

用强流金属离子源研究 Ti-Si 化合物的形成

朱德华 卢红波 柳百新

(清华大学材料科学与工程系 北京 10084)

摘要 利用金属蒸汽真空弧(MEVVA)离子源引出强流 Ti 离子注入单晶硅,当 MEVVA 源引出电压为 40kV,束流密度达到 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$,Ti 离子剂量为 $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$,Ti 离子注入单晶硅可得到 C54-TiSi₂ 的注入层,且薄层电阻低于 $3.0\Omega/\square$. 本文用束流热效应讨论了形成硅化物的机理.

PACC: 6180J, 6855, 7360D

1 引言

金属硅化物具有低电阻率和高温稳定性,因此是作为大规模集成电路器件的栅极和欧姆接触的一种极有吸引力的材料. 在众多的金属硅化物中,C54-TiSi₂ 电阻率最低,从七十年代起,人们对 Ti-Si 系统各硅化物形成的热力学和动力学条件进行了大量的研究^[1,2]. 研制硅化物的方法通常是采用热退火或离子束混合,使淀积在单晶硅上的金属薄膜与硅衬底发生反应,从而形成金属硅化物. 近年来发展的大剂量金属离子注入单晶硅经再退火形成硅化物的离子束合成技术在研制硅化物方面日趋成熟,已成为获得高质量硅化物的另一途径^[3].

然而,常规的离子源,不能或难以产生束流很强的金属离子束,因此要获得剂量大于 $10^{17}/\text{cm}^2$ 的金属离子需要很长时间. 八十年代中期发展的金属蒸汽真空弧(MEVVA)离子源^[4],可以提供束流强度很高的各种金属离子束. 强流金属离子束的获得一方面提高了高剂量金属离子注入的效率,另一个重要的方面是强流束会引起明显的温升效应^[5],因此利用强流金属离子注入单晶硅,可望在不需作注入后退火处理的工艺条件下,直接获得不存在界面的硅化物注入层,从而简化硅化物的形成工艺. 国内外对 MEVVA 源的应用迄今集中于金属材料的改性上,在半导体材料的应用尚未见有报道. 本研究小组首次利用 MEVVA 源获得的强流 Ti 离子,直接注入(111)硅片而形成了低电阻的 C54-TiSi₂^[6]. 本文将详细报道实验条件及结果,并对 MEVVA 源在注入过程中引起的热效应在形成金属硅化物中的作用进行了讨论.

朱德华 女,1964 年,博士生,主要从事离子束合成硅化物方面的研究

柳百新 男,1935 年生,教授,主要从事离子束与材料作用的研究

1993 年 5 月 11 日收到初稿,1993 年 8 月 30 日收到修改稿

2 实验步骤

选用 P 型(100)电阻率 $30\text{--}50\Omega\cdot\text{cm}$ 和 P 型(111)电阻率 $8\text{--}13\Omega\cdot\text{cm}$ 的硅片. 注入前硅片经常规化学步骤清洗, 之后用稀释 HF 溶液漂洗以除去硅片表面的氧化层. 注入中 MEVVA 源引出电压为 40kV , Ti 离子剂量为 $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$, 束流密度变化范围从 $25\text{--}125\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 为了避免沟道效应, 将硅片偏 7° 注入, 注入过程中没有对靶室进行冷却.

注入后的样品用 2.1MeV He^+ 进行卢瑟福背散(RBS)分析, 测量注入层的成分和深度分布. X 射线衍射(XRD)在 D/max-RB X 光衍射仪上进行. 用四探针薄层电阻仪测量注入层电阻.

3 结果与讨论

3.1 注入层的相结构与成分分析

XRD 分析结果表明, Ti 离子束流密度在 $25\text{--}65\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 范围内注入的样品, 用 X 光测不到任何 Ti-Si 化合物的衍射峰. 当束流密度增加到 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$, XRD 测量表明, 注入后的样品中形成了 TiSi_2 . 图 1(a)和(b)的 XRD 光谱分别对应剂量为 $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$ 、束流密度为 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $125\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 Ti 离子注入 Si(100)和 Si(111)样品.

