

离子辐照产生的空位型缺陷对 Si 中 B 原子 热扩散的影响*

刘昌龙^{1,2;1)} 吕依颖¹ 尹立军¹

1 (天津大学理学院物理系 天津 300072)

2 (天津低维功能材料物理与制备技术重点实验室 天津 300072)

摘要 使用二次离子质谱仪分析了附加的空位型缺陷对单晶 Si 中注入 B 原子热扩散的影响. Si 中 B 原子是通过 30keV B 离子室温注入而引入的, 注入剂量为 $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$. Si 中附加的空位型缺陷通过两种方式产生: 一是采用 40 或 160keV He 离子注入单晶 Si 到剂量 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, 并经 800°C 退火 1h; 二是采用 0.5MeV F 或 O 离子辐照单晶 Si 到剂量 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. 结果显示, 不同方式产生的附加的空位型缺陷均能抑制注入的 B 原子在随后热激活退火中发生瞬间增强扩散效应, 并且抑制的效果依赖于离子的种类和离子的能量. 结合透射电子显微镜和卢瑟福背散射分析结果对以上抑制效应进行了定性的讨论.

关键词 单晶 Si 空位型缺陷 B 扩散 二次离子质谱仪 透射电子显微镜

1 引言

在现代大规模和超大规模集成电路技术中, 低能掺杂离子, 如 B, P 等注入 n 型或 p 型单晶 Si 是形成 p-n 结最主要的途径之一, 但是, 采用常规的低能离子掺杂注入很难得到结深度小于 100nm 的超浅 p-n 结, 其原因主要是: 1) 在掺杂注入过程中离子会发生沟道效应; 2) 离子掺杂注入所产生的缺陷会引起掺杂原子在随后的热激活退火过程中发生反常的扩散, 即瞬间增强扩散效应(TED)^[1-3]. 离子注入的沟道效应可以通过预注入产生的非晶表面层或注入时通过旋转样品来有效地避免; 然而就 TED 效应而言, 由于它的发生与注入本身引起的缺陷密切相关, 常规的实验技术难以克服. 目前注入掺杂原子在热激活过程中发生的 TED 效应已经成为大规模和超大规模 Si 集成电路技术中最具有挑战性的问题之一. 因此, 为了满足现代 Si 集成电路技术飞速发展的需要, 必须寻找与 Si 器件工艺过程相兼容的抑制掺杂原子 TED 效应的有效途径.

已有的研究结果已经充分显示^[4, 5], Si 中注入掺

杂原子在随后热激活退火中发生的 TED 效应主要起源于注入本身所产生的过量间隙子. 针对这一特点, 人们提出了多种方法来尝试抑制 Si 中注入掺杂原子的 TED 效应^[6-10]. 纵观这些方法, 它们共同的特点大都是采用其他离子作预注入, 利用预注入产生的缺陷或者引入的原子来消除掺杂原子注入产生的过量的间隙子, 从而达到抑制掺杂原子 TED 效应的目的. 然而这些方法都或多或少地具有一定的局限性, 如会降低掺杂原子的激活程度^[7]、会对所形成的 p-n 结的电性能产生不良影响等^[10].

近年来, 采用高剂量 He 离子注入单晶 Si 研究损伤产生及其可能的应用已受到了极大的关注. 高剂量 He 离子注入 Si 在随后的高温退火中会形成空腔^[11, 12], He 注入形成的空腔不仅会有效地捕获 Si 中的金属杂质^[13], 而且作为空位型缺陷, 它们也能与间隙子发生相互作用, 即空腔可以有效地捕获间隙子^[14]. 鉴于这些特点, He 注入空腔在未来 Si 器件工艺中具有十分广阔的应用前景. 本工作采用不同能量 (40 和 160keV) 的 He 离子注入单晶 Si, 利用二次离子质谱仪(SIMS)分

2004 - 12 - 27 收稿, 2005 - 02 - 20 收修改稿

* 天津大学人才引进启动基金项目(W50301)和教育部留学回国基金项目(413147)资助

1) E-mail: liuchanglong@tju.edu.cn

析了 He 离子预辐照对样品中掺杂注入 B 原子热扩散的影响, 并与采用 0.5MeV O 或 F 离子作预注入所得到的结果进行了比较.

