

共溅法形成钽金属硅化物出现 Ta_5Si_3 的研究

阎 江 马俊如

(中国科学院微电子中心, 北京)

1987年4月6日收到

对 polySi/SiO₂/Si 结构上的共溅射 $Ta + xSi$ 薄层未经退火处理在 1000°C/30' 条件下进行直接湿氧氧化, 经 AES 和 X 衍射检测分析, 得知氧化后的结构为 $SiO_2/Ta_5Si_3/TaSi_2/PolySi/SiO_2/Si$, 其中, Ta_5Si_3 相为四角晶系, 晶格常数为: $a_0 = 6.516 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.873 \text{ \AA}$. Ta_5Si_3 相的出现, 对多层结构的稳定性及电导特性有不利影响. 从实验证实在较高温度下氧化 Ta_5Si_3 不会出现, 如在 1100°C/30' 条件下进行直接湿氧氧化, 检测结果表明没有 Ta_5Si_3 相. 已经形成的 Ta_5Si_3 在适当条件下经热处理会消失.

主题词: 硅化物、共溅射, 氧化, Ta_5Si_3 , $TaSi_2$, X 衍射, 俄歇能谱, 扩展电阻

一、引言

超大规模集成电路的迅速发展, 迫切要求人们寻找新的材料来代替现在用做栅极和互连的多晶硅, 以保证 MOS 器件工作速度在器件尺寸减小时不致降低. 难熔金属硅化物被认为最有希望实现此目的^[1]. 要达到实用化, 金属硅化物必须具有良好的氧化特性. 近几年来, 国内外对难熔金属硅化物的氧化性质已做了一定的研究^[2,3]. 认为氧化所需的硅原子是由硅化物下面的多晶硅或硅层中提供的, 硅原子输运通过硅化物层的途径与硅化物本身的特性有关. 用烧结法形成的 $TaSi_2$ 和用共溅射技术形成的 $TaSi_2$ 的氧化特性就不一样^[4,5]. 从目前已发表的文献看, 一个共同点是在氧化前硅化物层均具有稳定晶相结构. 集成电路制造的整个过程包括形成硅化物和对其氧化等若干工艺. 显然, 工艺步骤越少对保证器件性能和成品率越有利. 若能将硅化物形成和氧化两步工艺缩为一步完成, 同时又保证生长膜层具有良好特性, 则在硅化物工艺应用方面将是一个改进, 也会更有利干金属硅化物在 VLSI 中的应用. 基于此思想, 本文尝试在一步工艺过程中同时完成 $TaSi_2$ 的形成和在其表面生长 SiO_2 薄层. 这就导致了 Ta_5Si_3 相的出现, 并就此进行了一些探讨.

二、实验

本文采用双靶共溅射技术在 PolySi/SiO₂/Si 结构衬底材料上淀积金属钽和硅的混合物薄层. 共溅射是用北京仪器厂生产的 Jck-500 磁控溅射台完成的, 共淀积层中硅和钽的原子组分比可以通过改变加在靶上的电源功率来调节. 对未退火的共溅射样品做直接

湿氧氧化是在常规的扩散炉中进行的, 氧化温度从 1000—1100℃, 时间为 30 分钟。为分析比较, 对同一共溅射样品还做了热退火处理, 退火条件是: 1000℃/30', 通高纯氩作为保护气体。各种样品的表面含杂情况和原子浓度剖面我们使用 PHI 550 AES 做了检测分析; 硅化物层的晶相结构是用 APD-10 全自动 X 射线衍射仪检测的, 其中分析束流是用 $CuK\alpha$ 线, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$; 另外, 还利用扩展电阻仪测得多层结构的电导曲线, 从中得到各层厚度及相应电导大小情况。

三、结果及讨论

首先我们对双靶共溅射 ($Ta + xSi$)/Poly Si/SiO₂/Si 样品做了检测分析。AES 微分谱显示出只在样品表面存在氧和碳杂质的沾污, 在共溅射层中没检测到任何杂质。图 1 是 AES 原子浓度剖面, 从上可得到共溅射层中硅和钽的原子浓度比大致为 1.6。对同一样品做扩展电阻测量的结果示于图 2。从此曲线上可得知共溅射层的厚度为 3300 Å。X 衍射分析的结果表明共溅射层在未退火情况下没有成晶。

