

自离子辐照对兆伏注 P^+ 硅中 二次缺陷的影响^{*}

田人和 张孝吉 吴瑜光 张荟星

(北京师范大学低能核物理研究所, 射线束与材料工程开放实验室, 北京 100875)

(1997 年 9 月 22 日收到; 1997 年 12 月 4 日收到修改稿)

用平面透射电子显微术和剖面透射电子显微术以及卢瑟福背散射沟道谱技术研究了兆伏注 P^+ 硅中的二次缺陷以及自离子辐照对它们的影响. 实验结果表明, 二次缺陷峰的深度稍大于平均投影射程. 实验还发现, 用适当能量和剂量的自离子在退火之前辐照兆伏注 P^+ 硅样品, 可以抑制二次缺陷的生成, 但如果在退火之后辐照, 则会得到相反效果. 对此现象的物理原因进行了讨论. 另外, 还给出了 Si^+ , P^+ 在硅中形成二次缺陷带的临界剂量, 并且对临界剂量与注入能量的关系进行了讨论.

PACC: 6170J; 6170T; 6180J

1 引 言

10 多年来, 高能离子注入已在半导体器件和集成电路制造工艺中得到了有效的应用^[1-3]. 但高能注入的二次缺陷比低能注入的更难清除. 有人曾在 1100 °C 的高温下退火 100 多小时, 终究未能除净此种缺陷^[4-6]. 高能离子注入的二次缺陷已成为影响高能离子注入器件品质的重要因素之一. 因此, 研究高能离子注入材料中二次缺陷的产生机理和消除方法, 对提高离子注入器件性能有着重要的实际意义.

目前, 减少兆伏离子注入硅中二次缺陷的方法主要有两种: 第一种方法是采用一种多步的注入-退火工艺来消除二次缺陷^[7,8], 这种工艺的缺点是工艺步骤繁琐, 如果用于生产会增加成本. 第二种抑制兆伏离子注入硅中二次缺陷的方法是离子辐照, 可用于辐照的离子很多, 例如氢^[9]、氦^[10]以及其他惰性元素离子, 这些元素在硅中都是不带电的杂质. 另外, 还可以用自离子(Si^+)辐照. 已经报道过的自离子辐照实验有自离子辐照注 B^+ 硅^[11,12]和自离子辐照注 As^+ 硅^[13].

本工作将研究自离子辐照注 P^+ 硅. 我们用平面透射电子显微术(P-V TEM)和剖面透射电子显微术(XTEM)研究二次缺陷的形貌和分布, 以及自离子辐照对它们的影响. 用卢瑟福背散射(RBS)和沟道谱技术研究晶体的无序化程序, 并与 P-V TEM 和 XTEM 的结果作对比. 另外还对 Si^+ , P^+ 在硅中形成二次缺陷的临界剂量进行了测量, 并对临界剂量与注入能量的关系进行了讨论. 最后探讨了自离子辐照影响兆伏离子注入硅中二次缺

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

陷的物理机理。

2 实 验

本研究使用的基片材料是 p 型无位错硅单晶,电阻率为 6—8 $\Omega\cdot\text{cm}$,晶片沿(100)面切割,用制造硅器件的常规方法进行清洁处理和抛光。离子注入方向几乎垂直(100)面(为了避免沟道效应,偏离 5°—7°)。高能注入在 IONEX 串列加速器上进行。注入能量从 0.5 到 4.0 MeV,注入剂量从 10^{13} 到 10^{15} cm^{-2} 。低能注入在离子注入机上进行,能量从 60 到 400 keV,剂量从 10^{13} 到 10^{15} cm^{-2} 。注入时靶座旋转,以保证注入的均匀性。样品与靶座热接触良好,保证注入期间样品温升不超过 200 $^{\circ}\text{C}$,排除了注入时的自退火情况。