2 实验过程

实验使用的样品是 n 型单晶 Si(100) (P 原子掺杂, 掺杂浓度约为 10^{15}cm^{-3}). 首先利用 He, O 和 F 离子对样品进行预辐照, 以便在 Si 中产生不同种类的缺陷. He 离子辐照的能量分别为 40 和 160keV, 剂量为 $5 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$; O 和 F 离子注入的能量为 0.5MeV, 剂量为 $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$. 辐照完毕后, 对 He 注入的样品进行高温退火处理, 退火温度和时间分别为 800°C 和 1h. 这些经预处理的样品然后再接受 30keV B 离子室温注入, 注入剂量为 $2 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}$.

使用透射电子显微镜(TEM)观测了 He 离子辐照并经 800°C 退火 1h 在 Si 样品中产生的损伤形貌. 样品的制备采用传统的横截面试样法, 电镜分析是在 JEOL 200CX 型电子显微镜上进行的, 测试工作电压为 120kV. 采用卢瑟福背散射谱仪(RBS)对 0.5MeV F 和 O 离子辐照在 Si 样品中产生的缺陷进行了分析, 并利用 DICADA(Defects in Crystal Analyzed by Displaced Atoms)程序对所测得的 RBS 谱进行了解谱, 由此得到了位移缺陷随深度的分布, RBS 分析采用的离子束为 1.4MeV 的 He 离子, 背散射离子由高纯度 Ge 探测器来记录. 采用二次离子质谱仪(SIMS)分析了各种条件下 B 原子的深度分布以及高温热扩散行为, SIMS 分析是在电子工业总公司天津 46 所进行的, 分析采用的初级离子束为 2.5keV O_2^+ , 扫描面积 $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$, 检测的二次离子为 B 离子, B 离子的引出能量为 450eV, 检测采用的是高纯度的 Ge 探测器. B 原子的热扩散退火是在加热炉中进行, 退火温度和时间分别为 800°C 和 30min.

3 实验结果

40 和 160keV He 离子辐照单晶 Si 并经 800°C 退火 1h 后采用 TEM 观测到的典型损伤形貌表示在图 1 中. 对于 40keV He 离子辐照, 随后的高温退火在 Si 样品中产生了一个宽度约为 200nm 空腔带(图 1(a)), 该空腔带的中心位于样品表面下约 320nm 深度处, 其空腔的直径分布在 4—25nm, 相应的平均直径约为 11.0nm. 此外, 观测结果还显示, 在空腔带与样品表面之间还分布了大量尺寸较小的空腔(小于 3nm), 而在空腔带的下方区域中, 几乎不存在任何形式的缺陷, 即空腔

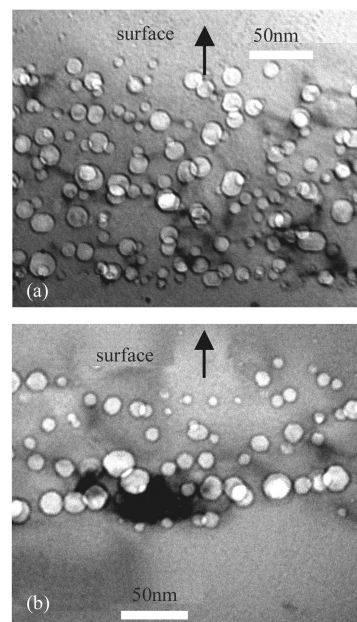


图 1 不同能量的 He 离子注入 Si 并经 800°C 退火 1h 后产生的空腔形貌 TEM 照片
(a) 40keV; (b) 160keV.

