

离子束感生PtSi的择优取向生长

杨丽佳* 刘伊犁

李恒德

(北京师范大学低能核物理研究所) (清华大学)

在Si(111)衬底上淀积55nm金属Pt膜的样品,用能量为300keV的As⁺离子注入后热退火,从X射线衍射分析中观察到了PtSi的择优取向生长现象,生长的择优方向为(101)。从晶体学的角度出发,对离子束感生后退火形成的多晶PtSi膜的择优取向生长现象进行了研究和讨论,并与单纯热退火形成PtSi的情况进行了比较,提出了界面PtSi择优生长的可能机制。另外,观察到衬底Si的取向对PtSi的择优取向生长有影响,在Si(100)衬底上形成的PtSi无择优取向生长现象。

关键词: 离子束 择优取向 PtSi

一、引 言

在Si衬底上形成的金属硅化物,近十多年来已引起了人们的极大注意^[1-3]。在Si大规模集成电路技术中,硅化物被广泛地用作肖特基势垒和欧姆接触,以及低电阻互连,硅化物的形成涉及到两个直接接触的固相之间的反应,在显著低于液相温度下形成有序金属间化合物。近些年来,国际上已利用离子束感生界面反应的方法获得了硅化物^[4-5]。由此而形成的硅化物一般是多晶结构。本文利用X射线衍射分析和背散射分析方法对Pt/Si系统的离子束感生后退火形成的铂硅化合物相的晶体学性质和微观结构进行了研究,发现了离子束感生铂硅化合物生长的择优取向现象。

二、实 验

在化学清洗过的n型Si(111)(ρ 为5—8 Ω cm)和n型Si(100)(ρ 为6—10 Ω cm)的单晶抛光片上,用高频溅射法分别淀积约55nm和35nm的金属Pt膜。镀膜之前,在溅射系统中先用能量为5keV的Ar⁺轰击样品表面以除去Si表面的天然氧化层。溅射系统真空为0.78mPa,通高纯Ar后,压力为1.04Pa,溅射速率为12nm/min。淀积了Pt膜后的样品用能量为300keV的As⁺离子在室温条件下注入,注入离子的投影射程 $R_p \approx 44$ nm $\Delta R_p \approx 27$ nm,注入剂量为 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 和 $9 \times 10^{15}/\text{cm}^2$,注入的束流密度为 $1.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。将离子注入后的样品在GK-2D高温扩散炉中分别进行450℃、650℃和800℃的热退火,退火时间为20min,通N₂气保护,用铂铑-铂热电偶监测温度。硅化物的组分和结构采用背散射(RBS)和X射线衍射分析方法进行鉴定。X射线由Cu靶(Cu K α , $\lambda = 0.154$ nm)产生,衍射的峰值位向通过查阅ASTM卡片标定。X射线衍射仪为日本理学公司制造的D/max-III A型。RBS采用能量为2.3MeV和2.0MeV的⁴He⁺离子束,散射角 θ 分别为162°和160°。

* 现在北京工业学院应用物理系工作。

三、实验结果

对于离子注入和热退火的各种Pt/Si样品,从背散射谱中观察到了界面原子的混合。图1给出了 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ As^+ 注入55nm Pt/Si样品后的背散射谱,从图1(b)可看出,界面的Pt与Si原子发生了交混,但混合量还不够充分,表面还剩有大量的Pt。对于离子注入后并退火的Pt/Si样品,图1(c)的RBS表明,Pt膜已被完全耗尽。混合层中Pt与Si原子的配比 $m:n$ 可以从背散射谱中计算:

$$\frac{m}{n} = \frac{H_{\text{Pt}}}{H_{\text{Si}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{Si}}}{\sigma_{\text{Pt}}} \cdot \frac{\Delta E_{\text{Pt}}}{\Delta E_{\text{Si}}} \quad (1)$$

