

离子注入讲义

(离子注入工艺部分)

(上)

北京师范大学物理系

一九七七·九·

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 半导体离子注入技术简介	1
第二节 半导体基础知识简介	10
第二章 注入离子在半导体中的射程分布	27
第一节 有关射程分布的几个基本概念	27
第二节 非晶靶中的射程分布	28
第三节 非晶靶中深度分布的应用实例	39
第四节 理论与实验的比较	54
第五节 单晶靶中的射程分布	62
第三章 晶格的损伤和退火	72
第一节 辐射损伤	72
第二节 退 火	83
第三节 增强扩散效应及其应用	100

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 半导体离子注入技术简介	1
(一)、离子注入技术的发展过程和 未来展望	2
(二)、离子注入技术的特点和在半 导体器件制造中的应用	4
(三)、半导体离子注入技术在我国 发展的概况	8
第二节 半导体基础知识简介	10
(一)、导体、半导体和绝缘体	10
(二)、晶体、单晶体和多晶体	11
(三)、晶体的结构	12
(四)、晶体结构、金刚石结构和闪 锌矿结构	14
(五)、半导体的能带	19
(六)、半导体中的载流子、电子和 空穴	22
(七)、本征半导体和掺杂半导体	23
第二章 注入离子在半导体中的射程分布	
第一节 有关射程分布的几个基本概 念	27
(一)、射程、投影射程和射程分布	27
(二)、非晶靶与单晶靶	28
第二节 非晶靶中的射程分布	28
(一)、两种能量损耗的形式	29

(四). 根据 $S_n(E)$ 和 $S_e(E)$ 的近似 值来估计射程	29
(五). 入射离子在靶中的浓度分布	34
第三章 非晶靶中浓度分布的应用实 例	39
实例 1. 已知入射离子的能量和 剂量, 估算入射离子在靶中 的浓度和结深	39
实例 2. 要达到靶中的掺杂浓度 和结深, 求入射离子的能量 和剂量	40
实例 3. 多次能量叠加	42
实例 4. 浓度分布在计标掩蔽厚 度中的应用	44
第四章 理论与实验的比较	51
1. 注入离子的能量与样品结深 的关系	55
2. 剂量与结深的关系	56
3. 剂量与浓度的关系	57
第五章 单晶靶中的射程分布	62
第三章 晶格的损伤和退火	72
第一节 辐射损伤	72
(一). 位移原子平均数的估算	73
(二). 位移原子的空间分布	74
(三). 注入层损伤的观察和实验结 果	76
第二节 退火	83
(一). 元素半导体材料离子注入	

<iii>

后的逸度

83

(二)、化合物半导体离子注入后的

逸度

99

第三节 增强扩散效应及其应用

100

(19-17, 117)

第一章 绪 论

§1 半导体离子注入技术简介

随着电子工业的飞速发展，人们对于半导体器件的生产提出了许多更高的要求。普通半导体生产工艺已不能满足这些要求。因此，人们不断摸索各种新工艺、新方法。半导体离子注入技术，就是近一个时期，发展起来的一种半导体掺杂的新工艺。目前，在国内外都很重视这种技术的研究和发展，许多新型器件的研制成功，已充分证明了这种新技术在半导体器件生产中的优越性和重要意义。

离子注入技术是如何应用于半导体器件生产呢？大家知道，作为掺杂手段来说：平面工艺中热扩散技术是在高温下，依赖于热运动使杂质原子从半导体表面或外源浓度较高的地方向半导体内部浓度较低的区域扩散，以形成所需要的杂质分布。离子注入技术也正是为了达到某种掺杂目的，而采用与热扩散技术完全不同的一种物理方法。它是将要掺进半导体的杂质，在专门的设备（离子注入机）上，电离加速，使它获得一定能量并经过一系列控制系统打入半导体中，然后，在适当的条件下进行退火，以获得所需要的杂质分布。

必须指出，这里讲的只是目前最常用的离子注入过程。随着离子注入技术的不断发展，这一技术的应用范围更加广泛，这一概念本身也包含了更多的内容。如台球模型法、离子溅射、离子刻蚀等方法也统称为离子注入技术。而且在某些器件制造中，离子打入半导体后，并不需要退火就可达到预期的目的。关于离子注入技术在半导体器件制造工艺以外的其它领域的应用，不是本题介绍之例。

