

CoSi₂ 中 As⁺ 和 BF₂⁺ 注入杂质再分布 形成硅化物化浅结性能研究

徐 立 张国炳 陈文茹 武国英 王阳元

(北京大学微电子学研究所, 北京, 100871)

龚 里

(Fraunhofer-Arbeitsgruppe für Integrierte Schaltungen, Erlangen, Germany)

1991年1月28日收到, 同年8月20日修改定稿

向 CoSi₂ 膜中分别注入 As⁺ 和 BF₂⁺ 杂质, 以这种掺杂硅化物作为扩散源, 用快速热处理使注入杂质再分布至 CoSi₂ 下面的硅衬底中, 能制作出结深为 0.12 μm 的硅化物化 N⁺-P 和 P⁺-N 浅结。本文研究了所制作的浅结性能, 并从注入杂质在 CoSi₂/Si 系统中的再分布行为, 讨论了浅结形成机理。

PACC: 7340L, 6170W, 6630J, 8140E

一、引言

自对准硅化物化 MOS 技术 (SALICIDE), 由于具有使多晶硅栅和源/漏掺杂区薄层电阻降低一个量级的特性(可低达 1—2 Ω/□), 已经成为微米和亚微米器件结构研究的重要课题。在众多的难熔金属硅化物和亚贵金属硅化物中, CoSi₂ 是一种很适用于自对准 SALICIDE 技术的硅化物^[1-4]。但是, 对于源/漏区硅化物化 P-N 结而言, 由于有效结深包括了硅化物的厚度, 将会使制作硅化物化浅 P-N 结产生一定的困难。

现有两种形成硅化物化浅结的方法。一种为先向单晶硅中注入杂质并高温退火激活, 然后再淀积金属薄膜并反应形成硅化物, 如表 1 中方法 1 所示。这是最常用的方法, 注入杂质可以用高温激活, 形成硅化物的温度就可较低, 但缺点是 P-N 结较深, 单晶硅中的注入损伤不易去除干净, 会引起漏电增大。另一种方法是先淀积金属膜反应形成硅化物后, 向硅化物中注入掺杂, 然后再以快速热退火将硅化物中的杂质驱进到单晶硅中形成浅结^[5-7], 如表 1 中方法 2 所示。这种方法的优点是完全利用杂质再分布, 可很好地控制结深, 能制作出约 0.1 μm 的浅 P-N 结; 另一个优点是, 可调整注入能量使杂质几乎全部注入到硅化物中, 从而保证硅化物下面的单晶硅中待形成 P-N 结的区域几乎没有注入杂质, 也就不会产生硅晶格损伤, 降低了浅结的反向漏电。

本文研究以 CoSi₂ 中 As⁺ 和 BF₂⁺ 注入杂质再分布方法形成硅化物化浅 N⁺-P 和 P⁺-N 结特性, 并讨论了浅结形成机理。

表 1 两种形成硅化物化浅结方法

方 法 1	方 法 2
注入掺杂	溅射金属
RTA1: 高温激活	RTA1: 低温反应
溅射金属	选择腐蚀
RTA2: 低温反应	RTA2: 形成硅化物
选择腐蚀	注入掺杂
RTA3: 形成硅化物	RTA3: 杂质再分布

二、实验步骤

本实验所用 P 型单晶硅片电阻率为 $20-30 \Omega \cdot \text{cm}$, n 型硅片为 $4-8 \Omega \cdot \text{cm}$. 以常规工艺制作出二极管图形, 用于电学测试; 而光片用于四探针测试、二次离子质谱 (SIMS) 分析和透射电子显微镜 (TEM) 观察用.

