

文章编号: 1007-4627(2001)03-0164-05

Si 中掺杂原子的瞬间增强扩散现象及抑制方法*

刘昌龙

(中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 简要地介绍了单晶 Si 中注入掺杂原子在热激活退火中发生的瞬间增强扩散现象, 综述了该现象发生的可能的微观机制和目前提出的几种抑制方法, 展望了高能重离子在该领域的应用前景.

关键词: 注入掺杂; 瞬间增强扩散; 单晶 Si; 高能重离子

中图分类号: O571.33 **文献标识码:** A

1 引言

众所周知, 低能掺杂原子, 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 100 nm 的超浅结, 其原因是: 在注入过程中离子会发生沟道效应, 以及注入损伤会引起掺杂原子在随后的热激活退火中发生反常的扩散, 即瞬间增强扩散 (TED). 就 TED 而言, 它导致的掺杂原子的扩散要比正常状态下掺杂原子的扩散高几个量级以上. 目前注入掺杂原子在热激活退火中出现的瞬间增强扩散已成为现代 Si 集成电路技术中最富有挑战性的问题之一. 为了满足现代 Si 集成电路技术飞速发展的需求, 必须从微观上认识掺杂原子 TED 发生的微观机制, 探讨与 Si 器件工艺相兼容的途径来有效地抑制注入掺杂原子的 TED. 本文将简要地介绍注入掺杂原子在热激活退火中发生的 TED 现象及其微观物理机制, 同时讨论了抑制 TED 的方法.

2 TED 现象及其特征

注入掺杂原子的瞬间增强扩散现象最早是由 Hofker 等^[1]在 20 多年前报道的, 由于该现象的出现对 Si 集成电路技术的发展构成了严重的威胁, 人们开展了大量的实验和理论研究工作来认识掺杂原子的 TED 现象及其微观物理机制. 作为例子, 图 1 给出了低能 B 离子注入 n-型单晶 Si 在随后的热激活

退火中发生的 TED^[2]. 从图中可以看出, 掺杂原子 B 的 TED 主要具有以下几个特点: 一是扩散的瞬间性, 即在同一退火温度下, B 原子的扩散幅度随着退火时间增加而减小, 并在长时间退火下趋向稳定; 二是增强性, 即它引起的 B 原子扩散要比正常状态下的扩散高几个量级以上. 例如, 对于 B 原子来说, 在无缺陷的 Si 中, 在 700°C 左右的温度下, 它的扩散长度约为几个 nm, 而在注入态下, 注入损伤导致的 B 的扩散可以高达几百甚至上千 nm, 并且扩散的程度依赖于注入离子的能量^[3,4]. 另外, 实验研究还发现, 掺杂原子的 TED 现象是深度相关的, 即它的幅度依赖于缺陷、掺杂原子与表面之间的距离^[5].

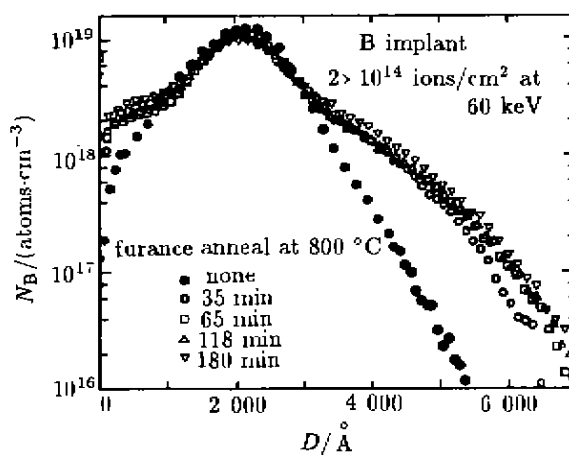


图 1 60 keV B 离子注入单晶 Si 在随后的热激活退火中出现的反常扩散^[2]

收稿日期: 2001-02-20; 修改日期: 2001-05-05

* 基金项目: 英国皇家学会奖学金资助项目; 中国科学院近代物理研究所所长基金资助项目 (SZ010511)

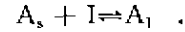
作者简介: 刘昌龙 (1967-), 男 (汉族), 江苏南京人, 博士, 副研究员, 从事固体材料快重离子效应研究.

