

低剂量磷离子注入快速退火 硅中的缺陷研究

李晓雷 陆 昉 孙恒慧 黄庆红

复旦大学物理系, 上海 200433

1991 年 6 月 3 日收到

本文对低剂量磷离子注入硅经快速热退火后的缺陷特性进行研究。600℃退火就能基本激活注入离子。800℃以下退火样品中的缺陷主要是离子注入形成的辐射损伤缺陷。800℃以上退火样品中存在位错缺陷。位错的形成与离子注入引进的损伤和淬火过程中的热应力有关。1100℃退火样品中的缺陷浓度迅速增大,热应力在硅内部产生大量的滑移位错。

PACC: 7155

一、引 言

随着半导体集成电路工艺的发展,离子注入快速热退火(RTA)技术得到广泛的重视^[1]。它能在很短时间内激活注入离子和恢复晶格损伤。但是最近研究表明,快速退火会在半导体材料中引进缺陷^[2-5]。产生这些缺陷的主要原因是快速退火的降温过程中淬火效应所产生的热应力。在已发表的文献中报道了 RTA 能在原生硅片中引进缺陷和位错^[6],但是尚未见到关于离子注入快速退火硅中引进缺陷的系统研究和报道。由于离子注入在硅中引入大量的辐射损伤,它们在快速退火过程中又可能是产生新缺陷的源。因此经过离子注入和快速退火的硅片中的缺陷将是比较复杂的,而其中位错的电学性质更有待于深入研究。本文对离子注入快速退火硅中引进的缺陷进行研究,并着重研究其中位错的特性。

本文用低剂量离子注入硅经快速热退火后制备的肖特基势垒二极管,通过深能级瞬态谱(DLTS)的测量来研究注入区附近缺陷的快速退火特性。与用大剂量离子注入制备 P⁺N 二极管来研究缺陷相比,这种方法可以较直接地了解注入区的缺陷特性。由于在注入区这样小的区域里聚集了许多不同种类、浓度很大的缺陷,而注入区可以作为肖特基二极管的耗尽区,因此用深能级瞬态谱来研究注入区的缺陷是比较方便的。由于 DLTS 所能测到的缺陷浓度与样品的浅杂质浓度有关,因此本文将对高阻 n 型硅使用高灵敏度和高分辨率的 DLTS 装置,同时结合 C-V 装置对磷离子注入快速退火的样品进行测试和研究。

二、实验方法

样品为 $20\Omega\cdot\text{cm}$ 的 n 型直拉单晶片, 经 $C-V$ 测试, 室温的载流子浓度为 2×10^{14} 至 $3 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ 。磷离子注入的能量为 140keV , 剂量为 $5 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 。由计算得到其峰位在离表面 $0.18\mu\text{m}$ 处, 峰值处浓度为 $3.4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。这种情况即使样品部分退火时, 离子注入引进的缺陷也不会完全补偿载流子浓度, 因此可以用 DLTS 来测量。

退火是在自制的快速退火装置上进行的。它由 24 个分上下两排平行排列的 1000W 碘钨灯组成发光面。该装置温度起伏 1% 的恒温区域约为 8cm 。样品退火过程中, 石英腔中通入氮气加以保护。硅片的升温速率为 $200-400^\circ\text{C}/\text{s}$ 。停止光辐射后, 硅片将以 $100-200^\circ\text{C}/\text{s}$ 的速率自然冷却。实验选用不同样品进行各个温度退火, 退火温度从 500°C 至 1100°C , 间隔 100°C , 退火时间为 10s 。

样品在进行离子注入和快速退火后, 用蒸金制成肖特基势垒二极管, 直径为 0.8mm 。样品背面由注入高剂量的磷(能量为 50keV , 剂量 $>5 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$) 来形成欧姆接触。样品在离子注入、快速退火和蒸金之前都经过仔细清洗, 以去除表面沾污和 SiO_2 层。

用深能级瞬态谱结合 $C-V$ 方法测量样品的缺陷特性。DLTS 装置有二套, 一套为由计算机控制和数据处理的高分辨 DLTS(HRDLTS), 另一套为采用 EG&G 5206 型锁相放大器作率窗的高灵敏度 DLTS 装置, 它的灵敏度能达到 $10^{-7}N_A$ (浅杂质浓度), 比 HRDLTS 的灵敏度高出 1—2 数量级。因此本文能测量的最低缺陷浓度为 10^9cm^{-3} 数量级。 $C-V$ 测量用计算机联接的 HP4275ALCR 表进行。