注入后的退火采用恒温炉退火和快速白光退火两种方式。恒温炉退火的温度从 950 到 1100 $^{\circ}\text{C}$,时间从 15 到 60 min;快速白光退火的温度从 900 到 1100 $^{\circ}\text{C}$,时间从 10 到 60 s。都以干燥氮气作为保护气体。P-V TEM 和 XTEM 观测在 H-700 型透射电子显微镜和 JEM-1000 型超高压电子显微镜上进行。观测前的等离子减薄在 GATAN 等离子减薄机上进行。RBS 和沟道谱测量,用单电荷态的 α 粒子,能量为 2.4 MeV,靶室真空度优于 $266\times 10^{-7} \text{ Pa}$,探测器的角度为 145°。

3 结果及讨论

3.1 MeV 注 P⁺ 硅中二次缺陷的形貌和深度分布

兆伏注 P⁺ 硅中二次缺陷的典型形貌如图 1 和图 2 所示。图 1 是剖面的电子显微照片,图 2 是与图 1 对应的平面电子显微照片。从这些照片可以看到,二次缺陷区中的缺陷

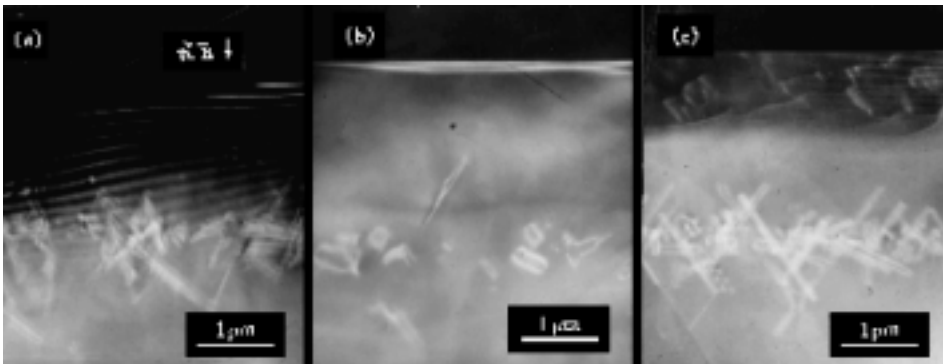


图 1 能量为 3.0 MeV,剂量为 $5\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的注 P⁺ 硅样品的 XTEM 照片 样品 A、样品 B、样品 C 分别示于(a),(b),(c)中

以位错环为主,其中夹杂少量棒状缺陷和偶极子缺陷。表征二次缺陷深度分布的一个重要参量,是表面到二次缺陷峰的距离 x ,此值与注入能量有关。我们从 XTEM 照片上测量了

x 值, 图 3 示出了兆伏注 P^+ 硅的 x 值随注入能量的变化. 图中的 x 值误差是对多个样品多次测量的平均误差, 图中虚线所表示的是用 TRIM^[14] 计算的 P^+ 在硅中的平均投影射程. 为了比较, 我们还将文献[15]中的投影射程的实验测量值用 * 号表示在图中. 从图 3

