

Mo/Si 体系的离子束混合机制研究

高 文 玉

(中国科学院新疆物理研究所)

李宏成 王瑞兰 刘家瑞

(中国科学院物理研究所)

1988 年 6 月 11 日收到

本文采用卢瑟福背散射 (RBS) 分析技术详细测量了 Mo/Si 体系在 Ar^+ 和 Xe^{2+} 离子束轰击下界面混合和反应随温度、剂量和剂量率的依赖关系。得到了许多新的结果。结果表明,以前的空位扩散机制、单级联间隙原子扩散机制和热峰模型都不能解释 Mo/Si 体系的离子束混合。我们结合固体扩散理论提出了间隙原子扩散和反应机制,圆满地解释了实验结果。

一、引 言

随着低能核物理的发展和在其它学科领域的渗透,70 年代末发展起一门新兴表面技术——离子束混合^[1],它是采用一定能量的离子束轰击亚微米范围的两种或多种元素薄膜层,使其原子相互混合或反应的技术。采用这种技术,除了可以得到常规方法得不到的非晶态^[2],还可以获得性能优越的金属硅化物薄膜^[1],比起常规热扩散法具有减少杂质污染和界面氧化物影响等优点^[3,4],为大规模集成电路器件制造提供了一个新的优良方法,日益受到广泛的重视^[5,6]。

关于金属-硅体系的离子束混合机制已有许多报道^[1,7],最早认为低温区主要是级联碰撞机制,而高温区(大于室温)是辐射增强扩散机制^[8]。近来又有许多新的模型提出,Averback^[9]提出单级联区间隙原子扩散机制,即在离子束轰击产生的各个级联区域内,间隙原子进行短程快扩散。Shreter 等人^[10]提出热峰模型,认为离子束轰击后单个级联区域内的热峰阶段等效于热退火过程,并成功地解释了离子束混合和热退火生成同相化合物的普遍结果。本文通过采用 RBS 分析技术研究了在 Ar^+ 和 Xe^{2+} 离子束轰击下 Mo/Si 体系的界面混合与温度、剂量和剂量率的变化关系,发现实验结果同以前提出的机制有很多矛盾的地方,最后提出了能圆满解释实验现象的新机制。

二、实验方法

1. 样品制备

对抛光的 n 型(111)单晶硅片进行丙酮超声波清洗以除去表面有机物,再用 12% 左右的 HF 酸腐蚀掉样品表面的氧化物,经去离子水反复冲洗后用氮气吹干放入真空室。

采用电子束蒸发镀膜,配有石英振荡器监控膜厚,真空度好于 1×10^{-6} Torr,膜厚误差 10%,制得 (550 Å)Mo/Si 和 (300 Å) Mo/Si 两种样品。

2. 离子束轰击

采用 170keV Ar⁺ 离子束轰击 (550 Å)Mo/Si 样品,温度范围从 -196°C 到 450°C,剂量从 1×10^{16} cm⁻² 到 1.2×10^{17} cm⁻²,剂量率从 $0.22 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 到 45。对 (300 Å)Mo/Si 样品用 300keV Xe²⁺ 离子束轰击,剂量从 3×10^{15} cm⁻² 到 7×10^{15} cm⁻²,温度范围从 150°C 到 350°C。所有样品轰击时温度偏差小于 5%。

3. RBS 测量

测量是在串列表面分析仪上进行。为了克服注入离子在背散射谱上的影响,对两种样品采用两种离子的 RBS 分析。Xe²⁺ 离子束轰击的样品用 4.5MeV 的 Li²⁺ 离子分析,Ar⁺ 离子轰击的样品用 1.6MeV 到 2.4MeV 的 He⁺ 离子分析。根据每一个样品混合前后的背散射谱,计算出离子束轰击后引起界面混合层的原子组分比和单位面积参与混合的硅原子数目 Q_{Si} 。

三、实验结果与讨论

1. 低温下的离子束混合

如图 1 所示,在 -196°C 下,用 Ar⁺ 离子束轰击 (550 Å) Mo/Si 样品,其单位面积参与混合的 Si 原子数目 Q_{Si} 与 $\phi^{1/2}$ 的关系可用最小二乘法模拟成直线,虚线是用级联碰撞理论计算的结果,级联碰撞理论公式为^[11]

$$Q^2 = \frac{1}{3} T_0 \frac{F(x)}{N} \varepsilon_{21} \frac{R_c^2}{E_d} \phi, \quad (1)$$