三、实验结果

1. 离子注入引入的缺陷

离子注入后, 载流子常被注入产生的缺陷所俘获, 在注入区及它邻近区域形成一绝缘

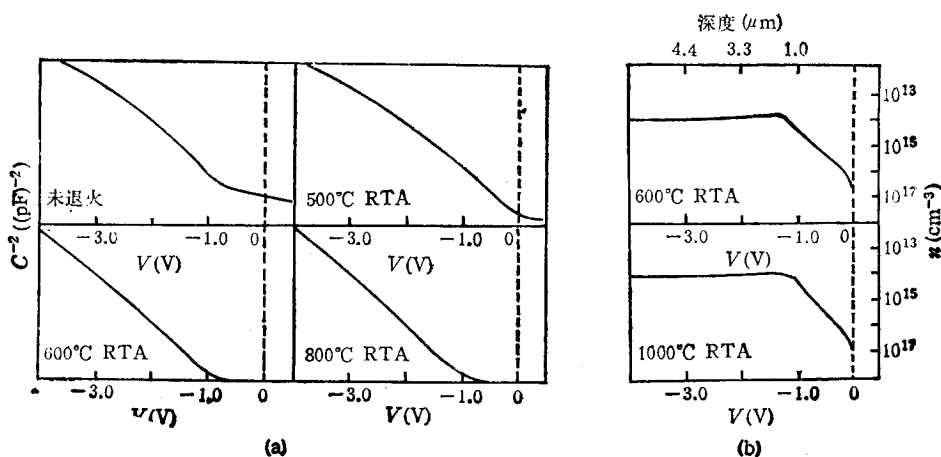


图1 样品的 $C-V$ 结果

层^[6]。此时测得 $C^{-2}-V$ 如图 1(a) 所示, 在离表面 $1.5\mu\text{m}$ 以外为一直线, 求得载流子浓度为 $n = 2 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$, 与电阻率相符。用高灵敏度 DLTS 装置测得的谱如图 2(a), 此时测到的是位于绝缘层以外的缺陷。由于两个谱峰重叠, 又采用 HRDLTS 装置进行测试, 得到 $E_4(E_c - 0.38\text{eV})$ 和 $E_5(E_c - 0.42\text{eV})$ 二个缺陷如图 2(b), E_4 浓度为 10^{13}cm^{-3} 量级。测试时脉冲宽度为 $\tau_p = 100\mu\text{s}$, 以保证深能级上俘获的载流子达到饱和。由于注入区附近载流子浓度不均匀以及缺陷十分复杂, 因此改变偏压 V_r 及脉冲电压 V_p 时, 得到的 DLTS 不全相同, 图 2 仅为其中一种情况, 为此下面测试条件固定为 $V_r = -1.5\text{V}$, $V_p = +1.5\text{V}$, 使测试范围超过注入区而在注入区附近。在这个范围内载流子分布不均匀, 按 DLTS 公式计算的浓度仅可作为参考。

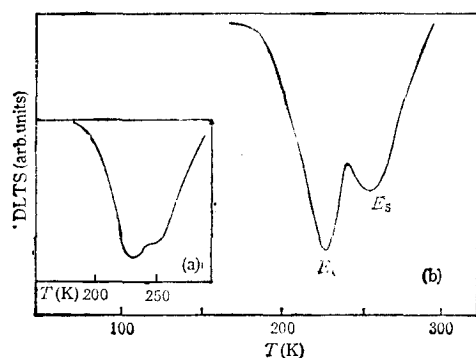


图 2 未退火样品的 DLTS

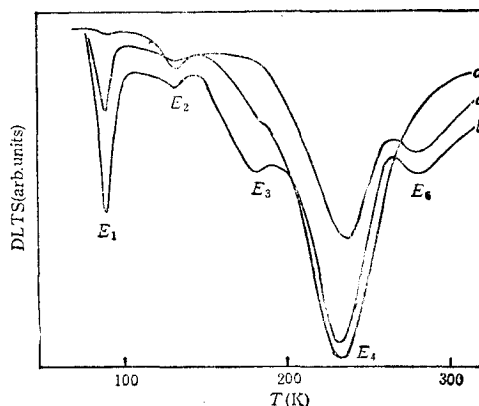


图 3 500—700°C 退火样品的 DLTS
曲线 a 为 500°C, RTA, 10s; 曲线 b 为 600°C, RTA, 10s;
曲线 c 为 700°C, RTA, 10s