式中, H_{Pt} 、 H_{Si} 分别为化合物中Pt和Si原子的背散射谱表面高度; σ_{Si} 和 σ_{Pt} 分别为Si和Pt原子的散射截面; ΔE_{Pt} 、 ΔE_{Si} 分别为硅化物中Pt、Si原子的背散射谱宽度。

由此算出图1(c)混合层中Pt与Si原子之比 $m_{\text{Pt}}:n_{\text{Si}} \approx 1:1$,即注入后退火,原子已充分迁移,达到了PtSi化合物的原子配比。

硅化物层的厚度从背散射谱中计算为:

$$\Delta t = \frac{\Delta E_{\text{Pt}}}{N^{\text{Pt-Si}} [\epsilon]_{\text{Pt-Si}}^{\text{Pt-Si}}} \quad (2)$$

式中, $N^{\text{Pt-Si}}$ 是Pt-Si混合物的原子密度; $[\epsilon]_{\text{Pt-Si}}^{\text{Pt-Si}}$ 是硅化物中Pt的阻止截面因子。

由(2)式计算图1(c)中混合层的厚度 $\Delta t_{\text{PtSi}} = 110\text{nm}$,约等于淀积的Pt膜厚度的两倍。

X射线衍射分析的结果表明,离子注入Pt/Si样品后热退火,形成了Pt/Si多晶相,但PtSi的X衍射线的峰值强度分布与文献[6]给出的标准值不同,对于各种剂量离子束混合后退火形成的PtSi, (101)方向衍射强度最大, PtSi生长呈现出明显的择优取向趋势。

图2为 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2 \text{As}^+$ 注入Pt/Si样品后热退火的X射线衍射谱。从图2可见,当后退火温度为 450°C

时, PtSi相衍射的最强线为(101),次强线为(020),其余为弱线;当后退火温度为 650°C 和 800°C 时, PtSi(101)方向衍射的相对强度增强,而(020)方向的衍射成为弱线。

图3为 $9 \times 10^{15}/\text{cm}^2 \text{As}^+$ 注入Pt/Si样品后退火的X射线衍射谱。从图3可见,对于各种温度的后退火, PtSi(101)方向上的衍射强度最大,而其余均为弱线,随着后退火温度的升高, (101)方向衍射线的相对强度增大。

图4给出了由单纯热退火形成PtSi的X射线衍射谱。图4结果表明,单纯热退火形成的

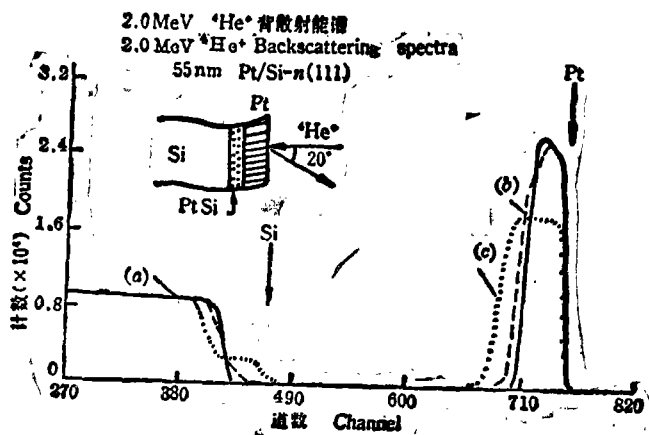


图1 $300\text{keV } 1 \times 10^{15} \text{As}^+/\text{cm}^2$ 室温注入Pt/Si样品的背散射能 (a) 未注入 (b) 注入后未退火 (c) 注入后退火 450°C

Fig.1 Backscattering spectra for Pt/Si samples implanted at R.T. with 300keV As^+ of $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (a) Unimplanted; (b) Unannealed after implantation (c) Implanted and annealed(450°C , 20min)