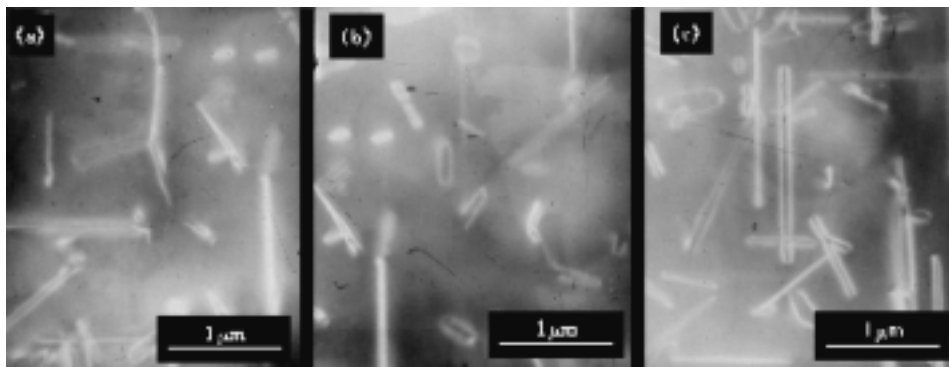


图 2 相应于图 1 的 P-V TEM 照片

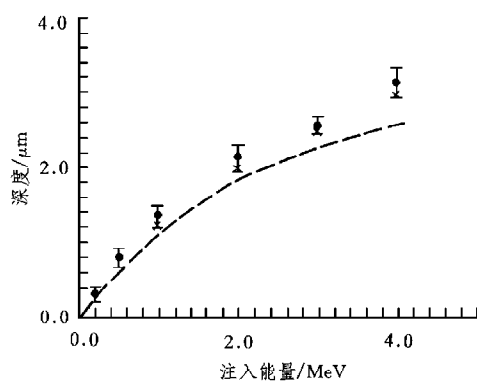


图 3 兆伏注 P^+ 硅中二次缺陷峰深度 x (图中用黑点表示) 随注入能量的变化

可以看到, x 值比平均投影射程要大, 这与文献[5]中关于 x 值超过平均投影射程的报道是一致的.

3.2 自离子辐照对 MeV 注 P^+ 硅中二次缺陷影响的 XTEM 和 P-V TEM 观测

对兆伏注 B^+ 硅在退火之前用自离子辐照可以抑制二次缺陷的生成, 我们已作过报道^[11,12], 现在我们将给出对兆伏注 P^+ 硅进行自离子辐照的实验结果. 图 1 (a)–(c) 示出了兆伏注 P^+ 硅及其退火前后再经自离子辐照的 XTEM 照片. 图中样品的注 P^+ 能量为 3.0 MeV, 剂量为 $5 \times$

10^{14} cm^{-2} . 与图 1(a), (b), (c) 所对应的样品 A、样品 B、样品 C 都是从同一块兆伏注 P^+ 硅晶片上裁割下来的, 但三块样品的后处理方式各不相同. 样品 A 经兆伏注 P^+ 后立即进行白光快速退火, 退火温度为 1050 °C, 退火时间为 50 s. 样品 B 经上述兆伏注 P^+ 后不退火, 紧接着进行自离子辐照, 辐照离子的能量为 160 keV, 辐照剂量为 $6.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 辐照后再进行白光快速退火, 退火温度和退火时间同样品 A. 与样品 B 相反, 样品 C 经兆伏注 P^+ 之后进行第一次白光快速退火, 退火后再进行自离子辐照, 辐照的能量和剂量与样品 B 相同, 辐照后进行第二次白光快速退火, 退火的温度和时间仍然同样品 A.

图 1(a) 中二次缺陷带中心 (系指二次缺陷峰的位置, 下同) 到样品表面的距离为 2.52 μm , 二次缺陷带宽 (系指位错环密度下降到 1/e 的宽度, 下同) 为 1.22 μm . 图 1(b) 中二次缺陷带中心到样品表面的距离为 2.41 μm , 较之图 1(a) 明显地向表面移动了 0.11 μm ; 二次缺陷带宽为 0.82 μm , 较之图 1(a) 减小了 0.4 μm . 除此之外, 比较图 1(a) 和图 1(b) 还可

以看到,自离子辐照不但减少了兆伏注 P⁺ 硅中的二次缺陷密度,而且改变了二次缺陷的形貌.图 1(a)中的二次缺陷以细长的位错环为主,而图 1(b)中的二次缺陷却以小位错环为主.

图 1(c)中的二次缺陷绝大多数是细长的位错环,而且位错环的尺寸比图 1(a)和图 1(b)中的大.图 1(c)中二次缺陷带中心到表面的距离为 $2.53\ \mu\text{m}$,几乎与图 1(a)中的相同,而二次缺陷带宽度为 $1.72\ \mu\text{m}$,比图 1(a)中的增加了 $0.5\ \mu\text{m}$.产生上述结果的物理原因将在下面讨论.