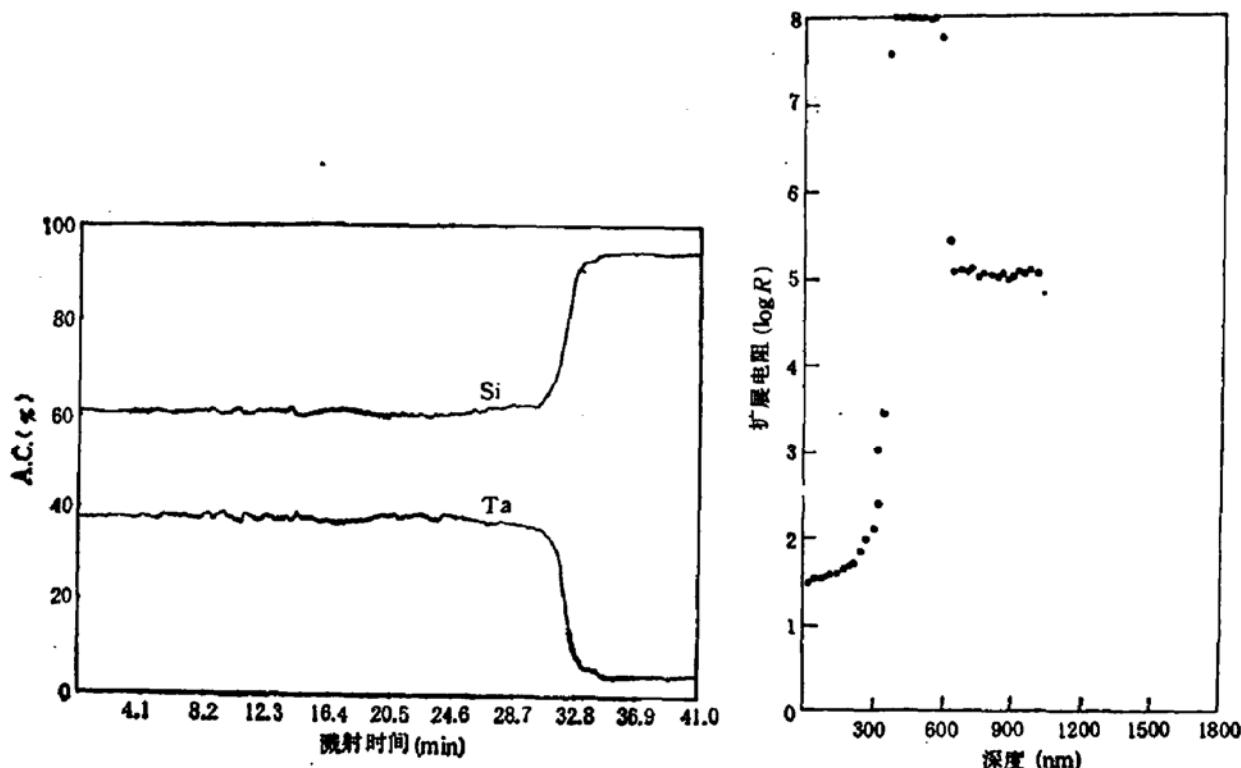


图 1 ($Ta + xSi$)/Poly Si/SiO₂/Si 结构的 AES 原子浓度剖面图

图 2 ($Ta + xSi$)/Poly Si/SiO₂/Si 结构的 扩展电阻剖面图

在 1000℃/30' 条件下对未退火 ($Ta + xSi$)/Poly Si/SiO₂/Si 做了直接湿氧氧化生长, 图 3 是氧化后样品的 X 衍射检测结果。从中可以看到: (1) 没有 SiO₂ 的衍射峰。这里有两种可能: 一种是在表面根本没生成 SiO₂; 另一种可能是生长了 SiO₂ 膜, 但其厚度不足以产生明显的 X 衍射峰。(2) 有 $TaSi_2$ 的衍射峰。此 $TaSi_2$ 为六角晶系结构, 晶格常数为: $a_0 = 4.7821 \text{ \AA}$, $c_0 = 6.5695 \text{ \AA}$ 。(3) 还有 Ta_xSi_3 相的衍射峰。其晶格结构为四角晶系, 晶格常数为: $a_0 = 6.516 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.873 \text{ \AA}$ 。 $TaSi_2$ 与 Ta_xSi_3 两层间的上