硅片经清洗、稀 HF 漂洗并用氮气吹干后, 立即送入 Sputtered Films Co. (美国溅射膜公司) 生产的 S 枪磁控溅射台, 基底真空优于 $6.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$, 工作压强约 $6.5 \times 10^{-1} \text{ Pa}$, 直流磁控溅射功率为 500 W, 所溅射的钴膜厚度为 360 \AA , 溅射速率约 $70 \text{ \AA}/\text{分}$. 溅射硅片以 590°C , 20 秒快速热退火反应形成 CoSi , 然后在 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 10:1:10$ 的腐蚀液中室温下 30 秒选择去除未反应的 Co, 再经 750°C , 20 秒使 CoSi 转变成 CoSi_2 . 此时薄层电阻降至最低点, 为 $1.7 \Omega/\square$, 而 CoSi_2 膜厚度约 1250 \AA . 关于 CoSi_2 薄膜的形成和性能分析, 详见文献 [4].

$\text{CoSi}_2/\text{P-Si}$ 样片以 $50 \text{ keV}, 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入 As^+ , n 型硅片以 $40 \text{ keV}, 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 注入 BF_3^+ . 这些样品分别在 $800^\circ\text{C}, 900^\circ\text{C}$ 和 1000°C 温度下进行 20 秒快速热处理, 将 CoSi_2 中的注入杂质再分布驱进到硅化物下面的衬底硅中形成 P-N 结.

三、实验结果与分析

(1) CoSi_2 薄膜注入损伤的恢复

溅射 360 \AA Co 膜能形成 1250 \AA 厚的 CoSi_2 , 其薄层电阻降至 $1.7 \Omega/\square$. 向硅化物膜中注入杂质, 会使硅化物产生晶格损伤, 引起薄层电阻升高. 用四探针法测试了注入前、后和经过快速退火样片的薄层电阻变化情况, 图 1 为测试结果. 由图可见, 无论 P 型和 n 型硅片, 形成 1250 \AA 厚 CoSi_2 后的薄层电阻均为 $1.7 \Omega/\square$. 当 $\text{CoSi}_2/\text{P-Si}$ 注入 $50 \text{ keV}, 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ As}^+$ 和 $\text{CoSi}_2/\text{n-Si}$ 注入 $40 \text{ keV}, 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ BF}_3^+$ 以后, 薄层电阻均有很大提高, 分别为 $5.8 \Omega/\square$ 和 $4.1 \Omega/\square$, 这表明注入后 CoSi_2 膜产生晶格损伤因而引起薄层电阻增大. 经 $800^\circ\text{C}, 20$ 秒快速退火, 薄层电阻分别降低为 $2.07 \Omega/\square$ 和 $2.01 \Omega/\square$, 注入损伤有很大程度的恢复; 在 $900^\circ\text{C} 20$ 秒退火后, 薄层电阻进一步降低为 $1.78 \Omega/\square$ 和 $1.75 \Omega/\square$, 已经非常接近注入前的薄层电阻值 ($1.70 \Omega/\square$); 更高温度退火后 ($1000^\circ\text{C}, 20$ 秒), 薄层电阻不再变化, 说明注入引起的 CoSi_2 薄层电阻变化已经在

900°C 20秒快速退火后得到恢复。

我们还以透射电子显微镜观察了注入 50 keV、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ As^+ 并经 900°C 20秒退火后 CoSi_2 的剖面形貌和电子衍射, 图 2(见图版 I) 为剖面 TEM 照片和电子衍射图。从照片上看到, CoSi_2 晶粒清晰可见, 硅化物膜与硅界面平整; 而衍射图出现多晶环, 说明硅化物已恢复为多晶状态。

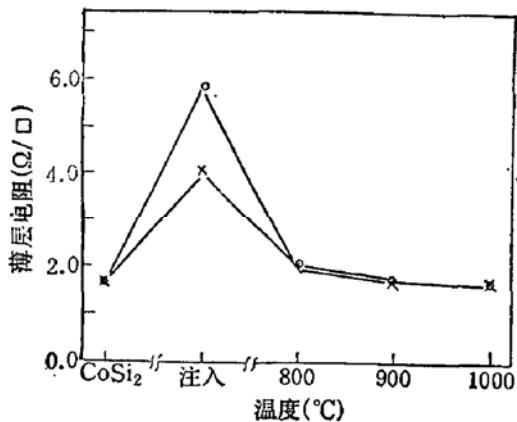


图 1 CoSi_2 膜中注入 As^+ 和 BF_3^+ , 经快速热退火后薄层电阻的变化。退火时间均为 20 秒
○ As^+ 50 keV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$
× BF_3^+ 40 keV, $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

