

Ni/Si, Pt/Si, Ir/Si 系的 As 离子注入和退火

吴春武 殷士端 张敬平 范燮文

(中国科学院半导体研究所)

刘家瑞 朱沛然

(中国科学院物理研究所)

1988年6月2日收到

本文用 RBS, AES, TEM 和 X 射线衍射等实验方法, 分析比较了 Ni/Si, Pt/Si, Ir/Si 系统在室温下 As 离子混合和热退火的行为。得出在 Ni/Si 系统中, 硅混合量 Ω_{Si} 与剂量 Φ 的平方根成正比, 形成 Ni_3Si 相。在 Pt/Si 系中, 硅混合量也与剂量的平方根成正比, 先后形成 Pt_3Si 和 Pt_2Si 相。对 Ir/Si 系, Ω_{Si} 与 Φ 则是线性关系: $\Omega_{Si} = a\Phi + b$, 未测到化学相。实验表明: 离子束混合能大大增强金属和硅化物的化学反应。在离子混合和退火形成硅化物的过程中, 注入杂质 As 的分布有显著变化。

主题词: 离子注入, 离子束混合, 硅化物

一、引言

金属硅化物与硅的接触, 以其平整界面, 低电阻率, 高热稳定性等一系列优点, 在 VLSI 研制中引起了广泛的兴趣^[1]。最近 Pt, Co, Ti 等硅化物自对准工艺已向实际应用方面发展^[2]。离子束混合作为一种低温工艺, 近年来在材料改性上得到广泛的研究和应用。由于其高剂量掺杂, 高能量淀积和极快速淬火等特点, 可以在低温下引起两种不同物质的互扩散和形成一些亚稳相, 在物理研究和实际应用方面都有重大意义^[3]。

本文在 Ni/Si, Pt/Si, Ir/Si 系中注入 As^+ 离子, 利用离子混合效应诱导金属与硅的扩散和反应。通过分析不同系统的组分, 化学相和结构的变化, 观察不同金属与硅的混合规律和效果, 以及它们对热反应的增强作用。同时用 RBS 和扩散电阻方法, 分析考察了注入杂质 As 的分布和退火后的再分布。

二、实验条件

本实验采用电阻率为 8—12Ω·cm 的 P 型(111)Si 和 12—18Ω·cm N 型(111)Si 作衬底。Ir, Pt 为溅射镀膜, Ni 为蒸发镀膜。室温下注入 As 离子以引起离子束混合。注入,

退火条件和样品膜厚列于表 1 中。

表 1 样品制备参数(注入 As^+ 离子)

样 品	能 量 (keV)	剂 量 (As/cm^2)	射 程 ^(a) (\AA)	膜 厚 (\AA)	FA ^(b) ($^\circ\text{C}$, 30分钟)	RTA ^(c) ($^\circ\text{C}$, 4秒)
Ni/Si	300	$1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16}$	1200	550	300—700	1000
Pt/Si	180	$1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{16}$	320	1100	300—500	1000
Ir/Si	180	$2 \times 10^{15} - 2 \times 10^{16}$	330	300	300—1000	1100

(a) 射程为纯金属中的射程。

(b) FA——真空炉温退火, 温度为 300, 500, 700 及 1000 $^\circ\text{C}$ 。

(c) RTA——快速热退火, 氮气保护。

离子束背散射实验在 $2 \times 1.7\text{MV}$ 串列加速器上完成, 散射角为 165° , 对部分薄层样品, 采用掠角入射, 以提高深度分辨率。这时散射角不变, 入射角为 60° , 反射角为 75° , 分析束为 $2.0\text{MeV} \text{He}^+$ 离子。

对部分样品, 作了剥层俄歇分析以测量样品的浓度随深度的分布; 作了 X 光衍射和 TEM 分析以确定其生成化学相和结构; 作了扩展电阻测量以测量其载流子的浓度分布。

