

Ag-Sn 金属薄膜在升温过程中的结构变化

蔡 伟 吴自勤

(北京大学物理系)

1981 年 12 月 14 日收到

提 要

借助 TEM 和 HVEM 观察了碳膜上 Ag-Sn 薄膜在加热到 640℃ 的过程中的结构变化. 升温到 200—250℃ 时, Ag 和 Sn 迅速反应变为 γ 相 Ag_3Sn . γ 相在 480℃ 以上迅速转变成具有片层状组织的 β 相. 在 510℃ 左右, β 相薄膜开始产生缩聚. 还用扫描电子显微镜观察了 GaAs 基底上 Ag-Sn 膜加热后的表面形态. 结果表明, 若 Sn 含量 (20—65wt%) 越多、合金温度越高, 则合金膜表层缩聚越严重.

一、引 言

近几年来, 由于半导体器件工艺发展的需要, 对于多层金属薄膜的研究、金属和半导体界面的研究都做得较多. 但是已有的双金属膜的研究工作多数限于常温或较低的加热温度. 如 Simic^[1] 对各种成分的 Ag-Sn 薄膜和 Buene^[2] 对 Au-Sn 薄膜的室温下的时效的观察, 发现双金属膜能生成中间相产物. 在 GaAs 和金属、合金膜的界面研究方面, 如 Robinson^[3] 用俄歇电子谱仪研究了合金前、后的 GaAs 试样表层的金属薄膜的成分随深度的分布情况, 并用扫描电子显微镜发现合金后样品表面是不平整的. 许多文献 [3, 4] 指出合金接触材料在 GaAs 表面上的缩聚 (即“球化”), 使欧姆接触的质量下降.

我们研究了碳膜上和 GaAs 上 Ag-Sn 膜在不同温度下的反应扩散和缩聚行为. 发现 Ag-Sn 膜在 200—250℃ 时迅速转变成 Ag_3Sn (γ 相). 在 480℃ 以上, 在含 28.5 wt% Sn 的 Ag-Sn 膜试样中, γ 相突发性地转变成密排六方的 β 相, 转变后生成的 β 相晶粒内具有大致平行的片层状组织, 片层间具有一定的位向关系. 升温至 500℃ 以上时, 碳膜上的 Ag-Sn 合金膜由于空洞扩展而缩聚成许多团块. 这缩聚现象可用金属原子的表面扩散来解释. Ag-Sn-GaAs, 在 300℃ 合金结果表层平整, 450℃ 以上合金结果表明, 温度越高, 时间越长, 以及合金中 Sn 含量越高, 缩聚现象越严重. 对上述相变和缩聚现象, 我们作了初步的解释.

二、实 验 方 法

在 NaCl 单晶新鲜解理面上和 n-GaAs 的 (100) 抛光面上蒸镀金属薄膜. 所用 n-GaAs 单晶 (掺 Te 浓度 $10^{18}/\text{cm}^3$) 的 (100) 切片, 先抛光, 再仔细清洗: 依次在甲苯、丙酮、无水乙醇中各煮沸两遍, 每遍五分钟. 使用 DMX-200 型电子显微镜样品镀膜机, 在室

温基片上先蒸 Sn, 再蒸 Ag. 对于 NaCl 基片, 在蒸 Sn 之前要蒸约 100 Å 厚的碳膜. Sn, Ag 材料纯度在 99.99% 以上, 真空度 10^{-5} torr. 金属膜厚是依靠投料量多少和调节基片与蒸发源距离来控制的, 直到材料蒸完为止. 膜厚用 6JA 型干涉显微镜作了测量.

所蒸薄膜的厚度及相应的成分比见表 1.

表 1

试 样	Ag-Sn-C			Ag-Sn-GaAs		
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
Sn 厚 (Å)	550	330	230	550	550	550
Ag 厚 (Å)	950	570	200	1500	950	210
wt% Sn	28.5	28.5	44.2	20	28.5	64.5

1#, 3#, 4#, 6# 成分在相图(图 1)中位置已用 C_1 , C_3 , C_4 , C_6 标出.

