

离子束与表面层相互作用及其应用

王忠烈

(北京师范大学低能核物理研究所)

本文系扼要地介绍北京师范大学低能核物理研究所近几年来研究工作的进展。

一、概 况

北京师范大学低能核物理研究所同时亦是北京市科学技术委员会的北京市辐射中心。该所现有100余人, 讲师、工程师以上专业科技人员70余人, 其中教授、副教授、副研究员11人, 中国科学院数学学部委员黄祖洽教授任名誉所长。目前主要任务是进行低能核物理与核技术的应用基础研究, 着重开展核技术、核辐射和材料科学、固态物理表面科学、微电子学、生命科学、化学等诸学科交叉所形成的新兴领域的研究。它的主要研究方向是离子束表面层相互作用, 辐射物理及其应用的研究。具体地说主要进行了如下各方面的研究工作:

(1) 输运理论及核物理理论研究。

(2) 核反应实验研究, 主要从事14MeV快中子非弹性散射截面研究。

(3) 核辐射与生物体及其它物质相互作用的研究以及辐射加工研究。包括医疗用品辐射消毒, 辐照食品储存保鲜, 中子、电子辐照刺激生长, 辐射微生物菌种诱变, 辐射育种等。

(4) 核分析技术及其应用研究。

(5) 离子注入机, 加速器关键技术研究, 进行了离子注入机靶室及微机处理控制, 液态金属离子源及微束研究。

(6) 微处理机在实验数据获取中的应用及其它电子仪器的研制。

(7) 离子束、电子束材料改性研究, 包括离子注入半导体, 金属材料, 金刚石和其它材料改性研究以及电子辐照半导体器件改性研究。

(8) 离子束与固体表面相互作用研究, 包括离子束混合, 固体中原子碰撞以及界面物理研究等八个领域的工作。

我所现有的主要实验设备有:

(1) 400keV重离子注入机。可注入的元素种类有: B、P、As、C、N、O、Y等30余种。

(2) 400keV高压型加速器, 主要作为2.5MeV和14MeV中子发生器。

(3) 5MeV电子直线加速器, 主要用于电子辐照效应研究。

(4) 强流离子注入机, 主要用于非半导体材料离子束改性研究。

(5) 2×1.7 MeV串列静电加速器, 主要用于离子束表面分析, 离子束混合, 和界面物理研究。

(6) 综合电子谱仪 (ESCA), 用于表面分析研究。

(7) 正电子湮灭谱仪及硅锂探测器。

(8) Ge-Li谱仪及中子飞行时间谱仪等。

二、主要研究成果和进展

本文只是介绍上述(7)(8)二项研究工作进展。

利用小加速器,使离子获得 10^4-10^6eV 的能量,并将离子注入或轰击固体,从而研究离子与固体表面层相互作用及其对固体近表面层的结构、物理和化学性质的影响这一课题是近20年来国际上颇为活跃的领域。它使材料科学的研究进入到新的阶段——即从原子的水平上研究材料及其性能的阶段。按其所研究的材料而论可分为半导体、金属、绝缘体、超导体及其它材料的离子束表面改性研究。该领域主要的研究成果和进展表现在:

1. 在LSI和VLSI中离子注入物理过程及其应用的研究

众所周知,近几年来集成电路的发展非常迅速,集成度的提高要求电路的横向尺寸和纵向尺寸大大缩小,例如,横向尺寸要求线条达到 $1\mu\text{m}$,纵向尺寸要求p-n结深浅($0.1-0.5\mu\text{m}$),为了形成这样高浓度的浅结,唯一的办法是利用离子注入技术。

1982年以来,我所根据国家微电子工业的需要,开展了《离子注入形成高浓浅结的技术和电参数控制的研究》,进行了多方面的研究:

(1) 用三种离子注入方法形成高浓度浅结,并对它们的特点结深 $0.1-0.5\mu\text{m}$ 和基本规律进行了研究,所谓高浓度浅结是指载流子浓度 $\sim 10^{20}/\text{cm}^3$,这三种方法是:

