

研究简报

难熔金属硅化物的喇曼散射*

陈存礼 曹明珠 何胜龙 徐伟文 蒋宏伟

(南京大学 物理系, 南京)

茅保华

(南京固体器件研究所, 南京)

1988年8月15日收到

用电子束蒸发方法在 10^{-7} 托真空中使单晶硅上蒸上一层 Ti 膜后, 于 N₂ 中进行从 500—1000°C 10 秒钟的快速热退火, 由激光喇曼光谱结合薄层电阻测量和转靶 X 射线衍射研究分析了 TiSi₂ 的形成. 退火温度高于 680°C 时, 观察到 207 和 244 cm⁻¹ 波数处的两个 TiSi₂ 的特征喇曼峰, 当退火温度为 580°C 时, 只有 270, 297 和 341 cm⁻¹ 的三个喇曼峰, 这些可能是钛的氧化物和不包括 TiSi₂ 的钛硅化物.

关键词: 钛硅化物, 喇曼散射, 快速热退火

一、引言

中、大规模集成电路中常用的掺杂多晶硅栅已不能适应由于元器件尺寸随集成度按比例缩小的 VLSI 甚高集成度的需要. 具有低电阻率, 高温和化学稳定性以及好的沾润性等特点的难熔金属硅化物目前正在 VLSI 中作为代替掺杂多晶硅的新材料^[1]以改善器件性能. 具有非破坏性特点的喇曼谱分析在硅化物形成机制的研究方面^[2-4]是一个很有力的研究手段. 本文报道我们在钛硅化物喇曼散射方面一些实验结果, 在国内首次做出了 TiSi₂ 的特征喇曼峰.

二、实验

5 Ωcm 的 N 型 <100> 硅单晶抛光片, 于 10^{-7} 托的真空中用电子束蒸发方法进行钛膜的淀积, 钛源纯度为 99.999%. 退火是在高纯 N₂ 气氛中进行的, 将样品放在石墨裸加热器上, 进行 500—1000°C 的 10 秒钟快速热退火^[6]. 用激光喇曼光谱、转靶 X 射线衍射和四探针测量薄层电阻等手段, 分析研究了 TiSi₂ 的形成.

* 中国科学技术大学结构分析开放研究实验室资助研究课题.

三、结 果

不同温度快速热退火后的喇曼谱如图 1 所示。喇曼散射是在 SPEX-1403 激光喇曼谱仪中进行的。由 300 mW Ar 离子激光器辐射出 514.5 nm 单色光聚焦在样品上, 收集的散射光经三重单色仪分析, 所得的每个谱都是经过 10 次扫描的结果, 每点的积分时间为 1 秒, 各点间的间隔为 1 cm^{-1} 。

由图可见, 样品在 N_2 中经 580°C 、 $10''$ 的退火之后, 除在 520 cm^{-1} 处出现硅衬底的典型特征峰外, 在 270 , 297 和 341 cm^{-1} 波数处有三个峰。温度升至 680°C 时, 这三个峰消失, 但在 207 和 244 cm^{-1} 处却出现了两个新的喇曼峰。退火温度再高, 喇曼谱没有变化, 也仍然只有这两个峰存在。

580 — 680°C 之间喇曼谱的明显变化, 暗示着与 TiSi_2 的形成有某种内在的联系。

测量薄层电阻 ρ_s 随退火温度 T_A 的关系发现, 随着 T_A 的升高, ρ_s 增大, 且都大于纯 Ti 膜的值。 580°C 左右达到极大值后又迅速减小, 680°C 以后则减小缓慢, 800°C 以后渐趋稳定。

薄层电阻随退火温度的增大反应出硅和间隙杂质(包括氧和氮)在 Ti 膜中的扩散^[7,8], 当达到最大值开始下降时, 暗示着有新的相(应是 TiSi_2) 形成。 转靶 X 射线衍射谱对上面的推测是一个有力的佐证。

不同退火温度的转靶 X 射线衍射谱图示于图 2 中。 580°C 时则有 TiSi_2 的 (004) 峰出现, 退火温度升至 680°C , TiSi_2 的 (004) 增强, 还出现了 TiSi_2 的 (311) 峰。 值得注意的是 TiSi (201) 峰也出现了, 且强度也较强。 当温度进一步升至 780°C 时, TiSi_2 的 (004) 峰进一步增强, TiSi_2 的 (311) 峰仍然存在, 但 TiSi (201) 峰已经消失。 退火温度再升高, 其 XRD 不再改变, 也仍然只有这两个衍射峰存在。