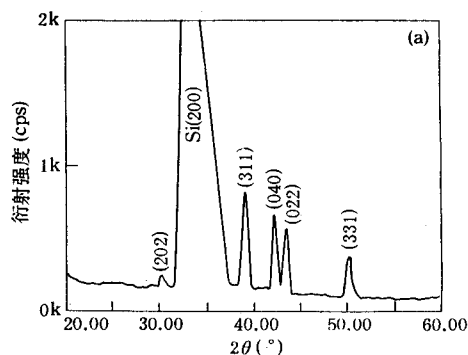
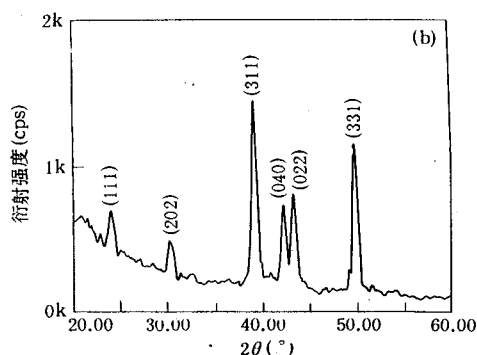


图 1 (a)经束流密度为 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 剂量为 $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$ Ti 离子注入后(100)硅片 XRD 谱



(b)经束流密度为 $125\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 剂量为 $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$ Ti 离子注入后(111)硅片 XRD 谱

图 1 各衍射峰对应的面间距值与 JCPDS 卡片 No. 35-785(C54- TiSi_2)符合得很好. 表 1 列出了剂量为 $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$ Ti 离子分别以束流密度 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $125\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 注入(100)和(111)硅片, 测得的 d 值以及 JCPDS 卡片 No. 35-785(C54- TiSi_2)、No. 10-225(C49- TiSi_2)、No. 29-1364(Ti_5Si_3)和 No. 17-424(TiSi)的 d 值.

表 1 XRD 测得的面间距与 JCPDS 卡片有关 Ti-Si 化合物面间距对照表

实测值 $d(\text{\AA})$		卡片值 $d(\text{\AA})$			
Si(100)	Si(111)	TiSi ₂ (C54)	TiSi ₂ (C49)	Ti ₅ Si ₃	TiSi
	3.732	3.729(111)		3.015(111)	
2.968	2.960	2.970(202)	2.84(130)	2.388(012)	2.335(102)
2.298	2.297	2.302(311)	2.29(060)	2.202(121)	2.189(211)
2.135	2.135	2.138(040)	2.23(131)	2.149(030)	2.000(301)
2.085	2.088	2.093(022)	2.19(150)	1.861(220)	1.823(020)
1.822	1.828	1.832(331)	1.81(200)		

图 2(a)和(b)分别是经不同束流密度,剂量为 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 的 Ti 离子注入后(100)和(111)硅片的 RBS 谱. 由图 2 可以看出,当束流密度增加到 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$, Ti 离子注入后的 Si(100)和 Si(111)中都有明显的 Ti-Si 化合物形成. 实验还表明,当束流密度进一步增加到 $125\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,硅片的 RBS 谱与注入束流为 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 RBS 谱相似. Ti/Si 成分比随深度变化的关系可由 RBS 谱计算得出,见图 3(a)和(b). 图 3 表明 Ti/Si 原子比基本符合 $\text{Ti}:\text{Si}=1:2$, 且深度分布十分均匀,这说明当 Ti 离子束流密度达到 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 注入后硅片无需进行退火便能直接得到 C54-TiSi₂.