三、结果和讨论

1. Ni/Si 系统

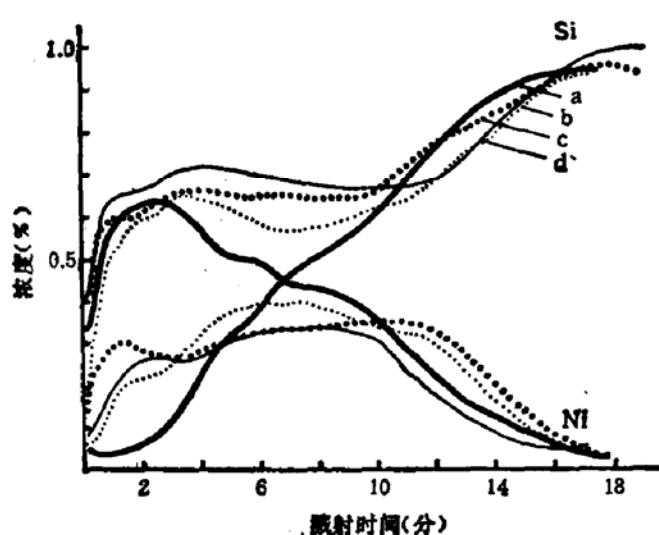


图 1 用剥层俄歇测量不同注入剂量样品浓度随溅射时间(深度)的变化关系

其中 a—— $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, b—— $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$,
c—— $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, d—— $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$

的混合层中形成了约 300\AA 大小的硅化物大晶粒, 这层基本上是这些多晶与 Ni-Si 非晶

图 1 是 Ni/Si 系样品的 AES 所测浓度随溅射时间的变化关系。可以看出, 在 $1 \times 10^{15} \text{As}/\text{cm}^2$ 注入时, Ni-Si 界面开始混合。这时近表面区没有明显的混合发生, X 光衍射没有测到化学相。 $2 \times 10^{15} \text{As}/\text{cm}^2$ 注入后近表面区硅混合量明显增加, 形成了 Ni-Si 组分比为 1:1.6 的混合层, X 光衍射测得此时生成了 Ni_3Si 相, 以后两个剂量注入, 形成了组分比为 1:2 的均匀混合层, X 光衍射没有测到新的化学相, 说明混合层为多晶 Ni_3Si 硅化物和非晶 Ni-Si 的混合物。图 2 是 Ni/Si 注入 $1 \times 10^{16} \text{As}/\text{cm}^2$ 后的透射电镜像*。可以看出, 在 1300\AA 左右

