

一种新的反应机制——轻稀土金属薄膜 与 Si 衬底的反应机理研究*

何 杰 许振嘉

中国科学院半导体研究所, 北京 100083;

中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080

1992 年 12 月 29 日收到; 1993 年 3 月 18 日收到修改稿

以 La, Ce 为例对轻稀土金属与 Si 的薄膜反应机理进行了研究. 在超高真空(UHV)下, 用电子束蒸发制备样品, 继之以恒温电阻炉退火, 并利用俄歇深度分析、X 射线衍射和二次离子质谱等手段对各种等温或等时退火样品进行了分析. 发现在 200—400°C 范围内, 轻稀土金属与 Si 的薄膜反应存在极限, 且这一极限不是稳定的化学相. 文中提出一种反应模式, 并以此导出反应机制, 解释了实验结果.

PACC: 6822; 6855

一、引 言

金属薄膜与 Si 衬底固相薄膜反应的机理问题, 一直是困扰着人们的一个重要课题^[1]. 迄今为止, 人们研究过的硅化物薄膜主要有^[2]: 难熔金属(W, Mo, ...)硅化物、近贵金属(Pt, Pd, ...)硅化物和稀土金属硅化物. 稀土金属硅化物又可分为: 轻稀土金属(LREM, 如 La, Ce, ...)硅化物和重稀土金属(HREM, 如 Lu, Yb, ...)硅化物. 有关难熔金属硅化物和近贵金属硅化物, 人们研究得比较多. 难熔金属与 Si 衬底反应, 生成的第一相为 MSi_2 , 起始温度约为 600°C, 生长率与时间成线性关系; 近贵金属与 Si 衬底反应, 生成的第一相为 M_2Si 等富金属硅化物, 起始温度约为 200°C, 生长率与时间成抛物线关系. 稀土金属硅化物遵从成核反应控制机理, 其中 HREM 硅化物研究得相对较多, 反应生成的第一相为 Msi_2 , 起始温度约为 350°C, 目前尚不知生长率与时间的关系; 有关 LREM 硅化物的研究较少, 我们曾进行过一些这方面的工作^[3-5], 发现在 200°C 左右就可发生反应, 形成互混层, 且化学配比达 MSi_2 , 但直到 500—600°C 才形成 MSi_2 的晶相, 这中间存在一个过渡相阶段, 我们尚未能探明其反应机理. 本文的主要目的是深入探讨其反应机理.

二、实 验

用电子束蒸发淀积制备样品, 动态真空为 7×10^{-7} mbar. 衬底取向为(100). 硅片用标准工艺清洗. 先在衬底上蒸镀 1500 Å 的 La 或 Ce, 再在薄膜上面淀积 150 Å 的 Si 作保护

* 国家自然科学基金资助的课题; 北京市中关村地区联合测试中心资助项目.

膜. 为了能充分观察反应在低温下的行为, 探讨反应机制, 我们将镀膜温度保持在室温. 实验中采用真空(2×10^{-6} Torr)恒温电阻炉退火处理样品. 用俄歇电子能谱(AES)深度剖面分析和 X 射线衍射(XRD)分析各样品的薄膜反应情况.

三、结 果

1. AES 分析结果

在 200℃ 分别对样品进行了 1, 2, 3, 4, 5h 和 6h 的等温退火. AES 深度剖面表明, 界面及薄膜的互混情况基本未随退火时间的延长而改变. 似乎薄膜的互混存在一个限度, 退火不到 1h 便已达到这一限度. 在 300℃ 对样品进行了 1h 和 3h 的退火处理, 两者的 AES 深度剖面稍有变化. 按 1h 退火样品的互混速率来推断, 3h 退火后样品的互混应远不止此, 我们推断在 1h 过后不久, 互混便已终止. 在 400℃ 对样品进行了 1h 和 3h 的退火处理, 两者的 AES 深度剖面变化较大, 但也同 300℃ 退火样品类似, 无须 3h 便可达到同样效果, 不过, 其最后的化学配比已基本达到 $M\text{Si}_2$ 的比例. 不同等温退火后样品典型的 AES 深度剖面结果示于图 1.