式中 $T_0 = 0.608$, $\varepsilon_{21} = [4m_1 m_2 / (m_1 + m_2)^2]^{1/2}$, E_d 为硅原子移位阈值能, R_c 为空位-间隙原子对距离的均方开方值,一般取 10 Å 左右, E_d 取 30eV 左右, $F(x)$ 为能量沉积分布,是采用 Winterbon^[12] 计算的表值并用内插法得到, N 为界面平均原子密度, Q 为混合层的有效宽度,对于 MoSi₂ 层, Q 与 Q_{Si} 的关系为

$$Q_{\text{Si}} = 2N_{\text{Si}}Q, \quad (2)$$

式中 N_{Si} 为 Si 原子在 MoSi₂ 层中的原子密度。从图 1 可以看出,在 -196°C 下 Q_{Si} 与 $\phi^{1/2}$ 成线性关系,但实验值大于理论值,计算结果是界面混合速率 ($\Delta Q_{\text{Si}} / \Delta \phi^{1/2}$) 约为理论值的 3 倍。可见界面混合机制不仅仅是纯级联碰撞,必然还存在其它机制。

图 2 给出 -196°C 下 Ar⁺ 离子束轰击 (550 Å) Mo/Si 的 RBS 谱。从图 2 十分明

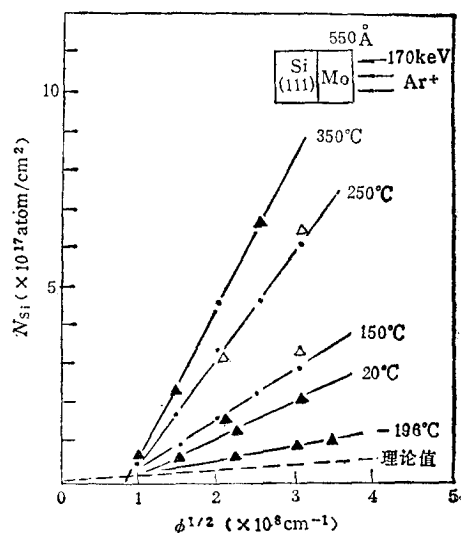
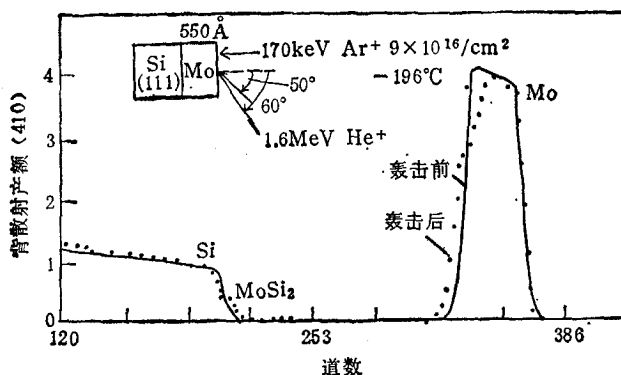


图 1 Ar⁺ 离子束在不同温度和剂量率轰击下的 Q_{Si} 与 $\phi^{1/2}$ 的依赖关系

△为 $45 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; ○为 $0.22 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$;
●为 $8.9 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; ▲为 $2.2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$

图2 液氮温度下 Ar^+ 离子束轰击前后的 RBS 谱

显地看出,已有 MoSi_2 混合层出现,可见在低温下一定有化学驱动力的作用。Chiang 等人^[13]用 P^+ 离子束轰击也曾发现界面有 MoSi_2 层。下面我们将用间隙原子扩散和反应机制给予解释。

2. 剂量依赖关系和阈值效应

图1所示在整个实验温区内一定温度下 Q_{Si} 与 $\phi^{1/2}$ 成线性关系。王忠烈等人^[14]对离子束诱导金属-硅体系混合和反应提出一个简单模型,将其分为两大类型,受扩散控制混合和受反应控制混合。我们的实验结果表明, Mo/Si 体系的离子束混合是属于受扩散控制混合类型,即 Q_{Si} 与 $\phi^{1/2}$ 成线性关系。这一点同前人用 Si^+ ^[15] 离子束轰击的结果相一致。