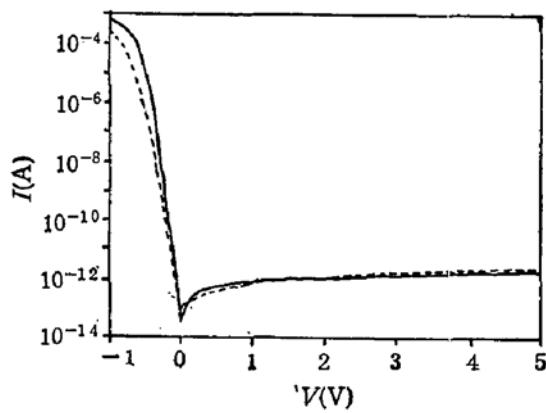


图 4 N^+-P 结的 I-V 特性
— { CoSi_2 : 1250 Å, As^+ : 50 keV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$,
RTA: 900°C, 20 秒;
--- {无 CoSi_2 , As^+ : 100 keV, $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$,
RTA: 1000°C 20 秒}

(2) N^+-P 结

图 3 见图版 I 为注入 As^+ 杂质的 CoSi_2 硅化物化 N^+-P 结用 SIMS 分析得到的 As 原子浓度分布, 图上标出了 CoSi_2/Si 界面, CoSi_2 厚度为 1250 Å。由图可知, CoSi_2 中注入 50 keV、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ As^+ 以后, 注入的砷原子除了 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下浓度的拖尾进入硅衬底以外, 几乎全部位于 CoSi_2 中。经 800°C, 20 秒快速退火后, 杂质分布大为改变, 砷原子向纵深扩散, 首先通过 CoSi_2 到达 CoSi_2/Si 界面处, 在界面附近出现一个杂质浓度峰值(约 $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), 并向界面以下的衬底单晶硅中扩散。这种情况好似杂质分布有一个高斯分布, 最高杂质浓度位于 CoSi_2/Si 界面上, 一半分布在界面一侧的 CoSi_2 中, 另一半高斯分布位于界面另一侧的衬底硅中。900°C 20 秒退火的 SIMS 分析表明, 界面处的杂质浓度峰值仍然存在, 只是峰值浓度略有降低, CoSi_2 中浓度有所提高, 而衬底硅中分布几乎没有变化。对于 1000°C, 20 秒 RTA 样品, CoSi_2 中浓度进一步提高, 趋向于在 CoSi_2 中均匀分布, 而界面处峰值浓度再次提高, 砷原子浓度在硅中分布变化仍然不大。上述三种温度下快速退火的样品, 由图 3 中 SIMS 分布延长线来看, 砷在硅中的结深均约为 0.12 μm 左右, 没有明显差别。这也说明快速退火温度对注入杂质再分布结深影响不大。

反向漏电流往往是评价一个 P-N 结性能好坏的最重要指标。图 4 为 CoSi_2 中注入 As^+ 再经快速热退火后硅化物化 N^+-P 结的 I-V 特性。图中还给出了无硅化物的常规注入 As^+ 的 N^+-P 结电学性能。由图可知, CoSi_2 注入 As^+ (50 keV, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) 并经 900°C 20 秒退火形成的 N^+-P 结, 其反向漏电流为 $10^{-16} \text{ A}/\mu\text{m}^2$ 量级, 这与无硅化物的