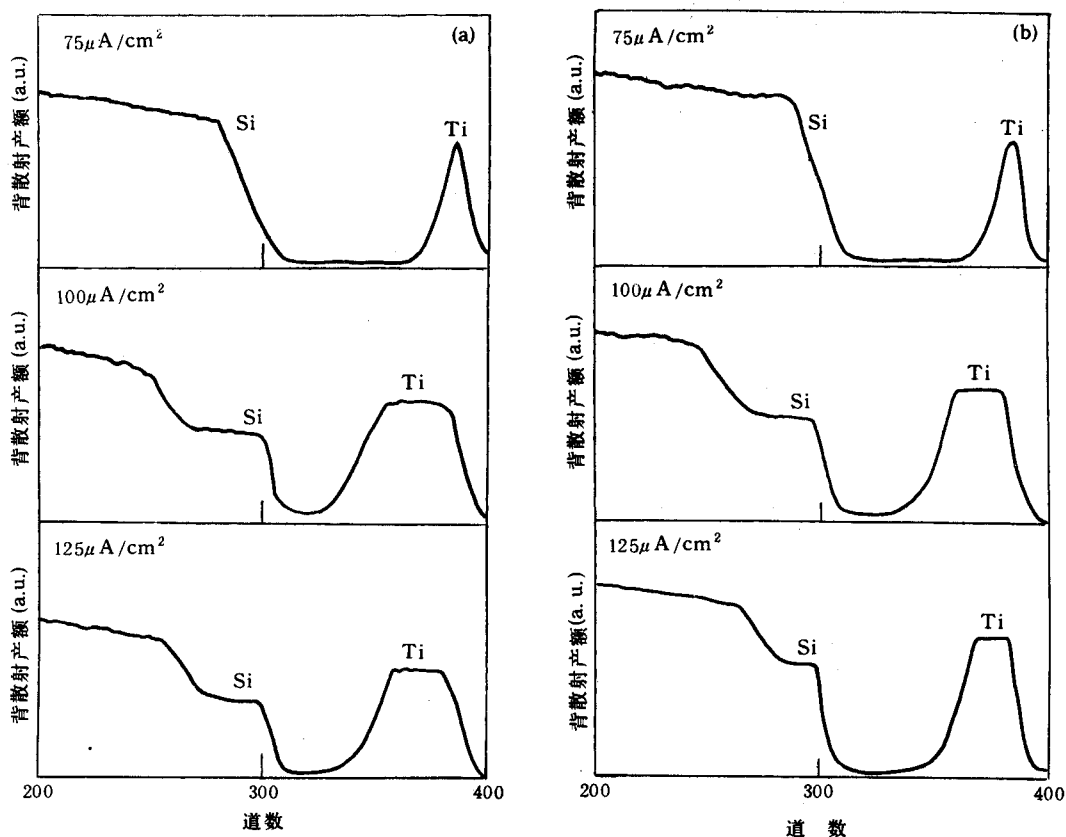


图 2 经不同束流密度,剂量为 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ Ti 离子注入后硅片 RBS 谱
(a)(100)硅片 (b)(111)硅片