2. 缺陷的退火特性

经过 500°C, 10s 的快速退火后, 样品的 DLTS 如图 3(a), 存在 E_1, E_2, E_3 和 E_4 四个缺陷, E_5 已退火消失, E_4 的浓度约为 $6 \times 10^{12}\text{cm}^{-3}$, 较未退火时有所减小。由 $C-V$ 测量可知样品 500°C 退火后, 被陷住的部分载流子已释放, 使绝缘层消失。如图 1(a)。随着退火温度的升高, 样品中缺陷浓度和种类均有所变化如图 3 曲线 a, 曲线 b, 曲线 c。在 600°C 退火样品中除了上述缺陷外, 还发现 E_6 缺陷。此时 E_4 浓度约 10^{12}cm^{-3} 数量级。

800°C 退火后样品的 DLTS 发生明显变化, 除了 E_1 外, 其余部分演变成连续谱如图 4(a)。对于不同的退火温度, 800°C 时样品的缺陷浓度最低约为 10^{10}cm^{-3} 数量级。900°C 时又开始上升。另外, 800°C 以上退火样品的平衡电容 C 随温度发生显著的变化, 如图 4。设样品在 300 和 77K 时平衡电容值分别为 $C_{300\text{K}}$ 和 $C_{77\text{K}}$, 则 900°C 样品电容的变化率 $\gamma = [C_{300\text{K}} - C_{77\text{K}}]/C_{300\text{K}}$ 为 40%。

在 1100°C 退火时, 样品的缺陷浓度明显增大, 并出现 E'_1, E'_3 和 E'_5 三个新的缺陷如图 5(a)。改变测试条件, 在样品内部(注入损伤区以外)也发现浓度较大的缺陷如图 5(b)。而用相同测试条件在其它退火温度样品中均未测得缺陷。在 500—1100°C 温度范围内存在的各缺陷的能级参数及退火特性如表 1 所示。