* 图 2 见图版 I

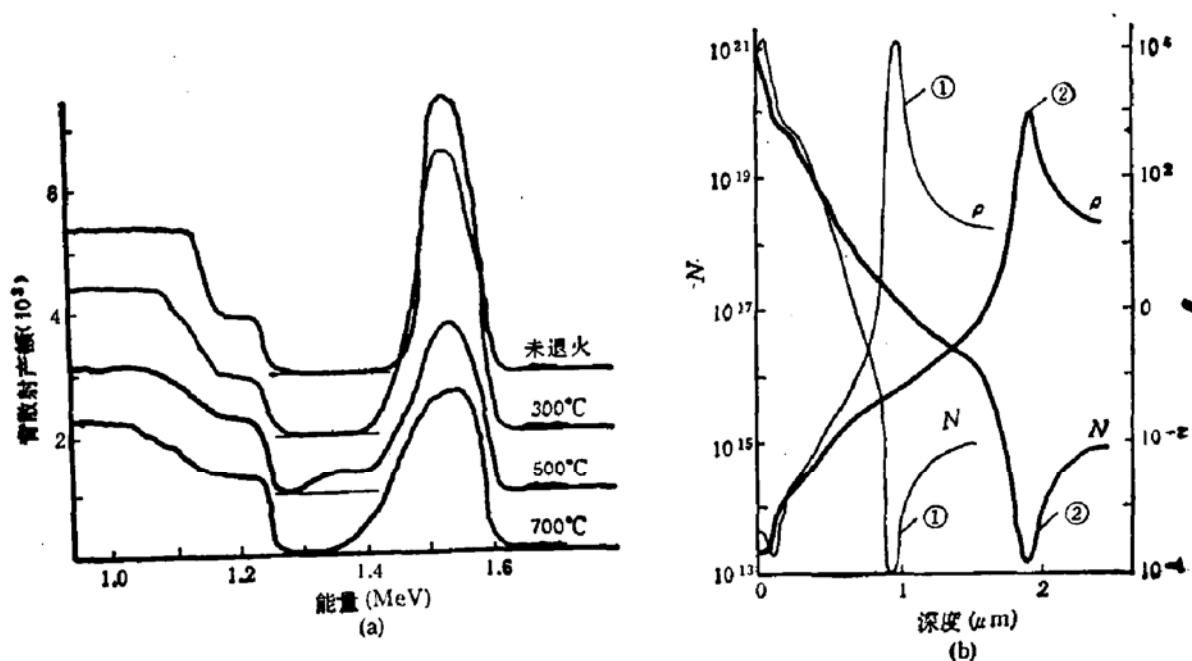


图 3(a) Ni/Si 注入 $2 \times 10^{15} \text{ As}/\text{cm}^2$ 后, 进行 300, 500 及 700°C, 30 分钟退火的 RBS 谱

图 3(b), Ni/Si 注入 $1 \times 10^{16} \text{ As}/\text{cm}^2$ 后, 1000°C, 4 秒(1)及 700°C, 30 分钟(2)退火样品的电阻率和载流子浓度随深度的分布

的混合物。在其下是一层 1000 Å 左右的非晶硅, 在非晶硅之下是一些缺陷。

图 3(a) 是 Ni/Si 注入 $2 \times 10^{15} \text{ As}/\text{cm}^2$ 后进行 300, 500 及 700°C, 30 分钟退火后的 RBS 谱, 可以看出, 离子注入后, 样品形成基本均匀的混合层, 界面较平整。硅化物的硅谱与阶跃平台型。而在不同温度退火后, 界面相互渗透严重, 同时 Ni 与 Si 的反应量增加。从衬底 Si 到硅化物的 Si 谱之间, 形成了一个缓变的过渡区。700°C 退火时, 其界面过渡区宽为 1000 Å 左右(与电镜测到的非晶硅或损伤硅区的厚度相当)。

通过金属层在 P 型硅中注入 As^+ 离子并结合退火, 可以形成 NP 结。图 3(b) 是 Ni/Si 注入 $1 \times 10^{16} \text{ As}/\text{cm}^2$ 后, 1000°C, 4 秒钟及 700°C, 30 分钟退火样品的电阻率和载流子浓度随深度的分布。可以看出, 这两种方法形成的结都相当深, 1000°C, 4 秒退火样品结深为 0.8 μm 左右, 而 700°C, 30 分钟退火样品结深更大, 为 1.8 μm 左右。在大约 0.15 μm 左右的硅化物层下, 是一个大的缓变过渡区。其下是一个变化明显的 NP 反型层。

综合上述实验结果, 可以看出, 对 Ni/Si 系, 由于注入离子射程远大于膜厚, 在离子诱导形成 Ni-Si 混合层的同时, 也形成了大约 1000 Å 的非晶硅, 其下为有大量缺陷的衬底硅, 使得此样品退火后, Ni-Si 互扩散严重, 硅化物膜与衬底之间形成的过渡区也约为 1000 Å, 界面不平整。此外 As 在损伤硅中快速扩散, 从而分布在硅化物以下很宽的区域内。这两点对于形成欧姆接触和浅结都是不利的。

2. Pt/Si 系统

在 Pt/Si 系中, 为了考察级联碰撞区离开界面的离子混合及化学反应。同时也考察注入金属铂层中的 As 离子在注入过程及退火后的再分布, 以及形成 NP 结的情况。与上节相反, 我们使注入离子射程 $R_p = 320 \text{ \AA}$, 远小于金属膜厚 $d = 1100 \text{ \AA}$ 。最后, 将它