(一) 离子注入技术的发展过程和未来展望：

离子注入技术真正应用于半导体器件生产，是六十年代后期开始的。但是，早在1952年，即晶体管发明后第四年，有人就研究用离子束的轰击来改善晶体管的特性。由于当时工业技术水平所限，对于离子束和晶体的作用及它在晶体中造成的辐射损伤还不十分清楚，只是利用离子束来改变硅片表面状态，达到改善导电特性的目的，而不是利用离子注入的化学反应。1954年肖克莱(Shockley)提出用离子注入制造P-N结的可能性，并具体设想了采用此种方法制造晶体管的条件，予见到采用这种方法可以制造基区很薄的高频晶体管。到1955年有人就发表了用离子束的轰击来制P型半导体晶体的结果，在N型材料上得到了P型层。然而P-N结的形成究竟是由于半导体的电学特性改变了，还是由于离子注入到晶体中或由于离子轰击使晶体发生晶格缺陷之故，当时都不清楚。所以这一新技术没有得到人们的足够重视。正在这时，热扩散技术却以崭新的姿态，在半导体器件的生产中获得了成功。加上当时对半导体器件要求的水平还不象今天这么高，热扩散技术已能满足生产的要求，离子注入技术并没有得到很快的发展。

随着原子能技术的发展和宇宙探索技术的开始，对于离子束以及它对固体物质的轰击效果的研究，离子轰击对半导体材料的损伤及通过退火消除损伤等基础研究 and 产生强离子束设备的出现，使离子注入技术的发展有了基础。这时半导体器件生产的水平进一步提高，要求寻找新的方法研制一些特殊用途的新型器件，同时要求常规生产的器件进一步提高成品率和电气性能，于是，在六十年代，离子注入技术又再度兴起。

1961年，第一个实用的离子注入器件——离子注入硅粒子探测器试制成功，其性能可以与常规工艺制造的同类器件相媲美。这一成果很快引起了人们的注意。到1963年，又有人

在硅片中注入高浓度的铀离子形成了 $p-n$ 结，进一步证实了离子注入技术的优越性。它说明热扩散法不能掺进的杂质也能用离子注入技术掺入半导体材料。从此，离子注入技术逐渐受到人们的重视，陆续制成许多不同类型的离子注入半导体器件，如碰撞电离渡越时间二极管（IMPATT）、MOS器件、微波晶体管以及太阳能电池等。特别是作为注入设备加速技术的发展和提高，直接为离子注入技术的发展提供了物质条件，与此同时，离子注入的基本工艺研究工作也有了更大进展，注入离子的射程和剂量关系，杂质离子注入后，受主（或施主）中心的浓度和损伤消除情况与样品的退火条件的关系以及由注入条件、靶心材料等因素所决定的杂质浓度在靶心材料中的分布规律等都有了基本的了解。使我们能够更自觉地、更有效地运用这一技术进行工业生产。

离子注入技术最初人们是从不同的角度和不同的需要出发，进行了理论和实验工作。现在这一新技术已成为半导体器件生产的重要手段之一。除了早期制造的几种器件之外，据1972年统计世界上八十多种半导体器件之中，至少有一半可以由离子注入来制成。特别是近几年来，在MOS集成电路上、双极性的全离子注入电路以及化合物半导体的离子掺杂与材料合成和许多特殊领域应用的新型器件制造上都充分显示出离子注入技术的优越性。它不仅作为掺杂手段而与扩散工艺相互补充，而且可以改变固体表面性质（如玻璃和半导体的折射率），合成非晶物质，对半导体进行抛光、清洗、蚀刻等。所以它将是未来半导体器件干法生产的重要技术。

回顾半导体器件生产发展的过程，正是依靠热扩散、单晶外延生长、照像制版光刻技术的提高，才从二极管、三极管等分立器件发展到目前的集成电路（IC）和大规模集成电路（LSI）。这些技术都是将晶片在炉子里推入粒区、反复光刻，即所谓湿法

加工处理的连续进行。不但整台工艺自动化是困难的，而且化学药品等有害物质对环境的污染是不可避免的。伴随着半导体器件性能的提高，离子注入技术不仅使半导体器件生产的自动化能够实现；而且随着离子刻蚀、等离子溅射一类的新法生产代替化学腐蚀等湿法操作；离子束外延之类的PVD（物理气相沉积）法代替目前的CVD（化学气相沉积）法的实现，一个用离子注入进行掺杂、离子束蒸发、分子束外延、电子束微细加工、离子束刻蚀的完全干法操作的半导体器件生产的新时代将会到来。