从图 1 可看出, 在一定的温度下, 衬底 Si 与 LREM 薄膜的混合反应似乎存在一个最大原子浓度比 $[N_{\text{Si}}/N_{\text{M}}]_{\text{max}} = K_M(T)$, 再延长反应时间, $K_M(T)$ 值不变. 如在 200℃ 退火 1h, $K_c \approx 0.5$, 延长退火时间至 6h, K_c 仍为此值. 图 2 列出不同温度下原子浓度之比 $K_M(T)$ 随退火时间的变化趋势. 为了进一步确认, 在 200℃ 又对样品进行了 26h 的长时间退火, 结果示于图 3, 证实以上现象确实存在.

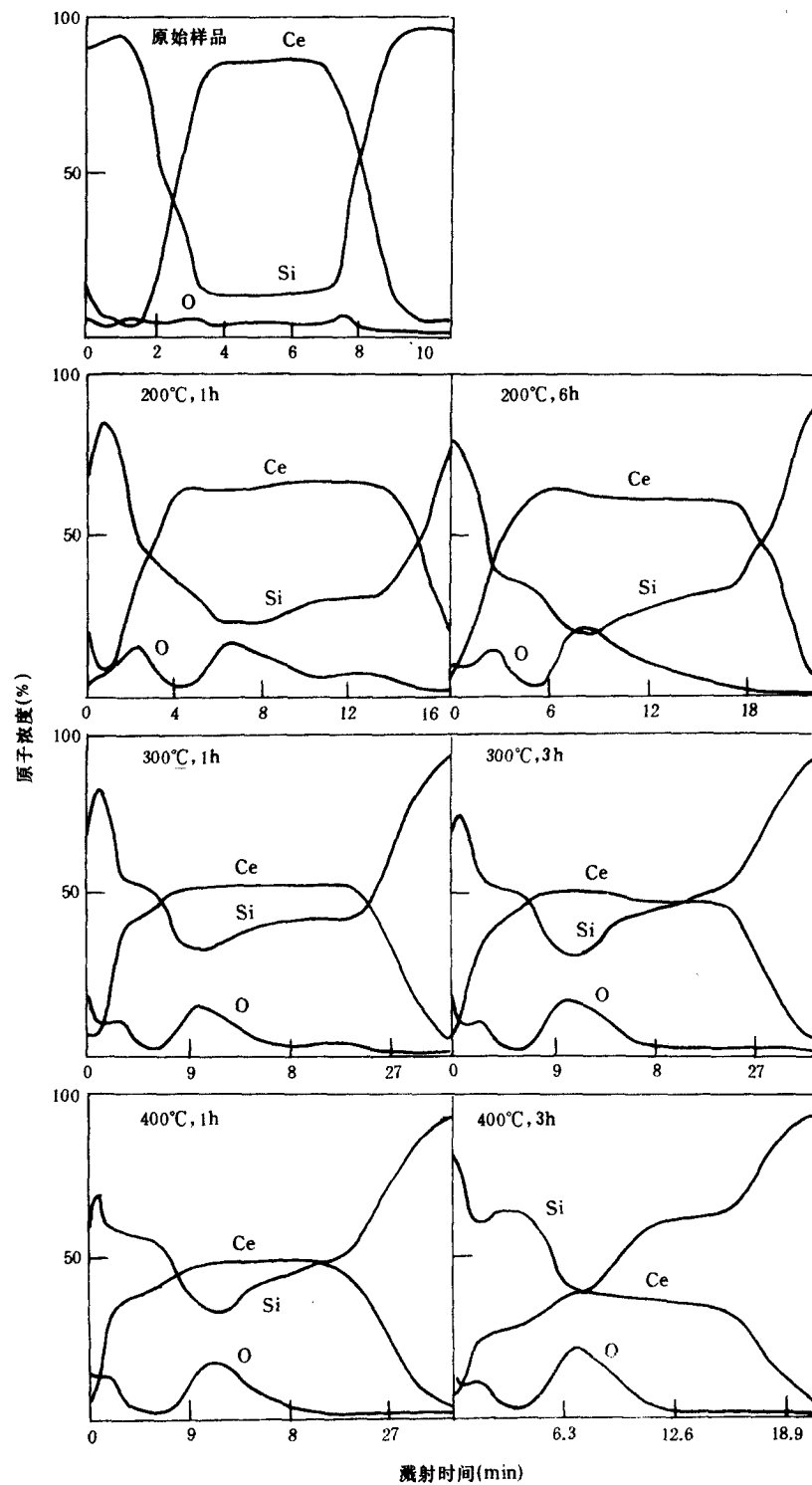
2. XRD 分析

XRD 谱证实, 经 500℃ 3h 退火后, 才出现 $M\text{Si}_2$ 的衍射谱, 而在较低温度下退火, 薄膜内存在多种化学相, 且没有什么优势相, XRD 谱中均出现 $M_2\text{O}_3$, MO_2 , $M_5\text{Si}_3$, $M_3\text{Si}_2$, $M\text{Si}$ 和 $M\text{Si}_2$ 的谱线. 