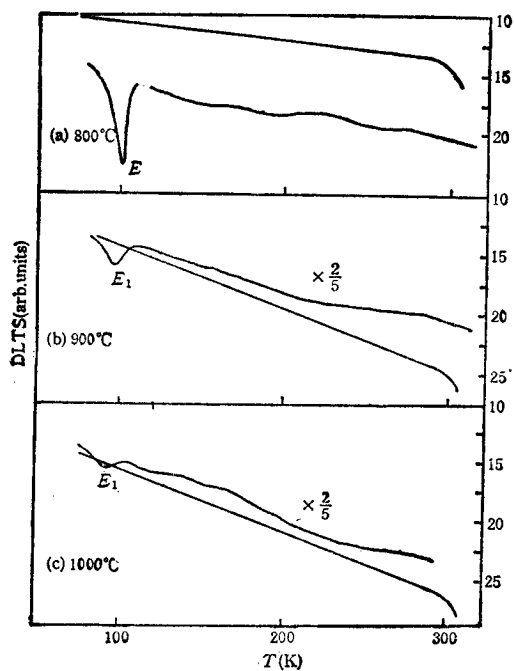


图4 经过快速 800—1000°C 退火样品的 DLTS 及平衡电容 C 变化图

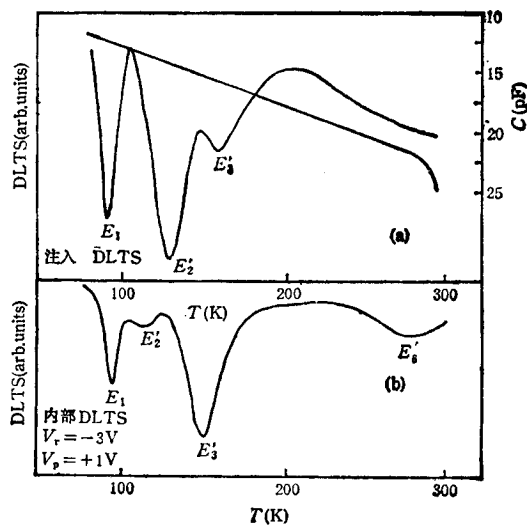


图5 1100°C退火样品的 DLTS

表 1

缺陷	能级 (eV)	俘获截面 (cm^{-2})	退火特性(°C)								状态辨认
			未退火	500	600	700	800	900	1000	1100	
E_1	$E_c - 0.18$	6×10^{-16}		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	O-v 中心
E'_1	$E_c - 0.22$	5×10^{-15}								✓	
E_2	$E_c - 0.25$	1×10^{-16}		✓	✓	✓					v-v 中心
E_3	$E_c - 0.29$	1.5×10^{-16}		✓	✓	✓					
E'_3	$E_c - 0.29$	2×10^{-15}								✓	
E_4	$E_c - 0.38$	5×10^{-15}	✓	✓	✓	✓					空位团, v-v
E_5	$E_c - 0.42$	5×10^{-16}	✓								P-v 中心
E_6	$E_c - 0.48$	5.5×10^{-16}			✓	✓					Fe 复合体
E'_6	$E_c - 0.58$	1.5×10^{-15}								✓	

四、讨 论

1. 低于 700°C 退火样品的缺陷特性

未退火时 $C-V$ 曲线受到注入区高浓度的损伤缺陷的影响,使 $C^{-2}-V$ 在小电压部分不成直线。500°C 退火后缺陷显著减小,与载流子浓度相比要小得多,因此 $C^{-2}-V$ 成一直线。600°C 退火后的 $C-V$ 测试表明,接近表面处的载流子浓度明显提高达到 10^{16}cm^{-3} 以上。值得注意的是,用 $C-V$ 方法测得的并不是掺杂浓度分布 $N_d(x)$,而是载流子浓

度分布 $n(x)$, 严格讲应是 x 处德拜长度 L_D 范围内的平均载流子浓度, 常称表面载流子浓度 $\hat{n}(x)$ ^[7]. 当掺杂浓度均匀分布时, $N_d(x) = n(x) = \hat{n}(x)$. 在本文的样品中, 表面掺杂浓度要高于体内二个数量级, 因此表面的电子要向体内扩散, 平衡时将形成稳定分布, 使得图1(b) 的 $n(x)$ 与离子注入掺杂浓度分布 $N_d(x)$ 有明显差别, 并且 $N_d(x)$ 的分布越陡, $n(x)$ 与 $N_d(x)$ 的差别就越大. 由图 1 还可知, 高于 600℃ 退火样品的 C-V 测试结果与 600℃ 时基本相同, 这表明 600℃, 10s 快速退火后磷离子已基本激活, 并且直至 1100℃, 10s 的快速退火, 也未明显造成磷离子的再扩散. 相比之下 800℃, 1h 的炉温退火, 只能激活 10% 的注入杂质^[8].

由于 800℃ 以下快速退火并不产生深能级缺陷^[3], 因此在 500℃ 退火后测得的 E_1, E_2, E_3 和 E_4 缺陷是离子注入引起的损伤缺陷, 缺陷 E_3 此时已退火消失, 估计为磷空位. 曾有人^[9,10] 对低剂量注磷经炉退火后在 n 型硅中产生的缺陷进行研究, 发现有 $E_1^0(0.15-0.17\text{eV})$, $E_2^0(0.23-0.25\text{eV})$ 和 $E_3^0(0.39-0.44\text{eV})$ 三个缺陷, 其中 E_1^0 被认为是 O-v, E_2^0, E_3^0 是不同带电状态的双空位. 从能级位置和俘获截面来看, 这三个缺陷与表 1 的 E_1, E_2 和 E_4 相似, 但退火特性却并不相同. 其原因有以下几个方面: 1) 本文的 E_1, E_2 和 E_4 在 700—800℃ 退火后依然存在, 这可能是由于此处能测量的最低浓度为 10^{19}cm^{-3} , 另一个可能是, 在退火过程中, 晶格损伤在不断恢复, 并释放出大量的空位. 这些空位又可能形成新的 O-v, v-v 等, 但由于退火时间很短而未能立即消失. 这点与电子辐照缺陷及离子注入缺陷的炉温退火特性并不相同. 2) E_2, E_4 两者浓度相差很大, 因此在 E_4 中还存在另一种主要缺陷, 对照 Krynicki 的工作可能为空位团^[8]. 在离子注入后, 引起硅原子的级联位移, 因而产生大量的空位而形成空位团. 用 Trim 程序模拟计算得到在本实验的离子注入条件下, 硅中可形成 $3 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 的空位浓度. 因此在注入区附近, 空位团的浓度是很大的. 这些空位团消失的退火温度要比双空位高. 3) 除 E_1, E_2 和 E_4 外, 样品中还存在 E_3 和 E_6 二个缺陷, 李灿国等人^[11] 在质子注入直拉硅中曾测到一个 $E(0.30\text{eV})$ 的缺陷, 似乎与本文不完全相同. 4) 本文的缺陷位于注入区附近, 与文献[9] 的测量区域有较大的差别.