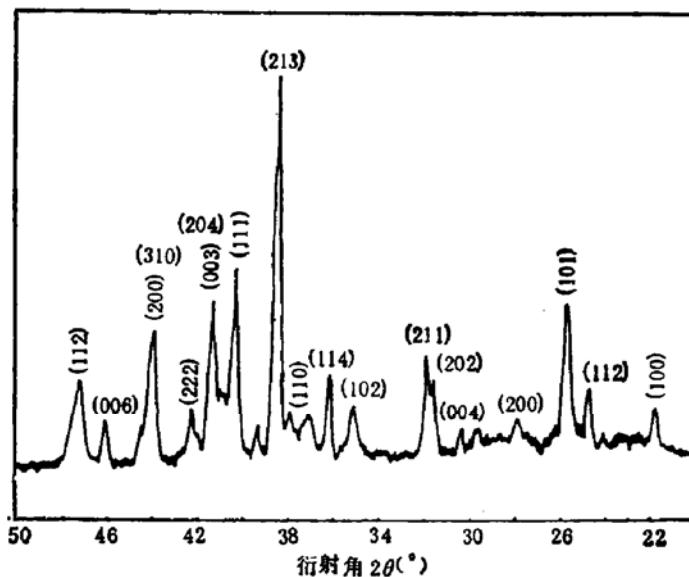


图 3 $(Ta + xSi)/Poly Si/SiO_2/Si$ 结构在 $1000^\circ\text{C}/30'$ 条件下直接湿氧化后的 X 衍射谱(横写晶面指数代表 Ta_3Si_5 , 坚写晶面指数代表 $TaSi_2$)

下位置关系并不能从 X 衍射谱上判断出, 此分析手段也不能肯定在硅化物层表面是否形成了 SiO_2 。为此, 我们利用 AES 对直接氧化后的样品做了检测, 结果示于图 4。从其中的原子浓度剖面可清楚看到 Ta_3Si_5 层位于 $TaSi_2$ 层之上; 表面微分谱和浓度剖面都肯定了在硅化物表面生成 SiO_2 。综合 X 衍射和 AES 检测结果, 我们得知直接湿氧化后的样品结构变为: $\text{SiO}_2/Ta_3Si_5/TaSi_2/\text{Poly Si/SiO}_2/Si$ 。

对共溅射样品的直接氧化过程同时包括热处理退火及氧化层的生长。有的学者曾报道过, 在一定热退火条件下, 也能形成亚稳定的硅化物相^[6]。我们在与直接氧化实验相同的温度和时间($1000^\circ\text{C}/30'$)条件下对同一共溅射样品做了热退火处理, X 衍射分析结果(图 5)表明只有 $TaSi_2$ 相出现, 并未产生 Ta_3Si_5 相。 $TaSi_2$ 相的晶系和晶格常数与直接氧化后 $TaSi_2$ 的相同。这就说明 Ta_3Si_5 相的出现是直接对共溅射样品湿氧化过程造成的。

在 $1000^\circ\text{C}/30'$ 条件下对共溅射样品做直接氧化后出现了 Ta_3Si_5 相。为此我们尝试提高温度到了 1100°C 后的直接湿氧化, X 衍射和 AES 分析结果均显示没有出现 Ta_3Si_5 相, 这就表明对共溅射 $(Ta + xSi)/Poly Si/SiO_2/Si$ 做直接湿氧化后出现 Ta_3Si_5 不是必然的, 而是有一定温度条件的限制。

为考查 Ta_3Si_5 相的稳定性, 我们将 $\text{SiO}_2/Ta_3Si_5/TaSi_2/\text{Poly Si/SiO}_2/Si$ 样品在 $1000^\circ\text{C}/$ 高纯氩/ $30'$ 条件下做退火处理, X 衍射分析结果表明 Ta_3Si_5 仍存在。随后又将此样品在 $1100^\circ\text{C}/$ 高纯氩/ $60'$ 条件下再次退火, 这时 X 衍射分析结果显示 Ta_3Si_5 相已消失, 只有 $TaSi_2$ 存在。说明 Ta_3Si_5 相在有多晶硅衬底情况下不是稳定的结构。