为了验证从 XTEM 得到的上述结果,我们对同一块样品进行了 P-V TEM 的观测.图 2(a),(b),(c)中分别给出了样品 A、样品 B、样品 C 的 P-V TEM 照片.通过比较可以看到,图 2(a)和图 2(c)中的位错环密度比图 2(b)中的大.另外,图 2(c)与图 2(a)比较起来,前者的细长位错环比后者的更大.这些结果与 XTEM 的结果是完全一致的.

3.3 卢瑟福背散射沟道谱的测量

为了进一步验证上述 XTEM 和 P-V TEM 的观测结果,我们对样品 A、样品 B、样品 C 又进行了卢瑟福背散射沟道谱的测量,图 4 中给出了测量结果(图中曲线经过了平滑处理^[16]).图 4 中的曲线 4 是随机谱,曲线 3、曲线 2、曲线 1 分别是样品 C、样品 A、样品 B 的沟道谱.比较图中的谱线可以看到,样品 B 的晶体完美性最好,样品 C 的晶体完美性最差.这里的结果与 XTEM 和 P-V TEM 的观测结果也是完全一致的.因此我们得到结论,退火之前用适当的能量和剂量对兆伏注 P⁺ 硅样品进行自离子辐照,能抑制二次缺陷的产生,而退火之后进行这种自离子辐照,则能增加二次缺陷.

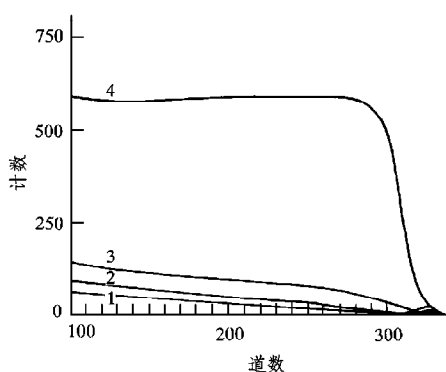


图 4 样品 A、样品 B、样品 C 的卢瑟福背散射沟道谱
曲线 1、曲线 2、曲线 3 分别对应样品 B、样品 A、样品 C, 曲线 4 是随机谱

3.4 关于临界注入剂量的讨论

临界注入剂量不能作为判定二次缺陷形成的判据,因为它不是决定二次缺陷是否形成的唯一因素,它必须与注入能量、离子种类以及退火条件等结合起来才能决定二次缺陷是否形成.但在实际应用上,特别是在离子注入器件制造工艺上,临界注入剂量是一个有着十分重要意义的参量.本文将报道 P⁺ 和 Si⁺ 离子的临界注入剂量的实验结果.

本文用 P-V TEM 和 XTEM 观测 Si 中的二次缺陷.经反复测定,160 keV 自离子在硅中形成二次缺陷的临界剂量大约为 $7.0 \times 10^{13}\ \text{Si}^+/\text{cm}^2$, 2.0 MeV 自离子临界剂量大约为 $5.0 \times 10^{13}\ \text{Si}^+/\text{cm}^2$; 160 keV P⁺ 在硅中形成二次缺陷的临界剂量大约为 $1.2 \times 10^{14}\ \text{P}^+/\text{cm}^2$, 2.0 MeV P⁺ 的临界剂量大约为 $1.0 \times 10^{14}\ \text{P}^+/\text{cm}^2$. P⁺ 的剂量用 SIMS 方法作过校正,误差大约为 10%; Si⁺ 剂量由电荷计数测定.我们用 ²⁹Si⁺ 而不是用丰度最大的 ²⁸Si⁺ 注入,因此排除了 N₂ 和 CO 分子离子的污染.另外,最后的偏转系统也排除了中性杂质的

混入,估计误差大约为 15%,值得注意的是, P^+ 在硅中形成二次缺陷的临界剂量比自离子 Si^+ 的要高.物理原因将在下面讨论.

临界注入剂量随注入离子的能量增加而减小,这一现象的物理原因并不难理解.退火过程中,晶体表面是点缺陷的渊壑,点缺陷将运动到表面而消失.随着离子能量增加,损伤峰值区的位置将越来越远离晶体表面,因而二次缺陷将更加容易形成.