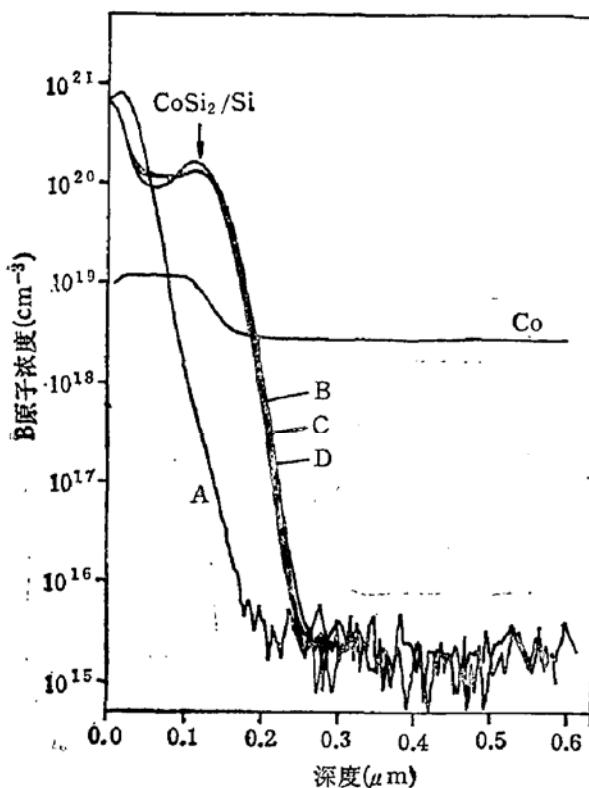


图 5 以 SIMS 分析得到的 CoSi_2 中注入 BF_2^+ ($40\text{keV}, 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) 和快速退火后的硼原子浓度分布。图中 Co 成分高度只表示相对值, 不代表绝对浓度
A 注入未退火; B $800^\circ\text{C}, 20$ 秒; C 900°C , 20 秒; D $1000^\circ\text{C}, 20$ 秒

N^+-P 结漏电流相当。表明本实验所制作的硅化物化 N^+-P 结在结深小至 $0.12 \mu\text{m}$ 情况下电学性能良好。

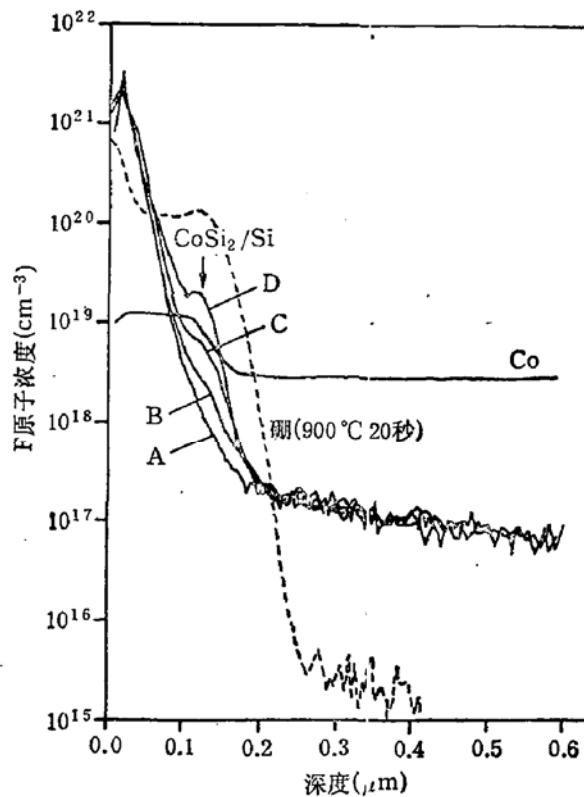


图 6 以 SIMS 分析得到的 CoSi_2 中注入 BF_2^+ ($40\text{keV}, 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) 和快速退火后的硼原子浓度分布。图中 Co 成分高度只表示相对值, 不代表绝对浓度
A 注入未退火; B $800^\circ\text{C}, 20$ 秒; C 900°C , 20 秒; D $1000^\circ\text{C}, 20$ 秒

