

钛-硅系快速热退火固相反应机制的研究

陈存礼 李建年

南京大学物理系, 南京, 210008

华文玉

华东工学院应用物理系, 南京, 210014

1989 年 9 月 14 日收到

钛膜在 10^{-7} Torr 真空中用电子束蒸发沉积在硅单晶片上, 以快速热退火方式进行固相反应. 转靶 X 射线衍射分析发现, 540—600℃ 退火后, 有两个亚稳相 Ti_5Si_4 的衍射峰. 延长退火时间, 第一成核相 Ti_5Si_4 可持续存在到钛被消耗完, 随即转变成稳定相 TiSi_2 . 退火温度高于 640℃, 形成稳定相 TiSi_2 . 薄层电阻和喇曼散射的测量研究结果表明, 与 X 射线衍射有很好的对应. 207 和 244cm^{-1} 波数处的两个喇曼峰为 TiSi_2 的特征喇曼峰, 而 270, 297 和 341cm^{-1} 的三个喇曼峰似乎是由 Ti_5Si_4 引起.

PACC: 6470K; 7360F; 6822

一、引 言

在 VLSI/ULSI 中, 人们对难熔金属硅化物的研究兴趣越来越大. 它们具有诸如低电阻率、高温稳定性、良好的润湿性, 特别是与硅集成电路工艺的相容性等一些特点, 正被研究用来取代掺杂多晶硅作为微电子工业中以适应 VLSI/ULSI 元器件尺寸随集成度按比例缩小的一种新材料^[1]. 它们既可以用作 MOS 栅和互连线的低阻欧姆接触, 又可作为肖特基势垒, 因而难熔金属(钛、钽、钼、钨)与硅之间通过固相反应以形成金属硅化物的形成过程及机制的研究显然是很重要的. 本文报道在研究钛-硅固相反应形成硅化物方面的一个新的实验结果, 发现在形成稳定相 TiSi_2 之前, 出现了 Ti_5Si_4 的亚稳相, 对其形成过程和机制进行了分析讨论.

二、实 验

钛-硅固相反应是在 99.999% 的高纯氮气并经液氮冷却的气氛中, 将样品直接置于石墨裸加热器上^[2]以快速热退火方式进行的. 钛膜在 10^{-7} Torr 的真空中用电子束蒸发方法蒸法在 $5\Omega\text{cm}$ n 型〈100〉的硅单晶抛光片上, 钛源纯度为 99.999%.

经不同温度快速热退火的样品用转靶 X 射线衍射、激光喇曼光谱和四探针薄层电阻测量等手段, 分析研究固相反应形成硅化物的过程和机制.

三、结果与讨论

1. 转靶 X 射线衍射

不同温度 10s 快速热退火后所得的 X 射线衍射 (XRD) 谱示于图 1. 退火温度低于 540°C 时, 未发现任何衍射峰. 在 540—600°C, 显示出富钛硅化物 Ti_3Si_4 的两个衍射峰. 退火温度高于 640°C, 测出了稳定相 TiSi_2 , 直到 1000°C, 这两个衍射峰(311)和(004)均仍然存在, 仅是强度在不断增强.