3.5 物理机理的探讨

虽然文献[8]以及其中所引的文献已经报道了大量的二次缺陷的实验,但仍然缺乏全面的、清晰的物理机理的分析.现在我们对它们的形成过程和判据作出分析.

载能离子注入硅晶体后,在硅晶体中产生的一次缺陷主要是空位和间隙原子.如果注入离子的质量数比较低,而且注入能量和剂量也不太高,那么这些空位和间隙原子绝大多数是单个存在的.在退火过程中,这些单个的空位和间隙原子主要有三种归宿:(1)在晶体内部相互复合掉;(2)扩散到晶体表面后消失;(3)在晶体内部聚集起来分别形成空位盘和间隙原子盘,空位盘和间隙原子盘坍塌便形成位错环^[17].然而,随着注入离子的能量、剂量和质量数增加,有一部分空位和离位原子在注入过程中就形成集团.用 TEM 看不到这些集团,只有用卢瑟福背散射沟道谱才能测出它们的存在.因此它们的大小估计为纳米量级.在退火过程中,只有单个的点缺陷和数目不多的点缺陷组成的复合体(例如双空位和双间隙原子等)才是可以运动的.较大的点缺陷集团必须在高温下瓦解成单个的点缺陷或较小的点缺陷复合体后才能运动并凝聚成空位盘和间隙原子盘.这就是重离子注入样品必须在高温下退火才能形成二次缺陷的原因.

Schreutelkamp 等^[8]建议将临界离位原子总数作为二次缺陷形成的判据.我们认为,这一判据值得商榷.首先,根据统计力学原理,只有在过饱和情况下点缺陷才会凝聚.也就是说,存在一个临界浓度 N_0 ,只有当点缺陷浓度 N 超过这个临界浓度时,点缺陷的凝聚才会发生.我们曾经做过一个否定 Schreutelkamp 等提出的判据实验,在硅中分别注入 1.0, 2.0 和 3.0 MeV 的 P^+ 离子,剂量分别为 1.0×10^{13} , 2.0×10^{13} 和 $2.8 \times 10^{13} P^+ / cm^2$, TRIM 计算的离位 Si 原子总数约为 $2 \times 10^{17} Si / cm^2$.根据 Schreutelkamp 等的判据,在这种情况下,退火过程中是应该有二次缺陷形成的.然而, XTEM 观测没有发现二次缺陷形成.其原因在于,虽然离位原子总数较大,但分布在一个较宽的区域内,它的浓度并不高.此实验结果表明,在二次缺陷形成过程中,点缺陷浓度仍然是一个关键因素.

除了考虑点缺陷的临界浓度外,还应该考虑退火过程中大于临界浓度的可动点缺陷的存在时间 τ ,这是因为二次缺陷成核、生长都是需要时间的.因此,二次缺陷形成的判据可定义为:退火过程中可动点缺陷峰值浓度高出临界浓度的值($N_{max} - N_0$)与其存在时间 τ 的乘积应该大于某个临界值,即

$$(N_{max} - N_0) \tau > C, \quad (1)$$

式中 C 为临界常数, N_{max} 为点缺陷浓度的最大值.由于点缺陷的分布是不均匀的,所以在退火过程中点缺陷的扩散运动不断地改变着点缺陷的分布剖面.(1)式中的 τ 就是($N_{max} - N_0$)由大于 0 变成等于 0 所经历的时间.根据初始分布和边界条件,解扩散方程可以将 τ 计算出来(关于 τ 的数值计算结果将另文发表).这里我们对 τ 进行定性讨论,假设可动