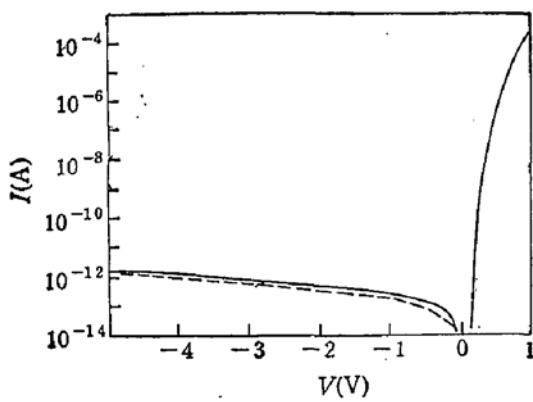


图 7 P^+-N 结的 I-V 特性
—— CoSi_2 : 1250\AA , BF_2^+ : $40\text{keV}, 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, RTA: $900^\circ\text{C}, 20$ 秒; --- 无 CoSi_2 , BF_2^+ : $80\text{keV}, 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, RTA: $1000^\circ\text{C}, 20$ 秒

10^{20}cm^{-3} , 并移至 CoSi_2/Si 界面附近; 部分 B 原子已扩散进入硅中, 呈高斯型分布; 在

(3) P^+-N 结

与上述注 As^+ 的 N^+-P 结类似, 图 5 所示为向 CoSi_2 中注入 BF_2^+ 后形成 P^+-N 结的硼原子浓度分布的 SIMS 结果。图上还标出了 Co 原子分布 (Co 成分高度只表示相对值, 不代表绝对浓度)。当注入 $40\text{keV}, 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{BF}_2^+$ 以后, 注入 B 杂质浓度峰值位于 200\AA 深度处的 CoSi_2 中, 峰值浓度为 $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 几乎全部的注入 B 原子都位于 CoSi_2 中, 除了 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 以下浓度的分布拖尾进入衬底硅中以外。经 $800^\circ\text{C}, 20$ 秒快速退火后, 峰值浓度下降为 $2 \times$

900℃, 20秒退火以后, CoSi₂ 中 B 原子浓度分布趋于均匀分布, 界面处浓度下降至 $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$; 而当 1000℃, 20秒退火后, 杂质分布变化很小, 与 900℃, 20秒情况极为相近。从图上看出, 三种退火情况下, B 原子在硅中的结深均为 0.12 μm 左右, 与注 As⁺ 情况相同。

由于 P⁺-N 结所用的注入杂质硼是以 BF₂⁺ 形式注入的, 在 B 掺杂的同时, 也在硅化物中注入了氟, 因此, 有必要研究 F 原子在热处理中的再分布行为及其对浅结性能的影响。用 SIMS 分析了 F 原子的深度分布, 见图 6 所示。CoSi₂ 中注入 BF₂⁺(40keV, $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) 后, 由图可知射程为 200 Å, 且 F 原子几乎全部位于 1250 Å 厚的 CoSi₂ 中。经快速退火后, 与图中虚线所示的 B 原子分布相比, 在相同的热处理条件下, F 原子分布的变化要小得多, 这从 800℃ 和 900℃ 退火后 F 原子分布变化很小可以看出。至 1000℃, 20 秒退火后, 才在 CoSi₂/Si 界面处有一个很小的 F 原子浓度峰值, 约为 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 而注入射程处的最高浓度仅略有降低, 仍高达 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。同时, 氟在衬底硅中的结深比相同条件下硼在硅中结深浅得多(见图中虚线所示的 B 分布), 绝大部分 F 原子分布在远离 P-N 结的区域。这些现象表明, F 原子在 CoSi₂ 中的扩散要比 B 原子小得多(可能要小几个量级), 使得绝大部分 F 原子局域于远离 P⁺-N 结区的 CoSi₂ 中。因此, 氟原子的存在不会对 P⁺-N 结性能产生影响。