3 TED现象的可能机制及其抑制方法

3.1 TED 的微观机制

目前,大量的实验和理论研究揭示掺杂原子 B、P 等注入单晶 Si 在随后高温激活退火中发生的反常扩散来源于注入本身产生的过量的间隙原子^[6,7]。事实上,低能离子注入到单晶 Si 后,通过与靶原子核弹性碰撞将能量转移到靶原子上,导致了靶原子发生位移或级联位移,从而产生了简单的缺陷——空位-间隙原子对。在退火过程中,间隙原子和空位迅速复合以恢复被损伤的晶体,剩下了约与离子数目相等的间隙原子不能立即被退火掉,即过剩的间隙原子。图2给出了在60 keV Si 离子辐照的单晶 Si 中测得的过剩的间隙原子数随离子照射剂量的变化。很清楚,过剩的间隙原子近似与离子的照射数目相当。掺杂原子发生的 TED 就与这部分过剩的间隙原子直接相关。在激活过程中,注入产生的过剩间隙原子(I)会与占据替代位置的

掺杂原子 A_i 通过以下反应过程产生耦合:



从而产生了一个可动的间隙原子与掺杂原子的复合体(A_i^*)。注入区域中不断增加的间隙原子会破坏替代的与可动的掺杂原子之间的平衡,由此导致掺杂原子的扩散被增强。因此,掺杂原子的增强扩散率 D_A^{enh} 可以由下式近似地给出:

$$D_A^{enh} = D_A \frac{I}{I^*} \quad (1)$$

式中, D_A^* 和 I^* 分别为平衡条件下掺杂原子的扩散率以及间隙原子的浓度,而 I 则为注入态下样品中间隙原子的浓度。

不仅如此,通过对注入产生的缺陷在退火中的演变研究,还发现注入产生的缺陷的变化特征与掺杂原子发生的 TED 的特征非常相似,这从另一个方面也证实了掺杂原子的 TED 与注入本身产生的缺陷相关。当低能离子注入后,在退火的初始阶段,注入产生的空位和间隙原子之间发生充分的复合,剩余的间隙原子通过聚集会形成一种棒状缺陷,即所谓的 $\{311\}$ 缺陷。高分辨电镜观测结果显示,这类缺陷实际上是由线状的双间隙原子沿 $\langle 110 \rangle$ 方向排列而成^[9]。随着退火时间的增加, $\{311\}$ 缺陷的尺寸会逐渐增加,而它的密度则逐渐减小,如图3(a)所示。在该过程中会有间隙原子不断地被释放出来,并参与掺杂原子的 TED 过程。图3(b)则给出了在不同的退火温度下,束缚在 $\{311\}$ 缺陷中的间隙原子浓度随退火时间的演变。从图中可以看到,退火温

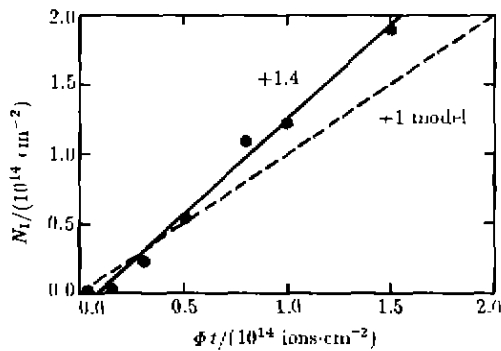


图2 在60 keV Si 离子注入的单晶 Si 中测得的过剩的间隙原子数 N_i 随照射剂量 Φ_t 的变化^[6]