点缺陷的平均扩散速度为 v_d , 并假设大于临界浓度的点缺陷的分布是呈等边三角形的, 其底边长为 l . 可以近似认为, 大于临界浓度的可动点缺陷平均扩散 ($l/2$) 后, 就不再有大于临界浓度的可动点缺陷分布存在, 故有 $\tau \approx l/2 v_d$. 将 τ 的近似表达式代入 (1) 式, 则有

$$\frac{(N_{\max} - N_0)(l/2)}{v_d} > C. \quad (2)$$

实际上, $(N_{\max} - N_0)(l/2)$ 是大于临界浓度的可动点缺陷的总数. 因此, (2) 式给出了二次缺陷形成判据的另一表述: 只有当大于临界浓度的可动点缺陷的总数与可动点缺陷的平均扩散速度之比大于某个临界值时, 二次缺陷才会形成. 我们的判据与 Schreutelkamp 等提出的判据不同之处在于: (1) 我们考虑的是大于临界浓度的可动点缺陷总数, 而 Schreutelkamp 等考虑的是可动点缺陷总数; (2) 在我们的判据当中还考虑了可动点缺陷扩散的影响, 这一点已被本文的实验结果所证实.

在退火之前用适当能量和适当剂量的自离子辐照兆伏注 P^+ 硅样品, 就是为了给兆伏注 P^+ 损伤区中的可动点缺陷提供一个增强扩散区, 从而提高这些可动点缺陷的扩散速度, 以达到抑制二次缺陷形成的目的. 由此可知, 对用于辐照的自离子在剂量和能量上都有一定的要求. 首先要求剂量低, 只有在临界剂量以下才不会形成新的自离子辐照二次缺陷; 其次要求能量适当, 自离子辐照产生的损伤区应该在 P^+ 离子注入损伤区的附近, 而不能与之重叠, 否则不但不能减少二次缺陷, 反而会增加二次缺陷.

下面讨论退火后的自离子辐照增大二次缺陷尺寸的原因. 我们知道, 晶体中的位错对间隙原子的吸引能力比对空位的要强. 自离子辐照产生的空位和间隙原子当中, 会有更多的间隙原子被位错环吸引, 如果位错环是间隙原子型的, 那么位错环就会增大; 反之, 如果位错环是空位型的, 则位错环会缩小^[18]. 自离子辐照使位错环增大的事实, 说明兆伏注 P^+ 硅中的位错环是间隙原子型的. 在我们以前的工作中^[19], 曾经用超高压电镜中的电子束辐照过注 Si^+ 硅中和注 P^+ 硅中的位错环. 实验表明, 注 Si^+ 硅中的位错环长大了 (说明它是间隙原子型的), 而注 P^+ 硅中的位错环却没有变化. 一种合理的解释是硅中的 P 杂质对空位有很强的吸引力, 并且容易形成 P 空位对, 而 P 空位对对间隙原子的吸引力比位错强, 因此 P 杂质能起到空位-间隙原子的复合中心作用. 当空位和间隙原子的产生率小于 P 中心上的复合率时, 位错环的大小就不会变化. 在我们以前的工作中, 高压电子显微镜 (JEOL JEM-1000) 中的载能电子束的空位-间隙原子产生率低于 P 中心上的复合率, 所以没有观察到位错环的长大. 实际上, 在本工作中我们也观察到这样的事实, 即当扫描辐照的瞬时剂量率低于 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 就观察不到明显的位错环的长大现象. 另外还有一个可以证明 P 杂质起空位-间隙原子复合中心作用的证据, 那就是本文前面提到的, P^+ 注入产生二次缺陷的临界剂量比 Si^+ 注入的高这一事实.

4 结 论

1. 兆伏注 P^+ 硅中的二次缺陷以位错环为主. 二次缺陷峰的深度 x 值稍大于平均投影射程.

2. 能量和剂量适当的自离子辐照, 在退火之前进行能减少兆伏注 P^+ 硅中的二次缺

陷;如果在退火之后进行,则不但不能减少,反而会增加二次缺陷。

3. 160 keV 自离子在硅中形成二次缺陷的临界剂量大约为 $7.0 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$, 2.0 MeV 自离子临界剂量大约为 $5.0 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$. 160 keV P^+ 离子在硅中形成二次缺陷的临界剂量大约为 $1.2 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$, 2.0 MeV P^+ 离子临界剂量大约为 $1.0 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ 。