(二) 离子注入技术的特点和在半导体器件制造中的应用：

实践证明离子注入技术在半导体器件生产中与常规的掺杂工艺相比较有许多优点：

(1) 离子注入过程和高温热扩散工艺有着本质的不同的物理过程，前者掺杂指标不受扩散系数和化学结合力等因素的限制，原则上对于各种元素均可掺杂。并且能够在低温、室温、高温三种情况下进行注入。所以不仅可以避免热扩散那种高温过程所带来的不良影响，而且在制造半导体器件工艺上，可以灵活多样，适应性强。

(2) 离子注入技术可以使我们自由地支配两个独立参量（能量和剂量），从而能够精确地控制掺杂的深度。热扩散工艺，本质上伴随着化学变化，工艺过程的自动控制是困难的。而离子注入技术对于给定的杂质和衬底，注入深度和杂质的浓度分布可以由注入离子的能量与剂量的分别控制来实现。通过程序控制装置能够实现自动化注入，从而保证了掺杂的精度和重复性。

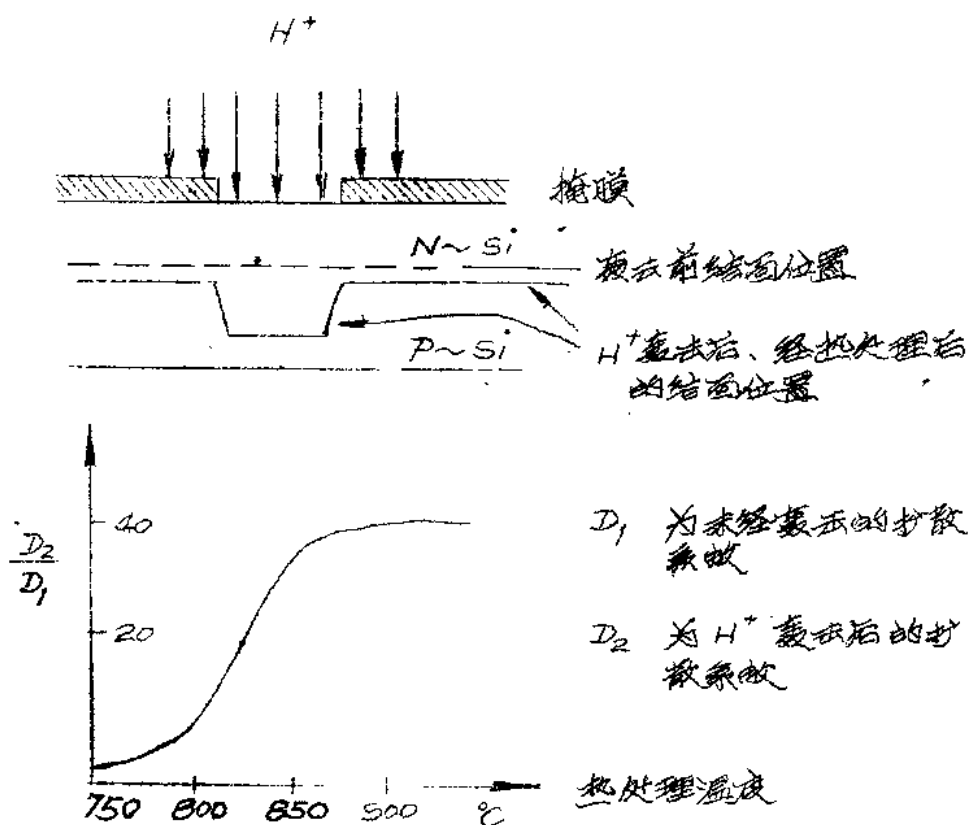
对于极低的浓度或很浅的结，在热扩散中是很难控制的，而离子注入技术就可实现。特别是要求杂质浓度分布形状很特殊的某些器件，就更需要离子注入进行掺杂。

(3) 离子注入不像热扩散那样严重的横向掺杂，一般在较低

温度下处理，由于质子的直射性，注入是依照图形板模近乎垂直地透射进去。这有利于提高集成电路的集成度并且能够做频率较高的元件如层对准MOSFET等。

根据古川的理论计算，注入杂质在SiO₂表面边缘的横向扩散很小。P-N结击穿电压不会受SiO₂和Si界面状况影响，因此注入的P-N结的击穿电压要高得多。根据这一特点可以研制击穿电压较高的元件。如高压MOS就是利用离子注入的特点和合适的其他工艺条件，把漏极击穿电压V_D从60V提高到200V。