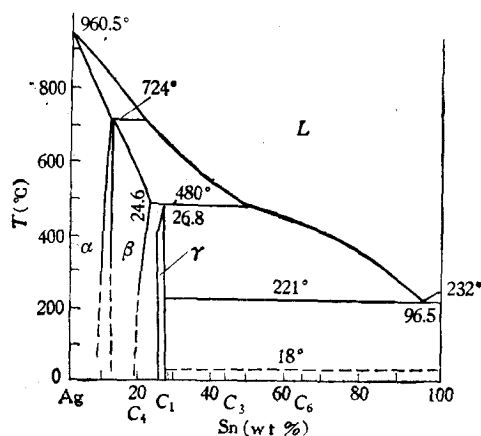


图 1

将 NaCl 基片连同金属膜放进蒸馏水中, 待膜漂起后捞于钼网上, 干燥后送进 JEM-6C 型透射电子显微镜 (100kV) 和 JEM-1000 型透射电子显微镜 (1000 kV) 的加热台, 进行加热过程的动态观察和录像. 还使用 H-700 型透射电子显微镜 (200kV) 双倾台观察了加热后的 Ag-Sn 试样的结构和衍射.

Ag-Sn-GaAs 试样在扩散炉的恒温区进行合金. 真空度 2.8×10^{-5} — 8×10^{-5} torr. 合金温度分别是 300°C, 450°C, 510°C, 以 510°C 为主. 合金时间有 5 min, 10min, 15min 三种. 加热方式有两种:

1) 快升温 扩散炉恒温于预定合金温度, 样品舟先在炉口预热到 $\sim 100^\circ\text{C}$, 迅速推至恒温区.

2) 较慢升温 样品舟随同扩散炉以约 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温, 升到预定温度恒温合金.

合金完毕后, 样品舟拉出炉外, 真空中自然冷却后取出样品. 用 S4-10 型扫描电子显微镜观察试样表面的形貌.

三、实验结果

1. Ag-Sn 膜升温中的结构变化

室温下 Ag-Sn 薄膜是多晶膜,衍射图样是 Sn, Ag 的多晶衍射环的迭加. 在加热过程中晶粒发生长大,连续的衍射环变成断续点环. 从衍射还可判断出, Ag, Sn 的衍射点环逐渐为 Ag_3Sn (γ 相)的衍射点环代替. 200°C 时已大量转变成 Ag_3Sn : 含 Sn 28.5wt% 的 1*, 2* 试样是 Ag_3Sn 和少量 Ag, Sn; 3* 试样(含 Sn 44.2 wt%) 是 Ag_3Sn 和 Sn, 已无 Ag 了.

3* 试样加热到 Sn 的熔点时,属于 Sn 的衍射点环消失,而出现一个弥散的衍射环,说明 Sn 已熔化,试样中的固相物为 Ag_3Sn . 300°C 时含有液相的 3* 试样中固相 Ag-Sn 金属膜已缩聚成许多条块. 含 Sn 28.5wt% 的 1*, 2* 试样升温到 Sn 的熔点后,衍射图中属于 Sn 和 Ag 的点环都迅速消失,全部为 Ag_3Sn 生成物的衍射点环. 继续升温,在 480°C 以前,试样变化不大.

当温度超过 480°C 时,含 Sn 28.5wt% 的 Ag-Sn 膜结构发生很大变化. 510°C 时,薄膜晶粒一块一块地发生突变. 在视野中从右下方开始,突然出现条纹,并向左上方推进,渐至全区域. 条纹在原晶界处稍停顿一下,又向前推进一步[图 2 (见图版 I)]. 在录像仪的最小可分辨的 0.04 sec 内,已可完成一次推进,推进距离约 3000 Å,即条纹推进速率大于 7.5 $\mu\text{m}/\text{sec}$. 条纹是大致平行的,宽度约数十埃到数百埃. 相邻晶粒内条纹走向可相同,也可不同.

利用双倾台观察了部分晶粒处于不同位向下的选区衍射花样. 标定后知,都为 β 相 Ag-Sn 化合物的两套单晶衍射斑点的合成谱. 这两套斑点代表了两组不同位向下的衍射,这说明晶粒内的条纹象反映了晶粒内的片层状组织,片层晶体之间有着固定的位向关系. 通过极射赤平投影图已发现这些位向关系有以下几种:

- 1) $(2\bar{1}3)_I // (113)_{II}$, $[031]_I // [1\bar{1}0]_{II}$, $[\bar{2}\bar{1}1]_I // [21\bar{1}]_{II}$;
- 2) $(\bar{1}30)_I // (121)_{II}$, $[001]_I // [\bar{5}3\bar{1}]_{II}$, $[\bar{3}\bar{1}0]_I // [31\bar{5}]_{II}$;
- 3) $(1\bar{1}1)_I // (\bar{1}24)_{II}$, $[32\bar{1}]_I // [021]_{II}$, $[110]_I // [231]_{II}$.

