

共溅射 W-Si 薄膜的快速热退火 及其热氧化研究*

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)

1990年4月17日收到

淀积在 SiO_2 上的共溅射 W-Si 薄膜, 在高纯 N_2 中经 200—1100°C 的 10 秒钟快速热退火, 用转靶 X 射线衍射、激光喇曼光谱、俄歇电子能谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、四探针测量等不同手段研究了钨硅化物的形成。565°C 退火出现了 W_5Si_3 相, 退火温度高于 755°C, 稳定相 WSi_2 形成, 但 W_5Si_3 相并不消失, 一直与 WSi_2 共存。经考查, W_5Si_3 的存在并不是由于在薄膜淀积或是退火形成硅化物的过程中引起缺硅而造成的, 它对薄层电阻仅起部分影响作用, 材料的电学性质最终仍由具有最低电阻率的稳态 WSi_2 相决定。 WSi_2 与 W_5Si_3 相高温热氧化时都不稳定, 会分解并被氧化成 SiO_2 和 WO_3 。

一、引言

难熔金属 W, Mo, Ti, Ta 的硅化物因其具有电阻率低, 化学稳定性好, 与 SiO_2 有良好的粘附性以及能与 Si 的平面工艺相容等一系列特点, 可望在超大规模集成电路 (VLSI) 中代替掺杂多晶硅以适应随着集成度的提高元器件尺寸要按比例缩小的要求, 作为 MOS 栅和互连线的新材料^[1], 在国际、国内引起了广泛的兴趣。无论是将难熔金属淀积在多晶或是单晶硅上, 还是直接将难熔金属与硅一起淀积在 SiO_2 上, 都可以再通过热退火形成难熔金属硅化物。但这两类方法形成硅化物的机制以及它们的氧化机制是不一样的。快速热退火 (RTA) 能有效地抑制因高温扩散而导致杂质的再分布和减小氧的混入, 这对 VLSI 和浅结器件极为重要。本文采用在 N_2 中进行 RTA 的方式研究共溅射 W-Si 薄膜的钨硅化物形成, 发现与我们以前用真空 RTA 研究^[2-4] 的情况一样, W_5Si_3 相可与稳定相 WSi_2 共存。现就 W_5Si_3 相的存在与稳定性作一些探讨。

* 江苏省科学技术委员会资助的课题。

二、实 验

N型〈111〉 $10\Omega\text{cm}$ 的硅单晶片热生长一层 6000\AA 的 SiO_2 后, 再在 Ar 气氛中以直流磁控溅射方式淀积 2400\AA 的W-Si薄膜, 靶源是 $\text{W:Si}=1:2.13$ 的高纯钨硅混合靶。然后放在石墨裸加热器上于5个9的高纯氮并经液 N_2 冷却的气氛中进行 $200\sim 1100^\circ\text{C}$ 不同温度的10秒钟RTA^[5]。用转靶X射线衍射(XRD), 激光喇曼光谱, 俄歇电子能谱(AES), 扫描电镜(SEM), 透射电镜(TEM)和直线四探针等不同手段进行测量分析, 研究钨硅化物的形成和性能。对用RTA已形成稳定的钨硅化物的样品, 再在管式氧化炉中进行20分钟到6个小时的 1000°C 干氧氧化, 研究其氧化性能。

三、结果和讨论分析

1. 生长机制

图1是共溅射W-Si薄膜经不同温度10'' RTA的XRD谱图, 为了比较, 也列入了未退火的情况。由图可见, 未退火的样品在 $35^\circ < 2\theta < 47^\circ$ 范围内出现一个很弱的非晶包。475℃以下样品也有一个非晶包, 高度有所增加, 有晶化的趋势。退火温度升高到565℃时, 出现了较弱的衍射峰, 样品开始晶化。695℃的样品, XRD测出了较强的金属间化合物 W_5Si_3 相。当退火温度高于755℃时, 上述的非晶包发展成由 W_5Si_3 相和 WSi_2 组成的多晶衍射峰, 除此之外, 还出现了一些新的 WSi_2 和 W_5Si_3 衍射峰。随着退火温度的升高, 这些衍射峰的峰数没有变化, 但强度在逐渐增强并且愈来愈尖锐。