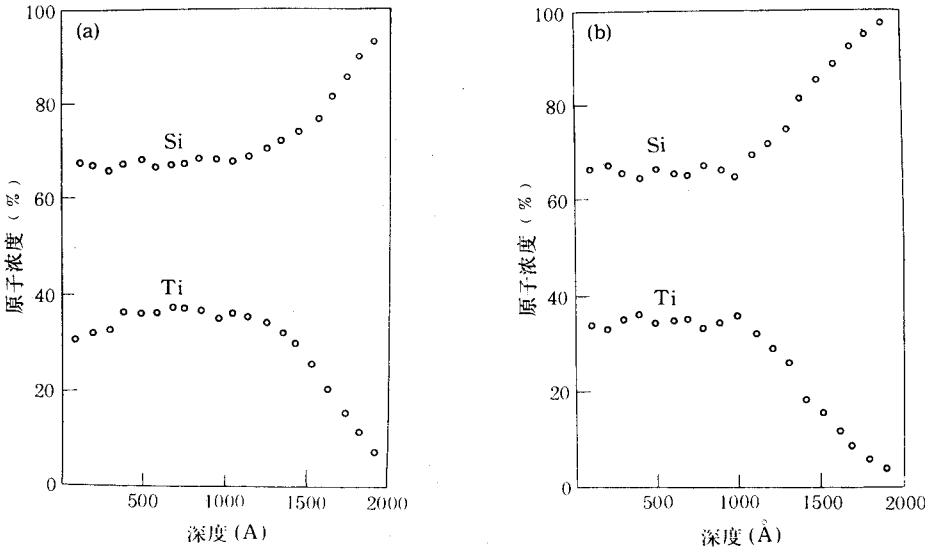


图 3 经束流密度为 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 剂量为 $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$ Ti 离子注入后硅片 Ti 和 Si 深度分布
(a)(100)硅片 (b)(111)硅片

3.2 薄层电阻及电阻率测量

注入后的硅片用四探针薄层电阻仪测量了薄层电阻,表 2 列出了不同束流密度下,剂量为 $5\times 10^{17}/\text{cm}^2$ Ti 的离子注入(100)和(111)硅片的薄层电阻值,结果表明,当束流密度为 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $125\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,注入所得样品的结果表明薄层电阻值在 $3.0\Omega/\square$ 以下. 根据 RBS 测量的 TiSi_2 厚度,可计算出形成的 C54-TiSi₂ 的电阻率,具体数值见表 3,各数值均在用其它方法形成的 C54-TiSi₂ 的电阻率范围内^[7,8].

表 2 经不同束流 Ti 离子注入(100)和(111)硅片的薄层电阻

束流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	表面电阻($\Omega/\square$)	
	Si(100)	Si(111)
25	60 ± 1	65 ± 1
50	50 ± 1	60 ± 1
75	42 ± 1	46 ± 1
100	2.4 ± 0.1	3.0 ± 0.1
125	1.8 ± 0.1	2.5 ± 0.1

表 3 形成硅化物的厚度和电阻率

束流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	厚度($\text{\AA}$)		电阻率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	
	Si(100)	Si(111)	Si(100)	Si(111)
100	1500	1200	36	36
125	1000	800	18	20

3.3 MEVVA 源注入形成 Ti-Si 化合物的讨论

在金属-硅化物系统中,各硅化物形成热($-\Delta H_f$)随硅含量的增大而增大,故二硅化物具有较高的稳定性. 对大多数金属-硅化物系统,实验结果表明^[9]富金属硅化物成核温度约 200°C ,激活能约 1.5eV ,一硅化物成核温度约在 300°C 以上,激活能在 $1.6\text{--}2.5\text{V}$ 之间,二

硅化物成核温度约 600℃, 激活能在 1.7—3.2eV 之间, 故一般认为硅化物形成次序为富金属硅化物、一硅化物和二硅化物. Ti-Si 系统, 在富 Si 情形下, C54-TiSi₂ 为最终平衡相. 最新实验结果得出 Ti₅Si₃ 为第一成核相^[10], 而在形成 C54-TiSi₂ 前, 存在一亚稳相 C49-TiSi₂^[11], 对照本实验获得的结果, 我们认为, 强流离子在注入过程中, 由束流造成的靶温升高, 导致了退火过程的同时发生, 退火的温度与时间取决于注入离子的束流密度与剂量. 靶温可以根据 Wittkower 和 Hirvonen 给出的公式估算^[12].

$$T(t) = 2P \cos\theta \sqrt{t/k\rho C_p} (\text{℃}) \quad (1)$$

其中, P —离子束功率密度(W/cm²); k —靶材料热导率(W/cm℃); C_p —靶材料比热(W · s/g℃); ρ —靶材料质量密度(g/cm³); θ —注入时倾斜角; t —离子束轰击时间(s)

硅片的 k 及 ρC_p 分别为 0.84W/cm℃ 和 1.58W · s/cm³℃, 本实验条件下, $\theta=7^\circ$, 于是由方程(1)可得:

$$T(t) = 1.1J \sqrt{t} \quad (2)$$

式中: J —离子束流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$); t —离子束轰击时间(min).

