

# 固相反应和离子注入制备硅化镍薄膜\*

张兴旺†

(中国科学院半导体研究所 半导体材料重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 采用固相反应和镍离子注入硅方法分别制备了硅化镍薄膜, 利用卢瑟福背散射谱(RBS), X射线衍射(XRD)和喇曼光谱对它们的成分和结构进行了表征. 结果表明固相反应方法中, 硅化镍薄膜的相结构取决于不同的热退火条件, 纯相的  $\text{NiSi}_2$  薄膜需要在高温(1123K)下两步热退火才能获得. 而利用离子注入方法, 则可以在较低温度(523K)下直接得到单相的  $\text{NiSi}_2$  薄膜. 在 30~400K 范围内测量了它们的电阻率和霍尔迁移率随温度的变化关系, 结果表明固相反应制备的  $\text{NiSi}$  和  $\text{NiSi}_2$  薄膜都表现出典型的金属性电导行为, 而离子注入制备的  $\text{NiSi}_2$  薄膜则表现出完全不同的电学性质.

**关键词:** 固相反应; 离子束合成; 硅化镍薄膜; 电学性质

**PACC:** 8115N; 7360; 8130

**中图分类号:** TN304

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)S0-0131-05

## 1 引言

金属硅化物具有低电阻率、良好的热稳定性和化学稳定性以及与现代硅工艺的兼容性, 可以应用于集成电路和微电子工业上的金属接触、互连、肖特基接触以及新器件的研制<sup>[1,2]</sup>. 目前已有多种方法制备金属硅化物薄膜, 包括固相反应(SPR)<sup>[3]</sup>、离子束混合<sup>[4]</sup>、分子束外延<sup>[5]</sup>和高能离子注入<sup>[6,7]</sup>等. 固相反应是在硅上用蒸发或溅射的方法沉积一层镍薄膜, 然后用退火的方法使镍和硅发生反应形成硅化物. 离子束混合是采用惰性气体离子轰击硅表面上的金属层, 由于离子的碰撞而引起硅化物的生长. 分子束外延则是利用超高真空在加热的硅衬底上共沉积金属和硅而形成金属硅化物. 此外, 离子注入高剂量、高能量的金属离子进入硅衬底, 也可以直接或间接退火后形成金属硅化物. 基于各种方法的不同特点, 硅化物的形成过程及其生长动力学也完全不同, 对不同方法制备硅化物的形成机制及其性质的研究, 在基础研究和技术应用上都有着十分重要的意义. 硅化镍中的  $\text{NiSi}_2$  相不仅具有与硅相似的  $\text{CaF}_2$  结构, 而且有着与硅良好的晶格匹配(0.4%)和出色的热稳定性, 因此近年来受到各国研究人员的广泛关注和重视. 本文利用固相反应和镍离子注入硅方法分别制备了硅化镍薄膜, 并对它们的形成过程和电学输运性质进行了研究与比较.

## 2 实验

本实验采用固相反应和镍离子注入硅衬底两种方法制备硅化镍薄膜. 在固相反应制备硅化镍薄膜中, 首先利用射频溅射室温下在 Si(100)衬底上沉积厚度为 120nm 的金属 Ni 薄膜, 然后对硅衬底上的 Ni 薄膜, 在氩氛围下进行不同温度、不同时间间隔的快速热退火(RTA), 最终得到具有不同结构的硅化镍薄膜. 在离子注入制备硅化镍薄膜过程中, 将金属蒸发真空弧(MEVVA)产生的宽束、大束流密度的 Ni 离子注入到 Si(100)衬底中, 从而直接形成硅化镍薄膜<sup>[7,8]</sup>. 本实验中加速电压、离子流密度和离子剂量分别为 65kV,  $13\mu\text{A}/\text{cm}^2$  和  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ . 由于 MEVVA 源中金属离子的多电荷态效应, 当前研究中 Ni 离子的平均注入能量是 117keV. 离子注入过程中, 靶室真空度为  $8 \times 10^{-4} \text{Pa}$ . 衬底温度由离子束的自加热效应(离子流密度)决定, 本实验中衬底温度为 523K.