由于这些化学相有些谱线靠得很近, 在误差范围内难于分辨, 而且每一相的谱线只出现一、两根, 没有一个化学相的谱线是成套出现的, 所以只能认定薄膜中存在多种化学相, 不存在占优势的单相. 这正好与先前提出的过渡相相符合. 经高温退火后, 则只有以优势生长的 $M\text{Si}_2$ 相存在, 其它硅化物相则基本不存在. 图 4 列出几种退火样品的 XRD 谱.

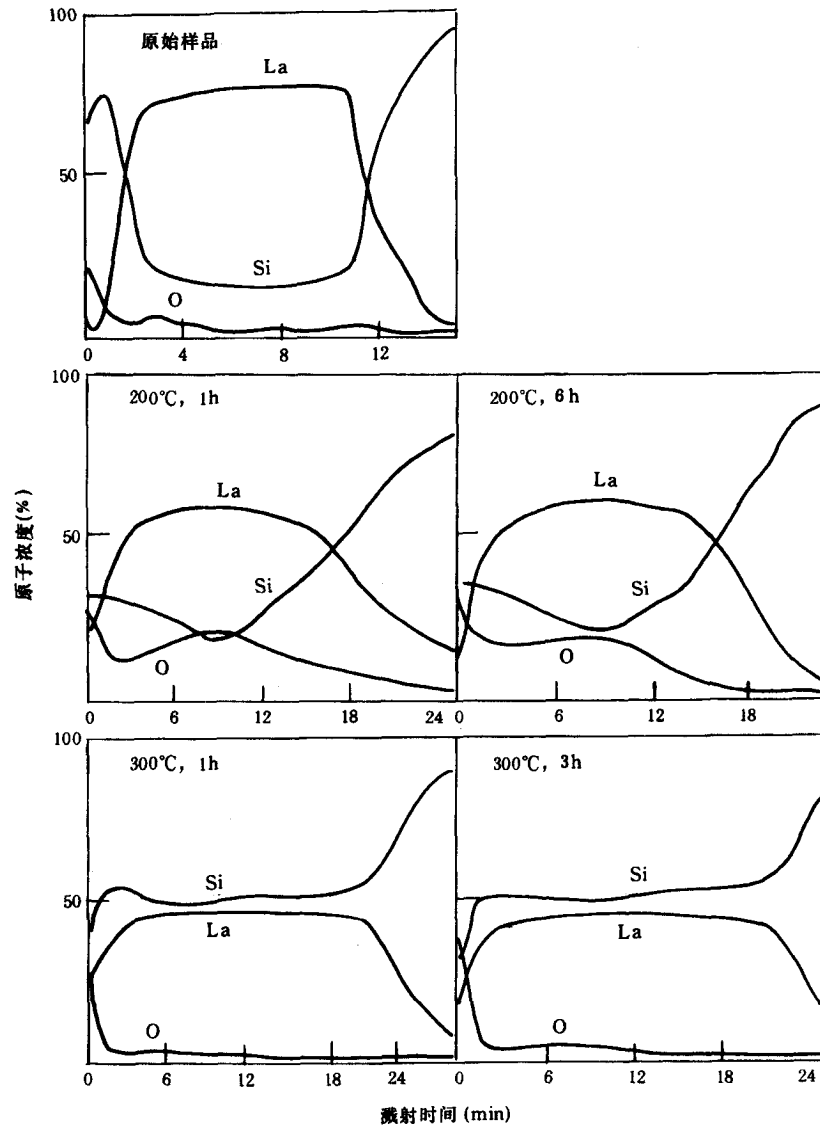
四、讨 论

1. 薄膜与衬底间界面处的反应

1) 目前, 有关稀土金属硅化物薄膜的反应机理了解得很少, 类似于 LREM 与 Si 的反应, 在较低温度时的一定温度下, 其互混存在一个限度的现象尚未见报道. 由于在稀土金属与 Si 的薄膜反应中 Si 是主要扩散元^[6], 所以造成这种现象的原因只可能有两个: 第一, Si 向薄膜的扩散存在一个势垒, 随薄膜中 Si 浓度的增加, 扩散势垒也将相应增高, 在一定温度下, 当薄膜中 Si 的浓度达到一定值时, 由衬底来的 Si 原子便无法跃过势垒进入薄膜; 第二, 在一定温度下, 衬底中只能有一定数量的 Si 原子可参加反应, 当这些 Si 原子



