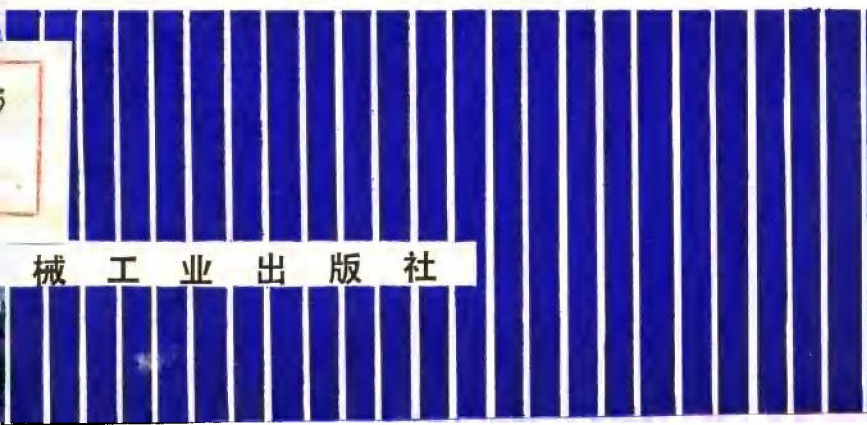


离子注入技术

LIZI ZHURU JISHU

张光华 钟士谦 编著



机械工业出版社

本书共分八章，主要叙述离子注入的基本理论、离子注入装置、离子注入半导体后的性能和测量方法，应用等方面的内容。

本书可供从事离子注入技术方面的科研技术人员阅读，也可供大学高年级学生参考。

离子注入技术

张光华 钟士谦 编著

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号）

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ · 印张 $10 \frac{1}{8}$ · 字数 223 千字

1982 年 10 月北京第一版 · 1982 年 10 月北京第一次印刷

印数 00,001—02,200 · 定价 1.05 元

*

统一书号：15033 · 5248

前 言

从三十年代开始，人们便已把离子束作为辐照的一种手段，模拟核反应堆材料中的辐射损伤。五十年代开始，人们应用离子束做为掺杂手段来改变固体表面层的性质。六十年代初，研制成功了磷离子注入硅的大面积浅结二极管，第一次获得离子注入的核粒子探测器，奠定了离子注入在半导体、金属、磁性材料、绝缘体和超导材料中应用的基础。近二十年来，关于离子注入的物理理论、离子注入装置、离子注入各种材料后的性能以及离子注入技术的应用等方面，都取得了重要的进展。

应用离子注入技术进行掺杂的显著特点是，能够精确控制离子的掺杂浓度分布、直进性强、加工温度低等，在操作上有一定的灵活性，且易于控制。和其它掺杂方法相比，这种方法的掺杂均匀性好，有利于器件以及集成电路的大量生产。

本书共分四部分，首先叙述离子注入的物理现象和基本理论，其中包括无定形靶中的离子注入、沟道理论、辐射损伤；第二部分简单介绍离子注入装置；第三部分叙述了离子注入各种半导体后的电学性能以及测量方法；第四部分叙述离子注入技术在半导体、金属、磁性材料、绝缘体和超导材料中的应用。

本书第四章由钟士谦同志编写，其它各章由张光华同志编写。由于作者知识水平有限，难免存在不少缺点和错误，诚恳地希望读者批评指正。

目 录

第一章	固体中的离子射程	1
1.1	核阻止和电子阻止	1
1.2	射程和离散	10
1.3	注入离子的侧向分布	18
1.4	双层靶中离子的浓度分布	23
第二章	沟道效应	27
2.1	沟道现象和实验	27
2.2	沟道理论	31
2.3	晶体内离子射程分布的实验测量	38
2.4	辐射增强扩散	47
第三章	辐射损伤	50
3.1	定性描述	50
3.2	离子注入产生的辐射损伤	56
3.3	缺陷的移动和退火	76
第四章	离子注入装置	78
4.1	概述	78
4.2	离子源	79
4.3	离子流的引出和加速	95
4.4	质量分析系统	97
4.5	离子束聚焦和扫描系统	98
4.6	靶室系统	102
4.7	真空系统	105
4.8	国内外离子注入机类型	109
第五章	元素半导体中的离子注入	114
5.1	离子注入 Si、Ge 中的分布	114
5.2	注入层的性能和退火	123

