

钼离子注入硅薄层硅化钼的合成*

张通和 吴瑜光

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

摘要 用大束流密度的钼金属离子注入硅, 能够直接合成性能良好的薄层硅化物。随着束流密度的增加, 硅化钼生长, 薄层硅化物的方块电阻 R_s 明显下降, 当束流密度为 $0.5\text{A}/\text{m}^2$ 时, R_s 达到最小值 90Ω , 说明连续的硅化物已经形成。X衍射分析结果表明, 注入层中形成了3种硅化钼 Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 。经过 900°C 退火后, R_s 下降至 4Ω , 电阻率可小到 $0.16\mu\Omega\cdot\text{m}$, 说明硅化钼薄层质量得到了进一步的改善。大束流密度注入和退火后, 硅化钼优先生长有所不同。透射电子显微镜的观察表明, 连续硅化钼薄层厚度为 80nm 。

关键词 钼离子注入, 注入硅, 硅化物合成, 快速退火, 大束流密度

中图分类号 O474

硅化物是制备大规模集成电路的关键材料, 用它可以作电路的欧姆接触、肖特基势垒和电极引线, 超大规模集成电路结深很浅, 如 64兆 位的超大规模集成电路的PN结深度浅到 200nm , 在如此浅结表面用常规的方法制备电极引线, 经常导致PN结穿通, 使电路失效, 为此需要制备薄层硅化物, 其中硅化钼是一种最好的选择。近年来, 随着高速集成电路的发展, 要求制备金属基三极管(MBT)和穿通三极管(PBT), 离子注入合成埋层硅化物成了新的热点^[1-3], 用常规离子注入机注入合成硅化物, 其引出金属离子种类少、束流弱、效率低。我们采用金属蒸发真空弧(MEVVA)离子源离子注入, 提高了注入效率, 拓宽了应用范围, 取得了满意的结果, 并开辟了合成薄层硅化物的新途径^[4-6]。本文讨论超大规模集成电路所需的薄层硅化钼的制备工艺及其相生长规律。

1 实验条件和方法

注入样品选用P型硅, 电阻率为 $8\times 10^{-2}\sim 13\times 10^{-2}\Omega\cdot\text{m}$, 用MEVVA离子注入机进行离子注入, 所引出的钼离子束流可达 $2\sim 15\text{mA}$, 钼注入剂量为 $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$ 。束流密度 J 分别取 0.25 、 0.50 、 0.75 、 $1.00\text{A}/\text{m}^2$, 注入能量为 106keV 。用日本生产的D/MAX型X衍射仪分析了硅化钼的相, 用四探针测量了硅化钼的薄层电阻。退火是用碘钨灯快速退火装置完成的, 退火温度为 $600\sim 1150^\circ\text{C}$, 退火时间为 $10\sim 20\text{s}$ 。用超高压电子显微镜分析了硅化钼层的结构。

2 结果和讨论

2.1 方块电阻 R_s 与束流密度 J 的关系

注入层电阻率的大小可检测金属硅化物的形成过程, 当束流密度 J 分别为 0 、 0.25 、

* 国家自然科学基金和863基金(59501004)资助

收稿日期: 1998-11-10, 修回日期: 1999-03-15

0.50、0.75、1.00 A/m²时, 薄层电阻 R_s 分别为530、115、90、230、460 Ω 。从以上数据可以看出, R_s 随 J 的增加而下降, 当 $J = 0.5 \text{ A/m}^2$ 时, R_s 最小, 当 J 进一步增加, R_s 反而上升, 这可能是由于硅化物粗化和溅射效应随束流密度的增加而增强造成的^[6]。

2.2 方块电阻 R_s 与退火温度 T_a 的关系

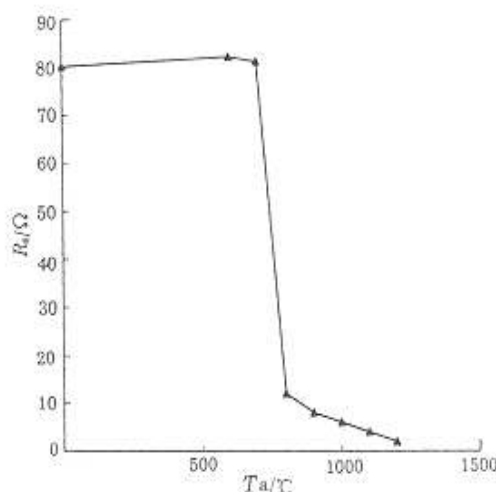


图1 Mo注入(106keV, $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$)P型硅 R_s 与退火温度 T_a 的关系