(a) Ce-Si 样品



(b)La-Si 样品

图 1 典型样品的 AES 深度剖面结果

在反应中耗尽以后,反应就再也无法向下进行,薄膜中金属与 Si 原子浓度比取决于薄膜的厚度. 我们已知[3],对于 500Å 厚的 LREM 薄膜,200°C 退火已可使薄膜中 Si 与 LREM 的原子浓度比达到约 2 : 1,而由图 1 可知,对于 1500Å 厚的薄膜,200°C 退火,原子浓度比只能达到约 1 : 2,由此可看出,这时第一种原因不是主要的,第二种原因才是主要的,即在一定温度下,衬底中只能有一定数量的 Si 原子参加反应. 事实上,在如此低的温度下,原子如何打破共价键的束缚,而可以去参加薄膜反应本身就是一个很值得研究的问题.

2)为什么一定温度下只能有一定数量的 Si 原子参加反应? 我们认为,这与稀土金属最初淀积到 Si 衬底上时的行为有关联. LREM 最初覆盖到 Si 衬底表面上时,先形成一个

个小原子团. 增加覆盖度, 原子团长大并合并成大原子团, 甚至联成片, 同时释放足够能量, 激活界面处的互扩散(如图 5 所示)^[7]. 因为 Si 原子的质量和体积相对小得多, 所以它们可以很快进入 LREM 薄膜内, 占据间隙位置, 并在原来位置留下大量空位缺陷. 本来 LREM 原子很难进入 Si 衬底, 正是这些空位缺陷为它们提供了条件, 因而也有相当数量被激活的 LREM 原子落入衬底一侧的 Si 空位及其附近. 这些 LREM 原子在反应中的作用与薄膜中的不同, 我们不妨将其称为 $R(\text{衬})$ 原子. 这一过程发生在初始淀积的 10 余个原子层以内, 以后继续淀积, 可得到纯的 LREM 薄膜. 由于稀土金属原子内聚力极大, 与 Si 发生薄膜反应时, Si 是主扩散

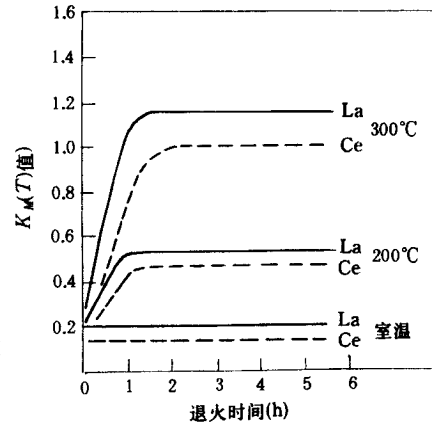


图 2 不同温度下, 薄膜内原子浓度之比 $K_M(T)$ 随退火时间的变化趋势

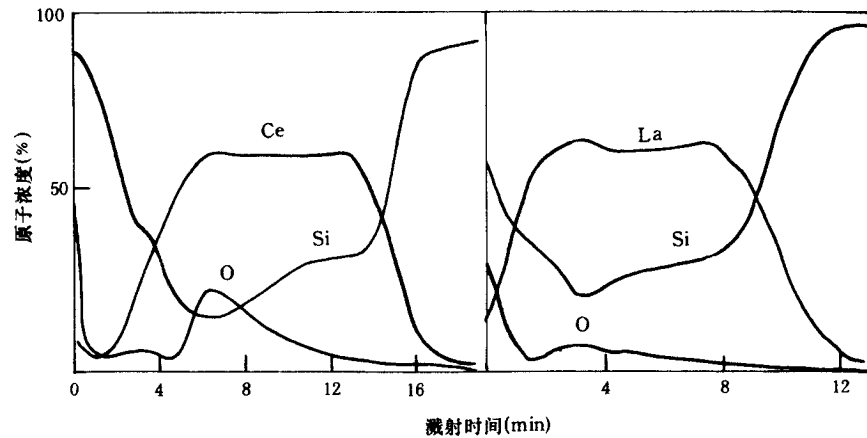


图 3 200°C, 26h 退火后样品的 AES 深度剖面

元, Si 原子与稀土金属原子的迁移率之比在 1000°C 时约为 10^5 , 而在 275°C 时约为 10^{13} 数量级^[6]. 所以在以后的反应中, 这些 $R(\text{衬})$ 原子的数目基本不会得到增加.