图 7 为 P⁺-N 结 I-V 特性测试结果。CoSi₂ 中注入 40 keV, $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ BF₂⁺ 并经 900℃, 20 秒快速退火形成的 P⁺-N 结反向漏电流为 $10^{-16} \text{ A}/\mu\text{m}^2$ 量级; 经更高温度退火后(1000℃, 20 秒), 反向漏电流也为 $10^{-16} \text{ A}/\mu\text{m}^2$ 左右; 而这些又都与图中虚线所示无硅化物的常规 P⁺-N 结漏电流相当。这表明, 用先形成 CoSi₂ 再注入 BF₂⁺ 制作的 P⁺-N 结在结深小至 0.12 μm 时电学性能良好; 同时也表明, F 原子的存在没有对浅结漏电流产生影响。

四、讨 论

关于注入杂质在 CoSi₂/Si 结构中的再分布行为, 已有一些报道。S. P. Murarka 等^[8]认为, 杂质在硅化物中再分布主要取决于杂质在硅化物与硅中的扩散系数, 和在硅化物/硅界面以及硅化物表面的分凝。O. Thomas 等^[9]研究了注入杂质原子在 CoSi₂ 中的快速扩散问题, 得出结论: 硼和砷原子在 CoSi₂ 中的扩散系数要比硅中高几个量级; 硼是 CoSi₂ 中扩散最快的元素, 它在硅化物中主要靠间隙原子扩散; 而砷在 CoSi₂ 中扩散要比硼慢得多, 因而最有可能是晶格扩散。

由于 As 和 B 原子在 CoSi₂ 中的扩散系数比硅中大几个量级, 结合图 3 和图 5 的杂质分布结果, 可以将 CoSi₂ 中注入杂质再分布过程分为二个阶段, 来解释再分布形成浅结的机理。首先, 在快速热退火起始时的一个与再分布相比可以忽略的极短时间内, CoSi₂ 中的注入 As 和 B 杂质由于高扩散率, 快速扩散到了 CoSi₂/Si 界面处; 但由于界面另一侧的硅中扩散系数突然降低几个量级, 且 CoSi₂/Si 界面存在杂质分凝和界面缺陷, 使得杂质在界面附近堆积起来, 出现图 3 和图 5 中 As 和 B 原子浓度峰值。第二步, 类似于杂质在硅表面上预沉积再分布过程, 以 CoSi₂/Si 界面处堆积的高浓度杂质作为扩

散源,依靠高浓度梯度向衬底硅中扩散,从而形成硅化物化 P-N 浅结。从图 3 和图 5 的 SIMS 分布可看出,经 800°C, 20 秒快速退火后, As 和 B 杂质由于在 CoSi_2 中的高扩散系数,已经在 CoSi_2/Si 界面处堆积,即完成了“预淀积”过程; 900°C 和 1000°C, 20 秒退火后,界面处杂质堆积不再发生很大变化,杂质依靠界面处的高浓度梯度向纵深扩散形成浅 P-N 结,也即完成了“再分布”过程。而图 6 中由于 F 原子在 CoSi_2 中扩散率极小,使得它在热处理中更易局域于硅化物中。

最后,讨论一下 CoSi_2 与另一个常用硅化物 TiSi_2 在注入杂质再分布形成浅结应用方面的比较。已有文献报道 TiSi_2 中注入杂质再分布的行为^[8, 10, 11]。虽然 As 和 B 杂质在 TiSi_2 中扩散系数也比硅中要大几个量级^[8],但由于 TiSi_2 中 As 和 B 杂质原子很容易与 Ti 原子生成 TiB 和 TiAs 等络合物,使杂质局域于 TiSi_2 中,不会出现如 CoSi_2 那样在 TiSi_2/Si 界面处的杂质浓度峰值,因而在相同热退火条件下扩散进衬底硅中的杂质浓度就相当低(约比 CoSi_2/Si 中浅结浓度低二个量级)^[10], P-N 结漏电流自然就较大^[10, 11]。因此,就硅化物中注入杂质再分布形成浅结性能比较而言, CoSi_2 要比 TiSi_2 更优越。