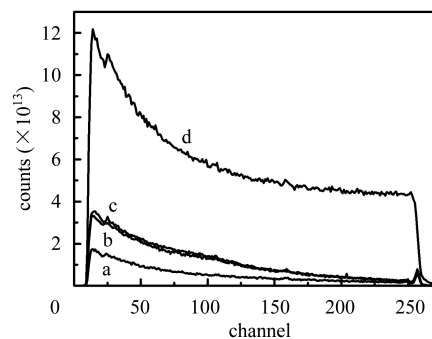


图 2 0.5MeV O 和 F 离子辐照过的单晶 Si 上分析得到的 RBS 谱图
a 为原始 Si 样品的沟道谱; b 为 0.5MeV O 离子辐照过的单晶 Si 上测得的沟道谱; c 为 0.5MeV F 离子辐照过的单晶 Si 上测得的沟道谱; d 为原始 Si 样品的无规谱.

带的下方边界呈现锐利截止. 160keV He 离子辐照并经高温退火后同样在 Si 样品中形成了一个宽度约为 150nm 的空腔带(图 1(b)), 它的中心位于样品表面下约 $0.9\mu\text{m}$ 的深度处, 该深度与 TRIM 程序计算得到的 He 离子的平均投影射程($R_p \approx 1.0\mu\text{m}$)比较接近^[15]. 带中空腔的直径分布在 4—26nm 之间, 其平均直径约为 11.0nm. 同样在样品的表面到损伤带之间的区域中也观测到少量的直径小于 3nm 的空腔. 另外在空腔带内及其下方区域中还观测到了位错环、{311}棒状缺陷等间隙子型缺陷. 可见, He 离子辐照单晶 Si 样品, 经

高温热退火后产生的主要是空位型缺陷, 即空腔, 空腔的形貌和分布位置依赖于 He 离子的能量, 能量越低, 产生的空腔层越接近样品的表面。

图 2 给出了在 0.5MeV F 和 O 离子辐照的 Si 样品上测量得到的 RBS 谱图, 采用 DICADA 计算机程序对 RBS 谱图进行解谱得到的相应的位移缺陷随深度分布则表示在图 3 中。结合图 2 和图 3 可以清楚地看到, 相同能量的 O 和 F 离子辐照单晶 Si 到相同的剂量, 所产生的位移缺陷浓度和分布几乎相同, 并且最大位移缺陷浓度分布在这些离子的平均投影射程 R_p 附近 ($R_p \approx 0.9\mu\text{m}$)。

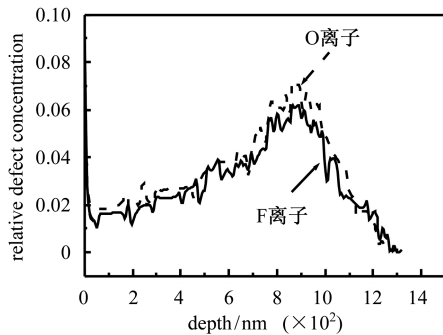


图 3 根据图 2 结果采用 DICADA 程序分析出 0.5MeV O 和 F 离子辐照在 Si 样品中产生的位移缺陷相对浓度随深度分布

采用 SIMS 测量得到的 He 离子预辐照对注入 B 原子扩散的结果表示在图 4 中。可见, 30keV B 离子注入并经 800°C 退火 30min 导致了 B 原子的分布发生极大的展宽(比较图 4 中分布曲线 a 和 b), 经 He 离子预辐照后, B 原子的热扩散被明显地抑制, 并且抑制的效果依赖于 He 离子的能量, He 离子的能量越低, 对 B 原子的热扩散抑制效果就越显著(见图中曲线 c 和 d)。