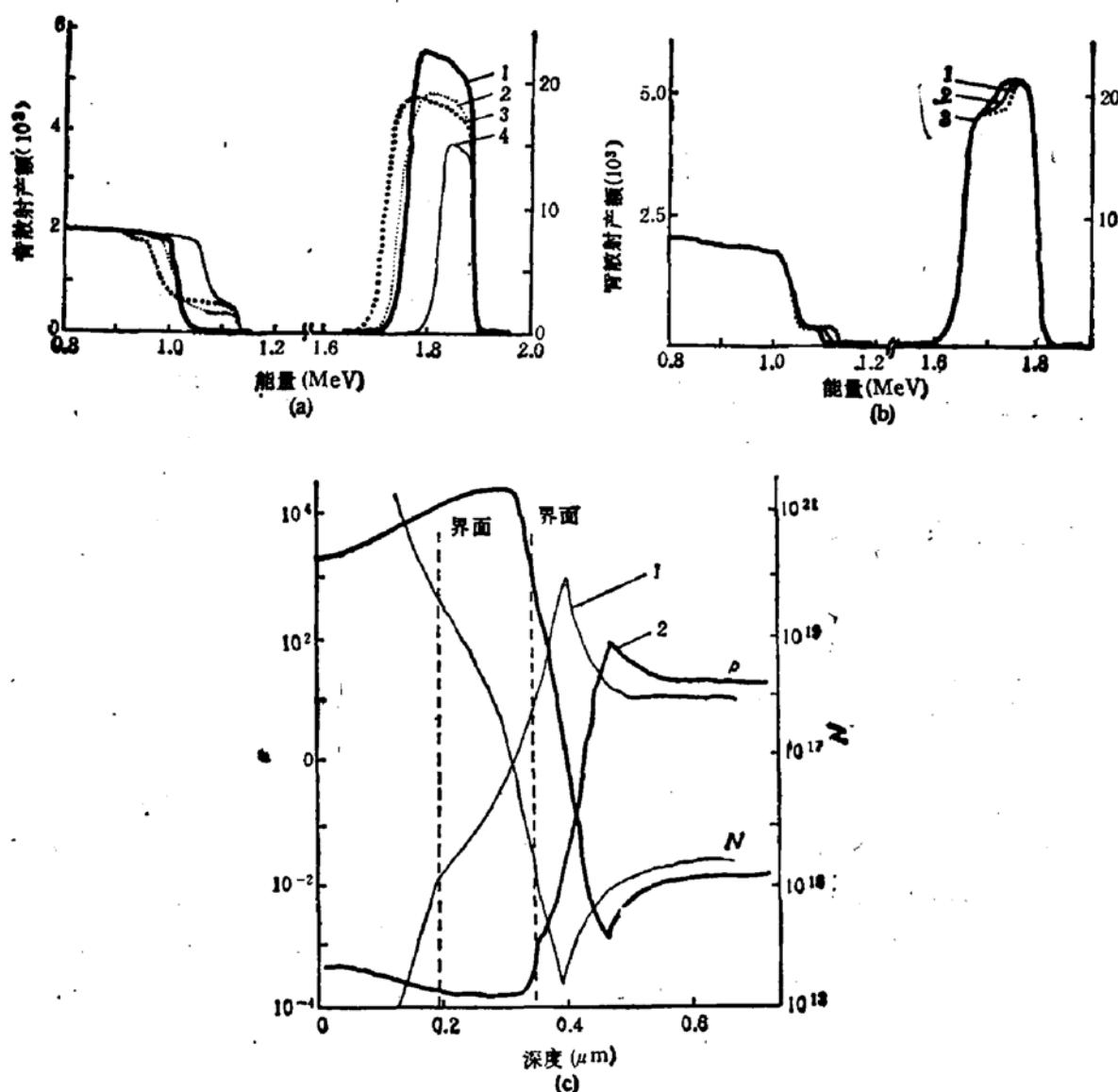


图4 (a) 室温下, Pt/Si 系注入不同剂量 As 离子样品的 RBS 谱. 1— $1 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$, 2— $3 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$, 3— $6 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$, 4— $1 \times 10^{16} \text{ As/cm}^2$. (b) 不同样品退火效果比较的 RBS 谱. 1—Pt/Si 注入 $1 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$, 2—硅中注入 $5 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$ 再镀铂, 3—单晶硅镀铂, 退火条件: 300°C , 30 分钟 (c) 硅中注入 $5 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$ 后镀铂膜: (1) 和 Pt/Si 注入 $6 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$, (2) 1000°C , 4 秒快速退火的电阻率和载流子浓度随深度的分布图