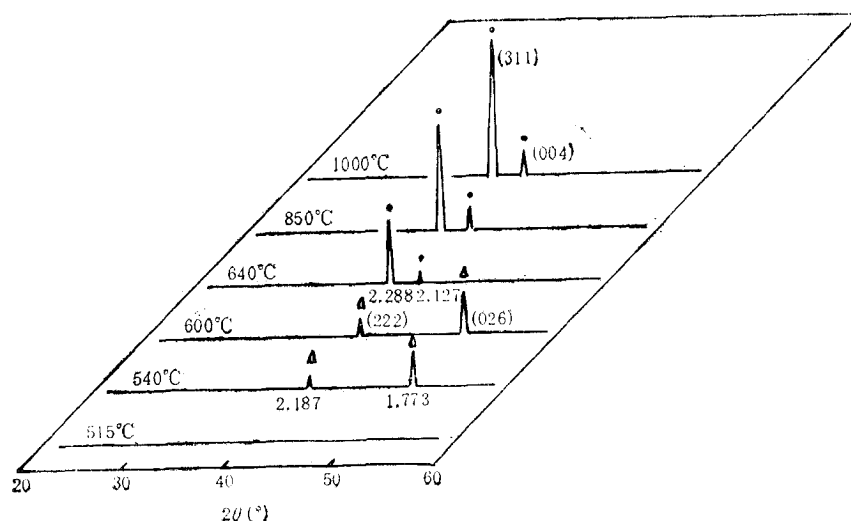


图1 不同温度 10s 快速热退火的 XRD 谱图

△ 为 Ti_3Si_4 ; ● 为 TiSi_2

由钛-硅系二元相图(图 2)可知, 钛-硅系统可以生成 Ti_3Si , Ti_3Si_2 , Ti_3Si_4 , TiSi 和 TiSi_2 等几个相^[3]. 然而对于硅上的钛膜, 经固相反应形成金属硅化物时, 仅报道过 Ti_3Si_2 , TiSi 和 TiSi_2 三种物相, 其它两种物相迄今尚未见报道. 我们经过多次实验, 确证存在 Ti_3Si_4 的亚稳相.

按相变的观点, 钛-硅形成硅化物的过程是与这两个直接相接触的固相之间的反应密切相关. 我们的样品衬底是共价键的硅单晶片, 钛膜是金属性和细晶粒的. 在形成金属硅化物的过程中, 生长热力学和生长动力学因素起很大作用. 低温时, 生长热力学因素起主要作用, 它决定能否形成硅化物. 在中温和高温时, 则由生长动力学因素起主要作用, 尤其是在快速热退火条件下, 它决定着第一成核相、相变机制和最终的稳定相.

退火温度低于 515°C 时, XRD 谱图中未发现硅化物的衍射峰, 这并不能排除系统在 500°C 左右已发生钛-硅的合金化反应. 蒸发在硅片上的钛膜是细晶粒的, 在 500°C 左右, 钛原子可以快速在晶粒间界中进行物质运输, 扩散到下面的硅单晶衬底中, 这时钛-硅的合金化反应完全取决于硅原子的供给. 我们认为此时声子能量较小, 从统计的角度讲还不足以打破硅的共价键, 无法生长出宏观大小的硅化物晶粒, 在 XRD 的精度范围内

无法检测出来, 钛原子只能以间隙原子形式存在于硅衬底中. 此时热力学因素即硅化物的形成能决定此温度下退火无法生长出硅化物晶粒.

退火温度高于 540°C , 从声子能量统计来讲已能把硅的共价键打破, 硅原子能够脱离出来和钛进行合金化形成硅化物. 此时硅化物的生长动力学因素开始起主要作用. 如果我们假定硅化物的生长动力学过程是快速的, 没有限制因素, 则能量的变化将支配形成怎样的硅化物生成相.

以硅化物形成热的数据^[4], Ti_5Si_4 的为 27.8kcal/金属原子 , TiSi_2 的为 32kcal/金属原子 , 而 Ti_3Si_4 的形成热介于这两者之间. 只要动力学因素允许, TiSi_2 有较大的金属原子形成热表明, 钛-硅系统倾向于获得更多的硅, 亦即生成稳定相 TiSi_2 . 另一方面, 由硅化物的生成能^[5], Ti_3Si_4 的为 17.3kcal/克原子 , TiSi_2 的为 10.7kcal/克原子 , 而 Ti_5Si_4

的生成能也是介于这两者之间. 所以, 只要动力学过程是快速的, 能量的变化将支配系统会形成稳定相 TiSi_2 . 再从钛-硅系相图(图 2)来看, 钛-硅系统的最终稳定相由钛和硅的相对量决定. 对于沉积在硅衬底上的钛膜, 最终相应是相图中靠近硅的那一个相, 即 TiSi_2 应是该情况下的稳定相. 我们的 XRD 中 640°C 以上温度退火显示出稳定的 TiSi_2 , 是遵从这些规律的. 但是居间的富钛硅化物 Ti_3Si_4 的出现, 如果仅从能量角度是难以解释的, 还必须要计及具体情况的动力学因素.