利用卢瑟福背散射(RBS)法对样品进行了元素成分分析(使用  $2.0\text{MeV}^4\text{He}^{2+}$ , 散射角  $170^\circ$ )和厚度测量. 为了表征硅化镍薄膜的相结构, 我们做了 X射线衍射(XRD)和喇曼谱测量, 掠角(入射角为  $1^\circ$ ) XRD 测量在 Siemens D5000 X 射线衍射仪上进行(使用  $\text{CuK}\alpha$  射线), 显微喇曼谱在 Renishaw Raman 2000 谱仪上完成(使用 514.5nm 的氩离子激光器). 利用 Van der Paul 方法在 30~400K 范围内

\* 中国科学院百人计划资助项目

† 通信作者. Email: xwzhang@semi.ac.cn

2005-10-28 收到

测量了样品的电阻率和霍尔迁移率随温度的变化关系.

### 3 结果与讨论

图 1 给出了利用固相反应方法制备的硅化镍薄膜的 RBS 谱,各样品相对应的快速热退火条件列于表 1. 作为比较在图 1 中也给出了快速热退火之前的金属 Ni 薄膜和离子注入方法制备的硅化镍薄膜的 RBS 谱. 从图 1 中可以看到,快速热退火之后, Ni 原子的 RBS 信号明显下降并展宽,同时 Si 衬底信号之前形成一个明显的台阶,表明金属 Ni 原子扩散进入 Si 衬底并形成硅化物. 利用 RUMP 程序<sup>[9]</sup>对图 1 中的 RBS 谱进行了拟合,从拟合结果得到硅化

物薄膜的厚度和 Si : Ni 的成分比,其结果也列于表 1 中. 从表 1 中可看到,873~1073K 退火 60s 后, Si : Ni 的成分比均接近 1 : 1,显示薄膜的主要成分为 NiSi. 当退火温度升高到 1123K 时, Si : Ni 的成分比迅速增加为 1.80 : 1,表明 1123K 高温下退火导致部分 NiSi 转变为富 Si 的 NiSi<sub>2</sub> 相. 两步快速退火 (如 30s 873K + 30s 1123K 退火) 也导致 Si : Ni 的成分比增加,延长两步快速退火高温阶段的时间 (30s 873K + 60s 1123K 退火),使得样品 G 的 Si : Ni 成分比 (1.95 : 1) 接近化学计量比的 NiSi<sub>2</sub> (2 : 1). 另外,离子注入得到的硅化镍样品 H,其 Si : Ni 的成分比为 2.05 : 1. 由于受注入离子能量的限制,薄膜厚度仅 60nm. 下面的 XRD 和喇曼谱的结果将进一步确认所形成硅化物的结构.

表 1 硅化镍薄膜的制备条件及表征结果

Table 1 Preparation conditions and characterization results of the nickel silicide films

样品编号	制备条件 (SPR:固相反应)	Si : Ni 原子比	厚度 /nm	XRD 确定的结构	电阻率(30K) /( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	电阻率(300K) /( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	霍尔迁移率(30K) /( $\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ )
A	SPR, 873K 60s	1.05	270	NiSi	1.6	12.6	-34
B	SPR, 973K 60s	1.08	280	NiSi	1.62	13	-36
C	SPR, 1073K 60s	1.10	275	NiSi	1.7	16.8	-28
D	SPR, 1123K 60s	1.80	400	NiSi + NiSi <sub>2</sub>	12.3	30.2	-5
E	SPR, 873K 30s + 1123K 15s	1.20	305	NiSi + NiSi <sub>2</sub>	2.7	21.8	-22
F	SPR, 873K 30s + 1123K 30s	1.66	385	NiSi + NiSi <sub>2</sub>	7.6	25.5	-14
G	SPR, 873K 30s + 1123K 60s	1.95	370	NiSi <sub>2</sub>	25	39.5	9.2
H	离子注入, 衬底温度 523K	2.05	60	NiSi <sub>2</sub>	24	38	15