与硅中注入 As 离子后再镀铂膜, 通过热反应形成硅化物和 NP 结的情况作一对比.

图 4(a) 是 Pt/Si 系在室温下, 不同剂量的 As⁺ 离子注入样品的 RBS 谱. 可以看出, 在剂量大于 $3 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$ 之后, 混合效果明显, 形成了 Pt:Si = 2:1 的混合层, 加大剂量, 可形成 Pt:Si = 1:1 的混合层. 在 $1 \times 10^{16} \text{ As/cm}^2$ 大剂量注入时, 产生了严重的溅射现象, 反映为 RBS 谱上 Pt 谱面积明显减少, 反应硅层的面积也减少, 然而混合层的组分比无明显变化. 我们估计在 $6 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$ 注入后, 形成了饱和的组分比 1:1. 在更大剂量注入下, 这层多晶混合层结构松散, 易于溅射, 因此在大剂量注入时发生了严重的溅射现象. X 光金相分析发现: 在 $1 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$ 剂量下, 虽然从 RBS 谱上看不出明显的混合, 实际上已形成了 Pt₃Si 富铂相. 剂量为 $3 \times 10^{15} \text{ As/cm}^2$ 时, Pt₃Si 相消失, 形成

Pt_3Si 相, 继续加大剂量, 没有新相形成。其混合层中硅的百分比与剂量的关系为 $x \sim \sqrt{\phi}$, 当 $x > 50\%$, 出现饱和趋势。

图 4(b) 是关于不同样品退火效果比较的 RBS 谱, 图中三个样品的退火条件均为 300°C , 30 分钟, 这些样品是: 硅上镀金属铂膜后, 注入 $1 \times 10^{15}\text{As/cm}^2$ (曲线 1); 硅衬底注入 $5 \times 10^{15}\text{As/cm}^2$, 再镀铂膜 (曲线 2), 以及未注入的单晶硅与铂膜直接反应。可以看出, 离子混合 Pt/Si 样品的反应最快, 损伤硅与铂反应次之, 单晶硅与铂的反应最慢。

图 4(c) 是 Pt/Si 系注入 $6 \times 10^{15}\text{As/cm}^2$ 及硅中注入 $5 \times 10^{15}\text{As/cm}^2$ 后镀铂膜两种样品, 1000°C , 4 秒钟快速退火的电阻率和载流子浓度分布图。可以看出, N 型载流子分布在界面以下很浅的区域内。样品 1, 此区为 800\AA 左右; 样品 2, 此区为 1800\AA 。

图 5 是硅中注入 $5 \times 10^{15}\text{As/cm}^2$ 后镀上铂膜, 经 500°C , 30 分钟热反应后样品的透射电镜像*。可以看出, 硅化物与硅的界面平整, 界面下是较完整的硅衬底。在反应的硅化物层中形成了大晶粒的硅化物和一些非晶 $\text{Pt} + \text{Si}$ 的混合物。