用共溅射技术形成的 $TaSi_2/\text{Poly Si/SiO}_2/Si$ 样品, 其氧化过程是: 多晶硅衬底中的硅原子在高温条件下扩散通过 $TaSi_2$ 层后与氧原子反应生成 SiO_2 , 这期间 $TaSi_2$ 层的组分结构不受影响。 $TaSi_2$ 的氧化速率受氧原子通过 SiO_2 层的扩散速率控制^[5]。此论点是针对稳定地氧化过程, 并且氧化前硅化物为稳定的 $TaSi_2$ 晶相结构。对本文讨论的直

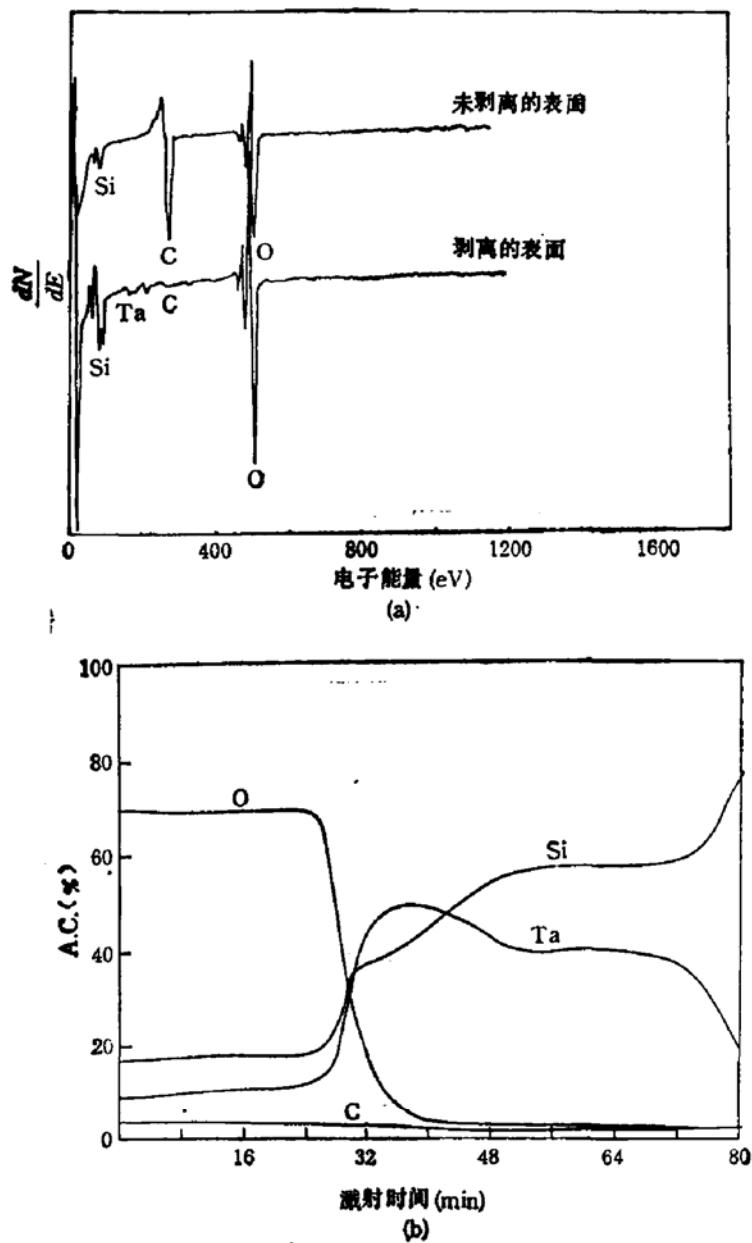


图4 $(Ta + xSi)Poly Si/SiO_2/Si$ 结构在 $1000^\circ\text{C}/30'$ 条件下直接湿氧化后的 AES
 (a) 微分谱 (b) 原子浓度谱