(a) As离子注入多晶硅薄层,经驱入在单晶硅中扩散形成p-n结。在实验中采用P型Si(111)单晶,电阻率为 $7-5\Omega\cdot\text{cm}$,用LPCVD淀积 $1\mu\text{m}$ 多晶Si,用As离子注入,经 $1000^\circ\text{C}20'$ 退火。图1是As离子注入 4000\AA 多晶Si/单晶Si,经 $1000^\circ\text{C}20'$ 驱入扩散后的杂质分布。As注入能量为 180keV ,注入剂量为 $5\times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 。由图可见As离子可以通过薄多晶Si驱入到单晶Si内,驱入深度可以达到 $0.2\mu\text{m}$ 左右,As在单晶Si中的浓度可以达到 $1\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$,且下降陡峭,是比较理想的发射区的杂质分布。研究中还发现多晶Si与单晶Si之间的界面氧化层对As从多晶Si扩散到单晶Si有较大的影响。图2是用背散射方法测量在多晶Si和单晶Si之间界面有无 SiO_2 时As的杂质分布图。样品1、2是界面不存在明显 SiO_2 界面,样品3是在界面上存在 750\AA 的 SiO_2 层,由杂质分布图可见,当界面存在 750\AA 的 SiO_2 层时,经 $1000^\circ\text{C}30'$ 退火后,As的驱入扩散只能到达 SiO_2 的边缘而不能进入单晶Si层内。因此,为了获得良好而重复性好的器件,必须十分注意多晶Si薄膜的制备过程。

研究结果表明:As离子注入多晶Si经过驱入扩散形成高浓浅结是较为方便的方法,用这种方法可以获得载流子浓度达 $10^{20}/\text{cm}^3$ 的浅结。

(b) As离子通过 SiO_2 层注入到单晶Si的扩散和As离子直接注入单晶Si经湿 O_2 退火后的扩散。

As离子直接注入单晶Si和As离子通过 SiO_2 层注入单晶Si是制备高浓度浅结的另外两种方法。As离子直接注入Si会造成Si表面的严重损伤,而通过 SiO_2 层注入则可以减少损伤,但氧的反冲注入又会带来新的问题。对As离子直接注入单晶Si采用氧—湿氧——干氧退火,既可以完全或大部分消除As注入造成的严重损伤区,又可以把极大部分As离子通过氧化分凝驱赶进下面的单晶Si里,仍保持As杂质的高浓度区,也是一种较好的方法。

(2) B^+ 、 As^+ 双注入载流子浓度分布研究及计算机模拟

在 B^+ 注入Si剖面分布及计算机模拟研究基础上,我们进一步研究了B、As双注入的规律,研究了注入的两种元素在硅中扩散的影响及相互作用。通过测量 B^+ 、 As^+ 双注入和在各种不同退火条件下的双注入载流子浓度分布以及计算机拟合,发现B在基区的分布有两个特点:发射区浓度下降和集电结处的“推拉效应”,两者产生的原因各不相同。前者是发射结的浓度梯

度所产生的电场引起,后者是硼的增强扩散引起。

初步研究结果表明:“推拉效应”是与注入剂量有关,在低剂量时,“推拉效应”可以略去,在高剂量时,“推拉效应”明显。B浓度分布的“下陷”是As扩散形成的电场对B扩散的影响的结果。这个电场的作用附加到扩散方程中,从而形成一个从基区指向发射区的定向扩散流,求解含有电场作用的方程,从而计算出注入后B的剖面分布。

2. 离子束混合形成硅化物的研究

大规模集成电路中金属化系统的选择十分重要,在LSI和VLSI中由于金属化系统的问题而使电路失效的失效率达30%,随着集成度提高和结深变浅(0.1—0.5 μ),采用常规的金属化系统,如Al由于电迁移效应而使p-n结击穿,因此必须采用硅化物作为金属化系统。因为它具有一系列的优点:稳定、接触平坦、电阻率低等,因此在国际上已广泛地应用于VLSI的门极、连线、和欧姆接触等。