已知, 直接淀积在硅上的钨膜, 其硅化物的生长机制主要是生长厚度与生长时间成 $\frac{1}{2}$ 次方关系的扩散机制^[6], 亦即在热处理的过程中通过硅与钨相互扩散的固相反应作用而合金化形成硅化物。但是对于共溅射在绝缘的 SiO_2 上的W-Si薄膜中发生的冶金学互作用, 则完全不同于分立的金属钨膜与硅衬底之间的相互作用。由于所用靶源是均匀混合的高纯钨硅混合靶, 淀积的W-Si薄膜中, 钨和硅原子处于均匀混合状态, 这种状态可以是原子级紧密的, 在RTA的过程

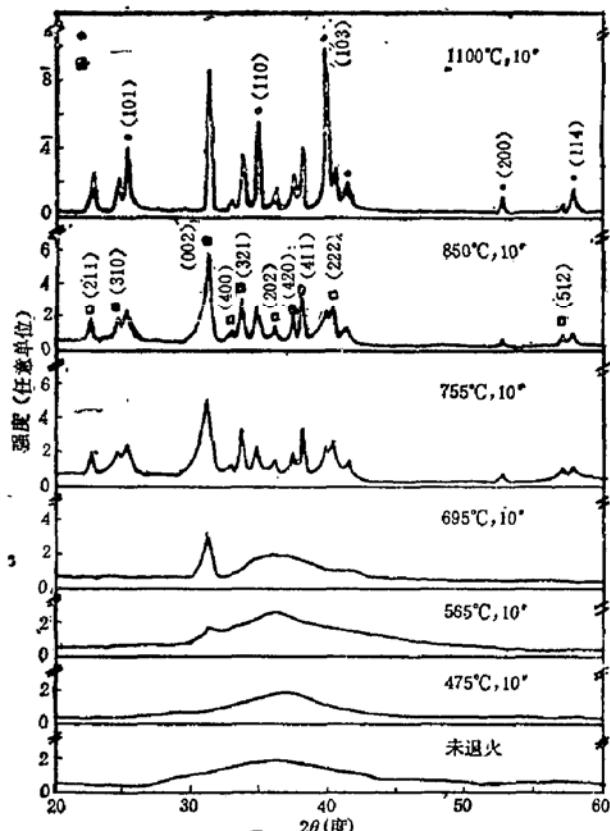


图1 不同温度 $10''\text{N}_2$ RTA的XRD谱图

● WSi_3 , □ WSi_2

中,膜中局部发生相互作用,没有很大的扩散运动。

从未退火的样品到475°C RTA 的样品,XRD 测出系统均处于无序的非晶状态,随着退火温度的升高,虽然这种长程的无序一直保持着,但系统的短程有序程度却愈来愈高。由于此时退火温度还较低,未能满足形成钨硅金属间化合物的热力学要求,因此没有形成能为 XRD 检测出的宏观大晶粒。

565°C 退火的样品开始晶化,首先形成亚稳态相 W₅Si₃。W₅Si₃ 的形成热(9.1 千卡/金属原子)小于 WSi₂ 相的形成热(22.2 千卡/金属原子),系统的第一成核相是 W₅Si₃,完全有可能。这时长程的无序被破坏。695°C 退火的样品晶化更加明显。755°C 以上退火时,样品完全晶化,非晶包变成了多晶衍射峰,长程无序状态完全被破坏。从热力学角度分析,此时能量已足够,局部的钨、硅原子可以有效地进行作用,合金化后形成 W₅Si₃ 和 WSi₂ 多晶。XRD 中的衍射峰随退火温度的升高其峰数不变峰强增强峰形尖锐,说明样品已全部晶化,且结晶程度愈来愈好。而退火温度升高以后,有些 WSi₂ 的晶粒形成,则说明有些稳定相晶粒的形成是需要动力学条件的。