部分晶粒的衍射花样中可看到 SnO_2 的一次和二次衍射环.

2. 碳膜上 Ag-Sn 合金膜在加热后期的缩聚

试样薄膜加热到 400—500°C 时,已有小空洞出现. 510°C 已发生空洞的扩大. 550°C 以上,空洞已普遍出现,并且迅速扩大. 从录像中可清楚地看到空洞的出现和扩大,并切断金属膜,导致金属膜分裂,缩聚成许多小岛.

图 3 (见图版 II) 是 510°C 时空洞扩展早期的三张连拍照片,每张间隔一分钟. 图中空洞向左上方向扩展,平均扩展速率约 25 Å/sec (膜厚是 1500 Å). 右上部那个带条纹的 β 相晶粒也同样在缩聚,并且条纹组织在缩聚过程中仍存在. 从录像中还可看到,温度越高时,空洞扩展的速率越快,合金膜的缩聚程度也更高. 对于 1500 Å 厚的 1* 试样(含 Sn 28.5wt%), 510°C 时空洞面积不超过总面积的 10%, 而 640°C 时,已超过一半. 尽管

在 640℃ 时,薄膜已缩聚成团块,但其片层组织仍然存在。

实际上在“空洞”处,除碳膜外还有一层很薄的细晶薄膜,选区衍射是 SnO_2 的多晶衍射环。

3. Ag-Sn-GaAs 加热合金时表层的缩聚

以每分钟约 20℃ 升温速率加热,在 300℃ 时合金 15 分钟。5# 试样(表层合金膜中含 Sn 28.5wt%) 表面保持平整,6# 试样(表层合金膜含 Sn 64.5wt%) 已经起伏不平。

同样升温方式,在 450℃ 时合金 15 分钟。含 Sn 最少的 4# 试样(20wt%Sn) 表面基本平整和连续,但出现浅的低洼,低洼中间有一个或几个小孔[图 4(a) (见图版 III)], 5# 试样表层已缩聚成条状[图 4(b) (见图版 III)], 6# 试样表层含 Sn 量高,已缩聚成许多约 1μm 大的颗粒[图 4(c) (见图版 III)]。

510℃ 合金 15 分钟后的结果见图 5 (见图版 III)。表层含 Sn 20wt% 的 4# 试样[图 5(a)], 表面有不少空洞。5# 试样表层(含 Sn 28.5wt%) 已缩聚成 1 至 2μm 大的团块[图 5(b)], 含 Sn 64.5wt% 的 6# 试样表层更是完全缩聚成约 1μm 大的颗粒[图 5(c)]。

从这些实验结果可看出合金温度的影响。温度越高,空洞现象和缩聚现象越严重。5# 试样 450℃ 合金后表层缩聚成断续的条状[图 4(b)], 覆盖面积约二分之一,而 510℃ 时已缩聚成团块[图 5(b)], 只覆盖约三分之一面积。

合金膜成分的影响也很明显: 4# 试样(表层含 Sn 最少,为 20wt%), 能保持连续, 510℃ 时仅有不少坑洞而已; 5# 试样(28.5 wt% Sn) 缩聚成扁而平滑的条块, 部分条块间尚未完全断开; 而含 Sn 最高的 6# 试样已完全缩聚成孤立的颗粒, 显示出与 GaAs 基底的润湿性最差。

合金时间的长短对表面平整度和缩聚的影响也很大。图 6 (见图版 IV) 是 5# 试样(表层膜含 Sn 28.5wt%) 快速升温, 510℃ 合金后的表面形态。合金时间为 5 分钟时, 表面基本平整, 只有少量浅槽[图 6(a)]。10 分钟时, 表面呈网眼状[图 6(b)]。15 分钟时, 成条块状[图 6(c)]。这与碳膜上 Ag-Sn 膜加热过程动态观察到的相似, 先是金属膜中出现小孔洞, 即露出 GaAs 基底, 空洞逐渐扩展, 表层膜就逐渐缩聚成网眼状, 进而断开成条状, 最终会缩聚成浅团块, 甚至小颗粒。但是 GaAs 上 Ag-Sn 缩聚的起始温度比碳膜上的低一点, 缩聚过程也更快一些。

图 7 (见图版 IV) 是与图 6 的相同试样(表层含 Sn 28.5wt%) 相同温度(510℃) 合金 5, 10, 15 分钟后的表面形态, 但采用的是较慢升温的方式。两者的表面形态是类似的, 合金时间越长, 缩聚的程度就越高。但较慢升温方式的表面的坑洞或缩聚成团块的程度(图 7) 均比快速升温方式的(图 6) 要严重一些。这是因为空洞产生、扩展和膜开始缩聚的温度低于合金温度 510℃, 于是较慢升温方式的试样发生空洞扩展和缩聚的时间要长些, 缩聚程度就高些。