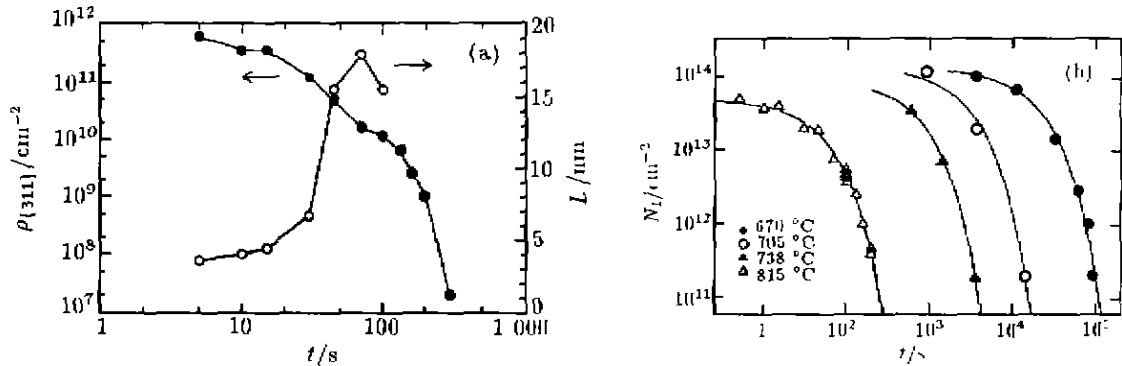


图3 40 keV Si 离子辐照单晶 Si(剂量 5×10^{13} ions/cm²) 在815 °C 温度退火下 $\{311\}$ 缺陷的密度 ρ_{311} (实心点)和平均尺寸 L (空心点)随退火时间的演变(a),以及束缚在 $\{311\}$ 缺陷中的间隙原子在不同的退火温度下的释放率^[9](b)

度越高, {311}缺陷损失间隙原子的速率越大, 这与 TED 发生的特征十分相似, 对于 TED 现象来说, 退火温度越高, TED 发生的时间就越短, 即间隙原子参与掺杂原子扩散的过程越短。

3.2 几种抑制 TED 的途径

从以上的描述可知, 注入掺杂原子在热激活退火中发生的 TED 是与注入本身产生的过剩的间隙原子息息相关, 从这个 TED 发生的微观过程的认识出发, 目前人们主要提出了以下几种方法来抑制注入掺杂原子的 TED, 并取得了一定的成效。

第一种途径是: 采用低能的 F 或 C 离子对预掺杂注入的单晶 Si 实施进一步的辐照, 目的是在注入掺杂区域中引入一定量的 F 或 C 原子, F 或 C 原子的存在会捕获由注入产生的过剩的间隙原子, 从而抑制掺杂原子的 TED^[11,12]。作为例子, 图4给出了 39 keV F 离子对用 11 keV B 离子预掺杂注入后的单晶 Si 进行附加辐照后对 B 原子剖面以及载流子剖面的影响。图中 F 离子的照射剂量为 10^{15} ions/cm², B 离子预照射的剂量则为 3×10^{15} ions/cm²。从图中可以看到, F 离子的附加辐照不但可以有效地抑制注入 B 原子在随后的热激活过程中发生的 TED, 而且还有效地控制了载流子的分布剖面。

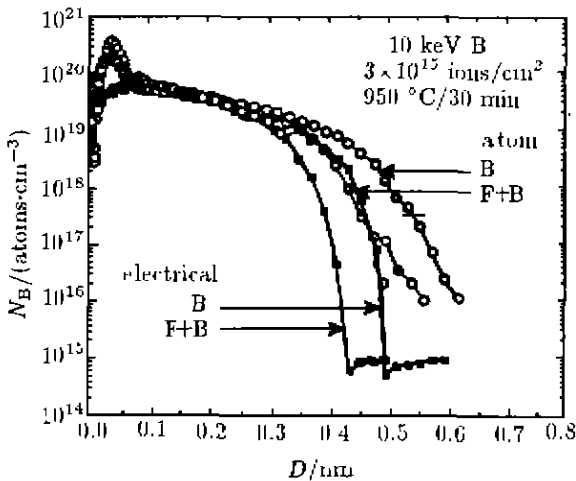


图4 由二次离子质谱仪和扩展电阻剖面仪测得的 39 keV F 离子附加辐照对热激活退火后 B 原子剖面以及载流子分布剖面的影响^[11]