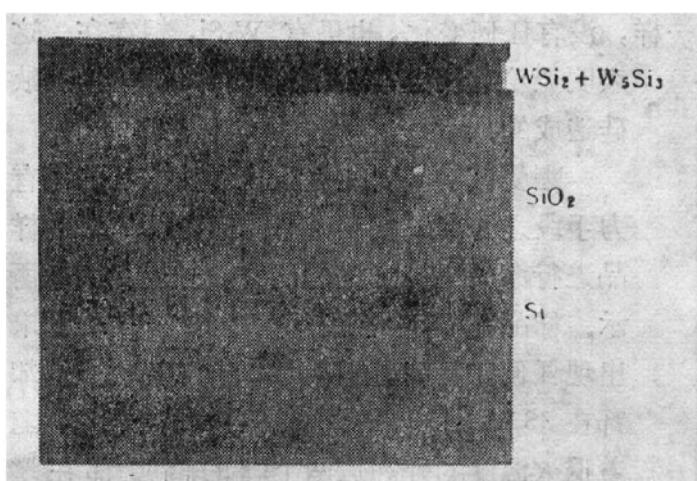
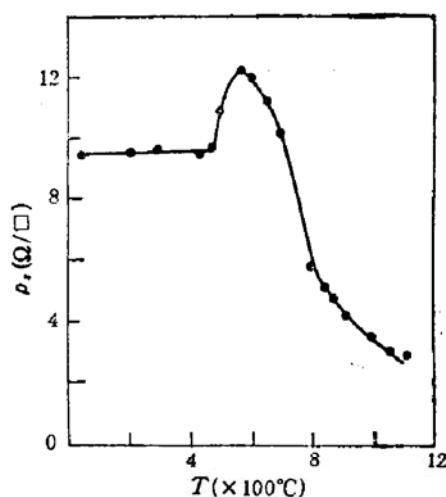
对样品进行不同时间的等温退火研究表明,只要满足热力学条件,样品的成核结晶是迅速的,生长动力学因素影响不太大。

表 1 2 秒到 30 秒四种时间 1000°C 等温退火的 XRD 衍射峰比较 ($35^\circ < 2\theta < 47^\circ$)

退火时间 (秒)	WSi ₂ 衍射峰	W ₅ Si ₃ 衍射峰
2	(110)	(002),(321),(411),(222)
4	(110),(112)	(002),(400),(321),(202),(420),(411),(222)
10	(110),(103),(112)	同 上
30	同 上	同 上

表 1 是 2 秒到 30 秒四种时间 1000°C 等温退火样品从非晶包发展成多晶衍射峰的一段衍射角范围 ($35^\circ < 2\theta < 47^\circ$) 内的 XRD 结果。2 秒退火样品已有 WSi₂ 的(110)和 W₅Si₃ 的(002),(321),(411),(222)衍射峰出现;退火 4 秒时,WSi₂ 的(112)和 W₅Si₃ 的(400)、(202)、(420)又相继出现;10 秒钟退火以后,WSi₂ 的(103)衍射峰也出现了。至此,这段范围内的 10 个多晶衍射峰(3 个 WSi₂ 峰,7 个 W₅Si₃ 峰)全部出现。30 秒退火样品的衍射峰数没有变化,只是峰强有所增强。说明退火时间除对晶粒的长大有影响之外,对亚稳相 W₅Si₃ 的成核几乎没有什么影响,只要满足热力学要求,其成核结晶是迅速的。但对稳定相 WSi₂ 的成核则有些影响。在退火过程中,局部小范围内钨、硅原子作相对调整,这种小范围的扩散运动满足了使亚稳相 W₅Si₃ 变到稳定相 WSi₂ 的动力学条件,所以在退火时间上反映出 WSi₂ 相成核较慢。

不同温度 10'' RTA 样品由 SEM 显示的表面形貌和 TEM 的剖面结构(图 2)也充分说明共溅射 W-Si 薄膜的生长结晶情况。实验发现未退火的样品表面很光滑;695°C 样品表面比较粗糙,有细小的颗粒;1000°C 退火后,已看出较明显的颗粒;1100°C 退火的样品表面颗粒更为增大;这些表明随着退火温度的升高,样品的结晶程度愈来愈好。而 965°C 退火后 TEM 剖面照片中最外层的 WSi₂ 和 W₅Si₃ 多晶晶粒结构清晰可见。这些和前面的分析结果是一致的。

图 2 965°C N_2 , 10'' RTA 的剖面 TEM 照片图 3 不同温度 10'' N_2 RTA 的薄层电阻变化

2. 薄层电阻

共溅射 W-Si 薄膜的薄层电阻与 10'' RTA 的温度关系如图 3 所示。退火温度直至 475°C 时, 其阻值不变。这是因为样品的结构与未退火的情况一样, 仍是一些非晶的 W-Si 混合物(图 1), 因而它们的薄层电阻无甚变化。

随着退火温度的升高, 局部范围内钨、硅原子相对调整进行合金化反应。565°C 时样品开始晶化, 系统的长程无序状态被破坏, 电阻较高的 W_5Si_3 相^[7]开始形成, 加之其成核长大时引起的热膨胀不均, 产生了局部应力, 由此而诱生的大量结晶学缺陷加强了对载流子的散射, 结果都使样品的薄层电阻增大。进一步退火后, 其结晶学缺陷与刚开始形成 W_5Si_3 相时相比应有所减少, 因而其薄层电阻亦应有所减小。当退火温度高于 755°C 以后, WSi_2 相开始出现, 虽然 W_5Si_3 与其共存, 由于 WSi_2 具有最低电阻率^[7], 它对样品的电阻大小将起主要控制作用, 故而样品的薄层电阻表现出很快减小并渐趋稳定。