5.3	晶格损伤	132
5.4	注入离子的位置	140
第六章	化合物半导体中的离子注入	147
6.1	Ⅲ-V族化合物半导体中的离子注入	148
6.2	Ⅱ-VI族化合物半导体中的离子注入	168
6.3	其它化合物半导体中的离子注入	170
6.4	退火及保护膜	177
6.5	双注入	185
第七章	离子注入参数的测量	188
7.1	离子微探针法	188
7.2	中子活化分析法	190
7.3	核反应分析	191
7.4	离子感生X射线	194
7.5	Rutherford背散射	196
7.6	沟道效应	200
7.7	电子自旋共振法	203
7.8	Raman散射	207
7.9	反射和透射电子衍射	213
7.10	光学反射率法	214
7.11	椭圆偏振光法	217
7.12	场离子显微镜	219
第八章	应用	221
8.1	离子注入在半导体中的应用	221
8.2	金属中的离子注入	253
8.3	磁性材料中的离子注入	256
8.4	绝缘材料中的离子注入	258
8.5	离子注入在超导材料中的应用	260
附录		266
参考文献		308

第一章 固体中的离子射程

1.1 核阻止和电子阻止

在离子注入过程中，掺入固体中的元素（例如硼）被电离，带电的离子在电场作用下加速运动，离子靠着本身获得的动能进入固体，当离子停止在固体内并和晶格原子平衡后，离子在固体中起掺杂作用，影响固体的电学性质。离子在固体内运动的过程中，逐渐损失能量并引起晶格损伤，这些损伤对固体的性质也有影响。

在固体靶中，运动的离子与靶原子作用而损失能量，通常把能量损失的机制区分为三种：1. 核碰撞。在这种碰撞中，能量传递给靶的整个原子，离子产生大角偏转，损失的能量使晶格原子产生位移；2. 电子碰撞。在这种碰撞中，运动的离子激发原子中的电子，或使原子获得电子，每次碰撞损失的能量较小，离子偏转较小，晶格损伤可以略而不计；3. 离子与固体原子之间进行电荷交换损失能量。这一过程是离子高速运动过程中的相对论性效应，在一般离子注入的能量范围内，它的影响较小，约占总能量损失的百分之几。所有三个过程均和能量有关，在离子运动的路程上，这三个能量损失过程起的作用不同。为简化起见，我们把总的能量损失率表示成

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{总}} = -\left[\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{n}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{e}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ex}}\right] \quad (1.1)$$

在经典的情形中，我们只考虑前两项，核碰撞的能量损失率

$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ 和电子碰撞的能量损失率 $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ ，它们的相对大小随离子的能量 E 和离子的原子序数 Z_1 迅速变化，在低能 E （一般在 $5\sim 500\text{keV}$ 范围）和大的 Z_1 值的情形下，核碰撞的能量损失率（核阻止本领） $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ 起主要作用，而电子碰撞的能量损失率（电子阻止本领） $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ 则在高能 E 和小的 Z_1 值的情形下起主要作用。

如图 1.1 所示，在低能范围内，核阻止本领和电子阻止本领均随能量的增加而增加，它们分别在不同的能量达到最大值，然后再下降。

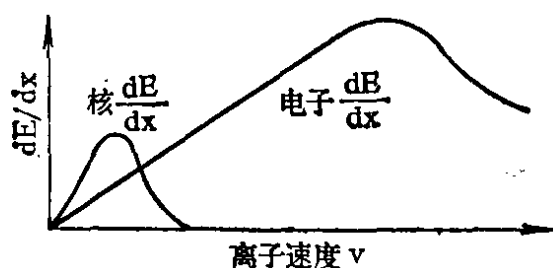


图1.1 核阻止本领和电子阻止本领随离子速度的变化

离子和靶原子之间的核碰撞，可以看作是两体弹性散射问题，如图 1.2 所示。根据弹性散射过程中的动量和能量守恒的原理，可以得出

$$M_1 V_1 - M_2 V_2 = M_1 V_1' - M_2 V_2'$$

$$M_1 V_1^2 + M_2 V_2^2 = M_1 V_1'^2 + M_2 V_2'^2$$

由此得到离子传递给靶原子的能量 $T = \frac{1}{2} M_2 V_2'^2$ ，

$$T = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \sin^2 \left(\frac{\phi}{2} \right)$$