四、讨 论

1. $\gamma \rightarrow \beta$ 相变和条纹组织

从 Ag-Sn 相图(图 1) 可知, γ 相(含 Sn 26.8wt%) 属正交系, 晶格常数根据 ASTM

卡片是 $a = 2.995 \text{ \AA}$, $b = 5.159 \text{ \AA}$, $c = 4.781 \text{ \AA}$. β 相最高含 Sn 量为 24.6wt% (480°C), 属密排六方结构, 晶格常数 $a = 2.953 \text{ \AA}$, $c = 4.771 \text{ \AA}$ [5]. 如果把六方点阵划成正交晶胞, 相当于 $a' = a = 2.953$, $b' = \sqrt{3}a = 5.115$, $c' = c = 4.771$ (见图 8).

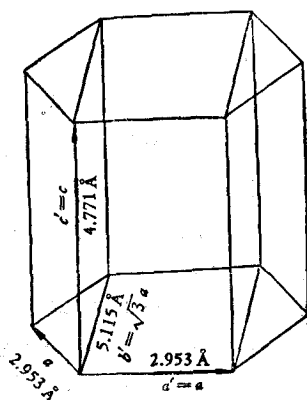


图 8

γ 相的 a, b, c 只需分别减少约 1.4%, 0.9%, 0.2%, 即成为 a', b', c' , 就可能转变成为 β 相. 在 480°C 包晶线以上, γ 相分解为 β 相和少量液相. 实际上 γ 相中含 Sn 量只需减少一点, 即从 26.8wt% 减至 24.6wt%, 晶格作些微小调整, 体积紧缩 2.5%, 就能变成 β 相.

根据动态观察中条纹组织的突然出现, 并根据相图, 可以判断, 在 480°C 以上, 我们看到的是 γ 相迅速转变成 β 相. 由衍射分析可判断生成相是具有一定的位向关系的片层组织. 可以设想下面的相变步骤:

- (1) 少量 Sn 通过某种途径逐步离开晶体 (例如 Sn 扩散到界面上生成 SnO_2), γ 相晶体处于欠 Sn 状态. 当成分从 26.8wt% 降至接近 24.6wt% 时, γ 相结构变得不稳定.
- (2) 由于某种因素的诱发, 晶体内产生密排六方晶核, 并迅速长大, 晶体便从 γ 相变为 β 相. 经过 (1) 这一步准备阶段, 这种相变可以很快地完成.
- (3) γ 相变为 β 相的过程中, 体积有 2.5% 的减少. β 相以具有一定的位向关系的片层组织出现, 有助于适应上述体积变化, 减小应变能, 同时不显著增加界面能.
- (4) γ 相到 β 相的转变在一个晶粒内完成后, 在晶界上可促使相邻晶粒发生相变, 其间有一短时停顿.

达到稳定了的 β 相片层组织, 可存在于常温到 600°C 的范围内. 尽管薄膜分裂、缩聚成团块, 而片层组织仍存在, 这说明具有一定位向关系的片层组织是具有较低的能量形态.

2. Ag-Sn 合金膜加热时的缩聚

Ag-Sn 合金膜在加热过程后的缩聚现象可用金属原子的表面扩散来解释.

根据热沟槽效应, 在薄膜加热时, 晶界处产生热沟槽 [图 9(a)], 沟槽继续发展, 将导致薄膜中形成空洞 [图 9(b)].

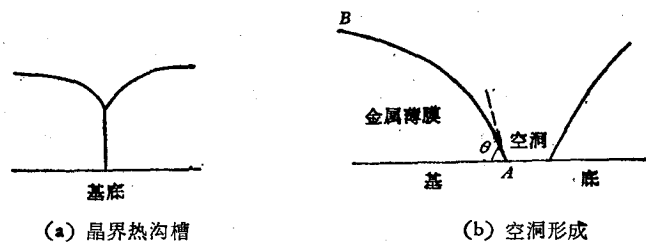


图 9

在空洞四周的金属薄膜的表面 (图 9(b) 中 A 处), 曲率较大. 根据文献 [6], 表面点缺陷的浓度与表面的曲率有关. 由于曲率不等, 在 A, B 之间产生点缺陷浓度梯度, 使金属

原子的表面扩散形成定向的原子迁移: 表面空位从 B 流向 A , 表面原子从 A 流向 B . 当 A 附近的金属原子通过表面扩散离开后, 空洞便扩大了. 根据这种表面扩散机制进行了简单计算, 得到的空洞扩展速率, 与实验中观测到的扩展速率, 在数量级上是符合的.