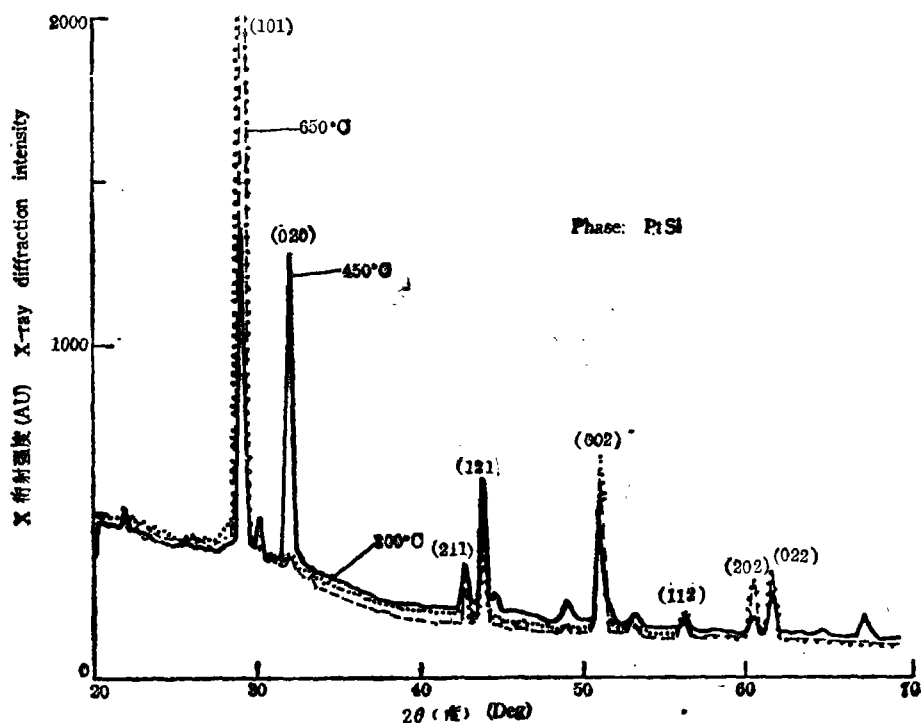


图2 300keV $1 \times 10^{16} \text{As}^+/\text{cm}^2$ (R.T.) 注入55nmPt/Si(111)后热退火的X射线衍射谱

—450°C —650°C 800°C

Fig.2 X ray diffraction spectra of Pt/Si(111) samples implanted with 300keV As^+ of $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ at R.T. and post-annealed