在离子和靶原子正中碰撞的情形（碰撞参数 $P = 0$ ）下，传递能量的上限

$$T_m = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1$$

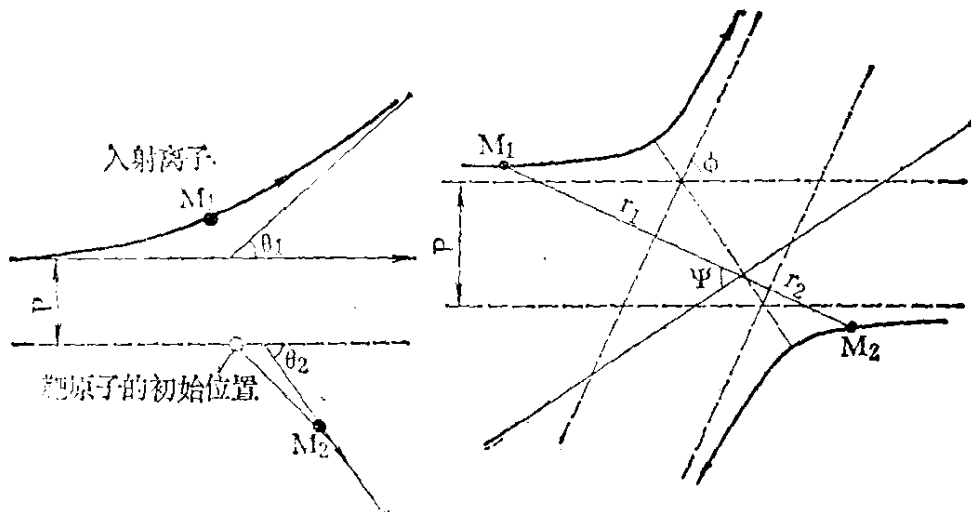


图1.2 a 实验室坐标系中
两个质点之间的碰撞

图1.2 b 质心坐标系中
两个质点之间的碰撞

为了决定离子和靶原子碰撞后它们之间的散射角 ϕ ，必须选取合适的 $V(r)$ 来描述离子和靶原子之间的排斥势，若要采用一个分析形式的表达式，并不是那么容易精确做到的，多年来，许多人曾提出过各种 $V(r)$ 分析表达式，如表 1.1 中所示。

Gombas^[1]和 Firsov^[2]对 $\phi_{\text{TF}}(r/a)$ 作了数值计算，列出了数值表。当用分析形式表示时，Lindhard 提出了一个简化的形式

$$\phi_{\text{TF}}(r/a) = 1 - \frac{r/a}{[(r/a)^2 + C^2]^{1/2}} \quad (1.2)$$

C 是调整参数 ($C = \sqrt{3}$)。根据 $V(r)$ 的形式，Lindhard 计算了核阻止本领 $S_n = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ 的数值。

入射离子通过厚度 Δx ，损失的总能量 ΔE 可表示成

$$\Delta E = -N\Delta x \int_0^\infty T(E, P) 2\pi P dP \quad (1.3)$$

表1.1 原子间势的各种表达形式

Born-Mayer	$V(r) = A \exp\left(-\frac{r}{b}\right)$	A、b 是常数
库仑	$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$	
Neilson	$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2 a}{r^2} \exp(-1)$	$a = \frac{a_0}{(Z_1 Z_2)^{1/6}} \text{ 或 } \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$
屏蔽库仑	$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$	a_0 是第一玻尔轨道半径
Brinkman I	$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) \left(\frac{1-r}{2a}\right)$	$a \sim a_0 (Z_1 Z_2)^{-\frac{1}{6}}$
Brinkman II	$V(r) = \frac{A Z_1 Z_2 e^2 \exp(-Br)}{1 - \exp(-Ar)}$	$A = \frac{0.95 \times 10^{-6}}{a_0} (Z_1 Z_2)^{7/4}$ $B = \frac{(Z_1 Z_2)^{1/6}}{1.5 a_0}$
Firsov 和 LSS	$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \phi_{TF}\left(\frac{r}{a}\right)$	$\phi_{TF}\left(\frac{r}{a}\right)$ 是 Thomas-Fermi 函数