3) 由于价电子间的相互作用及原子半径的巨大差异所导致的应力作用, $R(\text{衬})$ 原子无疑要削弱甚至打破附近一定范围内 Si 原子间的共价键. 被打破共价键的 Si 原子可进入薄膜参与薄膜反应, 并在衬底留下空位, 使得 $R(\text{衬})$ 原子又可向衬底内部推进. 开始时 $R(\text{衬})$ 原子聚集在界面附近, 随着反应的进行, 由于扩散作用, 这些 $R(\text{衬})$ 原子将不断分散开来, 到一定程度时, 将无法被打破共价键的 Si 原子形成扩散流, 支持薄膜反应. 反应达到平衡. 温度升高, $R(\text{衬})$ 原子打破 Si 原子间共价键的范围加大, 反应将在更高的程度达到平衡. 为了形象描述这一过程, 下面我们用一个简化的模型(偶极子近似)来具体说明它.

4) 考虑到 Si 晶格的各向异性, $R(\text{衬})$ 原子的最外层电子也必将各向异性分布的. 为简单起见, 不考虑 Si 晶格的弛豫及应力作用, 设想它们在几个特殊方向上形成了电偶极子(如图 6 所示). 对于一个偶极子, 延线上的电势分布为

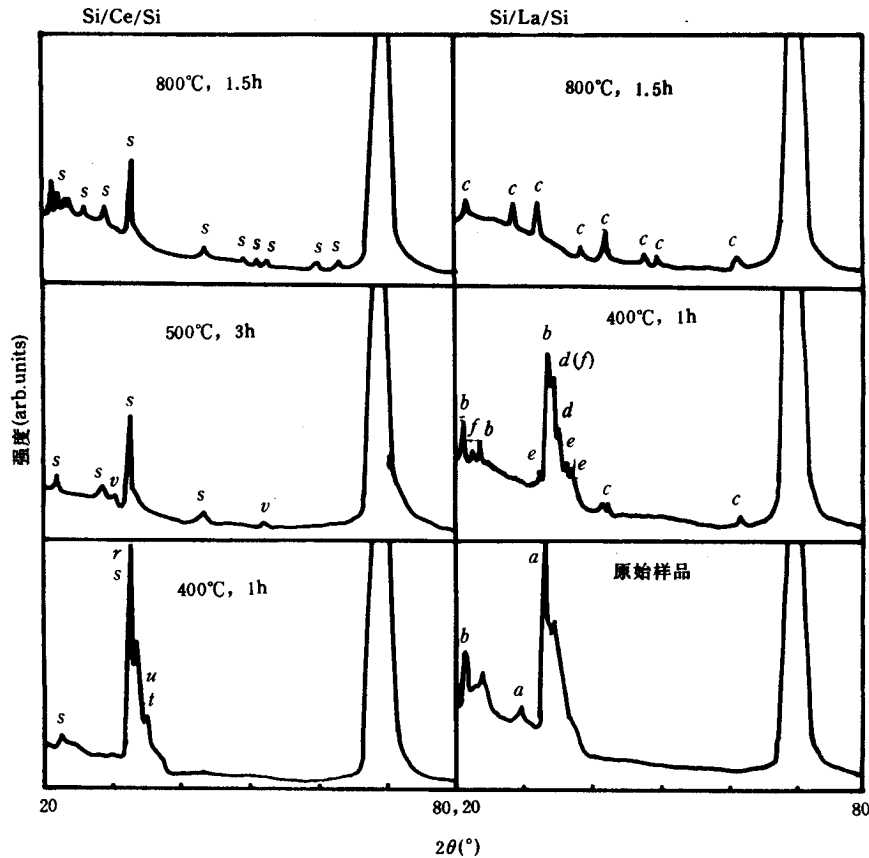


图4 几种退火样品的XRD谱 s — CeSi_2 ; r — CeO_2 ; t — CeSi ; u — Ce_5Si_3 ; v — Ce_2O_3 ; a — La ; b — La_2O_3 ; c — LaSi_2 ; d — LaSi ; e — La_3Si_2 ; f — La_5Si_3

$$U = \frac{e}{4\pi\epsilon_{\text{Si}}\epsilon_0} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r-L} \right), \quad (1)$$

式中 r 为距正电荷的距离, L 为正、负电荷的间距, 取 r 为距 $R(\text{衬})$ 原子核的距离, L 为 LREM 原子的半径.