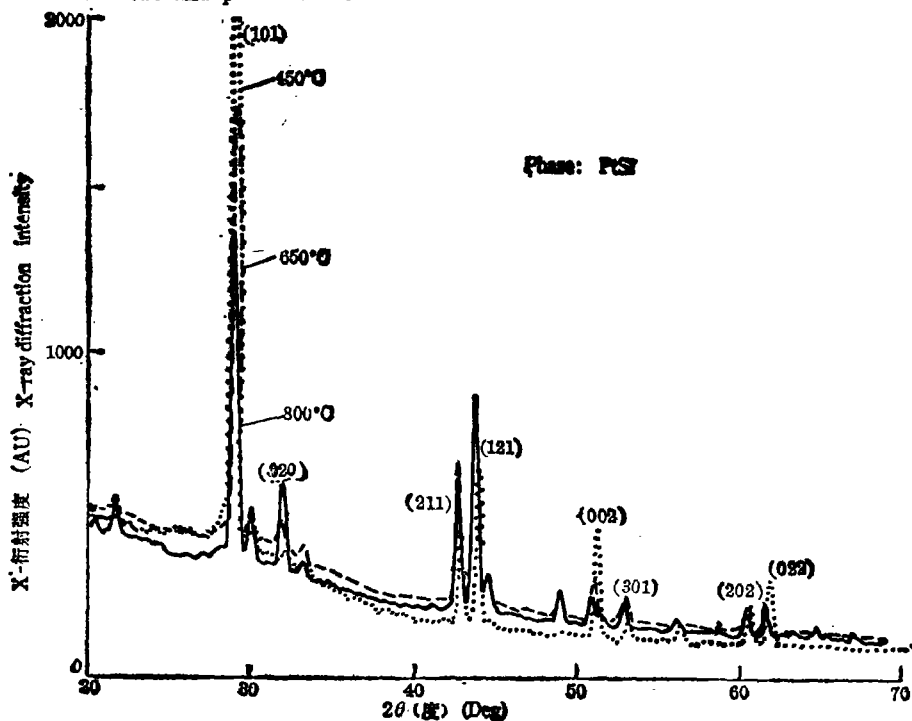


图3 300keV $9 \times 10^{15}/\text{cm}^2 \text{As}^+$ (R.T.) 注入55nm Pt/Si(111) 后退火的X射线衍射谱

—450°C —650°C 800°C

Fig.3 X ray diffraction spectra of Pt/Si(111) samples implanted with 300keV As^+ of $9 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ at R.T. and post-annealed

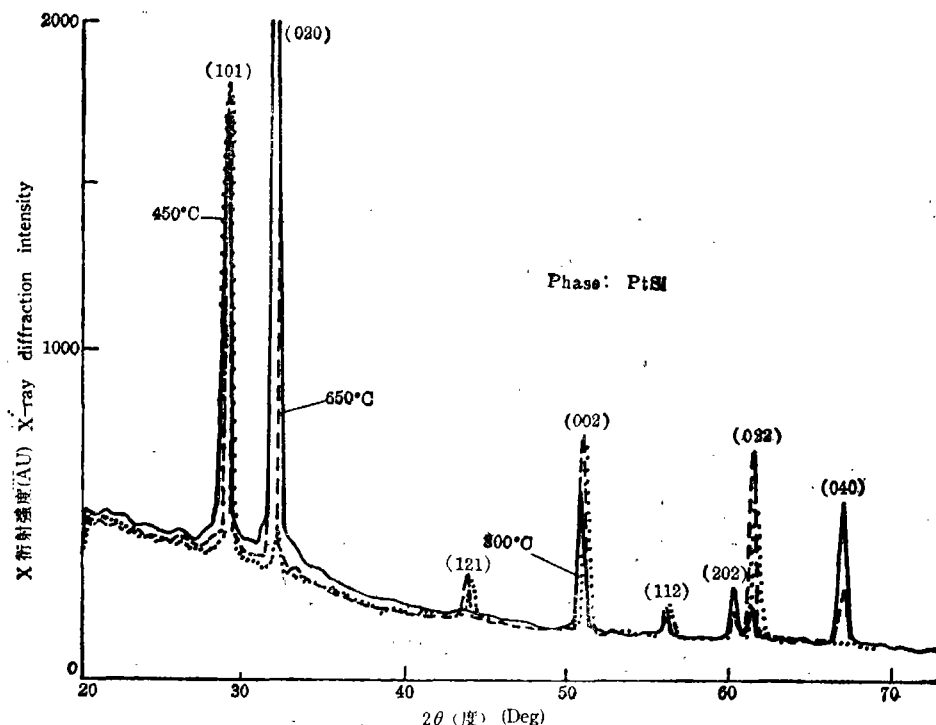


图4 55nm Pt/Si(111) 样品单纯热退火后的X射线衍射谱

—450℃ ---650℃ 800℃

Fig.4 X ray diffraction spectra for Pt/Si on(111)Si substrates prepared by merely annealing