不过, 这种方法具有明显的缺点, 它主要表现在: (1) F 或 C 在捕获过剩的间隙原子的同时, 还会与掺杂原子发生耦合, 形成了不可动的 F 或 C 与

掺杂原子的复合体, 这会大大地降低掺杂原子的激活程度, 并且, 随着注入掺杂离子的能量降低, 这种耦合性就越强, 即掺杂原子的激活程度越低, 这对所形成的 p-n 结的性能是十分不利的; (2) 低能 F 或 C 的注入本身也会在注入掺杂区域中产生一定的过剩的间隙原子, 这些间隙原子同样会参与掺杂原子的 TED, 因此降低了抑制 TED 的效率。

第二种途径是采用 keV 能量级的重离子, 如 Si, Ge 等先对单晶 Si 实施高剂量照射, 在注入掺杂区中产生一定厚度的非晶化 Si 层, 然后再进行掺杂原子的注入, 非晶层的形成有两个优点: 一是随后的掺杂原子注入不会发生明显的沟道效应, 因而限制了掺杂原子分布的展宽; 二是位于非晶层中的掺杂原子在随后的热激活退火中不会发生明显的 TED^[13]。它的不足主要表现在: (1) 在随后的晶化处理中, 非晶 Si 层的外延再结晶会在原始的晶态和非晶态界面处形成射程末端缺陷 (EOR 缺陷), 该缺陷靠近所形成的 p-n 结, 因此, 它们会对 p-n 结电性能产生很坏的影响, 如增加漏电流等; (2) 由于 EOR 缺陷同样是由过剩的间隙原子组成的, 长时间的高温退火只能导致 EOR 缺陷不断地释放出间隙原子, 而不能使得它们彻底消失, 退火中不断释放的间隙原子会使掺杂原子的 TED 持续更长的时间^[14]。

第三种方法是采用 MeV 能量级的离子对预注入掺杂的单晶 Si 实施附加辐照^[15-17]。对于 MeV 能量级的离子来说, 它在固体中沿离子路径会产生不同类型的缺陷, 在靠近样品表面的区域中, 产生的主要是空位型的缺陷; 而在离子射程末端的区域中产生的主要是间隙原子型的缺陷, 并且, 离子的射程可以达到几个 μm 以上^[18]。因此, 我们可以利用近表面区域中所产生的空位来湮灭由注入本身引起的过剩的间隙原子, 从而达到抑制掺杂原子 TED 的目的。这类方法正是目前研究的热点之一, 也是缺陷工程研究领域一个重要的组成部分。我们曾经利用 MeV 能量级的重离子, 即 1 MeV Si, 0.5 MeV O 和 F 离子对 5 keV B 离子预掺杂注入的 n-型单晶 Si (100) 进行附加辐照, 采用二次离子质谱仪测试分析了快速热退火 (RTA) (退火温度和时间分别为 1 000 °C 和 10 s) 下 B 原子分布的变化, 发现高剂量的 MeV 能量级的 Si, F 和 O 离子的附加辐照可以有效地抑制 B 原子在随后热激活退火中发

生的 TED, 如图 5 所示. 不过, 对于 MeV 能量级的重离子附加辐照, 只有在高剂量照射下, 它们才能对预注入掺杂原子的 TED 起抑制作用. 而在高剂量下, MeV 能量级的离子本身也会在射程末端区域中产生大量的间隙原子, 这些间隙原子在退火中会向单晶 Si 表面发生明显的背扩散, 并参与 B 原子的 TED, 即降低了抑制 TED 的效率. 我们的研

究结果清楚地显示了位于 MeV 能量级离子射程末端的过剩间隙原子发生的这种背扩散^[18]. 另外, 由于附加离子辐照的剂量非常高, 它们在离子射程末端产生了高密度的损伤, 尽管离子的射程达到几个 μm 以上, 但这些损伤也会影响所形成的 p-n 结的电性能.