束流密度为 0.25 A/m^2 , 退火时间为20s

Fig.1 The relation between R_s and target temperature T_a in Mo-implanted (106keV, $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) P type silicon

The ion flux was 0.25 A/m^2 , the annealing time was 20s

为了研究离子注入硅金属硅化物生长过程, 比较注入过程和退火过程对硅化物生长的影响, 对 J 为 0.25 A/m^2 时注入的样品进行了退火处理。图1给出了Mo注入P型硅 R_s 与退火温度 T_a 的关系。从图1可以看出, 当退火温度 T_a 为600—700℃时, R_s 基本不变, 当 $T_a = 800^\circ\text{C}$ 时, R_s 突然下降至9 Ω , 当退火温度进一步升高, 该值可降至4 Ω , 低于文献[1]报道的值($0.3 \mu\Omega \cdot \text{m}$); 其电阻率可达到 $0.16 \mu\Omega \cdot \text{m}$, 该值明显低于常规热烧结法制备硅化钼的电阻率 $2.5 \mu\Omega \cdot \text{m}$ 。

2.3 注入层透射电子显微镜观察

通过透射电子显微镜对样品进行横截面观察, 可以给出硅化物的结构和厚度。图2(a)给出了钼注入硅样品横截面的透射电子显微镜暗场照片。从图2(a)可以看出, 当注入剂量达到 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 束流密度为 0.5 A/m^2 时, 连续的硅化钼薄层已经形成, 其厚度仅为80nm。图2(b)给出了钼注入硅样品横截面的

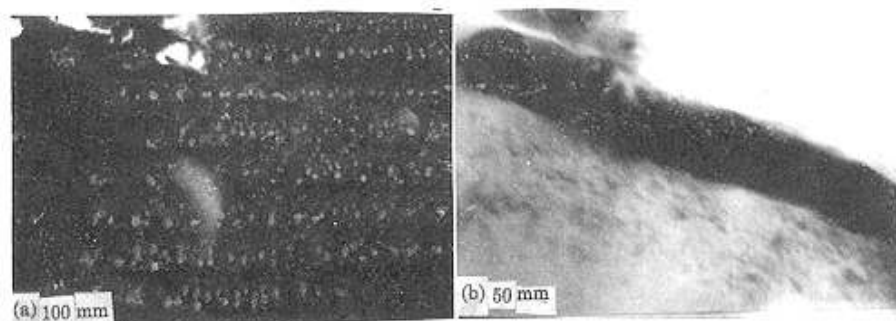


图2 钼注入(106keV, $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$)硅样品横截面的透射电子显微镜照片

(a) 暗场照片, J 为 0.5 A/m^2 , (b) 明场照片, J 为 0.75 A/m^2

Fig.2 The micrographs of cross section-TEM of Mo-implanted (106keV, $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) P type silicon

(a) The dark field image, J was 0.5 A/m^2 , (b) Bright field image, J was 0.75 A/m^2

透射电子显微镜明场照片。从图2(b)可以看出, 当注入剂量达到 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 束流密度为 0.75 A/m^2 时, 连续的硅化钼薄层也已经形成, 其厚度也仅为80nm。在相同的注入剂量下,

束流密度在 $1.0\text{A}/\text{m}^2$ 时, 也有类似的结果。

2.4 X衍射分析

X衍射分析能给出硅化钼相形成过程, 图3和图4为不同束流密度 J 的钼离子注入P型硅X衍射谱。从图3可以看出, 用 J 为 $0.25\text{A}/\text{m}^2$ 的钼离子注入到剂量为 $5\times 10^{17}\text{Mo}/\text{cm}^2$ 时, 硅化钼的衍射峰很小, 难于鉴别硅化物种类。从图4可见, 用 J 为 $0.5\text{A}/\text{m}^2$ 的钼离子注入到剂量为 $5\times 10^{17}\text{Mo}/\text{cm}^2$ 时, 硅化钼相明显出现, 当 J 为 $1.0\text{A}/\text{m}^2$ 注入时, 硅化钼相更明显出现。表1为钼离子注入P型硅X衍射相的鉴定结果。从表1可以看出, 3种硅化钼已经形成: Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 , 主要成分为 MoSi_2 , 其中 MoSi_2 又有两种结构, 六方形(H)和体心立方(U)。还可看出, 由32个原子组成的 Mo_5Si_3 相团也已经形成了。

