MeV He^{++} 对经 550℃, 150s 退火后的注 P^+ 样品进行背散射和沟道分析,所得能谱如图 7。从图 7 中可以清楚地看到,经退火 150s 后的硅中非晶层变薄,在近表面与衬底的部分非晶硅已外延为单晶硅,就是说,在退火中的确发生了双向外延的过程。

对上述样品以透射电子显微镜进行剖面分析,得到的照片如图 8,直观地证明了样品表面存在非晶层外延再生长后的单晶硅层。

所以,RBS/C, XTEM 与 TRR 分析,三种技术所得到的结论是一致的。

4. P_2^+ 和 P^+ 注入的硅样品固相外延特征不同的原因

以上的研究表明, P_2^+ 和 P^+ 注入的硅样品在 550℃ 退火时具有不同的固相外延过程, P_2^+ 注入的硅,只有一个 a/c 界面在移动,而 P^+ 注入的硅,有两个 a/c 界面在移动。这种

图7 经 550°C, 150s 退火后注 P^+ 硅样品的 RBS/C 能谱图8 与图7相同样品的 XTEM 图($\times 700k$)

(a) 为单晶表面层; (b) 为非晶硅埋层;
(c) 为衬底

区别是由于 P_2^+ 和 P^+ 注入层辐射损伤行为的不同所致。虽然, 限于 RBS/C 的深度分辨率, 不能从能谱中区别 P_2^+ 和 P^+ 注入损伤的差别。但是, 经 550°C, 150s 退火后, RBS/C 分析证实了注 P^+ 硅样品的双向外延过程。从表面层向注入非晶层的外延, 一定要有作为固相外延再生长的子晶存在, 那么, 注 P^+ 样品表面层是否存在很薄的单晶层? 我们曾用低能电子衍射对注 P^+ 样品进行过分析, 表明没有观察到连续的单晶硅表层。因此, 我们认为, 这种作为固相外延再生长的子晶, 很可能是被包围在表层非晶硅中的单晶岛, 退火时, 这些单晶岛便外延连成单晶硅薄层, 然后进一步向非晶硅外延推进。

关于 P_2^+ 和 P^+ 注入硅的损伤行为不同的本质, 我们在文献[1]进行过详细分析, 本文的结果进一步证实了我们在该文中所提出的多体碰撞的模型。 P_2^+ 注入时, 两个磷原子在硅靶中同时慢化, 两个相距并不太远的磷原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, 从而产生更多的损伤。在离子径迹的起始端, 两个磷原子基本上是并行前进的, 这时, 它们的时空关联性较强, 因此对损伤增强的贡献也较大。所以, 与 P^+ 注入比较, P_2^+ 注入在硅表面造成更大的损伤, 致使表面层完全非晶化, 而 P^+ 注入在本文的实验条件下还不能使表面层完全非晶化, 剩下一些小的单晶岛。在退火外延时, P_2^+ 和 P^+ 注入的硅样品就呈现不同的行为。

[1] 方子韦、林成鲁、邹世昌, 物理学报, **37**(1988), 1425.

[2] Lin Cheng-lu, Fang Zi-wei and Zou Shi-chang, *Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res.*, **B37/38**(1989), 384.

[3] Lin Cheng-lu, Fang Zi-wei and Zou Shi-chang, in "Materials and Process Characterization for VLSI," Ed-

- tors X-F Zong et al, World Scientific, (1988), p. 364.
- [4] Lin Cheng-lu, Ni Ru-Shan and Zou Shi-chang, Proc. of the Shanghai Workshop on Ion Implantation, Edited by Zou Shi-chang, (1988), p. 149.
- [5] G. L. Olson, J. A. Roth, *Materials Science Reports*, 3(1988), 1.
- [6] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Academic Press, New York, (1955).

TIME RESOLVED REFLECTIVITY MEASUREMENTS OF SOLID PHASE EPITAXY IN P_1^+ AND P_2^+ IMPLANTED SILICON

FANG ZI-WEI LIN CHENG-LU YANG GEN-QING LI XIAO-QIN ZOU SHI-CHANG

Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai, 200050

* R. G. ELLIMAN

Microelectronics and Materials Technology Center, RMIT, Melbourne 3000, Australia

(Received 2 September 1989)

ABSTRACT

The solid phase epitaxy processes of $\langle 100 \rangle$ Si implanted at 77K by 180 keV, $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ P_1^+ and 90keV, $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ P_2^+ have been investigated by using time resolved reflectivity (TRR), Rutherford back scattering and channeling (RBS/C), and cross sectional transmission electron microscopy (XTEM). The difference of TRR spectra between P_1^+ and P_2^+ implanted samples annealed at 550°C is due to the difference in implantation damage of the two different implants. Anomalous TRR spectra for P_2^+ implanted sample can be explained by a model of two direction epitaxial growth from surface layer to amorphous layer and from substrate to amorphous layer.

PACC: 6855; 6180; 6830