3. W_5Si_3 相

在钨硅化物的研究中, 无论是将 W 膜直接淀积在硅上还是 W 和 Si 同时用共溅射或是共蒸发方法淀积在绝缘衬底上, 经高温热处理后, 根据热力学条件其最终的稳定相都应是 WSi_2 。可是我们用直流磁控溅射方法获得的共溅射 W-Si 薄膜在高纯 N_2 气氛中退火后, 结果却有所不同。由图 1 可见, 在直到 1100°C 的高温 10'' RTA 后, 样品中除有稳态的 WSi_2 相之外, 尚有亚稳定的 W_5Si_3 相存在。这与我们以前报道的真空 RTA^[2-4] 情况一样, 是令人费解的。因为所用靶源是 W 与 Si 之比为 1 比 2.13 的高纯混合靶, 并不缺硅。那么是否有可能在薄膜的淀积或是退火形成硅化物的过程中引起缺硅而出现 W_5Si_3 呢? 我们作了进一步的研究。

首先将 1000°C RTA 已形成稳定的钨硅化物样品, 用 AES 进行原子浓度的深度剖析, 结果未发现有缺硅现象。

再延长退火时间, 看看是否由于退火时间不足造成的。样品经 1 个小时的退火后, 结果仍是一样, XRD 中各个 WSi_2 与 W_5Si_3 衍射峰均能再现。这表明用 RTA 研究钨硅化物的形成是行之有效的, 无需延长退火时间。

将刚淀积的共溅射 W-Si 薄膜用 PECVD 方法在样品表面生长一层厚约 300 Å 的

非晶硅 ($a\text{-Si}$) 薄膜, 然后采用与未生长 $a\text{-Si}$ 薄膜的样品相同的各种条件进行退火, 所得结果与原来未生长 $a\text{-Si}$ 薄膜的样品一样, 没有任何变化, 也仍有 W_5Si_3 相存在。这表明亚稳态相 W_5Si_3 的存在并不是由于缺硅造成的。

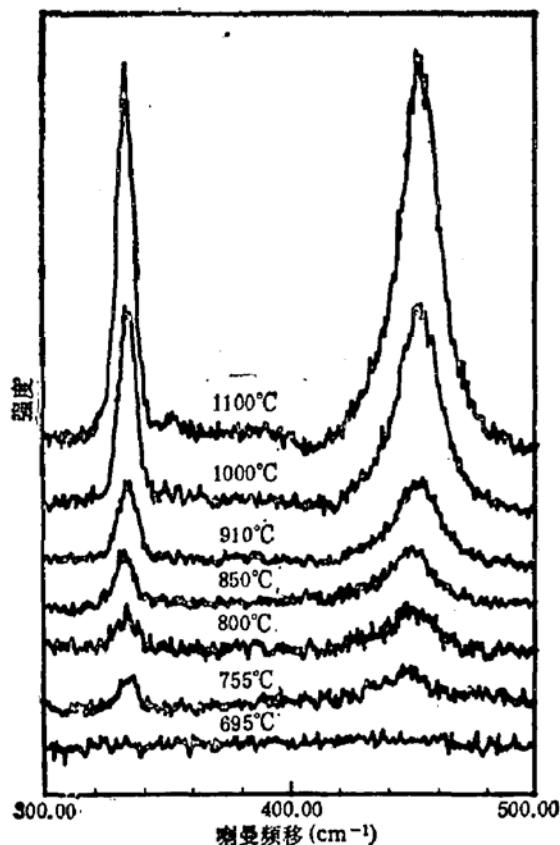


图 4 不同温度 10'' RTA 的喇曼谱。入射光波长 5145 Å, 功率 300mW, 积分时间 1秒/点, 各点间隔 0.5cm^{-1} , 扫描次数 10 次

组合薄层电阻的测量与 XRD 的分析结果表明, 尽管共溅射 $W\text{-Si}$ 薄膜在 N_2 中 RTA 之后有 W_5Si_3 相存在, 但其电学性质最终仍然由稳定的 WSi_2 相决定。