在 Q_{Si} 与 $\phi^{1/2}$ 的变化关系中还发现一个重要现象,从图1中可看出,只有在超过一定剂量(称起始剂量)时,才会出现 Q_{Si} 与 $\phi^{1/2}$ 的线性关系,这一现象曾在 Cu/Al 体系中^[16]发现,称为阈值效应,被认为是由于界面杂质污染引起的。有趣的是起始剂量几乎与温度无关,约为 $8 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 。在样品的制备过程中,从 Si 表面清洗到蒸发金属过程不可避免有表面氧化作用,所以形成的氧化层在界面混合过程中有阻碍作用,但当剂量大于起始剂量后,这些氧原子被动力学反冲作用碰撞到密度很小,就不会影响界面的正常混合和反应。在实验温度范围内(小于 350°C),温度对界面氧化物作用很小,因而表现出起始剂量与温度无关。

3. 温度对混合的影响

图3给出混合速率 β (等于 $\Delta Q_{\text{Si}}/\Delta \phi^{1/2}$) 与温度的关系。可分为两个温区: 低于 20°C 以下, β 随温度变化不大; 在 20°C 到 350°C 范围内, β 随温度升高变化较快。用最小二乘法将实验值模拟成指数变化关系,求得激活能大约为 0.29eV 。

图4给出 300keV 的 Xe^{2+} ($5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) 轰击 ($300 \text{\AA}$) Mo/Si 样品所得到的 Q_{Si} 与温度 T 的关系,给出激活能为 0.1eV 。按照固体扩散理论^[17], 空位在 Mo 中移动能为 1.98eV , 假如是空位扩散机制,按照辐射增强扩散 (RED) 理论^[18], 激活能应该为 1eV , 但实验所用两种离子受轰击所得激活能都远低于 1eV , 因而不可能是空位扩散机制为主。

曾用 Si^+ 离子束轰击 Mo/Si 体系得到 0.09eV 的激活能^[15]。这个值同本文用 Xe^{2+} 离子束轰击所得激活能很相近。这个事实与热峰模型不相符合, 因为热峰模型预言重离子束轰击所得激活能较小。那么为什么用 Ar^+ 离子束轰击测得激活能较大呢? 我们认

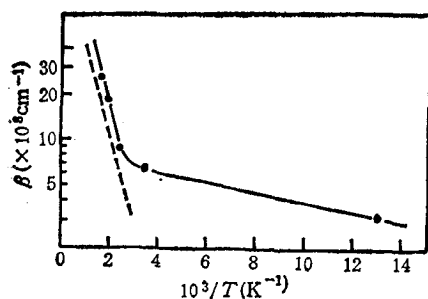


图3 Ar^+ 离子束轰击下混合速率 β 与温度 T 的依赖关系 可近似模拟为指数曲线 $\beta \propto e^{-E_a/kT}$, 且 $E_a = 0.29\text{eV}$

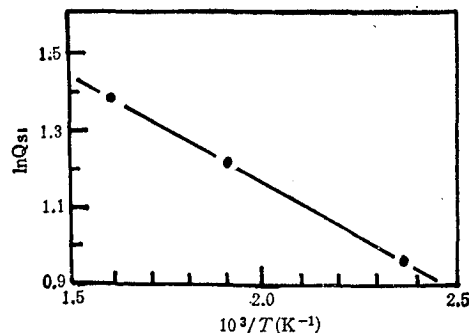


图4 Xe^{2+} 离子束轰击下 Q_{Si} 与温度 T 的依赖关系 可近似模拟为指数曲线 $Q_{\text{Si}} \propto e^{-E_a/kT}$, 且 $E_a = 0.1\text{eV}$

为是由于较高浓度的 Ar^+ 离子注入后,对界面附近的原子相互扩散有阻碍作用造成的。用 Si^+ 离子束轰击时,因为 Si 本身就是混合原子的一种,所以对界面扩散及反应没有影响。当用 Xe^{2+} 离子束轰击时,由于注入浓度很小,对界面混合影响不大,表现出激活能同用 Si^+ 离子束轰击结果相近。

4. 剂量率对混合的影响

图1也给出 Q_{Si} 在不同剂量率下的实验值,很明显界面混合与剂量率无关。这些现象用单级联区间隙原子扩散模型和热峰模型都能给出很好的解释。它们认为混合都是在单个级联区内进行,当剂量率不太大,每个级联区发生快速的混合过程,以致于它们进行这些过程完毕前不会交错。这种情况下,混合同剂量率无关。虽然在这一点上两种模型都能解释实验事实,但在同剂量关系和化合物形成问题上两者都无能为力。在激活能问题上,热峰模型与实验也不相符。后面还要论述到,热峰模型不能解释多相化合物形成,而且在微观物理过程中,热峰模型所描述的与固体扩散理论不相符合。