五、结 论

用快速热退火使 CoSi_2 中注入杂质再分布,是一种形成硅化物化浅 P-N 结的成功方法。分别以 50 keV、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ As^+ 和 40 keV、 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ BF_3^+ 注入到 1250 Å 厚的 CoSi_2 中,在 900°C, 20 秒快速退火下,形成的 N⁺-P 和 P⁺-N 硅化物化浅结结深均为 0.12 μm , 反向漏电流在 $10^{-16} \text{ A}/\mu\text{m}^2$ 量级。就硅化物中注入杂质再分布形成浅结性能而言, CoSi_2 比 TiSi_2 优越。

致谢: 本工作曾得到洪秀花、张录和傅艳丽等同志的技术帮助。

参 考 文 献

- [1] L. van den Hoven, R. Wolters, K. Maex, R. de Keersmaecker and G. J. Declerck, *IEEE Trans. on Electron Devices*, ED-34, 554(1987).
- [2] M. Tabasky, E. S. Bulat, B. M. Ditchek, M. A. Sullivan and S. C. Shatas, *ibid.*, ED-34, 548(1987).
- [3] A. E. Morgan, E. K. Broadbent, M. Delfino, B. Coulman and D. K. Sadans, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (4), 925(1987).
- [4] 余立, 武国英, 张国炳, 王阳元, *半导体学报*, 12(6), 360(1991).
- [5] B. M. Ditchek, M. Tabasky, and E. S. Bulat, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 92, 199(1987).
- [6] R. Liu, F. A. Baiocchi, L. A. Heimbrook, J. Kovalchick, D. L. Malm, D. S. Williams and W. T. Lynch, *VLSI Science & Technology/1987*, eds. S. Broydo and C. M. Osburn, (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1987), p. 446.
- [7] V. Probst, P. Lippens, L. van den Hove, K. Maex, H. Schaber and R. De Keersmaecker, *Solid State Devices*, eds. G. Soncini and P. U. Calzolari, (North-Holland, Amsterdam, 1988), p. 397.
- [8] S. P. Murarka and D. S. Williams, *J. Vac. Sci. Technol.*, B5(6), 1674(1987).
- [9] O. Thomas, P. Gas, A. Charai, F. K. LeGoues, A. Michel, G. Scilla and F. M. d'Heurle, *J. Appl. Phys.*, 64, 2937(1988).
- [10] L. van den Hove, K. Maex, L. Hobbs, P. Lippens, R. De Keersmaecker, V. Probst and H. Schaber, *Applied Surface Science*, Vol. 38, (North-Holland, Amsterdam, 1989), p. 430.
- [11] C.-S. Wei, G. Raghavan, M. Lawrence, A. Dass, M. Frost, T. Brat and D. B. Fraser, *IEEE/VMIC Conference*, June 12—13, 1989, p. 241.

Shallow Silicided Junctions Formed by Dopant Redistribution of As⁺ and BF₂⁺ Implanted into CoSi₂

Xu Li, Zhang Guobing, Chen Wenru, Wu Guoying, Wang Yangyuan

(Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing, 100871)

Gong Li

(Fraunhofer-Arbeitsgruppe für Integrierte Schaltungen, Erlangen, Germany)

Abstract

A shallow N⁺-P or P⁺-N junction with CoSi₂ can be formed by driving the dopants, which are primarily implanted into the silicide film, to the underlying silicon using rapid thermal annealing. This process yields a junction with a depth of 0.12μm both for As⁺ and BF₂⁺ implants. The junction formation mechanism is discussed from the viewpoint of dopant redistribution behaviors in the CoSi₂/Si bilayered structure.

PACC: 7340L, 6170W, 6630J, 8140E