通过对难熔金属与 Si 衬底的薄膜反应研究, 人们知道, 在约 600°C 时, 通过声子能量已可使处于界面上束缚弱的位置上(如阶梯表面上的弯折角和台阶面)的 Si 原子从晶格束缚中解脱出来. 在我们的情形下, 大量空位缺陷附近的晶格位置也正相当于那些束缚弱的位置, 因此在低于 600°C 的摄氏温度 T 时, 只要提供约 $k \cdot \Delta T$ ($\Delta T = 600 - T$) 的能量, 即可使缺陷周围的 Si 原子打破共价键的束缚. 结合(1)式, 可求出一个偶极子在其延线方向上, 可以打破共价键的范围为

$$r_T = \frac{1}{2} \left\{ L + \left[L^2 + \frac{e^2 L}{\pi\epsilon_0\epsilon_{\text{Si}}k(600 - T)} \right]^{1/2} \right\}. \quad (2)$$

实际上, $R(\text{衬})$ 原子相当于一个多偶极子, 全部考虑这些偶极子的作用, 比较复杂. 为简便起见, 不妨认为每一 $R(\text{衬})$ 原子在温度 T 时, 可打破 Si 原子间共价键的范围是以 r_T 为半径的半球. 在此范围内的 Si 原子都可摆脱共价键的束缚. 当界面附近 $R(\text{衬})$ 原子的浓度

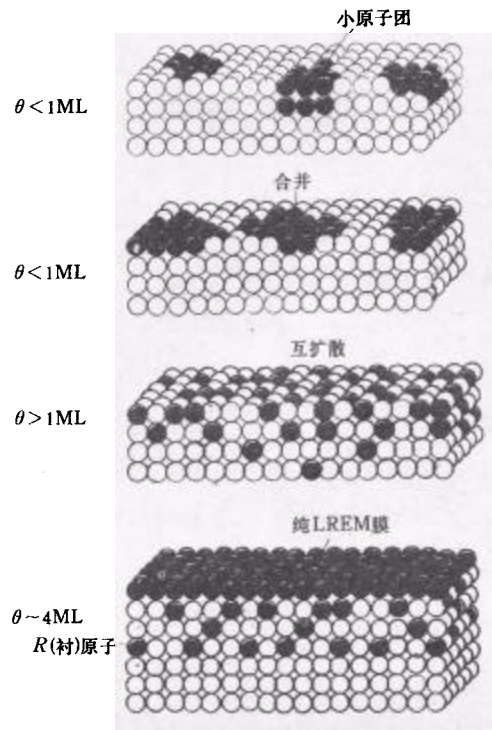


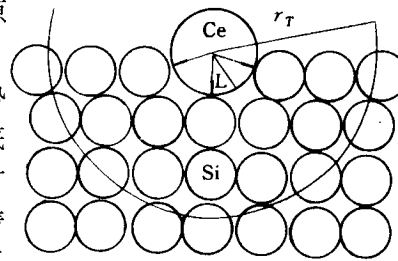
图5 LREM/Si 初始淀积时的界面形成模型

不是很低时,它们可将靠近界面的几个原子层的 Si 原子间的共价键全部打破.

这些界面附近摆脱共价键束缚的 Si 原子在化学势的驱动下可以扩散进入薄膜,参与薄膜反应,并在衬底一侧留下空位缺陷. $R(\text{衬})$ 原子又可继续向衬底内部扩散,进入新的缺陷位置. 而薄膜与衬底间的界面也随着移动. 假定界面向衬底以匀速率 v 移动,并在此参照系内考虑 $R(\text{衬})$ 原子的扩散. 由于 $R(\text{衬})$ 原子在薄膜反应中是很难得到补充的,这种有限源的扩散,将形成一个高斯分布. 浓度分布式可表示为

$$n(x,t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(x-vt)^2}{4Dt}\right], \quad (3)$$

x 为衬底内距界面的距离, t 为反应时间, N 为单位面积内 $R(\text{衬})$ 原子的总量, D 为扩散系数. 随着时间的延伸,界面附近的 $R(\text{衬})$ 原子逐渐被稀释. 当稀释到界面下相邻的两个 $R(\text{衬})$ 原子打破 Si 共价键的范围不再重叠时,界面便不能整体向衬底平移. 这时,摆脱共价键束缚、向薄膜扩散的 Si 原子有可能与旁边未摆脱共价键束缚的 Si 原子相结合,在 $R(\text{衬})$ 原子与界面之间再结晶. 于是,这些 $R(\text{衬})$ 原子逐渐陷于衬底的 Si 晶格中,如同掺杂一般,虽然它们仍能打破周围 Si 原子间的共价键,但释放出的 Si 原子只能以布朗运动的方式在 Si 晶格中自生自灭. 这时,再延长反应时间,衬底也不能向薄膜提供可参加反应的