根据固体理论^[19,20],在固体内间隙原子扩散移动能一般为 0.2eV ,空位移动能约为 2eV 左右,间隙原子产生激活能约为 4.0eV ,空位产生激活能约为 $1-1.6\text{eV}$ 。当高能离子穿越界面时,界面附近发生级联碰撞,在级联区域产生大量空位和间隙原子,这种情况下显然应该是移动能较小的间隙原子扩散占主导地位。而对于热退火扩散,温度增加首先激发激活能较小的空位产生,然后才进行扩散,因此空位扩散机构占主导地位^[21,23]。按这种解释,热退火反应总激活能应该为 $3-3.6\text{eV}$ (对 Mo/Si 体系),它是空位产生激活能和移动能之和,离子束诱导混合的激活能应为 0.1eV ,是间隙原子移动能的一半(按 RED 理论^[18]),正好与本文实验结果和热退火实验所得激活能 3.2eV ^[21] 相接近。尽管热峰模型所得激活能也是 0.1eV 数量级^[10],但直接认为等效于热退火是与固体扩散理论相矛盾的。

5. 界面硅化物的形成

表1给出不同温度下用 Ar^+ 和 Xe^{2+} 离子束轰击 Mo/Si 样品后在界面形成混合层的组分变化情况。在大于 350°C 用 Ar^+ 和 Xe^{2+} 离子束轰击可得到均匀性很好的 MoSi_2 层,这一点同前人用 Si^+ 和 As^+ 离子^[22] 轰击所得到的结果相同。而用热扩散法^[22] 生成 MoSi_2 薄膜必须在大于 525°C 情况下才能实现,这种现象是由于它们形成化合物机制不同。用热扩散法需要较高温度才能使激活缺陷产生,而用离子束轰击在任何温度下就可由级联碰撞产生,所以在低于热扩散反应温度下也能生成化合物。同时低温条

表 1 不同混合条件下混合层组分

温度(°C)	170keV Ar ⁺		300keV Xe ²⁺	
	$\phi(\times 10^{16}\text{cm}^{-2})$	组 分	$\phi(\times 10^{15}\text{cm}^{-2})$	组 分
-196	4—12	MoSi ₂	—	—
20	4—9	MoSi ₂	—	—
150	4—9	MoSi ₂ + Mo ₅ Si ₃	3—5	MoSi ₂ + Mo ₅ Si ₃
250	2—4	MoSi ₂ + Mo ₅ Si ₃	5—7	MoSi ₂
350	1—6	MoSi ₂	3—5	MoSi ₂
450	4	MoSi ₂	—	—

件克服了高温热扩散带来杂质污染等影响。

现再来看单级联区间扩散机制和热峰模型,按照这两种机制,反应只发生在单级联区域。在离子束轰击下,首先在界面出现化合物,以后在界面附近化合物的颗粒和厚度不断增大。由于级联区很小,约为直径 70 Å 的球体大,所以化合物厚度到一定程度就不再增加,出现饱和现象。但实验上剂量依赖关系和化合物形成结果并没有出现上述现象,可见单级联区间原子扩散机制和热峰模型无法解释实验现象。

6. 离子束诱导混合及反应机制的提出

从上述的实验结果和讨论中看到,在 -196°C 离子束混合并非纯级联碰撞混合,大于室温下,空位扩散机构、单级联间隙原子扩散机制和热峰模型与实验结果都有矛盾。我们认为离子束诱导 Mo/Si 体系界面混合和反应应该是这样:高能离子束穿过固体薄膜,引起级联碰撞,产生大量间隙原子,这些间隙原子在一定温度下由于热激活作用和浓度梯度进行扩散继而反应,如图 2 所示, $Q_{\text{Si}}-T$ 曲线呈现指数变化关系。此外,注入的离子和界面杂质原子对混合有影响,级联碰撞产生的缺陷也会对间隙原子的扩散有作用,如空位-间隙原子复合,陷阱的俘获等。这种机制也可以解释许多金属-硅体系的离子束混合,如 Ni/Si^[26], Cr/Si^[27,28]和 Co/Si^[29]等体系。