实验表明, GaAs 上和碳膜上的 Ag-Sn 合金膜缩聚情况类似, 在 GaAs 上的缩聚要稍早些.

一般认为, GaAs 与 Ag-Sn 的合金过程中, 金属与 GaAs 界面上有一液相薄层存在. 当温度超过 232°C 锡熔化后, 微量的 GaAs 溶进液相中. 另一方面, Ag 与 Sn 反应生成 Ag-Sn 化合物.

对于表层膜含 Sn 64.5wt% 的 6[#] 试样, 反应结果, 300°C 时为 γ 相和液态 Sn 共存. 由于 Ag 少, 液 Sn 可以容易地将 Ag 层溶穿, 故 γ 相很可能不连续. 由于液态 Sn 对 GaAs 的润湿性差, 使试样表层很容易缩聚, 即“球化”, 510°C 时已转变成孤立的 β 相颗粒和液相 Ag-Sn. 对于表层含 Sn 28.5wt% 的 5[#] 试样, Ag 和 Sn 化合成固态 Ag_3Sn , 由于热沟槽效应和表面扩散, 会逐渐产生空洞, 时间一长, 也会逐渐缩聚. 510°C 时由于温度更高或者由于 $\gamma \rightarrow \beta + L$ 的逆包晶反应出现少量的液相, 都会促使缩聚加快.

对于 4[#] 试样(表层膜含 Sn 20wt%) 根据相图(图 1), 在常温下是 $\beta + \gamma$ 两相区(靠近 β 相区). 但根据 Simic^[1] 常温下实验观察, Ag 与 Sn 薄膜化合时只生成 Ag_3Sn (γ 相). 故我们推测, 在加温初期 Ag-Sn 薄膜界面上的初生相也只有 γ 相能生成. 这样, 4[#] 试样表面上将剩余一层很薄的 Ag 层, 这薄 Ag 层 510°C 时尚还存在. 我们曾作过 Ag 膜真空中加热的透射电子显微观察, 发现到 770°C 时才发生明显的 Ag 缩聚. 可以认为这薄 Ag 层使 4[#] 试样合金后能保持表面层的基本平整和连续.

可见, 不恰当的合金处理, 将使 GaAs 表面合金层产生空洞和缩聚, 使金属与 GaAs 之间的有效接触面积减小, 接触质量变差. Heime^[4] 研究了合金温度和合金时间对欧姆接触的影响, 发现有一个最佳合金温度, 高于这个温度, 以及合金时间过长都使接触质量变差. 我们认为, 合金温度过高和时间过长, 造成表层的严重缩聚是欧姆接触变坏的重要原因之一. 目前通行的合金时间都较短(1—5 分钟), 可减轻表面缩聚程度, 有利于改善欧姆接触质量.

实验中得到本校物理系高巧君、葛森林, 有色金属研究总院电镜室李永洪, 本校电镜室陈淑华, 北京测试中心孟宪英等同志的大力支援, 在此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] V. Simic, *Thin Solid Films*, **61**(1979), 149.
- [2] L. Buene, *Thin Solid Films*, **65**(1980), 247.
- [3] G. Y. Robinson, *Solid State Elect.*, **18**(1975), 331.
- [4] K. Heime *et al.*, *Solid State Elect.*, **17**(1974), 835.
- [5] O. Nial, *Z. Physik Chem. B*, **14**(1931), 88.
- [6] 吉岡正三, 金属表面科学 I, 朝倉書店, (1969), p.12.

THE STRUCTURAL CHANGES OF Ag-Sn BIMETALLIC FILMS DURING HEATING

Cai Wei Wu Zi-qin

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

The structural changes of Ag-Sn films on carbon film have been observed during heating to about 640°C by using TEM and HVEM. Raising the temperature to 200—250°C, silver and tin react rapidly to form γ phase Ag_3Sn . Raising the temperature above 480°C, the γ phase transforms suddenly into laminar β phase. At about 510°C, the β phase film begins to agglomerate. The morphology of the Ag-Sn films on GaAs substrate after heating has been observed by using SEM. It is shown that when the tin content of Ag-Sn films (20—65 wt%Sn) is greater and the alloying temperature is higher, the agglomeration of the film is more severe.