因此

$$\begin{aligned} -\left(\frac{dE}{dx}\right)_n &= N \int_0^\infty T(E, P) 2\pi P dP \\ &= N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T(E, P) d\sigma(E, T) \end{aligned} \quad (1.4)$$

T_{\min} 是最小传递能量, 当 $P = 0$ 时, $T_{\min} = 0$ 。 $d\sigma(E, T)$ 是能量为 E 的离子传递能量在 T 和 $T + dT$ 之间的微分散射截面。 LSS 用 Thomas-Fermi 模型以传递的能量来表示微分散射截面 $d\sigma$

$$d\sigma = \frac{\pi a^2}{2t^{3/2}} f(t^{1/2}) dt \quad (1.5)$$

$$t = \epsilon^2 \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right) = \epsilon^2 \left(\frac{T}{T_{\max}}\right) \quad (1.6)$$

ϵ 和 ρ 是无量纲参数, 分别称为折合能量和折合距离。

$$\epsilon = EaM_2/Z_1Z_2e^2(M_1 + M_2) \quad (1.7)$$

$$\rho = XNM_2a^24\pi M_1/(M_1 + M_2)^2 \quad (1.8)$$

式中 X 是距离; N 是靶原子密度 (单位: cm^{-3}), a 是 Thomas-Fermi 参数,

$$a = 0.8853a_0(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-\frac{1}{2}} \quad (1.9)$$

$0.8853 = \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{3}{4}\pi\right)^{2/3}$ 是 Thomas-Fermi 常数。

用阻止截面 σ 来表示核阻止本领, 得到

$$\left(\frac{d\epsilon}{d\rho}\right)_n = \sigma \frac{(M_1 + M_2)}{4\pi e^2 Z_1 Z_2 M_1} \quad (1.10)$$

$$\sigma = \int d\sigma \quad (1.11)$$

根据 Winterbon^[3] 给出的公式

$$f(t^{1/2}) = \lambda t^{(\frac{1}{2}-m)} [1 + (2\lambda t^{(1-m)})^q]^{-1/q} \quad (1.12)$$

对于小的 t 值, $f(t^{1/2})$ 近似趋于 $\lambda t^{(\frac{1}{2}-m)}$ 。式中 $\lambda = h \sqrt{1/(2M_1 E)}$, h 是普朗克常数, E 是离子的能量。在决定 $f(t^{1/2})$ 时, λ 、 m 、 q 是三个参数, 其中 m 是一个对势形式的尾部 (即小的 t 值) 相当灵敏的参数。在图 1.3 和 1.4 中分别画出了微分截面 $d\sigma \sim \epsilon \sin(\frac{\phi}{2})$ 和核阻止本领 $(\frac{d\epsilon}{d\rho})_n \sim \epsilon^{\frac{1}{2}}$ 关系图。

从图 1.4 中可以看出, 低于临界能量 ϵ_2 时, 核阻止占优势, 高于临界能量 ϵ_2 时, 电子阻止占优势。在能量 ϵ_2 , 核阻止本领和电子阻止本领相等。在能量 ϵ_1 时, 核阻止本领达到最大值。一些离子在硅、锗、锡中的临界能量值和有关参数如表 1.2、表 1.3 和表 1.4 所示。