图6 $R(\text{衬})$ 原子在几个方向形成电偶极子的示意图

Si 原子了,我们粗略地认为,当界面 R (衬)原子打破 Si 原子共价键的范围不再重叠时,反应即停止,则由(3)式

$$\frac{1}{\frac{2}{3}\pi r_T^3} = \frac{N}{(4\pi D t_T)^{1/2}},$$

即此时反应时间为 $t_T = \frac{\pi N^2 r_T^6}{9D}$. (4)

这时薄膜中 Si 与 LREM 的原子数之比为

$$\begin{aligned} K_M(T) &= \frac{n_{Si} v t_T}{n_M d_M} \\ &= \frac{\pi n_{Si} v N^2}{576 n_M d_M D} \left(L + \left[L^2 + \frac{e^2 L}{\pi \epsilon_{Si} \epsilon_0 k (600 - T)} \right]^{1/2} \right)^6, \end{aligned} \quad (5)$$

n_{Si}, n_M 分别为两种物质的原子密度, d_M 为薄膜厚度. 由于界面移动是紧跟 R (衬)原子向衬底扩散的,所以可假设,如同 $D = D_0 \exp(-\frac{E}{kT})$ 一样, $v = v_0 \exp(-\frac{E}{kT})$, 两者具有相同的温度依赖关系. 这样,由(5)式可明显看出, $K_M(T)$ 随 T 的增加而增加,当 T 一定,式中皆为常数. 这就解释了我们的实验结果. 代入相应常数,可求出各温度下 $K_M(T)$ 值的比例关系,再代入实验得到的 200°C 时 La, Ce 的 $K_M(T)$ 值,便可求出各温度下的 $K_M(T)$. 所得结果列于表 1.

5) 由表 1 与图 2 的对比可以看出,除 400°C 的结果以外,其它结果与实验值符合得较好. 400°C 结果与实验不符,是因为此时薄膜内化学配比已超过 MSi_2 ,而反应的终相就是 MSi_2 ,因此扩散势垒的作用转化为主要矛盾,虽然衬底仍能提供 Si 原子参加反应,但它们无法跃过势垒而进入薄膜. 用求表 1 的方法可求出在我们这种样品条件下,化学配比达到 MSi_2 时的温度约为 360°C (对 La-Si 为 354°C ,对 Ce-Si 为 362°C). 前述我们假定 D 与 v 有相同的温度依赖关系,显得比较牵强,但由计算结果与实验结果符合很好来看,这一关系在此条件下至少近似成立.

表 1 各温度下的 $K_M(T)$ 值

金 属	$K_M(200^\circ\text{C})$	$K_M(T)$ 与 $K_M(200^\circ\text{C})$ 的比值			$K_M(T)$ 值		
		30°C	300°C	400°C	30°C	300°C	400°C
La	0.54	0.39	2.16	6.52	0.21	1.17	3.52
Ce	0.48	0.39	2.19	6.73	0.19	1.05	3.23

另外,由前所述可推论,当反应终止后不久,界面附近衬底内应含有一定量的 LREM 原子. 这一点也得到了实验的证实. 对于 200°C , 2h 退火后的 Ce/Si 样品,我们用 HCl 将薄膜腐蚀掉后,利用二次离子质谱(SIMS)分析衬底组份的深度剖面,结果示于图 7. 果然在衬底表面附近观察到了 Ce 的存在. 这也可算是前述机理的一个有力旁证.