4. 氧化性能

难熔金属硅化物之所以在 VLSI 中受到重视, 除了它具有诸如低电阻率、化学稳定性好与 SiO_2 有良好的粘附等性能之外, 尚能与硅的平面工艺相容能方便地形成一层钝化的氧化层。我们对共溅射 $W\text{-Si}$ 薄膜在 N_2 中经 18 秒 1000°C RTA 后已形成稳定的钨硅化物的样品进行了氧化研究。氧化条件是 1000°C 干氧氧化, 时间为 20 分钟, 到 6 个小时。其物相由 XRD 进行检测。

实验发现, 氧化 20 分钟, 有些 WSi_2 和较多的 W_5Si_3 衍射峰消失, 出现了 WO_3 的衍射峰。氧化 1 小时, W_5Si_3 相全部消失, 大部分 WSi_2 也消失了, 还在 $60^\circ < 2\theta < 80^\circ$ 范围内出现一个由 SiO_2 和 WO_3 组成的多晶包。氧化 3 小时以上, WSi_2 的衍射峰也全部消失, 仅有 SiO_2 和 WO_3 的衍射峰。图 5 是氧化 1 小时的 XRD 谱图。

关于难熔金属硅化物的氧化工作, 已有一些研究^[10-12]。认为其氧化机制是硅化物下面的硅通过硅化物向表面扩散, 与外来的氧反应而在表面生成 SiO_2 。至于硅的扩散是通

喇曼散射是研究硅化物形成机制的最有力手段之一^[8,9], 我们对不同温度 RTA 的样品进行激光喇曼光谱的研究, 结果如图 4 所示。样品在 N_2 中直至 695°C 10'' RTA 都未出现任何喇曼峰, 而高于 755°C 退火之后, 却都在 332 和 450cm^{-1} 波数处出现两个峰, 随着退火温度的升高这两个峰的高度都在增加, 且更加尖锐。

已知喇曼谱中 332 和 450 波数处的两个峰是 WSi_2 相的两个特征喇曼峰^[8]。这表明我们的共溅射 $W\text{-Si}$ 薄膜, 经 755°C 以上 10'' RTA 之后, 已有 WSi_2 相形成。由于喇曼散射光的强度在恒定不变的入射光束辐照下, 是与发生散射的材料体积成正比的, 因此峰的强度随退火温度升高而增强, 说明样品的晶化愈来愈明显, WSi_2 的晶粒愈长愈大。

所得的喇曼谱与图 1 的 XRD 谱图相比, 两者之间有较好的对应。但略有不同的是喇曼谱中始终未反映出 W_5Si_3 相的存在。

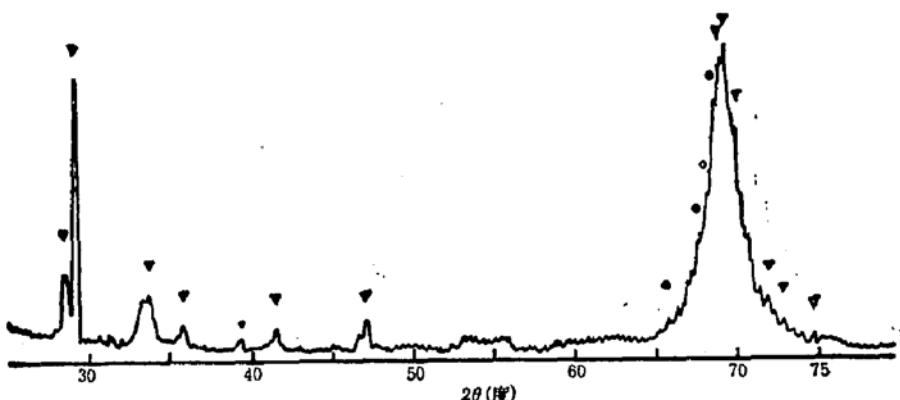


图 5 1000°C N₂ 18'' RTA 后 1000°C 干氧氧化 1 小时的 XRD 谱图
▼ WO₃, ● WSi₃, ○ SiO₂

过何种方式进行，则与某种硅化物本身的特性有关。

对于 SiO₂ 上的难熔金属硅化物的氧化机制却不一样，而不同硅化物之间也有所差别，与形成难熔金属的氧化物和 SiO₂ 之间的形成热的差有关^[13]。例如 SiO₂ 上的 WSi₂，研究表明^[11]，起先氧化时是硅化物 WSi₂ 分解成 Si 与富钨的硅化物，其中的 Si 与外来的 O 反应生成 SiO₂，然后这些硅化物分解形成 SiO₂ 和金属氧化物 WO₃。