我们的退火方式是 10s 的快速热退火, 这样, 硅原子的供应不是迅速的这一形成硅化物的动力学因素, 是形成亚稳相 Ti_3Si_4 的关键因素.

金属钛膜和硅衬底都具有颗粒结构. 540°C 退火, 硅原子已能从硅衬底脱离出来. 这时硅原子穿越钛/硅界面向钛中和钛的晶粒间界中迅速扩散进行相互作用, 在钛/硅界面和钛的晶粒表面上形成了一薄层的硅化物, 随后通过硅或金属钛穿越这些硅化物表面的扩散继续进行这种合金化的相互作用. 由于在 $540-600^{\circ}\text{C}$ 快速热退火的条件下, 自由硅原子相对于钛原子还是较少, 从动力学角度讲, 硅原子的供应不是迅速的. 这样金属钛穿越硅化物薄层的扩散要强于硅原子的扩散, 由于硅原子的缺少, 加之硅化物形成热和生成能的限制, 系统便形成亚稳态的富钛硅化物 Ti_3Si_4 .

快速热退火之所以能形成亚稳相 Ti_3Si_4 是由于钛原子相对于硅原子较多, 这反映出了退火时间内钛原子未被消耗光. 实验发现 $540-600^{\circ}\text{C}$ 退火样品的薄层电阻是否用稀双氧水腐蚀, 其结果是不一样的, 说明确实有少量钛原子没有参与反应. 预期如果继续延长

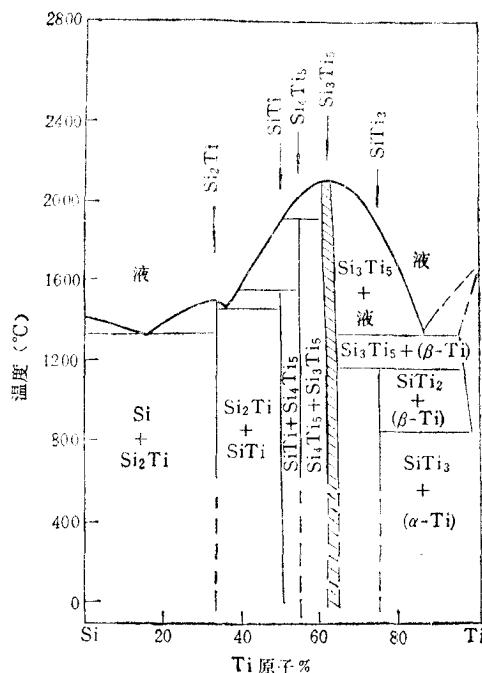


图 2 钛-硅系二元相图

退火时间,待钛原子全部消耗光,亚稳相 Ti_5Si_4 应变成稳定相 TiSi_2 .