接氧化情况来说, 氧化前共溅射 $(Ta + xSi)$ 层没有成为稳定结构, 这样在直接氧化过程中就存在着两种反应: 共溅射层由混乱无序态转变为多晶有序态和在表面生成 SiO_2 。本文中, 由于共溅射层中硅和钽的原子组分比小于 2, 直接氧化过程中多晶硅衬底中的硅原子一方面要扩散到共溅射层中补充其不足的硅, 使其成晶为 TaSi_2 ; 另一方面要穿过共溅射层扩散到表面与氧反应生成 SiO_2 。在 $1000^\circ\text{C}/30'$ 的氧化条件下, 由多晶硅衬底中扩散到硅化物表面上的硅原子量不能满足生成 SiO_2 的需要, 而这时共溅射层还未完全形成稳定的相结构, 很容易使靠近表面层中的硅原子与氧反应生成 SiO_2 , 相应留下一富钽硅化物薄层。这样就导致 Ta_2Si_3 的出现, 并且 Ta_2Si_3 位于 TaSi_2 之上。

选择金属硅化物代替多晶硅成为器件中栅极和互连材料的一个重要原因是其具有较

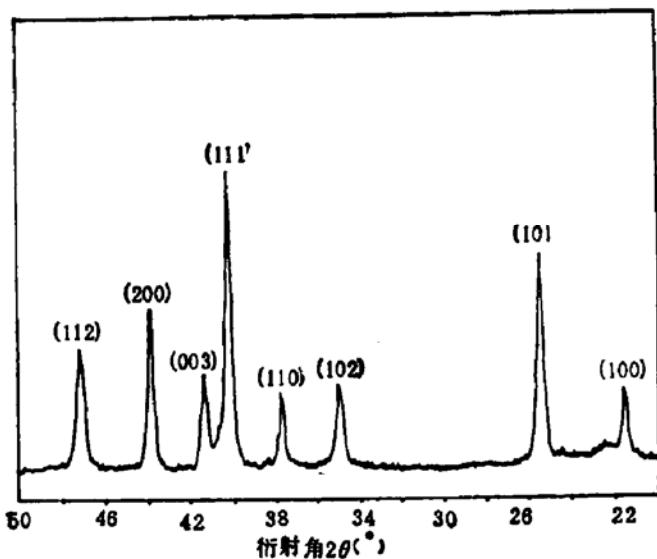


图5 $(Ta + xSi)/Poly Si/Si$ 在 $1000^{\circ}C/30'$ 高纯氢条件下退火后的X衍射谱(晶面指数代表 $TaSi_2$)

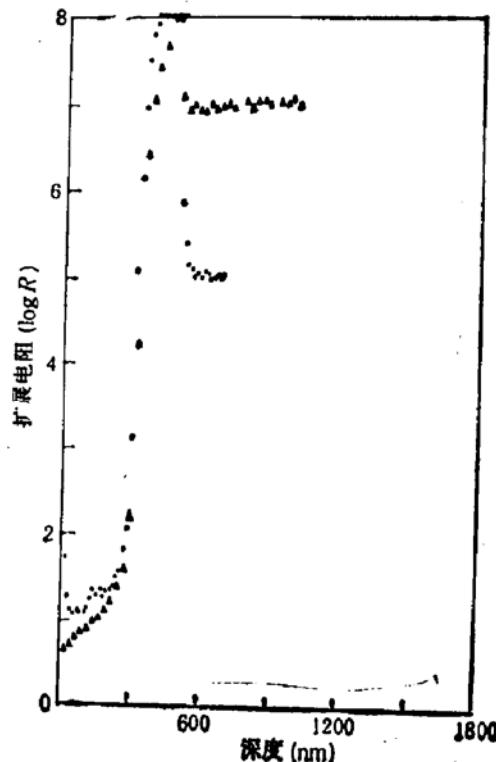


图6 $1000^{\circ}C/30'$ 相同条件下对 $(Ta + xSi)/Poly Si/SiO_2/Si$ 直接湿氧化和退火后的扩展电阻剖面 ● 氧化后 ▲ 退火后