2. 淬火效应引入的缺陷

快速退火虽能有效地激活注入离子, 但由于降温过程短因而存在淬火效应. 淬火效应在硅中引入的缺陷可分成两类, 一类为激活本来沉淀在硅中的金属杂质 (Fe, Cr, Au, Ag, Zn 等) 使之形成深能级缺陷^[3,12]. 这类缺陷的种类和浓度与快速退火温度、淬火速率及样品中的本底杂质有关. 文献[2,13] 报道快速退火形成的深能级与铁有关, 铁离子较容易在清洗、离子注入以及退火过程中被引入而沾污硅. Kakishita^[14] 等人测得铁的复合体在 n 型硅中形成的能级为: $E_c - 0.29\text{eV}$, $E_c - 0.36\text{eV}$, $E_c - 0.48\text{eV}$. 与本文测得的 E_3, E_4 和 E_6 能级参数相似, 因此 E_3, E_4 和 E_6 很可能部分是与铁有关的复合体缺陷.

淬火效应引入的另一类缺陷为由热应力所形成的位错. 因为在样品迅速冷却时, 它的二个表面分别与氮和放样品的硅托片进行热交换. 由于硅和氮气的热导率有较大的差别, 因此在短时间内样品二面产生较大的温度梯度而形成热应力. 当热应力达到一定强

度时,就可能产生位错。快速退火温度越高,淬火速率越快,温度梯度就越大,产生位错概率也就越大。

在硅中位错的电学性质特别是它在禁带中引入的深能级状态十分复杂,有关位错能级的报道出入很大^[15,16]。这是由于在位错附近很容易吸附杂质和缺陷,这些杂质和缺陷与位错结合形成各种深能级,使得不同材料在不同条件下反映出与位错有关的深能级瞬态谱各不相同。对于吸附有多种杂质和缺陷的位错,它们产生的深能级瞬态谱由于信号互相叠加,可能接近于连续谱。本文的样品经离子注入后,存在大量缺陷,并且 800℃ 至 1000℃ 退火样品的 DLTS,除了 E_1 能分辨外,其余部分已演变成连续谱。同时快速退火温度升高,这部分缺陷浓度变大,这些均显示出样品在大于 800℃ 快速退火后已生成位错缺陷。

位错的形成除与应力有关外,还与材料中原生缺陷密切相关^[4]。晶体内部的各种缺陷都是内部应力集中之处,在外力的作用下,位错将更容易在这些地方不断成核,形成并向外扩散。对于离子注入的样品,尤其是在注入区附近,存在大量的各种复杂缺陷,致使其在热应力作用下更容易产生位错。这点可说明本文样品经 800℃ 快速退火后,就能观察到与位错有关的 DLTS。而未经离子注入的样品则需更高的温度,才能观察到与位错有关的 DLTS^[3]。

当退火温度为 1100℃ 时,样品的 DLTS 又发生变化。从连续谱的基础上增加 2 个离散峰 E'_1 和 E'_2 ,样品中的缺陷浓度迅速增大。这是因为 1100℃ RTA 所产生的热应力已能在硅中产生滑移位错。Beniti 等人^[17]报道 RTA 产生滑移位错的温度为 1030—1090℃。与由缺陷诱生的位错相比,滑移位错的电学性质要简单得多,其所对应的 DLTS 呈现单一峰,并且与离子注入无关。测试样品内部(非注入损伤区)的缺陷情况,也发现这些浓度较大的缺陷。而在低于 1100℃ 的退火样品中,在这些区域并没有观察到明显的缺陷。