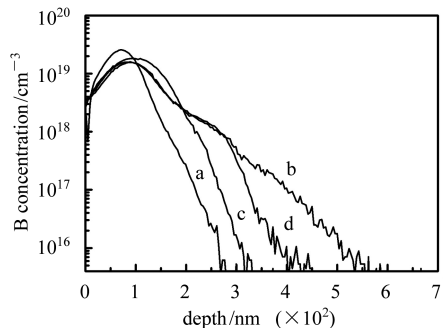


图 4 SIMS 测量结果显示 He 离子预辐照对 B 原子热扩散的影响
a 为注入态后 B 原子随深度的分布; b 为 800°C 退火引起的 B 原子增强扩散; c 为 40keV He 离子预辐照对 B 原子热扩散的影响; d 为 160keV He 离子预辐照对注入 B 原子热扩散的影响。

图 5 给出了附加的 0.5MeV O 或 F 离子辐照对注入 B 原子热扩散的影响, 由图中结果可以看出, 附加的 0.5MeV O 或 F 离子的辐照同样可以有效地抑制热激活退火中注入 B 原子的增强扩散。比较 O 离子和 F 离子辐照效果, 可见 F 离子辐照的抑制效果要比 O 离子辐照要好。

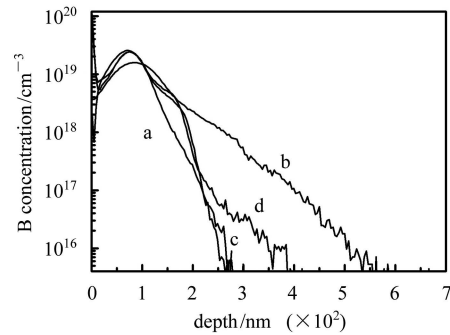


图 5 SIMS 测量结果显示 O 或 F 离子联合辐照对注入 B 原子扩散的影响
a 为注入态 B 原子的分布; b 为 800°C 退火引起的 B 原子增强扩散; c 为 0.5MeV F 离子预辐照对 B 原子热扩散的影响; d 为 0.5MeV O 离子预辐照对注入 B 原子热扩散的影响。

4 讨论

以上结果清楚地显示, 30keV B 离子注入在随后的热激活高温退火中会发生明显的 TED 效应, 这种 TED 效应主要是由 B 注入产生的过量间隙子造成的, 由于过量间隙子的产生, 在热激活退火中, 它们会与 B 原子发生复合, 从而产生了可以移动的间隙子与 B 原子的复合体, 正是该种可运动的复合体存在, 导致了 B 原子在热激活退火中的扩散被明显地增强^[4]。与 B 离子注入不同的是, keV He 离子注入 Si 产生的过量缺陷是空位型缺陷(主要是双空位)^[16]。由于 He 气体原子的存在, 它们会通过迁移扩散的方式进入空位型缺陷中并起到稳定这些空位型缺陷的作用, He 与空位型缺陷的复合体可以通过捕获更多的空位和 He 原子而生长成 He 气泡, 随后的高温退火则一方面导致 He 气体从气泡中解析出来, 并通过样品的表面而逃逸, 另一方面, He 气泡会生长而成为较为稳定的空腔, 这些空腔的形成已为 TEM 测试结果所证实(见图 1(a)和 1(b))。作为空位型缺陷, 在高温退火中空腔会与运动的间隙子发生相互作用, 从而使得间隙子被有效地捕获在空腔内。空腔可以有效地捕获间隙子这一特性已经被许多实验结果所证实^[14, 17, 18]。正是由于 He 注入空腔对运动的间隙子的这种捕获效应, 导致了参与 B

原子增强扩散的间隙子的数量减少,因而直接导致了B原子在热激活退火中的TED效应被抑制.此外,由于He离子注入和高温退火产生的空腔形貌和深度分布依赖于He离子的能量(图1(a)和1(b)),较低能量的He离子辐照产生的空腔更接近于B离子注入区域,因此,空腔可以更加充分地跟B离子注入产生的过量间隙子发生相互作用,其结果必然会导致低能He离子辐照对B原子的热扩散抑制效应更加明显.