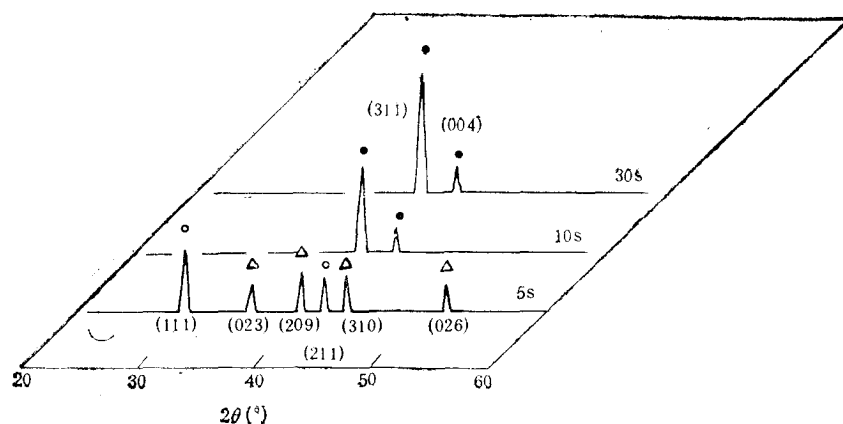


图3 650°C 时不同时间快速热退火的 XRD 谱图

△ 为 Ti_5Si_4 , ○ 为 Ti_3Si_3 , ● 为 TiSi_2

650°C 不同时间的退火实验证实了我们的推测。如图3所示,650°C 退火5s时,XRD谱图中出现了6个衍射峰,是亚稳态 Ti_5Si_4 和 Ti_3Si_3 的多晶谱,退火时间增长到10s时,亚稳相的 Ti_5Si_4 和 Ti_3Si_3 全部消失,出现了两个稳定相 TiSi_2 的(311)和(004)衍射峰,退火时间再增长到30s, TiSi_2 的衍射峰不变,仅是衍射峰更加尖锐,这是晶粒在长大的表现。

钛-硅系统固相反应形成亚稳相 Ti_5Si_4 的另一因素是硅表面的自然氧化层。虽然硅片在放入真空室进行电子束蒸发钛膜之前,已用稀 HF 浸泡,但在实际情况下不可避免

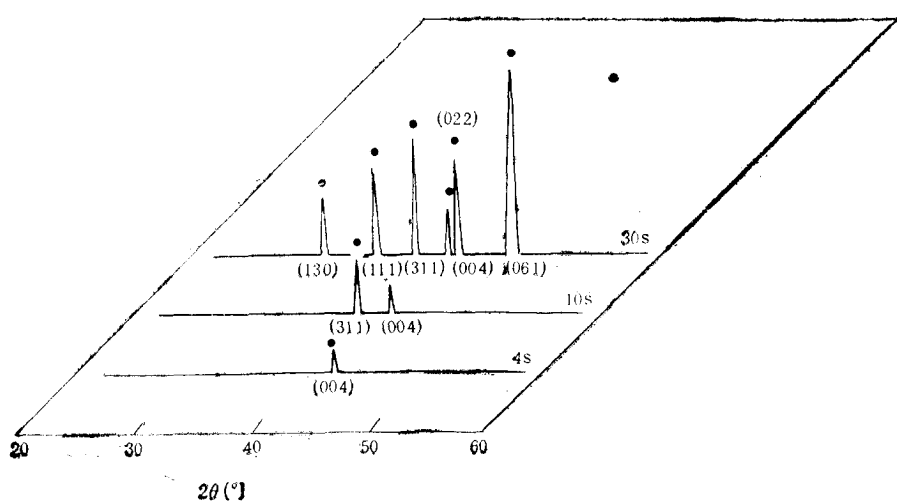


图4 850°C 不同时间快速热退火的 XRD 谱图

● 为 TiSi_2

地总会有一层很薄的 SiO_2 , 它将阻挡硅原子的扩散, 使硅原子缺少而影响第一成核相。从氧化钛和氧化硅的形成热分析^[6], 钛原子可以还原 SiO_2 中的硅原子把氧化层“吃掉” ($\text{Ti} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_x + \text{Si}$)。由于氧化层的阻挡, 钛原子首先还原出硅原子, 较少的硅原子被还原出来和钛原子合金化, 形成了富钛硅化物。氧化层的影响和上面分析的因素相比当然是较小的, 但是在快速热退火的情况, 特别是时间越短, 这一影响则越重要。

高温退火时, 动力学因素的影响相对较小, 此时可以认为硅原子的供应是迅速和充足的。图 4 为 850°C 不同时间退火的 XRD 谱图。退火时间 4s 时, 已出现了一个稳定相 $\text{TiSi}_2(004)$ 的衍射峰, 退火时间延长到 10s 和 30s, 衍射峰为 TiSi_2 的多晶谱。这表明在高温条件下退火, 很短的时间系统即能形成稳定相 TiSi_2 。

2. 薄层电阻

不同温度下, 钛-硅 10s 快速热退火的薄层电阻 ρ_t 如图 5 所示。随着退火温度的升高, ρ_t 在不断增大, 515°C 左右达到最大值后, 又迅速减小并渐趋稳定。这一结果能用上面所提的硅化物的形成过程和机制得到解释。