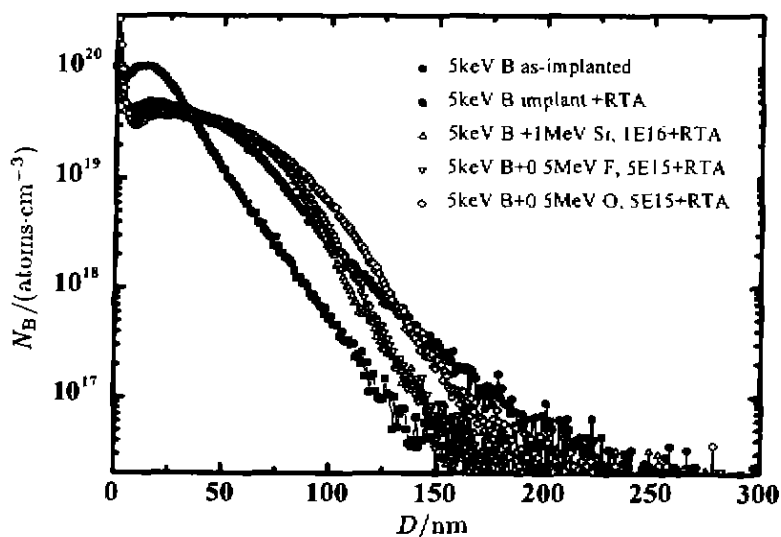


图 5 1 MeV Si, 0.5 MeV F 和 O 离子辐照单晶 Si 对预注入 B 原子分布的影响
B 离子注入条件: 能量为 5 keV, 照射剂量为 3.3×10^{14} ions/cm².

4 结论和展望

综上所述, 低能掺杂原子注入单晶 Si 所引起的损伤(主要是过剩的间隙原子)在随后的热激活退火中导致了掺杂原子的 TED, 由于掺杂原子的 TED 要比正常状态下掺杂原子的扩散高几个量级, 它的存在明显地制约了现代 Si 集成电路技术的发展. 尽管目前针对掺杂原子 TED 发生的微观机制, 提出了几种抑制掺杂原子 TED 的方法, 然而, 这些方法都具有明显的局限性.

鉴于在 高能重离子辐照单晶 Si 损伤产生及其分布的研究中取得的结果和积累的经验, 我们认为采用高能重离子进行附加辐照可能在该领域具有十分广阔的应用前景. 采用高能重离子作附加辐照具有以下几个优势: (1) 高能重离子同样会在单晶 Si

中产生两个截然不同的缺陷区域, 即在靠近样品表面的区域, 主要产生空位型缺陷(如双空位、四空位等), 而在离子射程末端区域中产生的是间隙原子型的缺陷^[19-21]. 如果利用高能重离子来对预注入掺杂的单晶 Si 作附加辐照, 那么, 近表面区域中由高能重离子产生的过量的空位会湮灭注入带来的过剩的间隙原子, 因而会抑制掺杂原子的 TED; (2) 高能重离子的射程比较大(几十 μm 以上), 来源于射程末端的过量间隙原子在退火中不会背扩散到注入掺杂区中去, 即它们不会参与掺杂原子的 TED, 因此抑制掺杂原子 TED 的效率会更高; (3) 同时, 也正因为具有大的射程, 射程末端的缺陷不会对所形成的 p-n 结的电性能产生坏的影响. 这应是未来该领域的研究应该探索的方向.

参 考 文 献:

[1] Hofker W K, Werner H W, Obsthoeck D P, et al. Boron Im-

plantation in Silicon: A comparison of charge carrier and boron

- concentration profiles [J]. *Appl Phys*, 1974, 4(2): 125-134.
- [2] Claverie A, Giles L F, Omri M, *et al.* Nucleation, Growth and Dissolution of Extended Defects in Implanted Si: Impact on dopant diffusion [J]. *Nucl Instr and Meths*, 1999, B147: 1-12.
- [3] Collart E J H, Weemers K, Cowern N E B, *et al.* Low Energy Boron Implantation in Silicon and Room Temperature Diffusion [J]. *Nucl Instr and Meths*, 1998, B139: 98-107.
- [4] Schroer E, Privitera V, Priolo F, *et al.* TED of Boron Implanted at Ultra-low Energy in Si: Localization of the source [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(21): 3 058-3 060.
- [5] Liu J, Krishnamoorthy V, Gossmann H J, *et al.* The Effect of Boron Implant Energy on Transient Enhanced Diffusion in Silicon [J]. *J Appl Phys*, 1997, 81(4): 1 656-1 660.
- [6] Jones K S, Zhang L H, Krishnamoorthy V, *et al.* Diffusion of Ion Implanted Boron in Preamorphized Silicon [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 2 672-2 674.
- [7] Bonafos C, Mathiot, Claverie A. Ostwald Ripening of EOR Defects in Silicon [J]. *J Appl Phys*, 1998, 83: 3 008-3 017.
- [8] Stolk P A, Gossmann H J, Eaglesham D J, *et al.* Physical Mechanisms of Transient Enhanced Dopant Diffusion in Ion-implanted Silicon [J]. *J Appl Phys*, 1997, 81(9): 6 031-6 050.
- [9] Eaglesham D J, Stolk P A, Gossmann H J, *et al.* Implantation and Transient B Diffusion in Si: The source of the interstitials [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(18): 2 305-2 307.
- [10] Crook J P, Current M I, Adibi B, *et al.* Custom Profiles by Automated Multi-step Implantation [J]. *Nucl Instr and Meths*, 1991, B35: 593-597.
- [11] Current M I, Inoue M, Nakashima S, *et al.* Defect Engineering of p⁺-Junctions by Multiple-species Ion Implantation [J]. *Nucl Instr and Meths*, 1993, B74: 175-180.
- [12] Kato J. The Effects of Fluorine Atoms in High Dose Arsenic or Phosphorus Ion Implanted Silicon [J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(6): 1 918-1 924.
- [13] Cowern N E B, Alquier D, Omri M, *et al.* Transient Enhanced Diffusion in Preamorphized Silicon: The role of the surface [J]. *Nucl Instr and Meths*, 1999, B146: 257-261.
- [14] Pau G Z, Tu K N, Prussin A. Size-distribution and Annealing Behavior of EOR Dislocation Loops in Silicon-implanted Silicon [J]. *J Appl Phys*, 1997, 81(1): 78-84.
- [15] Venezia V C, Haynes T E, Agarwal A, *et al.* Mechanism for the Reduction of Interstitial Supersaturations in MeV-implanted Silicon [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(9): 1 299-1 301.
- [16] Wang Z L, Zhao Q T, Li M Y, *et al.* Effects of MeV Si Ion Irradiation on the Properties of Shallow p-n Junctions [J]. *Nucl Instr and Meths*, 1998, B135: 280-284.
- [17] Raineri V, Schreutelkamp R J, Saris F W, *et al.* Reduction of Boron Diffusion in Silicon by 1 MeV Si Irradiation [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(9): 922-924.
- [18] Liu C L, Sealy B J, Nejm A, *et al.* The Effects of MeV Ion Irradiation on the Diffusion of Pre-implanted B Atoms in Crystalline Silicon [J]. *High Energy Physics and Nuclear Physics*, (to be Published).
- [19] Liu Changlong, Hou Mingdong, Zhu Zhiyong, *et al.* Damage Production in Silicon Irradiated with 112 MeV Ar Ions [J]. *Nucl Instr and Meths*, 1998, B135: 219-225.
- [20] Zhu Zhiyong, Hou Mingdong, Jin Yunfan, *et al.* Defect Production in Silicon Irradiated with 750 MeV Ar Ions [J]. *Nucl Instr and Meths*, 1998, B135: 260-264.
- [21] 刘昌龙, 朱智勇, 侯明东, 等. 离子辐照单晶 Si 损伤效应的研究 [J]. *原子核物理评论*, 2000, 17(3): 140-145.

Study of Transient Enhanced Dopant Diffusion in Silicon and Proposed Limiting Methods*

LIU Chang-long

(*Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: The transient enhanced diffusion in crystalline silicon implanted with dopants and followed by high temperature annealing to activate the dopants is introduced. The physical mechanisms of transient enhanced dopant diffusion are then reviewed together with a short introduction to the proposed suppressing methods. Finally, the perspectives with using high energy heavy ions in this field are briefly discussed.

Key words: dopant implant; transient enhanced diffusion; crystalline silicon; heavy ion

* **Foundation item:** The research is supported by the Royal Society Fellowship; Director Foundation of Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Sciences(SZ010511)