为此目的,我所近一年多来开展了Pt-Si, Ti-Si, W-Si系统的形成硅化物规律的研究。为了探索用离子注入方法,同时形成浅结和硅化物欧姆接触的可能性,我们用能量为150KeV的As⁺注入Pt-Si系统和W-Si多层薄膜系统,离子注入剂量为 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 到 $1.5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$,观察到形成Pt-Si混合层。

用150KeV As离子在室温下注入多层结构的W-Si样品,图3是未注入和注入样品的背散射谱。由图可见,经As⁺注入后,W-Si混合层形成,透射电镜证明,形成了无定形的WSi₂,由x射线衍射图确认,As⁺注入样品,经950 $^{\circ}\text{C}$,30分钟退火后观察到四角晶系的WSi₂相的形成。将离子束混合形成WSi₂和热烧结相比较其优点是形成硅化物的温度可降低150 $^{\circ}\text{C}$ 至250 $^{\circ}\text{C}$ 。

离子束混合形成硅化物混合量及相与温度的相关性是研究硅化物形成规律的另一个重要问题,研究结果表明:在室温以下时,混合量随温度的变化是不灵敏的,动力学碰撞过程在混合中起主导作用,得到的混合层是不均匀的,当温度高于室温时,反应随着温度的上升而增加很快,图4给出了混合量Q与温度的关系。由 $Q \sim \frac{1}{T}$ 曲线可见:为了得到均匀的确定的硅化物,需要在相应的适应的温度下注入。

研究了用直接烧结和离子注入方法形成难熔金属钨的硅化物的规律和特性。样品是采用多层结构的Si-W系统,离子注入是用150KeV的As⁺分别在室温和350 $^{\circ}\text{C}$ 注入,注入剂量为 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$,然后在氮气中30'等时退火,温度区从550 $^{\circ}$ —1100 $^{\circ}\text{C}$ 。样品组分分析是用背散射方法,用x射线衍射和透射电镜确定物相和结构。

结果表明:室温注入的样品,经950 $^{\circ}\text{C}$,30'等时退火后,硅钨得到了较好的混合,图3为未注入,注入并退火样品的背散射谱。图5为x射线衍射谱,经950 $^{\circ}\text{C}$ 退火的样品,可以观察到很强的WSi₂衍射峰。与热烧结相比较,WSi₂的形成温度可以降低100 $^{\circ}\text{C}$ 。对于在350 $^{\circ}\text{C}$ 高温注入的样品,WSi₂的形成温度则可降低200 $^{\circ}\text{C}$,这对VLSI的研究和应用是十分有意义的。

此外,我们还研究了用热烧结方法形成TiSi的规律,发现在真空气氛下烧结过程中存在两个互相竞争的过程,同时形成了TiO₂和TiSi₂,而TiSi₂的生长符合线性规律:

$$W_{\text{TiSi}_2} = A \sqrt{t}$$

而标记实验表明:硅化物形成过程中Si是主扩散元素。

3. 离子束混合机理的研究

近两年来,北京师范大学低能所开展了离子束混合机制的研究。众所周知,离子束混合可能形成亚稳相,稳定化合物,过饱和固溶体,非晶态,提高超导相变点等。离子束混合可能成为材料改性的新一代,用这种方法可能做到按人们意志去制备新材料,即“表面原子微合金”,但是对它们的物理机理的研究很不够,因此,我们着重地开展了混合机理的研究。

(1) 碰撞混合的检验

我们对碰撞相似系统Cu-W和Cu-Au进行了离子束混合机理的研究。我们首先发现:两个系统的离子束混合特性显著不同。在相同条件下Cu-Au系统的离子束混合量比Cu-W系统的混合量大半个数量级。这是与碰撞理论相矛盾。(这一结果亦为后来的其它人的实验所证实)。另一方面我们从Cu-W系统的标记原子迁移实验发现,经离子轰击后标记原子迁移方向与碰撞理论预言相反。