尽管RBS测量结果显示,O离子和F离子辐照在单晶Si中可以产生位移缺陷,这些缺陷主要分布在离子的平均投影射程附近.然而通过其他测试分析方法(如正电子湮灭谱仪、红外光吸收谱仪等)已证实^[19, 20],MeV重离子辐照单晶Si同样会产生空位型缺陷(主要是双空位),而且这些空位型缺陷与射程末端的间隙子型缺陷在空间上是明显分开的,即空位型缺陷主要分布在 $1/2$ 平均投影射程 R_p 处.由于这些空位型缺陷分布的区域更为接近于30keV B离子注入区(即过量间隙子产生区),它们在随后高温退火中分解出的空位会与B离子注入产生的过量间隙子发生湮灭复合,由此导致了B离子注入区域中过量间隙子数目的减少,相应地,B原子的TED效应也就得到了一定的抑制.不过,由于在O离子或F离子的射程末端处也存在着间隙子型的缺陷(见图3),这些缺陷也会在随后的热激活高温退火中发生分解,分解出的间隙子会朝表面发生迁移,并会影响到对B原子增强扩散效应的抑制效率.这种负面影响已经被我们以前的实验结果所证实^[6].另外,图5中的结果还清楚地显示了在同等的辐照条件下,尽管F离子与O离子附加辐照在Si样品中产生的附加缺陷的浓度和深度分布比较接近,然而他们对B原子增强扩散效应的抑制效果却明显不同.这种差异主要来源于F原子和O原子跟缺陷间不

同的相互作用,F的存在本身可以与B离子注入产生的间隙子发生复合,生成稳定的F和间隙子的复合体,因此F离子附加辐照可以更为有效地消除B注入区域中存在的过量的间隙子型缺陷^[7].相反,O原子的存在则会与空位发生相互作用而形成较为稳定的O和空位的复合体,这种复合效果导致了参与湮灭间隙子型缺陷的空位型缺陷数目的减少.

最后,值得一提的是,上述研究结果已经显示He离子辐照产生的空腔可以有效地抑制注入B原子在随后热激活退火中发生的TED效应,结合已有的研究结果^[13],即He空腔可以有效地捕获Si中存在的有害金属杂质,可以大大地提高Si器件的运行性能.因此我们可以推测,作为一种工艺技术,He离子辐照将会在现代大规模和超大规模Si集成电路技术中发挥重要的作用,它在制备Si集成电路技术所必需的高性能的超浅p-n结上将具有重要的应用价值.

5 结论

综上所述,30keV B离子注入单晶Si,在随后的高温热激活退火中注入B原子会发生显著的TED效应.采用附加的keV He离子和0.5MeV F, O离子辐照均可以有效地抑制注入B原子的TED效应,这种抑制作用主要跟这些离子附加辐照产生的过量空位型缺陷相关.对于不同能量的He离子辐照并经过随后的高温退火而言,它们产生的空位型缺陷是分布在样品中不同深度处空腔层,由于空腔在热退火中可以有效地捕获过量的间隙子,因而会抑制与过量间隙子密切相关的B原子的TED效应.而对于O和F离子辐照,产生的空位型缺陷主要分布在 $R_p/2$ 处的双空位,双空位在退火过程中的分解可以湮灭B注入产生的过量间隙子.