从表 1 可以看出, Ar⁺ 离子轰击时,在温度为 150°C 和 250°C 下,界面混合层除有 MoSi₂ 外还有少量 Mo₅Si₃ 形成(称稳定相 MoSi₂ 为第一相,亚稳相 Mo₅Si₃ 为第二相), Xe²⁺ 离子轰击时在 150°C 下也有少量 Mo₅Si₃ 形成,当温度升高,只有 MoSi₂ 化合物存在。这个现象在 Mo/Si 体系是首次发现。在其它金属/硅体系中也发生过类似现象,如 Nb/Si 体系^[8]和 Ti/Si 体系^[24,25],以前对这些问题有许多解释和争议。我们认为当离子束轰击固体薄膜时,首先引起级联碰撞,产生大量间隙原子,热峰阶段过后,由于间隙原子移动能较小,在较低的温度下就能进行扩散,而反应能一般也很小,因此即使在较低的温度下也能导致原子之间相互结合形成化合物。比如实验中 -196°C 下用 Ar⁺ 离子束轰击得到 MoSi₂。形成化合物的相可能是多种,其比例由各个相的反应速度来决定,与化合物的生成热、温度和反应前两种原子浓度有关。由于 MoSi₂ 和 Mo₅Si₃ 有相接近的生成热^[21],分别为 8.7 和 8.5 kcal · atom⁻¹,当它们反应速度相等时会出现两相共存的混合层。在 -196°C 和 20°C,由于扩散首先在界面附近发生,反应物原子浓度较高,MoSi₂ 相的反应速率较大,首先形成 MoSi₂。从图 5 可分析出扩散原子应该为 Si 原子。当温度升高到 150°C,扩散加快,反应也加快,当形成 MoSi₂ 层后,要进一步反应,扩散的 Si 原子必

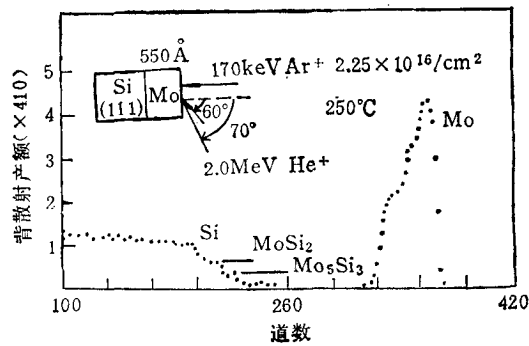


图5 250℃下 Ar⁺ 离子束轰击下产生两层组分不同的化合物

须穿过 MoSi₂ 层,比起界面附近 Si 原子浓度减少,故在 MoSi₂ 和 Mo 层之间形成反应速率相对大的亚稳相 Mo₅Si₃。随着剂量增大, Si 原子不断向 Mo₅Si₃ 层和 Mo 层扩散,同时使 Mo₅Si₃ 与 Si 原子发生再反应形成 MoSi₂ 层,其反应速率与同原子和 Mo 反应形成 Mo₅Si₃ 大致相接近,在 MoSi₂ 与 Mo 层之间仍形成 Mo₅Si₃。假如扩散原子是 Mo 原子,就应该在 Si 与 MoSi₂ 之间形成含金属 Mo 较少的相 MoSi₃。当温度大于 350℃,在 MoSi₂ 与 Mo 之间由于扩散 Si 原子速率增大,反应前 Si 原子浓度较大,导致稳定的 MoSi₂ 层形成。当用 Xe²⁺ 离子束轰击时,能量沉积增大,产生间隙原子速率增大,所以比起 Ar⁺ 离子轰击,在 250℃ 时少量 Mo₅Si₃ 相就消失。按照这种观点, Nb/Si^[8] 和 Ti/Si^[24,25] 体系多相化合物产生现象也就很好解释了。

在界面混合与剂量率关系上,十分显然,按照新的机制,当剂量一定情况下,剂量率对间隙原子产生速率有改变作用,但不会改变扩散总的原子数目,因此不会改变参与混合的原子数目。

四、结 论

综上所述,实验得到 Mo/Si 体系离子束混合的下列特征:

1. 液氮温度下用 Ar⁺ 离子束轰击在界面出现 MoSi₂ 混合层,混合速率约为级联碰撞理论值的 3 倍。
2. 由于界面氧化物存在出现阈值效应,起始剂量约为 $8 \times 10^{15} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$, 并且与温度无关; Q_{Si} 与 $\phi^{1/2}$ 成线性关系。
3. 混合速率 β 随温度变化关系为 $\beta \propto e^{-E_a/kT}$, 用 Ar⁺ 离子束和 Xe²⁺ 离子束轰击所得到的激活能分别为 0.29eV 和 0.1eV。
4. 参与混合的 Si 原子数目与剂量率 ϕ 无关。
5. 在 150—250℃ 下用 Ar⁺ 离子束轰击, 150℃ 下用 Xe²⁺ 离子束轰击时,有少量 Mo₅Si₃ 出现;大于 350℃ 可以得到均匀性很好的 MoSi₂ 层。