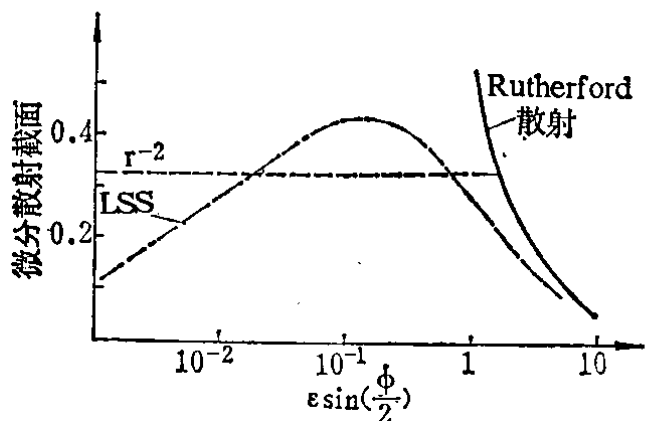
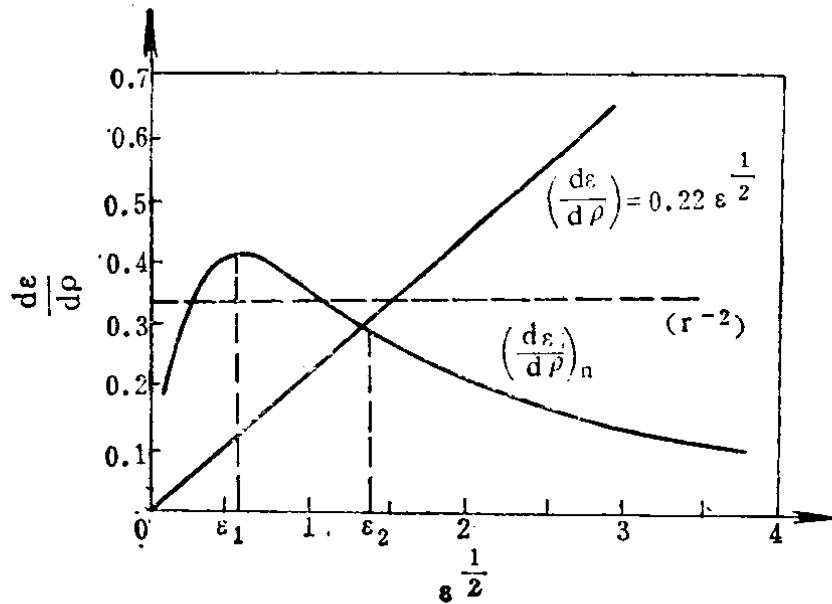


图1.3 弹性核碰撞的微分截面

可用分析弹性能量损失过程的经典方法, 来分析离子穿过靶原子的电子云的非弹性能量损失过程。根据 Bohr [6] 理论, 如果入射离子的运动速度高于原子的 K 壳层电子的速度 (玻尔速度 $v_0 > Z_1 e^2/h$), 那么, 入射离子在与靶原子碰撞中, 它将被完全电离, 即离子上的所有电子被剥离, 所以, 能量损失率与接近第二个原子的距离有关, 也就是和激发的电子数有关, Bohr 把能量损失率写为

图1.4 核阻止本领和电子阻止本领^[4]表1.2^[5] 各种离子在Si、Ge和Sn(≈CdTe)中的LSS参数 ϵ 、 ρ 和K值

离子	$\epsilon/E(\text{keV})$			$\rho/R(\mu)\text{①}$			K		
	Si	Ge	Sn (≈CdTe)	Si	Ge	Sn (≈CdTe)	Si	Ge	Sn (≈CdTe)
Li	0.221	0.089	0.052	28.0	8.0	2.7	0.28	0.65	1.04
B	0.113	0.049	0.029	32.0	10.6	3.8	0.22	0.47	0.75
N	0.074	0.033	0.020	32.2	11.8	4.5	0.20	0.42	0.65
Al	0.028	0.015	0.0093	30.5	15.3	6.4	0.14	0.26	0.39
P	0.021	0.012	0.0078	29.0	15.7	6.8	0.14	0.24	0.36
Ga	0.0054	0.0037	0.0027	17.9	15.2	8.1	0.12	0.16	0.21
As	0.0048	0.0034	0.0025	17.0	14.8	8.1	0.12	0.16	0.20
In	0.0021	0.0017	0.00130	11.4	12.2	7.6	0.11	0.14	0.17
Sb	0.0019	0.0015	0.00121	10.7	11.9	7.5	0.11	0.14	0.16
Tl	0.00070	0.00062	0.00052	6.0	8.2	5.9	0.11	0.13	0.14
Bi	0.00066	0.00059	0.00050	5.8	8.0	5.8	0.11	0.13	0.14