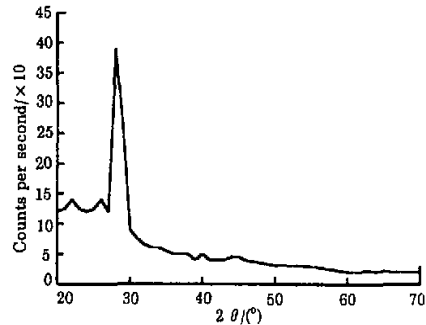


图3 钼离子注入(106keV , $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$, $0.5\text{A}/\text{m}^2$) P型硅X衍射谱
Fig.3 The X-ray diffraction spectrum of Mo-implanted (106keV , $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$, $0.5\text{A}/\text{m}^2$) P type silicon

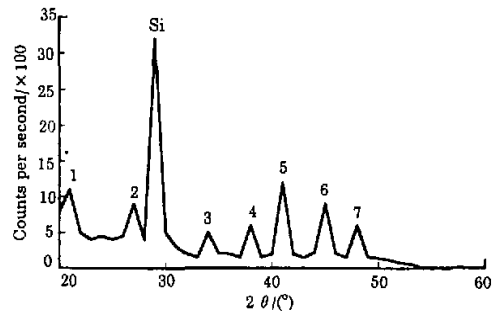


图4 钼离子注入(106keV , $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$, $0.5\text{A}/\text{m}^2$) P型硅X衍射谱
Fig.4 The X-ray diffraction spectrum of Mo-implanted (106keV , $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$, $0.5\text{A}/\text{m}^2$) P type silicon

表1 钼离子注入(106keV , $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$, $1.0\text{A}/\text{m}^2$)P型硅X衍射相的鉴定结果
Table 1 The analysis results of X-ray diffraction for Mo-implanted(106keV , $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$, $1.0\text{A}/\text{m}^2$) P type silicon

峰号 Peak No	硅化钼 Mo-silicides	
1	$\text{MoSi}_2(100)(\text{H})$	$\text{MoSi}_2(002)(\text{U})$
2	$\text{MoSi}_2(101)(\text{H})$	$\text{Mo}_3\text{Si}(110)$
最高峰 Maximum peak	Si	
3	$\text{MoSi}_2(101)(\text{U})$	$\text{Mo}_5\text{Si}_3(111)32(\text{U})$
4	$\text{MoSi}_2(110)(\text{U})$	$\text{Mo}_5\text{Si}_3(102)32(\text{U})$
5	$\text{MoSi}_2(111)(\text{H})$	
6	$\text{MoSi}_2(103)(\text{U})$	$\text{Mo}_3\text{Si}(211)$
7	$\text{MoSi}_2(112)(\text{H})$	$\text{Mo}_5\text{Si}_3(222)32(\text{U})$

图5为钼离子注入硅退火后的X衍射谱。其中, J 为 $0.25\text{A}/\text{m}^2$, 注入剂量为 $5\times 10^{17}\text{Mo}/\text{cm}^2$, 退火温度为 900°C , 退火时间均为 20s 。从图5可见, 相鉴定结果虽然与图4有相似的结果, 但是在优先生长取向上有明显的差别; 同图4的结果比较还可以看出, 经过退火后, 标示 Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 的强衍射峰明显地增高(见图5中衍射峰9、10和11所示), 且这些衍射峰宽度增加, 并出现相互重叠现象。然而, 在大束流密度注入下, 这些峰窄而尖, 没有出现衍射峰之间的重叠现象(见图4), 说明在大束流密度注入过程中, 所形成

的硅化钼晶粒均匀而细小,而退火后,这些硅化物相进一步生长,并且在生长过程中相互混杂,使注入层电阻率下降;经900℃退火20s后,含有32个原子的大晶胞的体心立方结构 Mo_5Si_3 也已经形成,体心立方的 MoSi_2 也进一步长大,电阻率进一步下降。

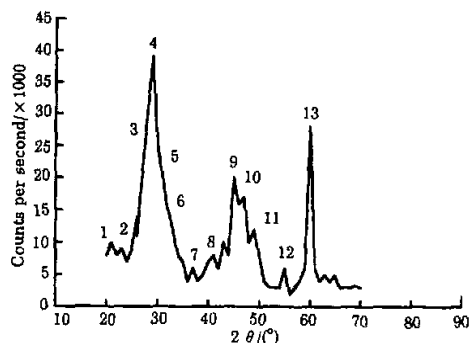


图5 钼离子注入(106keV, $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 0.25A/m²)硅退火后的X衍射谱
Fig.5 The X-ray diffraction spectrum of Mo-implanted (106keV, $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 0.25A/m²) P type silicon