在实验过程中,还发现一个现象可说明当快速退火大于 800℃ 后样品将产生位错缺陷,即样品平衡电容 C 随温度发生明显变化如图 4。例如 900℃ 样品电容变化率 $\gamma = 40\%$ 。在 800℃ 至 1100℃ 退火样品中 γ 都超过 30%。在一般无位错样品中 γ 值不超过 20%。这种现象也是由于位错对半导体电学性质的影响造成的^[18]。位错上的悬挂键具有俘获电子的能力,其俘获电子的比例随温度变化而变化,在低温时约为 0.1,温度升高时,将缓慢降低,使得样品的平衡电容随温度发生显著变化,这一变化的大小与晶体中的位错密度、位错上悬挂键的多少及其俘获电子的能力有关。

五、结 论

DLTS 装置测试表明,低剂量的磷离子注入在 n 型硅中造成较大的损伤,损伤形成的深能级缺陷大致是氧空位、双空位、磷空位和空位团。500℃ 以上的快速退火能有效地激活注入离子和减小注入损伤缺陷,但不能完全消除损伤缺陷。 $C-V$ 测试表明,600℃ 退火已能基本激活注入离子。在 500℃ 至 700℃ 退火样品中,主要缺陷为空位团 E_1 ($E_1 = 0.38\text{eV}$),退火后最小浓度减小至 10^{12}cm^{-3} 数量级。800℃ 以上退火样品的 DLTS 呈连

续谱形状,表明样品中已产生位错缺陷。与未经离子注入的样品相比,位错产生的温度低、结构复杂。RTA 淬火过程中产生的热应力以及离子注入造成的损伤是产生这些位错的原因。1100°C退火样品中的缺陷浓度迅速增大,并产生滑移位错。

邬建根老师在快速退火实验中给予很大的帮助,罗桂隆老师在离子注入方面给予了协助,在此表示感谢。

- [1] R. Singh, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), R59.
- [2] D. Barbier, M. Remram, J. F. Joly and A. Laugier, *J. Appl. Phys.*, **61**(1986), 156.
- [3] 陆昉、陆峰、孙恒慧、邬建根, *半导体学报*, **11**(1990), 48.
- [4] Y. Tokuda, N. Kobayashi, A. Usami, Y. Inoue and M. Imura, *J. Appl. Phys.*, **66**(1989), 3651.
- [5] G. Beniti, L. Corraera and C. Donolato, *J. Appl. Phys.*, **56**(1984), 2922.
- [6] A. Blossie and J. C. Bourgoin, *Appl. Phys. A*, **34**(1984), 1.
- [7] W. C. Johnson and P. T. Panousis, *IEEE Trans. on Electron. Devices*, **ED-18**(1971), 965.
- [8] J. Krynicki and J. C. Bourgoin, *Appl. Phys.*, **18**(1979), 275.
- [9] 陈建新、李名复、李言谨, *半导体学报*, **7**(1986)363.
- [10] K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **36**(1980), 48.
- [11] 李灿国、姚秀深、秦国刚, *半导体学报*, **7**(1986)397.
- [12] W. Eichhammer, Vu-Thuong-Quat and P. Siffert, *J. Appl. Phys.*, **66**(1989), 3857.
- [13] N. H. Sheng and J. L. Merz, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 3083.
- [14] K. Kakishita, K. Kawakami, S. Suzuki, E. Ohta and M. Sakata, *J. Appl. Phys.*, **65**(1989), 3923.
- [15] L. C. Kimmerling and J. R. Patel, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 73.
- [16] P. Omling, E. R. Weber, L. Montelius, H. Alexander and J. Michel, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 6571.
- [17] 刘振茂, *物理学报*, **22**(1966), 1077.

STUDY OF DEFECTS IN LOW-DOSE P⁺ IMPLANTED AND RAPID THERMAL ANNEALED SILICON

LI XIAO-LEI LU FANG SUN HENG-HUI HUANG QING-HONG

Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 3 June 1991)

ABSTRACT

Defects characteristics of low-dose p⁺ implanted silicon after rapid thermal annealing (RTA) was studied. RTA at 600°C can activate most implanted ions. The defects in samples after RTA below 800°C are found mainly the ion-implantation induced damage defects. Dislocations are found in samples after RTA above 800°C. The ion-implantation damage defects and thermal stress during quenching step are responsible for the formation of dislocations. The concentration of defects in 1100°C RTA sample began to increase. Slip dislocations are induced by thermal stress in the wafer.

PACC: 7155