在本系统中, As 离子在 Pt 层中的射程远小于此金属层的厚度。我们知道, 离子束混合是通过界面的离子, 在界面附近的级联碰撞和诱导两层不同物质的增强扩散产生的^[4]。在本实验中, As 离子的级联区在界面之前。什么原因引起 $\text{Pt}-\text{Si}$ 混合并反应的呢? 可以认为有两个效应起了主要作用。其一是注入铂中的 As 离子, 与 Pt 原子发生大量碰撞, 同时也引起 Pt 原子相互碰撞, 产生级联碰撞团。这个区的原子以极快速度运动, 借助于碰撞在 Pt 膜中产生的缺陷向外运动, 又由于近贵金属在 Si 中扩散较快, 这些运动的离子通过界面扩散到硅中, 使硅中原子间键减弱, 从而导致硅向外扩散, 引起界面反应。这些硅中的点缺陷又进一步加强 $\text{Pt}-\text{Si}$ 的互扩散, 同时也引起注入杂质 As 的再分布。另一原因是热效应, 注入离子的能量转化为热能, 引起铂与衬底硅的互扩散和热反应。由于以上两种原因, 使得虽然注入离子的级联区未达到界面, $\text{Pt}-\text{Si}$ 系统仍能混合并形成硅化物。其中剂量为 $1 \times 10^{15}\text{As/cm}^2$ 时所形成的 Pt_3Si 相, 与一般报道的热反应和离子束混合的第一相 Pt_3Si 不同^[5]。我们估计是级联区设在 Pt 膜中产生的特有相, 因为此时剂量为 $1 \times 10^{15}\text{As/cm}^2$, 混合和扩散到 Pt 膜中的 Si 原子很少, 而级联碰撞在 Pt 膜中形成了局部高热区, 这样就会发生远离平衡态相变。这种相变过程由系统瞬时的自由能下降速度决定^[6]。在 Pt 原子多, Si 原子少的情况下, 形成 Pt_3Si 是符合降低系统自由能要求的, 因此在小剂量 $1 \times 10^{15}\text{As/cm}^2$ 注入时, 形成了亚稳相 Pt_3Si , 在加大剂量时, 此相消失, 产生 Pt_3Si 相。

由以上对于 $\text{Pt}-\text{Si}$ 的离子混合, 化学反应过程的描述, 可以认为注入杂质 As 参与了 $\text{Pt}-\text{Si}$ 之间的混合和扩散, 并由于此混合, 扩散及化学反应而得到了再分布, 因此注入杂质 As 不是完全分布在硅化物混合层中, 而是有部分杂质分布在界面后 1000\AA 左右的硅层中, 这种杂质再分布现象称为雪犁效应^[7], 可用来形成浅结。

3. Ir/Si 系统

对于 Ir/Si 系, As 离子的射程约等于膜厚, 离子混合的级联碰撞区正好在界面。

图 6(a) 是 Ir/Si 在室温下注入不同剂量 As 离子样品的 RBS 谱。从图上可以看出, Ir/Si 系的离子混合比 $\text{Ni}/\text{Si}, \text{Pt}/\text{Si}$ 困难。剂量要高达 $5 \times 10^{15}\text{As/cm}^2$ 才发生明显

* 图 5 见图版 II。

的混合,形成 $\text{Ir:Si} \approx 1.2$ 的均匀层,而在 $1 \times 10^{16} \text{ As/cm}^2$ 和 $2 \times 10^{16} \text{ As/cm}^2$ 等大剂量注入时,混合层组分不均匀,靠近界面的区域硅原子含量大些。其硅混合量 Q_{Si} 与剂量关系为 $Q_{\text{Si}} = a\Phi + b$, 呈线性,这与 Ni/Si , Pt/Si 是完全不同的。 X 光金相分析未能测出任何化学相,说明混合层基本上是非晶的 $\text{Ir} + \text{Si}$ 。

Ir/Si 系注入 $1 \times 10^{16} \text{ As/cm}^2$ 后, 700°C 及 1000°C , 30 分钟退火样品的载流子浓度的深度分布如图 6(b) 所示。可以看出,在 1000°C 退火后,形成了均匀的硅化物层,衬底硅中 NP 结的结深为 4000 \AA 左右,而且近界面硅层的载流子浓度不高,只有 $10^{15}/\text{cm}^3$ 左右。