① Si的密度 2.33 g/cm^3 , Ge的密度 5.32 g/cm^3 , Sn(≈CdTe)的密度 5.84 g/cm^3 。

表1.3^[6] ρ 与 ϵ 和K的关系

ϵ	ρ	K							
		0.00	0.10	0.12	0.14	0.2	0.3	0.4	1.0
0.01		0.072	0.069	0.069	0.068	0.067	0.064	0.062	0.052
0.02		0.115	0.110	0.109	0.108	0.106	0.102	0.098	0.081
0.05		0.218	0.207	0.205	0.203	0.197	0.188	0.180	0.144
0.10		0.360	0.339	0.335	0.332	0.321	0.304	0.289	0.224
0.20		0.614	0.571	0.563	0.553	0.533	0.501	0.472	0.353
0.50		1.35	1.21	1.19	1.17	1.10	1.01	0.938	0.656
1.0		2.67	2.29	2.22	2.17	2.01	1.80	1.63	1.06
2.0		5.84	4.57	4.39	4.22	3.79	3.26	2.88	1.71
5.0		19.4	11.9	11.1	10.4	8.83	7.11	5.99	3.17
10.0		53.6	23.8	21.6	19.9	16.1	12.3	10.1	4.92

表1.4^[6] 图1.4中的特征能量(keV)

离子	ϵ_1			ϵ_2		
	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn
B	3	7	12	17	13	10
P	17	29	45	140	140	130
As	73	103	140	800	800	800
Sb	180	230	290	2000	2000	2000
Bi	530	600	700	6000	6000	6000

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_0 = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{mv_1^2} B \quad (1.13)$$

B是穿过电子云的量度。

用碰撞参数来表示B，可写为〔7〕

$$B = Z_2 \ln\left(\frac{P_{\max}}{P_{\min}}\right) \quad (1.14)$$

用量子力学的方法来考虑，也可得到有关B的类似表达式，用平均激活能量（I）来表示B，可得

$$B = Z_2 \ln \left(\frac{2mv^2}{I} \right) \quad (1.15)$$

对于所有的离子，很难得到普遍形式的电子能量损失率的表达式。然而，在近似情形下，可假定电子的能量损失率和离子的速度 v 成正比，根据这一假定，Lindhard 等人〔8〕得出电子的能量损失率的表达式为

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_e = \xi_e \frac{8\pi e^2 N a_0 Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{v}{v_0} \quad (1.16)$$

参数 $\xi_e \sim Z_1^{1/6}$ 。当用 ϵ 和 ρ 表示电子的能量损失率时，可写为

$$\left(\frac{d\epsilon}{d\rho} \right)_e = K \epsilon^{1/2} \quad (1.17)$$

式中

$$K \approx \frac{0.079 Z_1^{1/6} Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \quad (1.18)$$

在 $Z_1 \geq Z_2$ 时， K 是一个 0.1~0.2 数量级的值，在 $Z_1 \ll Z_2$ 时， K 是一个大于 1 的值，例如硼离子注入硅中， $K = 0.220$ 。从公式 (1.17) 和 (1.18) 中可以看出，当离子速度一定时，电