表1. N⁺注入金刚石拉丝模对比试验实例

规格	注入条件	拉丝总量	延寿 $(\frac{L_I - L_{II}}{L_V})$
φ0.30	注入	250kg	2.07
	未注入	81.2kg	
φ0.30	注入	157kg	0.95
	未注入	80.5kg	
φ0.18	注入	22.1kg	1.13
	未注入	10.4kg	
φ0.18	注入	22.7kg	1.57
	未注入	8.9kg	

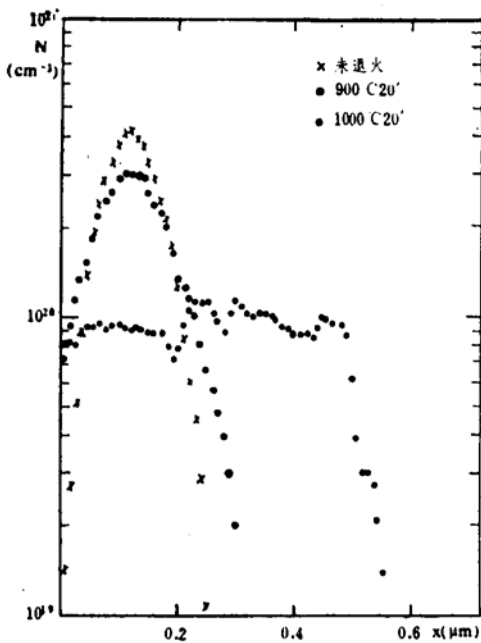


图1 As注入0.4μ多晶Si、能量180KeV、剂量 $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 的杂质分布

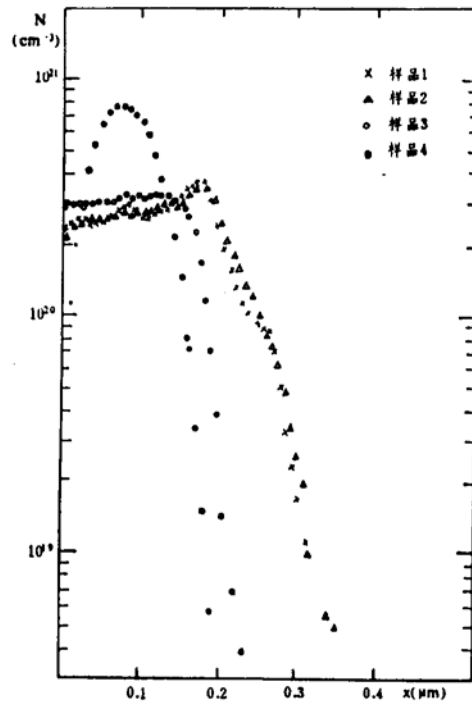


图2 在多晶Si与单晶Si间有无氧化层对砷注入后驱入扩散的影响,多晶Si厚2000Å, SiO₂厚750Å,As离子100KeV, $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$,退火温度1000℃, 30' N₂保护