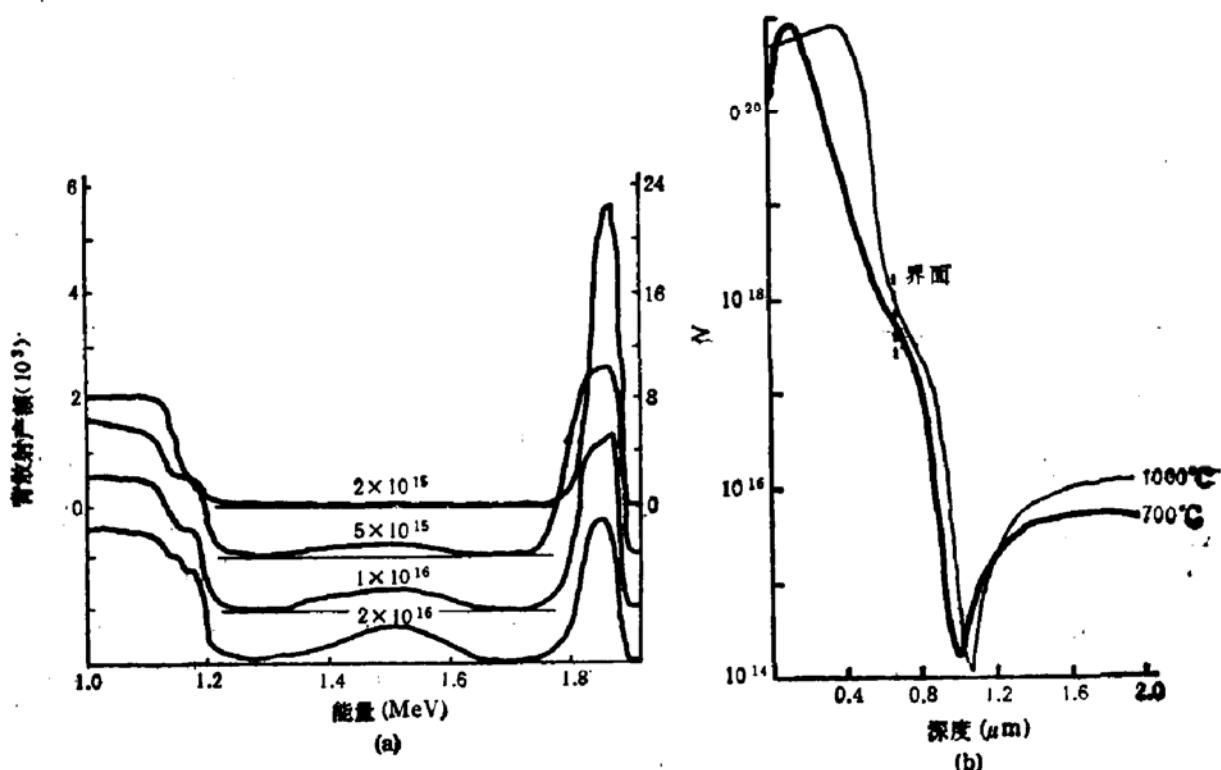


图 6 (a) 不同剂量 As 离子注入 Ir/Si 样品的 RBS 谱 (b) Ir/Si 注入 $1 \times 10^{16} \text{ As/cm}^2$, 700°C 及 1000°C , 30 分钟退火样品的载流子浓度分布图

将 Ir/Si 系与 Pt/Si 系比较,可以看出,虽然 Ir, Pt 是近邻原子,有相近的原子量,碰撞引起的混合效果相似,但其混合规律是完全不同的。 Ir/Si 是界面反应控制型^[9],其混合量 Q_{Si} 与剂量 Φ 有线性关系,而且组分出现分层现象, Pt/Si 是扩散控制型,其混合量 Q_{Si} 与剂量的平方根 $\sqrt{\Phi}$ 成正比,混合层是均匀一致的。它们的差别说明在离子束诱导形成硅化物过程中,化学驱动力的影响很大,混合和反应与异质双层的物理化学性质有很大关系^[10],因此不能单从碰撞,扩散等方面来考察它。