结合图 1 和图 2, 退火温度为 680°C 时, XRD 中除 TiSi_2 的 (004) 和 (311) 两个衍射峰之外, 尚有 TiSi 的 (201) 峰; 但喇曼谱中只有 207 和 244 cm^{-1} 处的两个峰, 而这时原在 580°C 的 250 — 350 cm^{-1} 波数内的三个喇曼峰已经消失。 这表明 TiSi 对 207 和

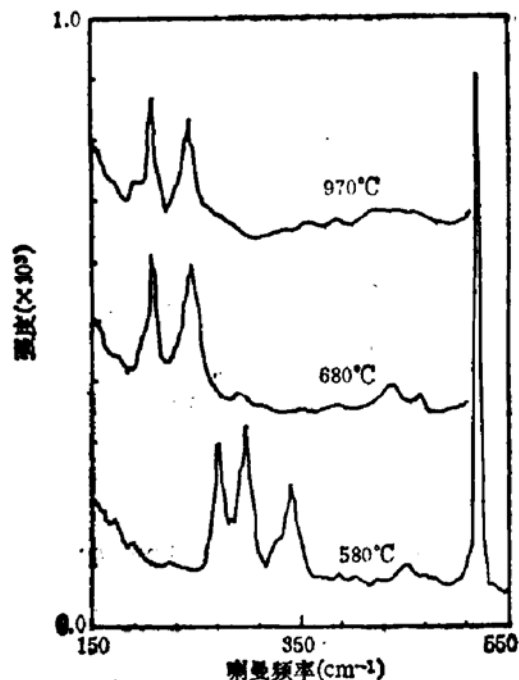


图 1 不同温度快速热退火的喇曼谱 N_2 , $10''$

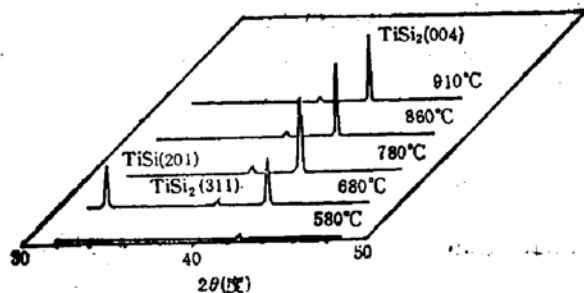


图 2 不同温度快速热退火的 X 射线衍射谱 N_2 , $10''$

244 cm^{-1} 的两个峰并无影响,因而这两个峰应是 TiSi_2 的特征喇曼峰。另一方面, TiSi 与 250—350 cm^{-1} 波数内的三个喇曼峰也没有联系,这使我们认为 Nemanich 等^[5]对硅上钛膜真空退火的研究后,把 250—350 cm^{-1} 波数内的喇曼峰归因于 Ti_2O_3 和钛硅化物(暂定为 TiSi)引起的结论中,不应有 TiSi 的贡献。

在喇曼谱方面得到中国科技大学许存义老师的大力帮助,特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic, New York, 1985.
- [2] R. J. Nemanich, C. C. Tsai, B. L. Stafford, J. R. Abelson and T. W. Sigmon, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **25**, 9(1983).
- [3] R. J. Nemanich, R. T. Fulks, B. L. Stafford and H. A. Vander Plas, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 670 (1985).
- [4] P. J. Codella, F. Adar and Y. S. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 1076 (1985).
- [5] Sandeep Kumar, Samhita Dasgupta, H. E. Jackson and J. T. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 323 (1987).
- [6] 陈存礼,张兴,彭家腾,半导体学报, **9**, 544(1988).
- [7] T. Brat, C. M. Osburn, T. Finstad, J. Liu and B. Ellington, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1451(1986).
- [8] 陈存礼,何胜龙,曹明珠,南京大学学报,待发表。

Raman Scattering of Refractory Metal Titanium Silicide

Chen Cunli, Cao Mingzhu, He Shenglong, Xu Weiwen, Jiang Hongwei

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing)

Mao Baohua

(Nanjing Solid state Devices Research Institute, Nanjing)

Abstract

Titanium thin films were deposited on Si wafers by electron-beam evaporation in vacuum under the pressure of 10^{-7} Torr. The rapid thermal annealings then were performed in N_2 at temperatures between 500 and 1000°C for 10 s. The formation of TiSi_2 is investigated by laser Raman spectroscopy, sheet resistance measurements and XRD. At annealing temperature higher than 680°C, two characteristic Raman peaks of TiSi_2 are observed at 207 and 244 cm^{-1} . When the annealing was performed at 580°C, only three peaks at 270, 297 and 341 cm^{-1} are observed in Raman spectrum. These peaks probably are induced by titanium oxides and silicides except TiSi_2 and TiSi .

KEY WORDS: Titanium silicide, Raman scattering, Rapid thermal annealing