(7)、离子注入的另一特点是：辐射损伤可以改变杂质在半导体中的扩散系数。如图(1)所示：



图(1) 离子轰击RED效应

用质子 (H^+) 轰击过的半导体比, 杂质扩散系数比同样未轰击过的半导体比大 40 倍。这是因为高能离子束的轰击, 会给半导体晶格造成辐射损伤, 这本来是我们非所期望的。但是万物具有二重性, “在一定的条件下, 坏的东西可以引致好的结果”。实验证明, 辐射损伤可以造成一种特殊现象——辐射增强扩散效应 (RED)。利用这种效应, 可以在较低温度下达到高温时的扩散效果。我们知道在一定的扩散工艺中, 杂质的扩散深度是由系统的温度和扩散时间来控制的。因为扩散系数 D 依赖于温度 ($D = D_0 e^{-\Delta E/kT}$, 式中 ΔE 是扩散的激活能, 它和 D_0 对于选定的杂质和衬底材料来说都是常数。) 衬底材料在高温下, 产生空位 (即原子空位)。空位的密度随着温度升高而增加, 杂质依次掺入这些空位点的过程就是扩散的过程。换句话说: 杂质在衬底材料中的扩散是以晶体中的空位点为媒介, 为了加大扩散速度, 就必须提高晶体中的空位点密度。而离子轰击所造成的辐射损伤, 就给晶体中造成高密度的空位点, 使杂质在较低温度下就能形成强烈的扩散, 即 RED 效应。利用这种效应, 可以改变外延层中杂质浓度的分布。可以制造本征集电极区衬底向上凸起的微波双极型硅晶体管, 使器件工作频率大为提高, 而噪声有而降低。

(5)、离子注入是通过质谱分析选取单一杂质离子, 保证了掺杂纯度不受杂质源纯度的影响。可以用普通的气体、液体或固体物质作为杂质源, 而注入到单晶靶片中却是高纯的杂质。因此在较好的注入条件下, 可以得到击穿特性优良的 $p-n$ 结。

(6)、高能离子的入射离子, 能够穿透一定厚度的掩蔽膜 (如 SiO_2 膜等) 进入衬底的一定深度。利用这个特点可以准确地调节 MOS 器件的阈值电压。能够提高大规模集成电路中 (MOS) 的阈值电压 V_T 值, 使器件性能大为提高。通过 SiO_2 层向 n 沟道注入 p^+ 后, n 沟道向体内移动, 使 μ_n 提高, 从而使 MOS 管

关速度提高，而取得高速 MOS 器件。

(7) 离子注入技术在化合物半导体方面的应用具有更特殊的意义。因为化合物半导体材料是由几种元素按照一定的组分比构成，所以进行掺杂时，要比元素半导体掺杂的情况复杂。采用常规的高温扩散工艺会遇到更多的困难，若用离子注入技术就比较方便可行。

例如：向 GaAs 半导体片中注入 S^{+} ，是在室温中（或较低的温度下）进行掺杂，然后将注入 S^{+} 的 GaAs 样品，在一定的保护条件下进行热处理。可见采用离子注入技术是把向衬底进行杂质掺杂和高温处理分为两个独立的过程进行。这样就可以防止衬底材料的热分解或杂质因补偿以及杂质外扩散等问题的发生。

由于掺杂量可以由注入剂量严格控制，因此还可以利用离子注入技术制造组分比要求严格的三元化合物半导体材料或多元混合晶体。

目前采用离子注入技术在 III—V 族化合物半导体、II—VI 族化合物半导体以及三元或三元以上混合晶体等方面都取得了可喜的成就。许多新型的化合物半导体器件都由于离子注入技术的发展，突破了常规工艺中的难关，先后被研制成功。

离子注入技术，作为一种新工艺，在半导体器件制造上已经显示出巨大的生命力。在实践中会发现更多的优越性和特点，这里很难用某一种器件来概括。同时，在器件的制造中常常对于各道工序进行全面考虑和综合利用。对于某一种器件来说离子注入技术以来的缺点或问题，而在制造另一些器件时这些“缺点”或“问题”，正是我们可以利用的特点。所以要深刻了解离子注入技术的特点，必须结合半导体器件的研制和生产的具体过程。当我们学完第五章（离子注入技术在器件上的应用）后，就会有更具体的感受。