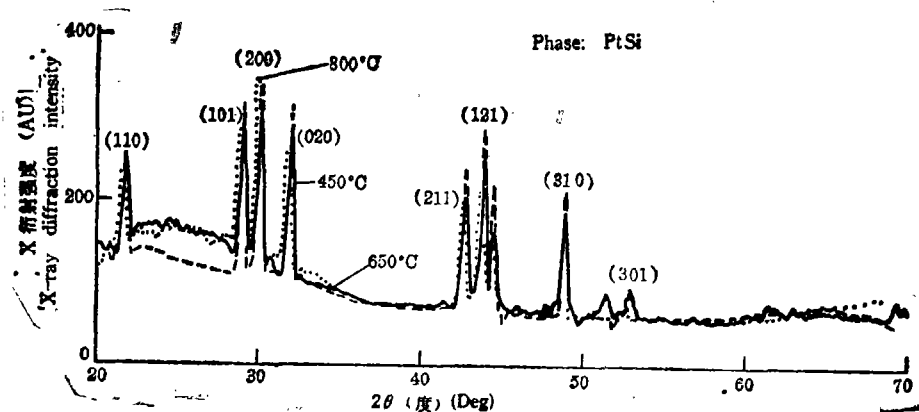


图5 200keV $7.5 \times 10^{15} \text{As}^+/\text{cm}^2$ 注入35nm Pt/Si(100)后退火的X射线衍射谱

Fig.5 X ray diffraction spectra for Pt/Si formed by ion mixing and post annealing

PtSi与离子束混合后退火形成的PtSi择优取向的情况有所不同。从图4看出, 450℃和650℃热退火形成的PtSi相, 最强的衍射线是(020), 这与文献[7-9]的结果一致。但800℃时, PtSi(020)方向的衍射线变得非常弱, 而(101)方向的衍射成为最强线。

图5为在n(100)Si上离子束混合后退火形成的PtSi化合物的X射线衍射谱。从图5可看到, 在Si(100)衬底上生长的PtSi, 没有明显的优势生长方向, 衍射线的相对强度分布基本不随后

退火温度而变化。这表明衬底Si的取向对PtSi的择优取向生长有很大的影响。

四、机理分析

对于较低温度下热退火形成的PtSi相择优取向为(020)这一现象, Sinha等人^[10]曾提出PtSi的腰六角对称模型进行解释。在平行于PtSi(020)面上的原子排列呈现出与Si(111)面上的原子相似的三角排列, 此时沿(020)方向的外延生长力对PtSi的取向生长起了控制作用。

对于离子束感生形成的PtSi化合物, 由于具有一定能量的离子束穿过金属薄膜与Si界面时, 与固体中原子碰撞而引起界面原子的无规混合, 因而改变了PtSi生长的初始条件, 破坏了沿(020)方向的外延生长。由此而形成的硅化物相一般是多晶相。在后退火过程中, 多晶相长大。关于多晶膜生长的择优取向现象, 可以按照修正后的布拉菲晶体生长理论进行解释^[11], 晶体中某一特定晶面的生长速率直接正比于该面的面密度(即单胞晶面上的晶格点数)。

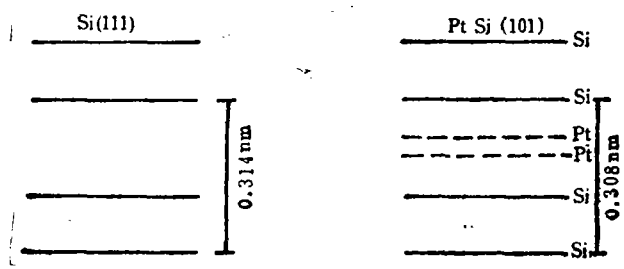


图6 原子层排列顺序示意图

Fig.6 Layer sequences of the concerned crystallographic direction of Si and Pt/Si

对于PtSi相, 它具有正交系B31(MnP)型结构^[12], 晶格常数为 $a=0.593\text{nm}$, $b=0.559\text{nm}$, $c=0.360\text{nm}$ 。如以一个原胞为单位进行讨论, 在原胞体积内的原子数是一定的, 对于原胞内某一给定方向的晶面, 晶面上的原子密度等于单胞体积内的原子数乘以晶面间距(d)。故间距越大的晶面, 原子的面密度也越大。对于PtSi, 具有最大

间距的面取向为(110)和(101), d 分别等于 0.407nm 和 0.308nm , 即PtSi的(101)取向面具有较大的生长速率。从另一方面看, 晶面的面间距大, 粒子的面密度也大, 单位表面能小, 在生长过程中容易显露出来。