根据以上结果,我们提出了间隙原子扩散和反应机制,从而解释了低温 MoSi₂ 的形成,低激活能、混合与剂量率无关和多相化合物形成等现象,这些现象也是许多金属-硅体系离子束混合的基本特征,从而间隙原子扩散和反应机制具有的普遍性,有待于大量实验进一步证实。

- [1] J. W. Mayers, B. Y. Tsaur, S. S. Lau and L-S. Hung, *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183**(1981), 1.
- [2] 柳百新, 金属学报, **21**(3)(1985), B 141.
- [3] S. Matterson and M-A. Nicolet, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **13**(1983), 339.
- [4] B. Y. Tsaur *et al.*, *Thin Solid Films*, **63**(1979), 31.
- [5] K. Maex *et al.*, *Thin Solid Films*, **141**(1986), 149.
- [6] 胡仁元, 半导体学报, **3**(1984), 50.
- [7] B. M. Paine and R. S. Averback, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**(1985), 668.
- [8] S. Matterson, J. Roth and M-A. Nicolet, *Radiation Effects*, **42**(1979), 217.
- [9] R. S. Averback, Proc. Workshop on Ion Mixing and Surface Layer Alloying, eds. M-A. Nicolet and S. T. Picraux, (1983), p. 8.
- [10] U. Shreter, *et al.*, Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials, eds. G. K. Hublen *et al.*, Vol. 27, North Holland New York, (1984), p. 41.
- [11] P. Sigmund and A. Gras-marti, *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183**(1981), 43.
- [12] K. B. Winterbon, Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions, Vol. 2, Plenum Press, New York, (1975).
- [13] S. W. Chiang, T. P. Chow *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 4027.
- [14] 王忠烈, 伊藤宪昭, 原子分子物理学报, **2**(2)(1985), 1.
- [15] T. Inada *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **218**(1983), 567.
- [16] F. B. Senbochen, J. Bottiger, S. K. Nielson and H. J. Wotlow, *Appl. Phys.*, **29**(a)(1982), 141.
- [17] J. Moteff, Radiation Effects, ed. W. F. Sheely, Gordon and Breach New York, (1965), p. 789.
- [18] S. W. Myers, *Nucl. Instr. and Meth.*, **168**(1980), 265.
- [19] H. Wiedersich and S. R. Maceuen, *J. Nucl. Meter*, **90**(1980), 157.
- [20] F. W. Young, *ibid.*, **69/70**(1978), 746.
- [21] K. N. Tu and J. W. Mayers, Thin Films-interdiffusion and Reaction, eds. J. M. Poate *et al.*, Wiley New York, (1978), p. 359.
- [22] A. Giuvarch *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 233.
- [23] F. M. d'Heurle, C. S. Petersson and M. Y. Tsai, B. Stritzker, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 3067.
- [24] K. L. Wang, F. Bacon and R. F. Reihl, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(2)(1979), 131.
- [25] Y. U. Ning *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**(1987), 746.
- [26] R. S. Averbeck, L. J. Thompson Jr., J. Molye and M. Schalit, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 1342.
- [27] B. Y. Tsaur, Z. L. Liau and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 168.
- [28] W. Z. Li, H. Kheyandish, Z. Al. Tarnimi, W. A. Grant, *Nucl. Instr. and Msth.*, **B19/20**(1987), 648.
- [29] A. H. Hamdi and M-A. Nicolet, *Thin Solid Films*, **119**(1984), 357.

MECHANISM OF ION BEAM MIXING OF Mo LAYER ON Si

GAO WEN-YU

(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica, Ürümqi)

LI HONG-CHENG WANG RUI-LAN LIU JIA-RUI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Backscattering spectrometry is used to systematically investigate the temperature, dose and dose-rate dependences of Mo/Si atomic mixing and reaction induced by 170 keV Ar⁺ ions and 300 keV Xe²⁺ ions. These results show that the ion beam mixing mechanism of Mo/Si system is not vacancy diffusion and intra-cascade interstitial diffusion, and the thermal spike model also does not apply. We suggest that the mechanism of Mo/Si atomic mixing induced by ion implantation should be interstitial diffusion and give a reaction model. Based on this concept, the experimental results can be explained.