我们的样品又有些不同。氧化 20 分钟未发现 SiO₂，但 WO₃ 却出现了。这很可能是由于我们样品中存在有 W₅Si₃ 的缘故。W₅Si₃ 本身是亚稳的富钨缺硅的硅化物，高温氧化时，它首先分解，多余的 W 被氧化成 WO₃，然后再和 WSi₂ 一起分解、氧化形成 SiO₂ 和 WO₃。

四、结 论

通过以上的实验研究，得出如下几点结论：

1. 共溅射在 SiO₂ 上的 W-Si 薄膜，在 N₂ 中于 565°C 10'' RTA 形成 W₅Si₃ 相。高于 755°C，稳定的 WSi₂ 相形成，但 W₅Si₃ 仍然存在，与 WSi₂ 相共存。
2. RTA 后，共溅射 W-Si 薄膜的薄层电阻在直到 475°C 时基本不变与未退火的一样。随着退火温度的升高，其薄层电阻先是增大，后又减小，在 565°C 出现一个极值，这是由于 W₅Si₃ 相引起的。
3. W₅Si₃ 相的存在并不是薄膜的淀积或是退火形成硅化物的过程中引起缺硅而形成的。它与 WSi₂ 共存的问题还需进一步研究。尽管 W₅Si₃ 与 WSi₂ 共存，但材料的电学性质最终仍由具有最低电阻率的稳态 WSi₂ 相决定。
4. SiO₂ 上的 W₅Si₃ 与 WSi₂ 相在高温氧化时都不稳定。延长氧化时间，它们会全部分解并被氧化成 SiO₂ 和 WO₃。

工作中得到南京大学理化分析中心，中国科技大学结构中心以及南京固体器件研究所的热情帮助，在此表示感谢！

参 考 文 献

- [1] S. P. Murarka, *Solid State Tech.*, **28**, 181 (1985).
- [2] 陈存礼, 周衡南, 曹明珠, 蒋宏伟, 徐伟文, 郭 玲, 黄 敏, 物理学报, **38**, 1379(1989).
- [3] Cun-li Chen (陈存礼) et al., *Acta Physica Sinica*, **38**, 502 (1989).
- [4] 陈存礼, 曹明珠, 华文玉, 应用科学学报, 即将发表。
- [5] 陈存礼, 张 兴, 彭家鹏, 半导体学报, **9**, 544(1988).
- [6] M. A. Nicolet and S. S. Lau in "VLSI Electronics Microstructure Science Volume 6", 1983. Edited by N. G. Einspruch Academic Press. p. 329.
- [7] H. J. Geipel, Jr., N. Hsieh, M. H. Ishaq, C. W. Koburger and F. R. White, *IEEE J. Solid State Circuits*, SC-**15**, 482(1980).
- [8] P. J. Codella, F. Adar and Y. S. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 1076(1985).
- [9] 陈存礼, 曹明珠, 何胜龙, 徐伟文, 蒋宏伟, 茅保华, 半导体学报, **10**, 878(1989).
- [10] T. Mochizuki and M. Kashiwagi, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1128(1980).
- [11] T. Shibata, A. Wakita, T. W. Sigmon, J. F. Gibbons and T. R. Cass, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 77(1982).
- [12] J. R. Chen, Y. C. Liu and S. P. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 263(1982).
- [13] S. P. Murarka, in "Semiconductor Silicon-1981", Electrochem. Soc., Princeton, New Jersey, 1981, p. 551.

Investigation for Rapid Thermal Annealing of Cospattered W-Si Films and Its Thermal Oxidation

Chen Cunli and Li Jiannian

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing)

Hua Wenyu

(Department of Applied Physics, East China Institute of Technology, Nanjing)

Abstract

Cospattered W-Si films on SiO_2 were rapidly thermally annealed in high purity N_2 at temperatures ranging from 200 to 1100°C for 10 s. Formation of tungsten silicide has been studied by means of XRD, Raman Scattering, AES, SEM, TEM and four-point probe measurement. W_xSi_y phase appears in films annealed at 565°C. When the annealing temperature is higher than 755°C, stable phase WSi_2 is formed, but W_xSi_y does not disappear, all along coexists with WSi_2 . Experiments show that the existence of W_xSi_y is not caused from lack of silicon during film deposition and annealing to form silicide. W_xSi_y contributes only partly to the sheet resistance, the electric property of material is controlled by stable WSi_2 phase with minimal resistivity. WSi_2 and W_xSi_y phases are not stable at high temperature oxidation, they react to form SiO_2 and WO_3 .