另外, 在晶体的择优取向生长中, 很重要的一个条件就是生长层与衬底之间晶格参数的匹配, 对于PtSi的(101)取向, 原子层之间的面间距($d=0.308\text{nm}$)与Si(111)向的面间距($d=0.314\text{nm}$)非常接近, 失配只有1.9%。因此, 在Si(111)衬底上形成的多晶PtSi膜, (101)方向容易成为优势生长方向。

从PtSi的(101)方向观察, 原子层的排列顺序为Si-Si-Pt-Pt, 如图6所示。

如假定离子束混合使Pt原子分布于Si原子层的间隙中, 则在热退火过程中, 很容易形成Si-Si-Pt-Pt这样的原子层顺序, 而有利于PtSi多晶相沿(101)方向生长。

对于较高温度(800°C)下热退火形成的PtSi化合物, 从图4的X射线衍射谱中看到, PtSi生长的择优取向从 $450\text{—}650^\circ\text{C}$ 的(020)转变为(101), 与离子束感生后退火的情况相同, 这可能是由于高温下原子的运动剧烈, 扩散加速, 破坏了沿(020)方向的外延生长力。PtSi多晶相的生长选择了具有优势的(101)方向。由此得知, 离子束感生在较低温度下形成的晶相可以达到高温下热退火形成晶相的效果。离子束感生PtSi的择优取向生长的微观机理还有待于进一步研究。

五、结 论

从以上的实验结果分析及讨论可以得出如下的结论:在Si(111)衬底表面上反应形成的PtSi化合物,具有择优取向生长的趋势。离子束感生后退火形成的多晶PtSi相,生长的择优方向为(101);而单纯热退火形成的PtSi相,择优方向由450—650℃时的(020)转变为800℃时的(101)。在Si(100)衬底上生长的PtSi无明显的择优取向现象表明衬底Si的取向对PtSi的择优取向生长有影响。

感谢中国科学院半导体研究所六室和清华大学离子束分析室的同志在镀膜和背散射实验方面的大力支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] J. M. Poate et al. eds., *Thin films-interdiffusion and reaction*, Wiley, New York, 1978.
- [2] G. Ottaviani, *J. Vac. Sci. Technol.*, 16(1979), 1112.
- [3] S. P. Murarka, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17(1980), 775.
- [4] J. W. Mayer et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 182/183 (1981), 1.
- [5] S. S. Lau et al., *Nucl. Instr. Meth.*, 209/210 (1983), 79.
- [6] American Society for Testing and Materials, Powder diffraction file, set 7-251, (1980).
- [7] R. M. Anderson and J. M. Reith, *J. Electrochem. Sci.*, 122 (1975), 1337.
- [8] M. Severi et al., *J. Appl. Phys.*, 48 (1977), 1998.
- [9] G. A. Walker et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, 7(1970), 543.
- [10] A. K. Sinha et al., *J. Appl. Phys.*, 43(1972), 3637.
- [11] S. S. Chao et al., *Appl. Phys. Lett.*, 46 (1985), 1089.
- [12] *Constitution of binary alloys*, McGraw-Hill, 1969, p.1140.

Ion-beam-induced oriented growth of PtSi

Yang Lijia Liu Yili Li Hengde

(Beijing Normal University) (Qing hua University)

Abstract

Platinum films about 55nm thick were deposited onto Si (111) substrates. The samples were implanted with 300keV As⁺ ions at room temperature. The oriented growth of PtSi was observed from the results of X-ray diffraction analysis. The preferred orientation of PtSi induced by ion irradiation and post-annealing is (101). A possible growth mechanism of the interfacial PtSi was proposed on basis of the Bravais crystal theory and lattice matching condition.

In addition, the oriented growth of PtSi was found to be affected by the orientation of Si substrates. Platinum silicide grown on Si (100) has no obvious orientation.

Keywords: Ion beam Preferred orientation PtSi

(1987年3月14日收到)