退火温度低于 515°C , 此时声子能量还不能打破衬底硅的共价键, 钛原子只能扩散到硅衬底中形成钛硅原子混合层。温度愈高, 钛原子扩散愈深, 换言之, 混合层中硅的含量愈高, 所以薄层电阻 ρ_t 随温度升高而增大。另外, 钛和硅原子的热膨胀率不同, 退火过程中由此而造成的应力会产生结晶缺陷, 随着退火温度的升高, 应力产生的缺陷愈多, 也使薄层电阻增大。

退火温度高于 515°C , 薄层电阻减小, 540°C 以后减小更快, 这反映出亚稳相 Ti_5Si_4 的贡献。

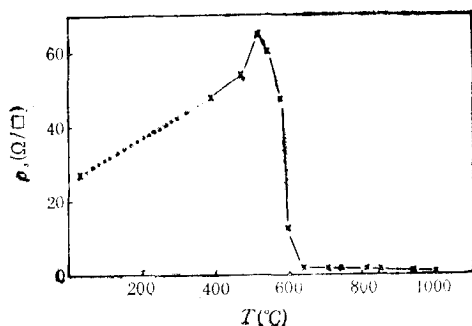


图 5 10s 快速热退火的薄层电阻 ρ_t 与退火温度 T 的关系

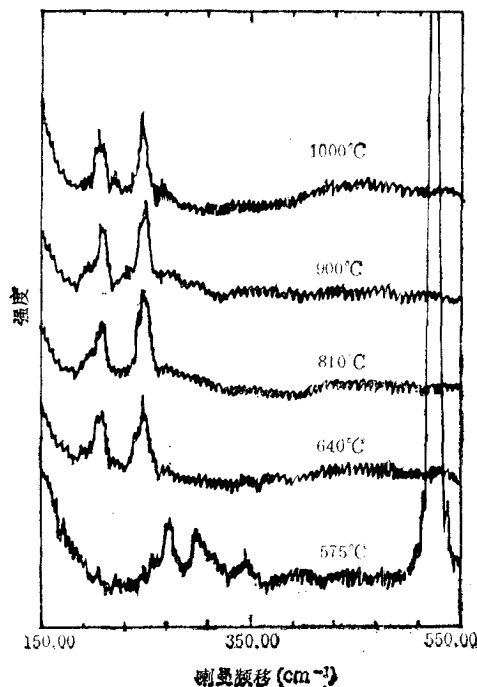


图 6 不同温度 10s 快速热退火的喇曼光谱 每点间的间隔为 1cm^{-1} , 积分时间为 1s, 10 次扫描

640°C 退火时, 样品已形成了稳定相 TiSi_2 , 这时的薄层电阻应具有最小的稳定值。可是图 5 中的 ρ_t 随温度升高仍略有减小, 这是由于 TiSi_2 层的厚度有所增加以及结晶学

缺陷减少所致。

3. 激光喇曼光谱

具有非破坏性特点的喇曼光谱分析在硅化物形成机制的研究方面是一个很有力的研究手段^[7-10]。配合转靶 X 射线衍射和四探针的薄层电阻测量,我们又进行了激光喇曼散射的实验研究。

钛-硅系统 10s 不同温度快速热退火的喇曼光谱示于图 6。575℃ 退火的样品,除在 520cm⁻¹ 波数处出现硅衬底的典型特征峰之外,在 270, 297 和 341cm⁻¹ 波数处有三个峰。退火温度升至 640℃ 时,这三个峰消失,却在 207 和 244cm⁻¹ 处出现了两个新的喇曼峰。退火温度进一步升高,喇曼光谱没有变化,也仍然只有这两个峰存在。

从 575 到 640℃ 退火的样品,喇曼光谱发生了明显的变化,这意味着钛-硅系统固相反应形成硅化物时其结构发生了相变。这与上面的 XRD 和薄层电阻测量的讨论分析从亚稳相 Ti₅Si₄ 变到稳定相 TiSi₂ 的结果是一致的。因此可以断定 207 和 244cm⁻¹ 波数处的两个峰应是 TiSi₂ 的特征喇曼峰,这与文献[8]的结果相符。