高电导。本文利用扩展电阻剖面测量来定性地说明 $Ta_3Si_5/TaSi_2$ 双相层较之 $TaSi_2$ 单相层电导特性变化情况。 $1000^{\circ}C/30'$ 条件下分别做直接湿氧化和退火处理后的扩展电阻剖面示于图6。从中可以看到：氧化后形成的 Ta_3Si_5 层和 $TaSi_2$ 层具有不同的扩展电阻值； $Ta_3Si_5/TaSi_2$ 双相层的厚度与退火形成的 $TaSi_2$ 单相层的基本一致，但扩展电阻值要比 $TaSi_2$ 单相层的高。由于这两种结构的衬底材料都是高阻多晶硅，所以可以定性推断出： $Ta_3Si_5/TaSi_2$ 层的电阻率比 $TaSi_2$ 层的高。表明 Ta_3Si_5 相的出现对钽金属硅化物在器件结构中的应用是不利的。

四、结 论

1. $1000^{\circ}C/30'$ 条件下对共溅射 $(Ta + xSi)/Poly Si/SiO_2/Si$ 直接湿氧化后的结构为： $SiO_2/Ta_3Si_5/TaSi_2/Poly Si/SiO_2/Si$ 。其中出现一 Ta_3Si_5 新相，晶格常数： $a_0 = 6.516 \text{ \AA}$ ， $c_0 = 11.873 \text{ \AA}$ ，属四角晶系结构。

2. Ta_3Si_5 相的出现是由于在直接氧化过程中，衬底中的硅原子通过硅化物层向上扩散的数量不能满足生长 SiO_2 的需要所致。

3. Ta_3Si_5 相的存在对多层结构稳定性和电导特性不利。

4. 在直接氧化共溅射样品过程中出现 Ta_3Si_5 相不是必然的，而是有一定条件。

作者非常感谢北京仪器厂王怡德和安文义同志在共溅射沉积方面给予的大量协助；

同时非常感谢半导体所王维明、牧青同志在 AES 分析，杨丽卿同志在扩展电阻测量方面和北京有色金属研究总院的常世安同志在 X 衍射分析方面所给予的热情协助。另外，作者还真诚感谢王阳元教授、韩阶平和徐秋霞副研究员对本文提出的宝贵意见及有益讨论。

参 考 文 献

- [1] S. P. Murarka, Proceedings of the fourth international symposium on silicon materials science & technology, P. 551(1981).
- [2] Y. Y. Wang, J. Chen, Zhang Aizhen, C. G. Hopkins, and M. D. Strathmas, The Proceedings of the international conference on semiconductor and integrated circuit technology, P. 5—256, China (1986).
- [3] J. R. Chen, Y. C. Lin, and S. D. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 263(1982).
- [4] S. P. Murarka, D. B. Fraser, W. S. Linductor, and A. K. Sinha, *J. Appl. Phys.*, **51**(6), 3241(1980).
- [5] R. R. Razouk, M. E. Thomas, and S. L. Pressacco, *J. Appl. Phys.*, **53**, 5342(1982).
- [6] Hong Feng, Li Bingzong, Shen Xiao Liang and Ma Lidun, The proceedings of the international conference on semiconductor and integrated circuit technology, P. 5—253, China (1986).

Study of Ta_xSi_3 during Forming Tantalum Silicide by Cospattering

Yan Jiang and Ma Junru

(Microelectronics R & D Centre, Academia Sinica)

Abstract

A direct wet oxidation was used at 1000°C/30' for $(Ta+xSi)$ thin film deposited upon polysilicon/SiO₂/Si by cospattering and without annealing. It has been observed that the sample structure is SiO₂/Ta_xSi₃/TaSi₃/Poly Si/SiO₂/Si after oxidation measured by the AES and X-Ray diffraction. The Ta_xSi₃ belongs to tetragonal system, its lattice constants are: $a_0=6.516\text{ \AA}$ and $c_0=11.873\text{ \AA}$. The appearance of Ta_xSi₃ is unfavourable to stability and conductibility for polysilicon. It was confirmed that Ta_xSi₃ will not appear if oxidation at a higher temperature, Ta_xSi₃ can be eliminated after thermal annealing under appropriate conditions.

KEY WORDS: Silicides Cospattering, Oxidation, Ta_xSi₃, TaSi₃, X-Ray diffraction AES, spreading resistance