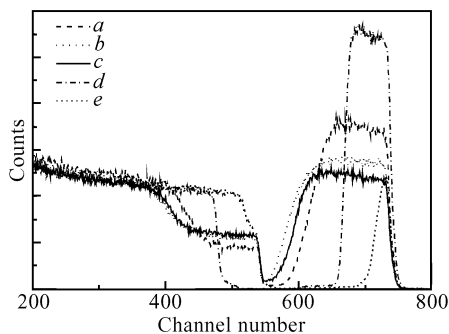


图 1 利用固相反应方法制备的硅化镍样品 A(a), 样品 F(b), 样品 G(c) 以及快速热退火之前的金属镍薄膜(d) 和离子注入方法制备的硅化镍样品 H(e) 的卢瑟福背散射谱

Fig.1 RBS Spectra of the nickel silicide films prepared by solid phase reaction for sample A(a), sample F(b), sample G(c) and the nickel film before annealing(d), RBS spectrum of the nickel silicide (sample H)(e) prepared by ion implantation.

与图 1 相应的各个样品的 XRD 谱如图 2 所示. 从图 2 中可清楚地看到样品 A(873K 退火 60s) 的各衍射峰均来源于单相的 NiSi, 样品 G(30s 873K

+ 60s 1123K 退火) 由纯的 NiSi<sub>2</sub> 相组成, 而样品 F (30s 873K + 30s 1123K 退火) 则同时含有 NiSi 和 NiSi<sub>2</sub> 两种结构的衍射峰. 从 RBS 和 XRD 的结果可看出, 在 873~1073K 的低温下退火, Ni 原子扩散到 Si 衬底中形成富 Ni 的 NiSi 相, 其生长机制为扩散控制的生长机制<sup>[3]</sup>. 随着退火温度升高到 850°C, NiSi<sub>2</sub> 在界面成核, 相应的生长机制转变为界面反应控制生长, 硅化物由富 Ni 的 NiSi 相转变成富 Si 的 NiSi<sub>2</sub> 结构<sup>[3]</sup>. 从图 2 中还可看到, 在低温下 (523K) 离子注入制备的样品 H 呈现出单一的 NiSi<sub>2</sub> 结构.

以上结果表明, 为得到单一的 NiSi<sub>2</sub> 相两种方法所需的衬底温度相差很大. 由固相反应方法制备硅化镍薄膜时, 其阈值温度约为 1123K, 即 1123K 以上才能得到单相的 NiSi<sub>2</sub> 结构, 这是因为固相反应是一种平衡条件下的生长过程, 其相结构的形成由 Ni-Si 相图决定. 图 2 的 XRD 结果表明, 利用离子注入 523K 就可以得到 NiSi<sub>2</sub> 结构. 我们知道离子注入硅化物合成过程属于非平衡过程, 因此注入原子短程扩散即可成核, 而扩散又受注入条件支配, 因

此动力学势垒相当低,所以在注入过程中即可形成硅化物<sup>[10]</sup>.因此利用离子注入这种非平衡成膜过程,可以在较低温度下得到所需的高温硅化物相,从而避免工艺过程中的高温过程.

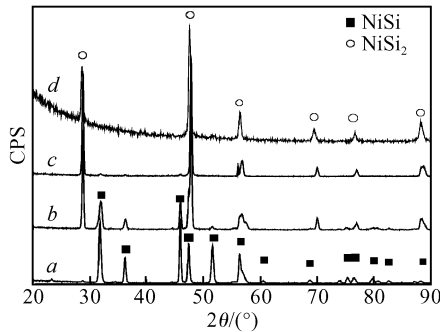


图2 样品A(a),样品F(b),样品G(c)和样品H(d)的X射线衍射图 图中■为NiSi相衍射峰,○为NiSi<sub>2</sub>相衍射峰  
Fig.2 XRD patterns of sample A(a), sample F(b), sample G(c) and sample H(d) The peaks marked by ■ and ○ are attributed to NiSi and NiSi<sub>2</sub> phases, respectively.