当离子束流密度为 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 125 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 硅片温度均可高于 500℃. 可见这两个退火条件符合形成二硅化物生长的要求. Ti 离子束流密度低于 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 用 XRD 没有观察到硅片中有任何 Ti-Si 化合物对应的衍射峰, 我们将此归因于所选取的注入剂量限制了 Ti-Si 相互作用的时间. 束流密度低时, 即使有硅化物成核, 但由于退火时间不够充分, 以至形成的晶粒不够大, 不能产生可探测的 XRD 衍射峰.

4 结论

本文研究了用强流 Ti 离子注入单晶硅形成硅化物的相结构及薄层电阻, 获得了薄层电阻低于 3.0 $\Omega/\square$ 的 C54-TiSi₂ 注入层, 说明利用 MEVVA 源直接形成硅化物是可行的, 但要具体应用于集成电路工艺, 还需要进行大量的研究, 如强流 Ti 离子可能引起 Ti/SiO₂ 界面反应而影响 TiSi₂ 在硅区的自对准性, 束流热效应对注入层损伤恢复的影响等.

致谢 本项研究的离子注入工作得到北京师范大学低能核物理所张孝吉、林跃军同志的大力协助, RBS 和 XRD 测量得到清华大学材料所阎忻水、陈顺英同志的帮助和支持, 作者在此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] L. S. Hung, J. Gylai and J. W. Mayer, J. Appl. Phys., 1983, **54**:5076.
- [2] L. J. M. M. Raaijmakers and J. B. Kim, J. Appl. Phys., 1990, **67**:6255.
- [3] Y. F. Heieh, R. Hull, A. E. White and K. T. Short, Appl. Phys. Lett., 1991, **58**:122.
- [4] I. G. Brown, J. E. Gavin and R. A. MacGill, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**:358.
- [5] C. Z. Ji, T. H. Zhang, F. J. Tan, *et al.*, In: H. D. Li, ed. Proceedings of C-MRS international 1990, Amsterdam; Else-

vier Science Publishers BV, 1990, **4**, 395.

- [6] D. H. Zhu, K. Tao, F. Pan and B. X. Liu, Appl. Phys. Lett. ,1993, **62**:2356.
- [7] S. P. Murarka, Silicides for VLSI Application, Academic Press, New York(1983).
- [8] M. A. Nicolet and S. S. Lau, Formation and Characterization of Transition Metal Silicides, in VLSI Electronics: Microstructure Science, edited by N. G. Einspruch and G. B. Larabee, Academic, New York(1983), Vol. 6, Appendix A. II.
- [9] K. N. Tu and J. W. Mayer, in Thin Films Interdiffusion and Reactions, edited by J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, Wiley, New York (1978), P359.
- [10] M. H. Wang and L. J. Chen, Appl. Phys. Lett. ,1991, **58**:463.
- [11] Robert Beyers and Robert Scinclair, J. Appl. Phys. ,1985, **57**:5240.
- [12] A. Wittkoewr and J. K. Hirvonen, Nucl. Instr. & Meth. in Phys. Res. ,1985, **B6**:78.

Formation of Ti-Si Silicide by Metal Vapor Vacuum Arc Ion Source

Zhu dehua, Lu Hongbo and Liu Baixin

(*Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Received 11 May 1993, revised manuscript received 30 August 1993

Abstract TiSi_2 was formed by Ti ion implantation into Si(100) and Si(111). Ti ions were extracted from a Metal Vapor Vacuum Arc (MEVVA) ion source at 40 kV with high current density. When the ion current density was up to $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ to a dose of $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, XRD, RBS and four point probe measurements revealed that C54- TiSi_2 with a low sheet resistivity (below $3.0\Omega/\square$) was formed.

PACC: 6180J, 6855, 7360D