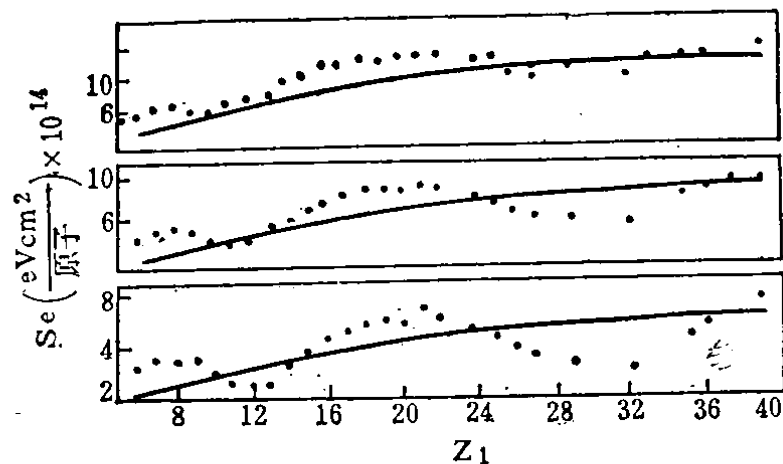


图1.5 无定形碳膜($Z_2 = 6$)中电子阻止本领与 Z_1 的关系
(实线——Lindhard 理论计算；点——实验结果〔9〕)

子阻止本领 $-\left(\frac{d\epsilon}{d\rho}\right)$ 随 Z_1 单调地增加, 但是, 实验结果如图 1.5 所示电子阻止本领的大小随 Z_1 的增加而周期性地增减。实验说明电子阻止本领和入射离子的核外电子结构有关。

1.2 射程和离散

离子注入无定形靶中, 当离子的能量降低到大约 20eV 时, 它在靶中便停止运动, 离子从表面上的进入点到停止位置之间的总距离为 R , 它是能量损失率 $\frac{dE}{dx}$ 的函数

$$R = \int_0^E \frac{dE}{-(dE/dx)_\text{总}} \quad (1.19)$$

如果知道 $(dE/dx)_\text{总}$, 便可计算 R 值。

在表 1.3 中给出了 ρ 与 ϵ 和 K 的关系, 根据这个表, 可以估计出 R 的值。例如, 100keV 的砷注入硅中, 根据表 1.2 得到 $\epsilon/E(\text{keV}) = 0.0048$ 、 $\rho/R(\mu) = 17.0$ 和 $K = 0.12$ 。再根据表 1.3, 从 $K = 0.12$ 行中找到适合于 $\epsilon = 0.48$ 的 ρ 值是 1.15 , 因此得到 $1.15/R(\mu) = 17.0$, 即 $R(\mu) = 1.15/17.0 = 0.067\mu$ 。在高能时, 电子碰撞损失能量占优势, 入射离子轻掠过靶子, 偏转较小。但在路程的末端