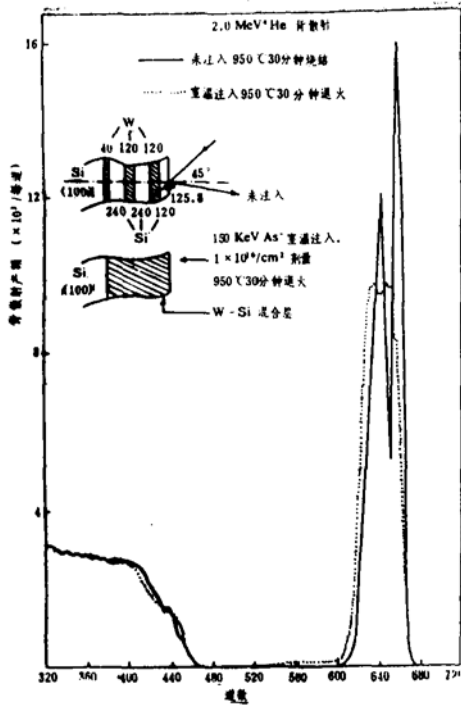


图3 多层W—Si样品的背散射谱(C片)。实线为未注入950℃30分钟烧结，点线为室温As⁺150KeV1×10¹⁶/cm²注入后950℃30分钟退火。

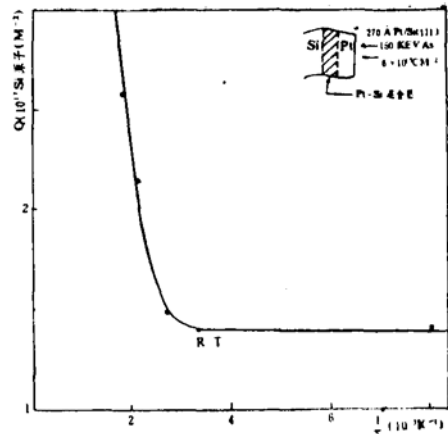


图4

根据这些碰撞理论与实验的矛盾，对于离子束引起原子混合我们提出了一个唯象模型，指出：离子束引起界面反应和原子混合应包括二个基本过程：(a) 离子与固体中原子碰撞过程，它给出系统的初始状态与条件，但不能决定系统的最终状态；(b) 原子的重排和反应过程，是次级事件，它包括原子的迁移和扩散以及两类运动原子在碰撞

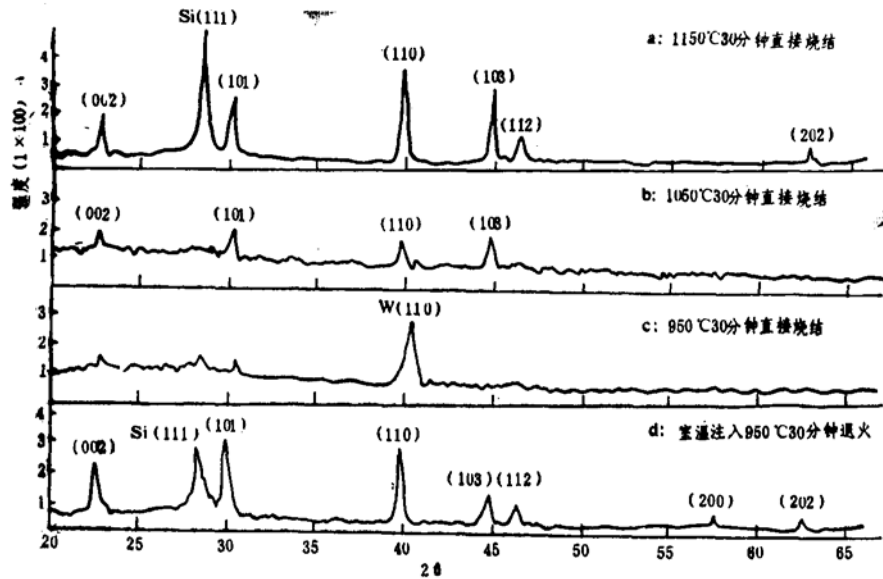


图5 C片X射线衍射图。(a)(b)(c)分别是在1150℃、1050℃、950℃30分钟等时烧结后的衍射图。1050℃以上的烧结温度得到了四角晶系的WSi₂。(d)是As⁺150KeV1×10¹⁶/cm²室温注入950℃30分钟退火后的衍射图。

过程中的反应，最终形成稳定态或亚稳相，过饱和固溶体，通常实验上观察到的是这种相。

(2) 离子注入改善金刚石表面机械性能的研究

金刚石是最硬的材料，近三年来我们与人工晶体研究所和航空工业部540厂合作，用N离子注入人造金刚石和天然金刚石，改善了它们的耐磨性能。 (下转120页)

(上接131页)

用N离子注入人造金刚石修正笔，注入后的金刚石修正笔的磨削比，提高了约一倍。

N离子注入天然金刚石拉丝模子的寿命提高了一倍以上。表1给出了N离子注入金刚石拉丝模的对比试验。用扫描电镜观察加工后的拉丝模表面形貌发现，注入金刚石模孔表面光滑，而未注入模孔表面剥落损伤严重。表面用分析仪表面分析结果提高看出：在表面形成了N-C结合，这可能是金刚石表面耐磨性能改善的原因之一。