对样品A,G,H我们也测量了喇曼谱,结果如图3所示.样品A在198,217,258,293,363cm<sup>-1</sup>处呈现出5个明显的振动峰,它们均对应于NiSi的喇曼峰<sup>[11]</sup>.而对于纯NiSi<sub>2</sub>结构的样品G和H,它们的喇曼谱没有显示出明显的峰,只是在260~410cm<sup>-1</sup>之间显示出一个很宽的吸收带,该吸收带可归因于NiSi<sub>2</sub>的喇曼振动模,这与以前的结果一致<sup>[11]</sup>.实际上其他文献中已报道<sup>[11,12]</sup>,对于立方CaF<sub>2</sub>结构的NiSi<sub>2</sub>,很难观察到明显的喇曼峰.以上喇曼谱的结果进一步证实了不同的退火条件导致了硅化镍薄膜的不同结构.

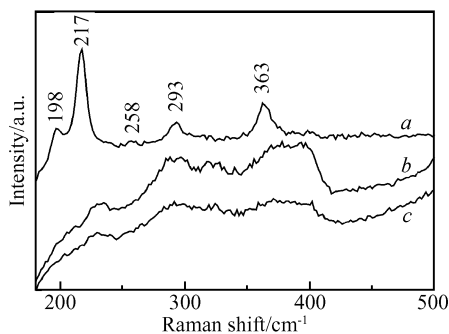


图3 样品A(a),样品G(b)和样品H(c)的喇曼谱  
Fig.3 Raman spectra of sample A(a), sample G(b) and sample H(c)

由固相反应方法制备的样品A,F和G的电阻率和霍尔迁移率随温度(30~400K)的变化关系如图4和图5所示.三个样品的电阻率的绝对值相差较大,但它们随温度的升高均近似线性增大,表现出

典型的金属性电导行为.显然它们服从经典的Matthiessen规则<sup>[13]</sup>,即 $\rho(T) = \rho_0 + \rho_s(T)$ ,其中 $\rho_0$ 表示与温度无关的剩余电阻率,它是由缺陷和杂质散射造成的,而 $\rho_s(T)$ 是声子对电阻率的贡献,具体形式可以由Bloch-Grueneisen理论给出<sup>[14]</sup>.从图5中可以看到,三个样品的霍尔迁移率随温度的变化关系则表现出完全不同的特点.样品G(NiSi<sub>2</sub>薄膜)的霍尔迁移率是正值,表明是空穴导电机制,且在30~400K的温度范围内霍尔迁移率基本保持一个常数,这与以前报道的CoSi<sub>2</sub>薄膜类似<sup>[15]</sup>.而样品A(NiSi薄膜)的霍尔迁移率是负值,属于电子导电,且随温度升高迁移率值下降,显示其主要散射机制为声子散射.值得注意的是,100K以下样品F(NiSi和NiSi<sub>2</sub>两相结构)与样品A类似,霍尔迁移率是负值,但在110~400K之间霍尔迁移率很小,几乎为零.这是因为在样品F中,NiSi和NiSi<sub>2</sub>两相共存,而它们自身分别为电子导电和空穴导电,对霍尔迁移率的贡献分别为负值和正值.此外样品F中Si:Ni=1.66:1,表明样品F中NiSi和NiSi<sub>2</sub>相刚好各占一半,在100K以下由于电子导电的NiSi的霍尔迁移率值较大,相互补偿的结果是霍尔迁移率为负值;而在110~400K之间它们的迁移率值接近,这就导致了样品F的霍尔迁移率表现值几乎为零.与此截然不同,由离子注入制备的NiSi<sub>2</sub>薄膜表现出完全不同的电学性质<sup>[7,8]</sup>,它们的电阻率、霍尔迁移率随温度的变化关系表现出峰、谷的特征.为解释这一奇特的电学输运性质,我们提出了一个两价带模型,并认为离子注入引起的NiSi<sub>2</sub>薄膜中的应力可能是导致NiSi<sub>2</sub>价带劈裂的原因<sup>[8]</sup>.