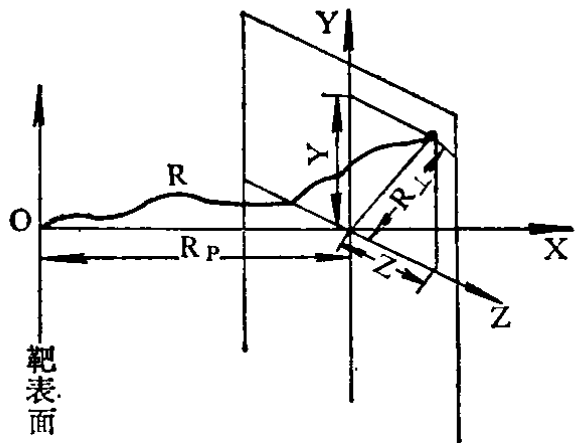


图1.6 总的路程 R 和投射距离 R_p, R_\perp

部分, 由于弹性核碰撞产生大角散射, 因此, 注入的平均距

表1.5^[11] R_p 和R的关系

离子	靶	R_p/R 值				$(1+M_2/3M_1)^{-1}$
		20keV	40keV	100keV	500keV	
Li	Si	0.54	0.62	0.72	0.86	0.4
B		0.57	0.64	0.73	0.86	0.54
P		0.72	0.75	0.79	0.86	0.77
As		0.83	0.84	0.86	0.89	0.89
Sb		0.88	0.88	0.89	0.91	0.93
Li	Ge	0.33	0.40	0.53	0.74	0.2
B		0.34	0.40	0.50	0.71	0.3
P		0.50	0.52	0.58	0.71	0.56
As		0.67	0.69	0.72	0.77	0.76
Sb		0.76	0.76	0.78	0.81	0.83
Li	Sn	0.22	0.28	0.40	0.63	0.15
B		0.24	0.28	0.38	0.60	0.20
P		0.34	0.37	0.43	0.57	0.44
As		0.51	0.53	0.56	0.65	0.65
Sb		0.63	0.64	0.66	0.72	0.75
C	ZnO	0.49	0.54	0.62	0.78	—
Si		0.60	0.63	0.68	0.78	—
Ge		0.75	0.76	0.78	0.83	—
Sn		0.82	0.82	0.83	0.86	—
Pb		0.89	0.89	0.89	0.89	—
C	CdS	0.36	0.41	0.49	0.68	—
Si		0.48	0.51	0.56	0.68	—
Ge		0.65	0.66	0.69	0.75	—
Sn		0.73	0.74	0.75	0.80	—
Pb		0.82	0.82	0.82	0.84	—

离 \bar{R} 小于离子运行的总距离 R 。射程偏差主要发生在射程的末端，但是，它们只是总射程的一小部分。在离子注入中，重要的参数是总的路程长度 R 在入射方向上的投影 R_p （如图1.6所示），（严格地讲，在离子注入中，重要的参数是垂直于表面的平均穿透深度 \bar{R}_p ，而不是沿入射束方向的投影 R_p ，然而，在大多数注入中，入射束的方向和表面法线方向间的夹角 θ 较小， $\theta < 5^\circ$ ， R_p 和平均穿透深度 \bar{R}_p 几乎相同。对于倾斜入射的情形， $\bar{R}_p = R_p \cos \theta$ ）。

Schiøtt[10]曾详细地讨论过 R 和 R_p 的关系，结果给出 $R/R_p = \rho/\rho_p = (1 + bM_2/M_1)$ ， b 是一个参数，它的变化和 E 及 R 基本无关，在核阻止占优势的区域和 $M_1 > M_2$ 的情形， $b \approx 1/3$ ， $R/R_p = 1 + M_2/3M_1$ 。当入射离子的能量较高时，电子阻止本领增加，引起 b 的数值减小。对于 $M_1 < M_2$ 的情形，大角散射使得 b 的数值大于 $1/3$ 。作为一般经验的关系式，通常采用 $R/R_p = 1 + M_2/3M_1$ 。并将各种离子在硅、锗、锡和 ZnO 和 CdS 中的 R_p/R 值列于表1.5[11]中。

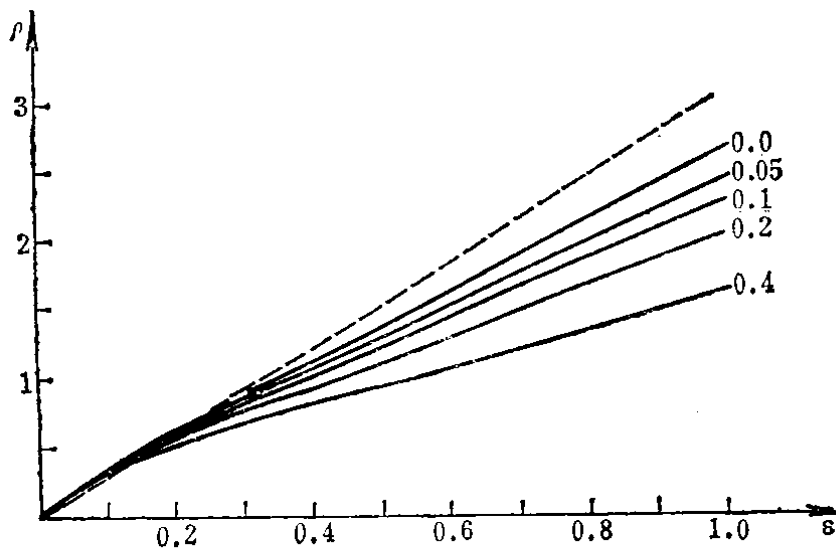


图1.7 a 低能时LSS射程-能量曲线（虚线表示的射程是按核之间的势和距离平方成反比估计的）