3 结论

(1) 106keV的钼离子注入到硅,当束流密度 J 值增加到0.5A/m²时,方块电阻 R_s 明显下降到最小值,说明用0.5A/m²束流密度注入硅即可直接合成硅化钼。

(2) 对 J 为0.25A/m²的样品在800℃下退火20s,其 R_s 从115Ω下降到9Ω,退火温度进一步升高, R_s 降至4Ω,电阻率可小到0.16μΩ·m,说明经800℃以上温度的退火,改善了硅化钼层的质量。

(3) 电子显微镜分析表明,当注入剂量达到 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$,束流密度为0.5—1.0A/m²时,连续的硅化钼薄层已经形成,其厚度仅为80nm。

(4) X衍射分析结果表明,当 $J = 0.25\text{A}/\text{m}^2$ 时,硅化钼的衍射峰很小,难以鉴别硅化物种类,注入层中缺陷多,电阻率高。当 J 为0.5A/m²注入时,硅化钼相的衍射峰明显出现,当 J 为1.0A/m²注入时,硅化钼相更明显出现,这些峰窄而尖,没有出现衍射峰之间的重叠现象,说明形成的硅化钼晶粒均匀而细小。实验中可以看出, Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 3种硅化钼已经形成,其中 MoSi_2 又有六方形(H)和体心立方(U)两种结构。

(5) 经过退火后,标示 Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 的强衍射峰明显地增高,且这些衍射峰宽度增加,并出现相互重叠现象,说明退火后,这些硅化物相进一步生长,并且在生长过程中相互混杂,结果使注入层电阻率下降;经900℃退火20s后,含有32个原子的大晶胞的体心立方结构 Mo_5Si_3 已经形成,体心立方的 MoSi_2 也进一步长大,电阻率进一步下降。

综合上述分析可以看出,利用MEVVA引出的106keV的钼离子注入和温度高于800℃的退火,可形成<100nm连续的硅化钼薄层,其电阻率可小到0.16μΩ·m,很适合于超大规模集成电路微细加工的要求。

参 考 文 献

- 1 Marc-A Nicolet, Lau S S. Formation and characterization of transition metal silicides. In: Einspruch N G Ed, VLSI electronics microstructure science, Vol.6 New York: Academic Press, 1983. 329-464
- 2 LI Wenzhi, Kheyrandish, Grant W A. Nucl Instr Meth, 1987, B19/20:723-730
- 3 Mantl S. Materials Science and Report, 1992, 8:1-95
- 4 ZHANG Tonghe, WU Yuguang, LUO Yan. A new method of silicides formation by Ti and Y ion MEVVA implantation. In: Proceedings of the 3rd International Conference on Solid State and Integrated Circuit Technology. Beijing: Electronic Industry Press, 1992. 113-115
- 5 ZHANG Tonghe, CHEN Jun, SUN Guiru. High Technology Letters (in Chinese), 1993, 3(9):1-6
- 6 ZHANG Tonghe, CHEN Jun, SUN Guiru. Surf Coat Technol, 1994, 66:355-360

Synthesis of thin layer Mo silicides by means of Mo implantation

ZHANG Tonghe WU Yuguang

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Radiation Beam and Materials engineering open
Laboratory, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract

Mo silicides with good properties were synthesized by using metal Mo ion implantation with large ion flux. It was found that the Mo silicides grown up and sheet resistance R_s decreased with increasing ion flux. The minimum R_s of 90Ω was obtained when the ion flux of $0.5A/m^2$ was used, it indicated that continuous layer of Mo silicides were formed. X-ray diffraction analysis showed that three kinds of Mo silicides of Mo_3Si , Mo_5Si_3 and $MoSi_2$ were formed in Mo implanted silicon. The quality of the silicides was improved further after annealing, if the sample was annealed at $900^\circ C$ for 20s, the R_s decreased to 4Ω , the resistivity was $0.16\mu\Omega \cdot m$. TEM observation showed that the depth of continuous layer of Mo silicides was about 80nm.

Key words Mo ion implantation, Implanted silicon, Silicide synthesis, Rapid thermal annealing, Large ion flux

CLC O474