总的看来,这种新工艺目前还是在发展和推广的阶段,优越性是主要的。但是鉴于以上提到的“一分为二”观点,事物都具有它的两重性,对于某些具体情况来说,离子注入技术也有它的问题和缺点。比如就当前的发展水平来说,高速注入离子,会给晶体造成严重的辐照损伤,尽管退火能够消除损伤,但是一次退火往往不能完全消除,甚至在退火中还会造成二次缺陷,这对于某些器件的电性能会有影响。

过高浓度注入时需要较长的时间轰击,影响生产效率。特别是高电压、大束流、特大剂量注入时,会引起掺杂不均匀。并且使衬底温度升高,掩蔽膜离子被打入晶体等问题出现。由于大剂量注入,注入离子半径和衬底材料的原子半径不同,常常出现压缩应力或膨胀应力,使晶格发生扭曲、畸变。

对于今天的发展水平来说,大型多用途注入机,一般都是比较复杂的设备,价格贵、操作复杂。注入时要求半导体工艺作某些相应的改革,才能收到预期的效果。

(三)、半导体离子注入技术在我国发展的概况:

一九六六年,我国开始对离子注入技术进行研究。在毛主席的革命路线指引下,我国人民,发扬“独立自主、自力更生”的革命精神,大搞群众运动,组织大协作,实行厂、校、所“三结合”的原则。顶着困难上、排除林彪、“四人帮”之流的干扰破坏,乘无产阶级文化大革命的强大东风,在较短的时间内就研制和发展了我国自己的离子注入技术。一九六九年则一九七〇年,我国第一批自行设计、自己安装调试的离子注入机先后诞生,运用这一新技术首先在硅太阳能电池MOS场效应电路上,获得成效。用实践证明离子注入技术是半导体器件生产中,一种很有生命力的新工艺。此后不久,又在硅碰撞早期渡越时间二极管(IM PATT)和微波低噪声晶体管(CG3B)、铟化铝红外探测器等一系列器件上试制成功。

一九七二年，在北京召开的“电子束、离子束全国会议”，是离子注入技术的大交流，也是推广应用这一新技术的促进会。从此以后，我国的离子注入技术获得了更迅速的发展。目前我国离子注入机已遍布全国各地的主要工业区，许多工厂和科研单位都采用离子注入技术研制新型半导体器件。离子注入的红外探测器、离子注入的注入逻辑电路（ I^2L ）等高水平的器件，也象雨后春笋般地研制成功。采用离子注入的CMOS电路的电子手表的试制成功，标志着离子注入技术在MOS电路上工业生产实用价值的巨大意义。今天离子注入技术已成为CMOS和E/D MOS电路中必不可少的生产工序。此外，采用离子注入技术研制双极性集成电路、红外发光、发光显示、电荷耦合（CCD）器件等方面都取得了很大进展。

与此同时，离子注入技术的基本工艺研究也取得了很大进展，不仅为我国当前半导体器件的研制生产提供了实验依据，而且在化合物半导体方面开展了深入的研究工作，写出了研究论文，曾三次对外进行技术交流。

总之，近十年来，我国离子注入技术经历了一个从无到有的发展过程，到目前为止，已基本上填补了空白，正深入发展，推广应用。不久的将来，我国离子注入技术的工业应用水平，一定会进入世界的先进行列。

5.2. 半导体基础知识简介:

为了适应部份同志学习的需要,现将常遇到的一些有关的半导体基础知识和基本概念做一简要介绍,以供复习的参考:

一、导体、半导体和绝缘体:

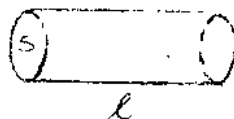
自然界存在的物质是多种多样的,物质按照其导电能力的大小可以分为导体、半导体和绝缘体。一般来说,具有良好导电能力的物质叫导体,金属就是最典型的例子。导电能力很差或不能导电的物质叫绝缘体,例如玻璃、橡胶等。导电能力介于导体和绝缘体之间的物质叫做半导体。

导电能力的大小在物理学上用“电阻率”这样一个物理量来作定量的描述。

电阻率的物理意义可以这样来理解:如表(2)所示:

我们所要研究的材料取它的长度
为 l , 横截面积为 S 的一个柱体,
设它的总电阻为 R , 根据电学知
识可知:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$



图(2)