至于 270, 297 和 341cm⁻¹ 的三个喇曼峰,按照 Nemanich 等人^[8]对硅上钛膜进行真空退火的研究,他们把 250—350cm⁻¹ 波数内的喇曼峰认为是 Ti₂O₃ 和钛硅化物(暂定为 TiSi)的贡献。我们对 575℃ 快速热退火的样品进行多次 XRD 的仔细分析,未探测到钛的氧化物相。另外,以前我们也曾对硅上钛膜快速热退火的样品进行过喇曼散射研究^[11],发现 250—350cm⁻¹ 波数范围内的三个喇曼峰与 TiSi 无关。因而我们认为这三个峰更好象是 Ti₅Si₄ 的喇曼峰。

四、结 论

通过上面的研究分析,可得如下几点结论:

1. 钛-硅系统经 10s 快速热退火固相反应,在 540—600℃ 形成亚稳相 Ti₅Si₄,温度高于 640℃,形成稳定的 TiSi₂。
2. 硅上钛薄膜在固相反应过程中第一成核相为 Ti₅Si₄,在适当退火条件下(例如 600℃ 左右退火)延长退火时间,此亚稳相可以一直存在到金属钛消耗完,随后转变成稳定相 TiSi₂。
3. 喇曼光谱是研究诊断硅化物形成的一个有力手段,207 和 244cm⁻¹波数处的两个喇曼峰是 TiSi₂ 的特征喇曼峰。270, 297 和 341cm⁻¹ 的三个喇曼峰似为 Ti₅Si₄ 的贡献。

对南京固体器件研究所茅保华高级工程师在钛膜蒸发方面以及中国科学技术大学结构分析中心周贵恩教授和许存义教授分别在转靶 X 射线衍射和激光喇曼光谱方面的帮助深表谢意。

[1] S. P. Murarka, *Solid State Tech.*, 28(1985), 181.

[2] 陈存礼、张兴、彭家腾, *半导体学报*, 9(1988), 544.

[3] W. G. Moffat, "The Handbook of Binary Phase Diagrams", General Electric Co., Schenectady, New York, (1978).

- [4] G. N. Samsonov and I. M. Vinitiskii, "Handbook of Refractory Compounds", IFI/Plenum, New York, (1980).
- [5] J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, "Thin Films—Interdiffusion and Reactions", John Wiley and Sons, Inc. (1978).
- [6] S. P. Murarka, "Silicides for VLSI Applications", Academic, New York, (1985).
- [7] R. J. Nemanich, C. C. Tsai, B. L. Stafford, J. R. Abelson and T. W. Sigman, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **35**(1983), 9.
- [8] R. J. Nemanich, R. T. Fulks, B. L. Stafford and H. A. Vander Plas, *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 671.
- [9] P. J. Codella, F. Adar and Y. S. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 1076.
- [10] S. Kumar, S. Dasgupta, H. E. Jackson and J. T. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 323.
- [11] 陈存礼等, 半导体学报, 待发表.

INVESTIGATION OF MECHANISM FOR SOLID PHASE REACTION BY RAPID THERMAL ANNEALING IN Ti-Si SYSTEM

CHEN CUN-LI LI JIAN-NIAN

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008

HUA WEN-YU

Department of Applied Physics, East China Institute of Technology, Nanjing, 210014

(Received 14 September 1989)

ABSTRACT

Titanium films are deposited on Si wafers by electron-beam evaporation in vacuum, the base pressure of the system is 10^{-7} Torr. Solid phase reaction results through rapid thermal annealing. After annealed at 540—600°C, two metastable phase diffraction peaks of Ti_5Si_4 are observed in X-ray diffraction (XRD) pattern. Prolonging the annealing time, the first nucleated phase Ti_5Si_4 remains unchanged until titanium is completely consumed, then it transforms into a stable phase TiSi_2 . When the annealing temperature is above 640°C, a stable phase TiSi_2 is formed. The researches of sheet resistance and Raman scattering give the results which are in good agreement with XRD. The two Raman peaks at 207 and 244 cm^{-1} are characteristic Raman peaks of TiSi_2 , but the other three Raman peaks at 270, 297 and 341 cm^{-1} are likely attributed to Ti_5Si_4 .

PACC: 6470K; 7360F; 6822