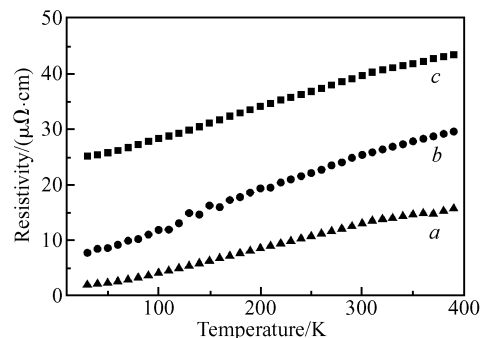


图4 样品A(a),样品F(b)和样品G(c)的电阻率随温度的变化关系  
Fig.4 Temperature dependence of the resistivity for sample A(a), sample F(b) and sample G(c)

另外,各样品在30K和300K处的电阻率及霍尔迁移率值也在表1中给出.样品A和G在30K时的电阻率值分别为 $1.6\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 和 $25\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,分别略高于文献报道的NiSi( $\rho_0 = 1.34\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )和NiSi<sub>2</sub>( $\rho_0 = 23.1\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )薄膜的剩余电阻率 $\rho_0$ <sup>[13]</sup>,

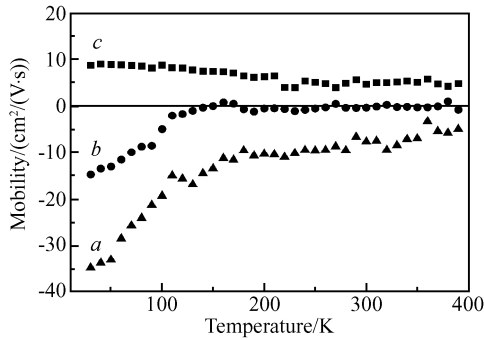


图 5 样品 A(a), 样品 F(b) 和样品 G(c) 的霍尔迁移率随温度的变化关系

Fig.5 Temperature dependence of the Hall mobility for sample A(a), sample F(b) and sample G(c)

但由我们的结果外推到 0K 时的  $\rho_0$  应该与文献值非常接近. 那些由 NiSi 和 NiSi<sub>2</sub> 两相结构组成的样品, 其电阻率值则处于单相的 NiSi 和 NiSi<sub>2</sub> 样品之间.

## 4 结论

由固相反应制备硅化镍薄膜, 在 1073K 的阈值温度以下退火得到单一的 NiSi 相, 在高温下两步热退火则可以得到纯的 NiSi<sub>2</sub> 相. 通过对退火条件的掌握, 可以方便地控制形成 NiSi 或 NiSi<sub>2</sub> 相. 另一方面, 采用离子注入这种非平衡成膜过程, 可以在较低温度(523K)下直接得到硅化镍的高温相(NiSi<sub>2</sub>). 固相反应制备的 NiSi 和 NiSi<sub>2</sub> 薄膜都表现出典型的金属性导电行为, 但由于它们分别为电子和空穴导电, 含 NiSi 和 NiSi<sub>2</sub> 混合相的薄膜表现出补偿现象, 而离子注入制备的 NiSi<sub>2</sub> 薄膜则表现出完全不同的电学性质.