即此柱体的总电阻与 l 成正比,

与 S 成反比, 比例系数 ρ 就是这

种材料的电阻率。它的单位是欧姆·厘米 ($\Omega \cdot \text{cm}$)。

设取 $l = 1 \text{ cm}$, $S = 1 \text{ cm}^2$,

则: $\rho = R$

所以, 电阻率意义是: 它代表一个长 1 厘米, 截面积为 1 平方厘米物体的电阻, 它的数值是由材料本身的性质所决定的。

通常, 金属的电阻率在 $10^{-1} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 的范围内, 绝缘体的电阻率在 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 而半导体的电阻率则介于二者之间。

除了在数值上差别之外, 半导体的电阻率还有如下的重要特

点：

1、电阻率的变化受杂质的影响极为严重。例如硅中只含有 $1/108$ 砷，电阻率就会下降到只有原来的十分之一。可见微量杂质对半导体的性质是有十分重大的影响。

2、电阻率很容易受外界条件的影响。例如光照和温度变化等，都会使电阻率产生明显的变化。

3、半导体的电阻率具有负的温度系数。也就是说，一般导体的电阻是随温度的上升而增大，即： $\rho = \rho_0(1 + \alpha t)$ 而其中 $\alpha > 0$ 。而对于半导体来说则 $\alpha < 0$ ，也就是随着温度的上升电阻是变小了。

以上三个特点，往往也是半导体材料在技术上有着重大应用的原因之一。

半导体材料种类很多，但按其化学成分来分，常见的有两大类：元素半导体和化合物半导体。

元素半导体目前广泛使用的有锗、硅、硒等。而化合物半导体应用比较广泛的主要是Ⅲ—Ⅴ族的化合物半导体，如：砷化镓、磷化镓、镓化铟等。

二、晶体、单晶体和多晶体：

半导体材料在技术上得到极其广泛的应用，但是不管采用什么样的工艺，制造出什么样的元件或电路，一般来说其核心部分都是一小块半导体的单晶材料，也就是说有实用价值的是经过提纯和单晶等工艺而获得的半导体单晶材料。

什么是晶体？晶体是相对于非晶体而言，自然界中的物质由其结构形式来看，可分为晶体和非晶体两大类。凡是由原子、分子或离子有规则的周期性排列构成的物体称为晶体。由于构成晶体的内部的原子、分子或离子是按照一定的规律性有序排列的，所以反映到晶体的外表上都有着特殊的、规则的外形。此外，由于内部结构的规律性也反映到晶体的物理特性是各向异性的。这

是晶体区别于非晶体的两个重要特点。而非晶体则由于内部的原子或分子的排列是毫无规律杂乱无章的，所以它就没有规则的外形和各向异性的特点。

什么是单晶？单晶是相对于多晶而言，所谓单晶，就是指原子在整个晶体中都严格地按照一定的规律有序地排列的晶体。而多晶，则不同，如参<3>所示：

它清楚地说明了在多晶体中，包含着许多局部区域，每一区域可视为一个晶粒，即多晶体是由许多晶粒构成的，就每个晶粒而言，其内部结构像单晶一样，原子也呈周期性的规则排列，但是就整个晶体来说，由于每个晶粒的排列取向各不相同，没有规律，所以

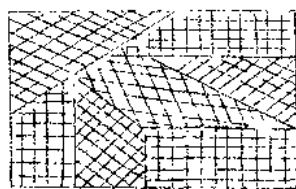


图 <3>

整个晶体中的原子排列也就显得没有规律、杂乱无章了。因此多晶体也就显现不出规则的外形来。但是多晶是制造单晶的原料。

一般来说，制造元件和电路要求使用半导体材料的单晶，并且希望是“完美晶体”，所谓完美晶体也不是理想的、绝对的，只是相对来说应具有以下特性：1、位错缺陷少；2、含氧量低；3、无杂质团或络合物等。

三、晶体的结合：

晶体是由原子、分子或离子按一定规律有秩序排列而成。在一块晶体中包含着大量的原子，例如每立方厘米锗中包含有约 4×10^{22} 个原子，每立方厘米硅晶体中则包含有约 5×10^{22} 个原子。构成晶体的物理本质是什么呢？也就是说如此大量的原子为什么能够那样有规律地排列成为一个完美的晶体呢？理论和实验都证明构成晶体的原子、分子或离子之间存在有一定的相互作用力，这种相互作用可以分成两种：即吸引作用和排斥作用。吸引作用