4. 退火前自离子辐照减少兆伏注 P^+ 硅中二次缺陷的物理原因,是自离子辐照在兆伏注 P^+ 缺陷区附近提供了一个空位和间隙原子的增强扩散区,使得空位和间隙原子的密度在退火过程中更快地减小,从而抑制了二次缺陷的形成.退火后的自离子辐照增加二次缺陷尺寸的原因,是离子注入硅中的位错环是间隙原子型的,自离子辐照产生的间隙原子被位错环吸引,因而增大了二次缺陷带中位错环的尺寸。

- [1] J. F. Ziegler, *Nucl. Instr. Meth.*, **B6**(1985),270.
- [2] D. Pramanik, M. I. Current, *Solid State Technology*, **27**(1984),211.
- [3] D. Pramanik, A. N. Saxena, *Nucl. Instr. Meth.*, **B10/11**(1985),493.
- [4] M. Tamura, N. Natsuaki, *Jap. J. Appl. Phys.*, **25**(1986),L474.
- [5] M. Tamura, N. Natsuaki, Y. Wada *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986),3417.
- [6] M. Tamura, N. Natsuaki, Y. Wada *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **B21**(1987),438.
- [7] Lu Wu-xing, R. J. Schreutelkamp, J. R. Liefing *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **44**(1995),1101(in Chinese).
- [8] R. J. Schreutelkamp, J. S. Custer, J. R. Liefing *et al.*, *Mater. Sci. Rept.*, **6**(1991),275.
- [9] Tian Ren-he, *Chinese Phys. Lett.*, **10**(1993),294.
- [10] Tian Ren-he, Lu Wu-xing, Gu Yong-ti *et al.*, *Journal of Beijing Normal University (Natural Science Edition)*, **28**(1992),516(in Chinese).
- [11] W. X. Lu, Y. H. Qian, R. H. Tian *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **55**(1989),1838.
- [12] Lu Wu-xing, Qian Ya-hong, Tian Ren-he *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **39**(1990),254(in Chinese).
- [13] R. J. Schreutelkamp, W. X. Lu, J. R. Liefing *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **B59/60**(1991),614.
- [14] J. F. Ziegler, G. A. Cuomo, J. P. Biersack, *Transport of Ions in Matter; TRIM'88*, (1988).
- [15] H. Wong, E. Deng, N. W. Cheung *et al.*, *Nucl. Instr. Meth.*, **B21**(1987),447.
- [16] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes—The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 1986), p.495.
- [17] J. Friedel, *Dislocation* (Pergamon Press, Paris, 1964), Chap.4.
- [18] M. H. Loretto, R. E. Smallman, *Defect Analysis in Electron Microscopy* (Chapman and Hall, London, 1975), p.211.
- [19] Tian Ren-he, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **2**(1993),833.

EFFECTS OF SELF-ION IRRADIATION ON SECONDARY DEFECTS IN MeV P^+ -IMPLANTED Si *

TIAN REN-HE ZHANG XIAO-JI WU YU-GUANG ZHANG HUI-XING

(*Radiation Beams and Material Engineering Laboratory, Institute of Low Energy Nuclear Physics,*

Beijing Normal University, Beijing 100875)

(Received 22 September 1997; revised manuscript received 4 December 1997)

ABSTRACT

By using plan-view and cross-sectional transmission electron microscopies and Rutherford backscattering and channeling spectroscopy technologies, the secondary defect in MeV P^+ -implanted Si and the effect of self-ion irradiation on them have been investigated. The experimental results showed that the depths of secondary defect peaks are a little bit larger than the mean projected ranges measured and those computed by using program TRIM. The results also pointed out that the self-ion irradiation onto the MeV P^+ -implanted Si with a suitable energy and dose before annealing can reduce the secondary defect formation. But if the self-ion irradiation is applied after the annealing, the effects will be contrary. The physical reason of these has been discussed. Furthermore, the critical dose of the secondary-defect occurring in Si^+ - and P^+ -implanted Si have been presented, and the relation of the critical dose with the ion-implantation energy has been also discussed.

PACC: 6170J; 6170T; 6180J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.