## 参考文献

[1] Reader A H, Van Ommen A H, Weijs P J W, et al. Transition metal silicides in silicon technology. Rep Prog Phys, 1993, 56 (11): 1397

- [2] Mantl S. Ion beam synthesis of epitaxial silicides: fabrication, characterization and applications. Mater Sci Report, 1992, 8: 1
- [3] D'Heurle F M, Petersson C S. Formation of thin films of CoSi<sub>2</sub>: nucleation and diffusion mechanisms. Thin Solid Films, 1985, 128 (3/4): 283
- [4] Chen L J, Hung L S, Mayer J W, et al. Epitaxial NiSi<sub>2</sub> formation by pulsed ion beam annealing. Appl Phys Lett, 1982, 40 (7): 595
- [5] Vinh L, Chevrier J, Derrien H. Epitaxial growth of Fe-Si compounds on the silicon (111) face. Phys Rev B, 1992, 46 (24): 15946
- [6] Zhu H N, Gao K Y, Liu B X. Pattern evolution of NiSi<sub>2</sub> grown on a Si surface upon high-current pulsed Ni-ion implantation. Phys Rev B, 2000, 62(3): 1647
- [7] Zhang X W, Wong S P, Cheung W Y, et al. Electrical transport properties of NiSi<sub>2</sub> layers synthesized by metal vapor vacuum-arc ion implantation: temperature dependence and twoband model. Appl Phys Lett, 2002, 80(2): 249
- [8] Zhang X W, Wong S P, Cheung W Y. Effects of stress on electrical transport properties of nickel silicide thin layers synthesized by Ni-ion implantation. J Appl Phys, 2002, 92 (7): 3778
- [9] Doolittle L R. Algorithms for the rapid simulation of Ruthenium backscattering spectra. Nucl Instrum Meth B, 1985, 9 (3): 344
- [10] Radermacher K, Mantl S, Dieker Ch, et al. Ion beam synthesis of buried  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> layers. Appl Phys Lett, 1991, 59(17): 2145
- [11] Lee P S, Mangelinck D, Pey K L, et al. Micro-Raman spectroscopy investigation of nickel silicides and nickel (platinum) silicides. Electrochem Solid-State Lett, 2000, 3(3): 153
- [12] Rodriguez A P, Roca E, Jawhari T, et al. Non-destructive characterization of the uniformity of thin cobalt disilicide films by Raman microprobe measurements. Thin Solid Films, 1994, 251(1): 45
- [13] Nava F, Tu K N, Thomas O, et al. Electrical and optical properties of silicide single crystals and thin films. Mater Sci Rept, 1993, 9: 141
- [14] Ziman J M. Principles of the theory of solids. Cambridge: Cambridge University Press, 1972
- [15] Van Ommen A H, Bulle-Lieuwma C W T, Ottenheim J J M, et al. Ion beam synthesis of heteroepitaxial Si/CoSi<sub>2</sub>/Si structures. J Appl Phys, 1990, 67(4): 1767

## Growth of Nickel Silicide Thin Films by Solid Phase Reaction and Ion Beam Synthesis

Zhang Xingwang <sup>†</sup>

(Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Nickel silicide thin films were prepared by solid phase reaction (SPR) and ion beam synthesis (IBS). The samples were characterized by using Rutherford backscattering spectrometry (RBS), X-ray diffraction (XRD), micro-Raman spectroscopy, electrical resistivity and Hall effect measurements. The structures of nickel silicide films prepared by solid phase reaction depended on the post-annealing conditions, and the nickel disilicide ( $\text{NiSi}_2$ ) phase was formed after a two-step annealing at 1123K, while the  $\text{NiSi}_2$  layers were obtained directly by ion beam synthesis at low temperature (523K). The temperature dependence of the sheet resistivity and the Hall mobility from 30 to 400K showed typical metallic behavior for nickel silicides prepared by SPR and peculiar peak and valley features for the  $\text{NiSi}_2$  layers synthesized by IBS.

**Key words:** solid phase reaction; ion beam synthesis; nickel silicide films; electrical properties

**PACC:** 8115N; 7360; 8130

**Article ID:** 0253-4177(2006)S0-0131-05

---

\* Project supported by the Hundreds Talents Project of the Chinese Academy of Sciences

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: xwzhang@semi.ac.cn

Received 28 October 2005