参考文献(References)

- Hofker W K, Werner H W, Obsthoeck D P et al. Appl. Phys., 1974, **J4**: 125—134
- Claverie A, Giles L F, Omri F et al. Nucl. Instrum. Methods, 1999, **B147**: 1—12
- Collart E J H, Weemers K, Cowern N E B et al. Nucl. Instrum. Methods, 1998, **B139**: 98—107
- Stolk P A, Gossmann H J, Eaglesham D J et al. Appl. Phys., 1997, **J81**: 6031—6050
- Jone K S, Zhang L H, Krishnamoorthy V et al. Appl. Phys. Lett., 1996, **68**: 2672—2674
- LIU C L, Sealy B J, Nejm A et al. High Energy Physics and Nuclear Physics, 2001, **25**: 1238—1244 (in Chinese) (刘昌龙, Sealy B J, Nejm A等. 高能物理与核物理, 2001, **25**: 1238—1244)
- Current M I, Inoue M, Nakashimma S et al. Nucl. Instrum. Methods, 1993, **B74**: 175—180
- Beanland D G. Solid-State Electronics, 1978, **21**: 537—542
- LIU C L. Nucl. Phys. Rev., 2001, **18**: 164—168 (in Chinese) (刘昌龙. 原子核物理评论, 2001, **18**: 164—168)
- Cowern N E B, Alquier D, Omri M et al. Nucl. Instrum. Methods, 1999, **B148**: 257—261
- Griffioen C C, Evans J H, de Jong P C et al. Nucl. Instrum. Methods, 1987, **B27**: 417—421
- Raneri V, Saggio M, Rimini E. J. Mater. Res., 2000, **15**: 1449—1477
- Mayers S M, Petersen G A, Seager C H. J. Appl. Phys., 1996, **80**: 9717—9721

- 14 Williams J S, Ridgway M C, Conway M J et al. Nucl. Instrum. Methods, 2001, **B178**: 33—40
- 15 Ziegler J P, Biersack J P, Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon, 1985
- 16 Cerofolini G F, Corni F, Frabboni S et al. Mater. Sci. & Eng., 2000, **27**: 1—52
- 17 Liu C L, Alquier D, Cayrel F et al. Solid State Phenomena, 2004, **95-96**: 337—342
- 18 Raneri V, Camoisano S U. Appl. Phys. Lett., 1996, **69**: 1783—1785
- 19 Nielsen B, Holland O W, Leung T C et al. J. Appl. Phys., 1993, **74**: 1636—1639
- 20 Simpson P J, Vos M, Mitchell I V et al. Phys. Rev., 1991, **B44**: 12180—12187

Effects of Additional Vacancy-Like Defects Produced by Ion Implantations on Boron Thermal Diffusion in Silicon^{*}

LIU Chang-Long^{1,2;1)} LÜ Yi-Ying¹ YIN Li-Jun¹

¹ (Department of Physics, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

² (Tianjin Key Laboratory of Low Dimension Materials Physics and Preparing Technology, Institute of Advanced Materials Physics Faculty of Sciences, Tianjin 300072, China)

Abstract The effects of additional vacancy-like defects on thermal diffusion of B atoms in silicon were investigated by using secondary ion mass spectroscopy. B atoms were introduced into silicon by 30keV B ion implantation at a dose of $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, while the additional vacancy-like defects were produced by two different ways. One was via 40 or 160keV He ion implantation at a dose of $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ and followed by an annealing at 800°C for 1h, which produced a well-defined cavity band near the projected range of He ions. The other was via 0.5MeV F or O ion implantation at a dose of $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, which creates excess vacancy-like defects around the 1/2 projected range of F or O ions. Our results clearly show that the additional vacancy-like defects could suppress the boron diffusion during subsequent thermal annealing at 800°C for 30 min. The suppressing effects were found to depend on both the ion type and ion energy. The results were qualitatively discussed in combination with the results obtained by using transmission electron microscopy and Rutherford backscattering spectroscopy.

Key words crystalline silicon, vacancy-like defects, B diffusion, secondary ion mass spectroscopy, transmission electron microscopy

Received 27 December 2004, Revised 2 February 2005

^{*}Supported by Starting Foundation of Tianjin University (W50301) and Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry (413147)

1) E-mail: liuchanglong@tju.edu.cn