2. 薄膜内的反应情况

由前所述,整个薄膜反应是靠 R (衬)原子推动的,而这些原子又是在它们最初被淀积到 Si 衬底上形成的小原子团合并时,获得能量而得以进入 Si 衬底一侧的,因此,它们的分布是不均匀的. 由此造成在平行界面的方向上看,衬底表面 Si 原子共价键被打破的速

率、界面向衬底方向的移动、反应停止的时间,以及此时界面移动的距离也都可能是不均匀的.这样,在反应中薄膜和衬底间的界面会遭到破坏,形成犬牙交错的形貌.同时,也必将导致 Si 原子向薄膜内的扩散的不均匀,形成一个个岛状结构.薄膜内 Si 原子的浓度不但在纵向存在梯度,在横向也存在梯度.这也许就是轻稀土金属硅化物的生成热并不低,但它却遵循成核控制机理的原因.在这种情形下,薄膜内无法形成单一完整的化学相,而只能是多相同时成核生长.又由于 LREM 各硅化物相的反应热相差不多,稳定度也基本相当,一旦成核生长,彼此之间不易相互转化,可能需要克服一定的反应势垒.因此,500℃ 以下难见到二硅化物完整的 XRD 谱.

综上所述,可总结出对反应起较大影响的几种因素.首先,鉴于 R (衬)原子在反应中的决定性地位,必须考虑那些影响 R (衬)原子形成的因素.镀膜时衬底的温度和蒸发速率显然是最主要的,衬底表面的状况也有一定的影响.其次,退火温度可以影响打破共价键束缚的 Si 原子的数目,以及 Si 原子向薄膜内的扩散和薄膜内硅化物的结晶状况.另外,薄膜厚度可以决定薄膜内的组份比.当然,金属种类的不同肯定也有影响,不过 La, Ce 的结果似乎差异不大.

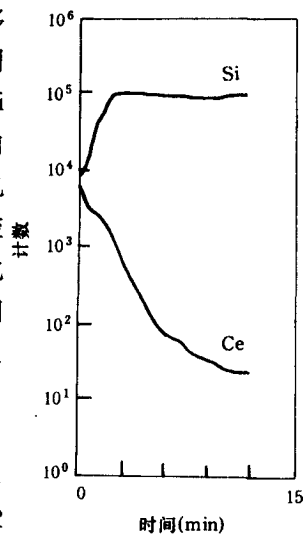


图7 200℃, 2h 退火后的 Ce/Si 样品, 用 HCl 将薄膜腐蚀掉后的 SIMS 结果

五、结 论

1. 发现在 200—400℃ 范围内, 轻稀土金属薄膜与 Si 衬底的反应存在极限. 在一定温度下, 薄膜内两种成份的比例达到一定数值后, 就不再随退火时间而变化. 且薄膜内存在多种化学相, 而无优势相.

2. 根据已有的这类反应的知识 and 数据, 提出了 R (衬)原子的反应模型, 并以此为出发点, 导出了反应机制, 较好地解释了实验结果.

3. 镀膜的衬底温度、蒸发速率, 在这类反应中起决定性作用. 此外, 衬底表面、退火温度、薄膜厚度和金属种类, 也起重要作用.

- [1] J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer, *Thin Films Interdiffusion and reaction*, John Wiley and Sons, Inc. (1978), chap. 10.
- [2] R. D. Thompson and K. N. Tu, *Thin Solid Films*, **93**(1982), 265.
- [3] C. C. Hsu, Y. X. Wang, J. Hu, J. Ho and J. J. Qian, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(1989), 3016.
- [4] C. C. HSU, J. Ho, J. J. Qian, Y. T. Wang and Y. X. Wang, *Vacuum*, **41**(4-6)(1990), 1425.
- [5] C. C. Hsu, J. Ho, J. J. Qian and Y. T. Wang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**(1991), 998.
- [6] Giorgio Rossi, *Surface Science Reports*, **7**(1987), 59.
- [7] C. C. Hsu, *Interface Formation and Electronic Properties of D and F Metals on Silicon*, Lectures on Solid Surfaces and Interfaces. Editors: Ding-Sheng Wang and Dian-Hong Shen, Beijing 20-30 March (1990), p. 179.

A NEW REACTION MECHANISM—THE CONTACT REACTION OF LREM FILMS AND Si SUBSTRATE

HE JIE XU ZHEN-JIA

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083;
National Laboratory for Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080
(Received 29 December 1992; revised manuscript received 18 March 1993)

ABSTRACT

Light rare earth metal (LREM, La, Ce) films of 1500 Å thick were deposited on Si(100) substrate at room temperature under UHV condition. And a variety of techniques including AES, XRD and SIMS were used to study the thin film contact reaction between LREM and Si after isothermal annealing in the range of 200–400°C for different durations. A new thin film contact reaction mechanism was observed. Taking into account the microscopic interfacial reaction, a model was suggested to elucidate this new reaction mechanism.

PACC: 6822; 6855