Ir/Si 系中的杂质 As 的再分布,也与 Ni/Si , Pt/Si 系中大不相同。如前所述, Pt/Si 系有明显的雪崩效应,致使杂质 As 在硅化物下的衬底硅中有浅区堆积。 Ir/Si 系统无此效应,大量的杂质 As 扩散到 Ir-Si 混合层中,或通过此混合层向外扩散。因此衬底 N 区浓度只有 $10^{15}/\text{cm}^3$ 。考察 RBS 测量的 Ir/Si 注入 $2 \times 10^{16} \text{ As/cm}^2$ 及其 1000°C , 30 分钟退火样品的杂质 As 分布,可得出同样结论, As 杂质未能在界面下硅层中堆积下来,而是扩散掉了。显然这对于形成 N^+P 结是不利的。

四、结 论

通过对以上实验结果的分析讨论,得出如下结论:

- 1) Ni, Pt 两种近贵金属与硅混合时,混合量与剂量的平方根成正比,是扩散为主的,对 Ir/Si 系,混合量与剂量有线性关系,是界面反应型。
 - 2) 在 As 离子诱导双层结构形成硅化物过程中,As 杂质参与扩散,并增强了双层之间的混合,同时自身也发生了再分布。
 - 3) 注入离子射程大于膜厚,杂质分布在界面下很大的区域内,硅化物与硅的界面不平整,不利于形成浅结。利用近贵金属注入和退火形成硅化物时的雪犁效应,可在界面后的硅层中形成浅区的杂质堆积,可用来形成浅结。
- 、感谢物理所杨锋、任孟眉等同志的协作,和半导体所杨丽卿同志协助电学测量。

参 考 文 献

- [1] S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Application* (Academic, New York, 1983).
- [2] S. P. Murarka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**, 1325(1986).
- [3] B. R. Appleton, *Ion Implantation and Beam Processing*, eds. J. S. Williams and J. M. Poate, (Academic, New York, 1984).
- [4] S. Matteson and M-A. Nicolet, *Nucl. Instr. and Method*, **181/183**, 75(1983).
- [5] B. M. Paine and R. S. Averback, *Nucl. Instr. and Method*, **B7/8**, 670(1985).
- [6] R. W. Bene, *J. Appl. Phys.*, **61**, 1826(1987).
- [7] M. Wittmer and K. N. Tu, *Phys. Rev.*, **B29**, 2010(1984).
- [8] S. V. Vasiljev, N. N. Gerasimenko, V. V. Kalinin and V. S. Kalikauskas, *Nucl. Instr. and Method*, **B19/20**, 749(1987).
- [9] Toshihiko Kanayarma, Hisao Tanoue and Toshio Tsurushima, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **23**, 277(1984).
- [10] T. W. Workman, Y. T. Cheng, W. L. Johnson and M-A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1485(1987).

Ion Implantation and Thermal Annealing of Ni/Si, Pt/Si and Ir/Si

Wu, Chunwu, Yin, Shiduan Zhang, Jingping Fan Tiwen

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Liu Jiarui and Zhu Peiran

(Institute of Physics, Academia Sinica)

Abstract

RBS, AES, TEM and X-ray diffraction were used to analyze the As ion implantation and thermal annealing of Ni/Si, Pt/Si and Ir/Si systems. The experimental results show that: In Ni/Si system, the amount of mixed silicon Q_{Si} is proportional to the square root of fluence ϕ , and Ni₃Si silicide is formed; In Pt/Si, Q_{Si} and ϕ have the same relationship $Q_{Si} \sim \sqrt{\phi}$ as Ni/Si system, and silicides Pt₃Si and Pt₂Si are formed; In Ir/Si system, Q_{Si} and ϕ have a linear relation $Q_{Si} = a\phi + b$, and no silicide is detected. In summary, ion mixing can enhance the chemical reaction between metal and silicon apparently. During the ion mixing and thermal annealing, implanted impurity As has redistributed.

KEY WORDS: Ion implantation, Ion mixing, Silicide, Chemical phase, Enhanced-diffusion