

固相反应形成硅化钛薄膜方法及特性研究

洪 汎 李炳宗 姜国宝 黄维宁 张强基 费 璐
(复旦大学电子工程系) (复旦大学物理学系)

1986年1月18日收到

本工作研究了固相反应形成硅化钛薄膜的方法及特性。在 Ti/Si 热处理过程中, 氧沾污是一个影响硅化物形成及特性的重要因素。本工作提出了用表面覆盖层抑制氧沾污以形成优良硅化钛薄膜的方法, 同时试验了用快速退火技术形成硅化钛的工艺。本文报道和讨论了利用这两种方法形成硅化钛薄膜的实验结果。实验表明, 利用这两种方法在适当温度下热处理后能得到电导性能良好的 $TiSi_2$ 薄膜, 而在较低温度下只有富钛的中间相生成。X 射线衍射谱给出了高温下明显的择优晶向生长现象。俄歇深度分布表明薄膜中的氧在高温热处理过程中会进行再分布。覆盖层具有阻挡氧原子进入薄膜的效果, 并且在晶体的择优晶向生长和氧的再分布效应中起着重要作用。

一、引 言

由于大规模和超大规模集成电路的迅速发展, 已经可以在一个芯片上集成几万甚至上百万个晶体管元件。为了提高集成度, 按照等比例缩小原则, 器件的横向和纵向线度都越来越小。与此同时, 器件之间连线的宽度和连线之间距也不断缩小, 这样, 连线的电阻就越来越大, 连线侧壁电容增加, 总的效果使信号传输在连线上的延迟 $R \cdot C$ 迅速上升, 而微小型化晶体管的本身延迟显著减小。因此, 互连线上 $R \cdot C$ 的大小成为影响电路速度的主要因素^[1]。目前在大规模集成技术中广泛使用高掺杂多晶硅作为栅极及其互连材料, 但其较高的薄层电阻 ($20-30 \Omega/\square$) 限制其在超大规模集成技术中的应用, 所以必须探索新的材料来代替多晶硅。耐熔金属硅化物就是一种新型的栅极及互连材料。近年来研究较多的有 Ti、Ta、Mo、W 的硅化物, 它们的电阻率可比多晶硅降低约一个数量级, 并且制备工艺有可能与超大规模集成电路的制造工艺相容^[2]。为了保留多晶硅与二氧化硅较好的界面特性, 一般不采用单一的硅化物栅极, 而采用硅化物与多晶硅的组合结构 (polycide)^[3,4]。目前, Ti 的硅化物技术日益引起人们的重视, 因为几乎在所有的硅化物中, $TiSi_2$ 具有最低的电阻率 ($13-16 \mu\Omega \cdot cm$), 并且由于 Ti 膜易于与单晶硅和多晶硅通过固相反应同时形成硅化物, 所以它较适于自对准硅化物栅结构 (Salicide)。Salicide 结构可以在栅和源漏区同时形成硅化物层, 故在减小栅连线电阻的同时, 也可以减小源漏区的薄层电阻和接触电阻, 以改善器件的电流驱动能力。

在 Ti/Si 系统热处理过程中, 氧沾污是一个影响硅化钛形成及特性的重要因素。本工作提出了用表面覆盖层抑制氧沾污, 形成优良硅化钛薄膜的方法, 同时还试验了用快速退火技术形成硅化钛的工艺。本文报道和讨论了利用这两种方法形成硅化钛薄膜的实验

结果.

二、实验方法

本实验中采用二种衬底材料: P-(111) 单晶硅和多晶硅(单晶硅上热生长 3000 Å 二氧化硅, 然后用 CVD 方法淀积 4000—5000 Å 的 n^+ 重掺杂多晶硅). 先用 HF 溶液漂去表面的自然氧化层, 用洗液清洗, 去离子水冲洗, 然后旋转甩干, 红外灯烘干. 清洁处理好的样品立即置入真空蒸发系统中. Ti 膜的淀积在 1×10^{-3} 托的真空条件下进行, 控制源的量及蒸发时间可以控制膜层厚度, 其厚度用 α 台阶膜厚仪或干涉显微镜测量, 约在 1000 Å 左右. 从蒸发台中取出样品后置入 RF 真空溅射系统中, 利用 N_2 、 O_2 混合气体对 Si 靶的反应溅射在 Ti 膜表面淀积一薄层氧化硅介质层. 样品在通有 Ar 气体的扩散炉中, 退火或是在真空炉中快速退火, 退火温度在 400—1000°C 之间. 硅化钛薄膜的快速退火处理是在真空石墨热辐射装置中进行. 采用此种方法不仅有利于在硅化钛薄膜形成过程中抑制氧沾污, 而且也有利于与离子注入及其退火工艺相合形成 PN 浅结. 用四探针测了生成薄膜的薄层电阻, 用 X 射线衍射仪和表面俄歇电子谱仪分析了样品的晶体结构和化学组成.

三、实验结果

1. 薄层电阻

图 1 为单晶硅衬底和多晶硅衬底与 Ti 膜经固相反应形成硅化钛的薄层电阻同退火温度的关系曲线.

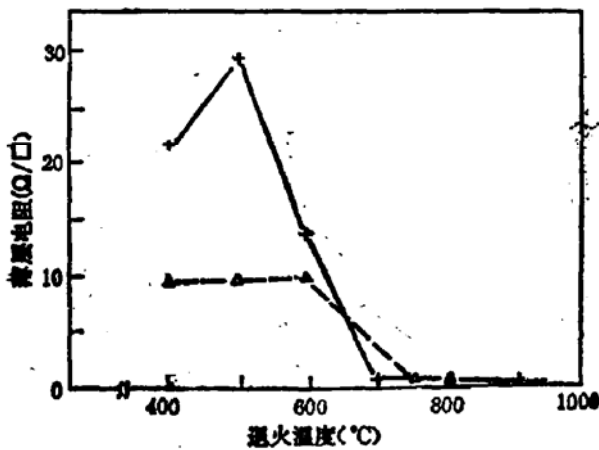


图 1 硅化钛薄膜薄层电阻随退火温度变化曲线.

*CaP: 覆盖层. +——*CaP/Ti/P-(111)Si Δ---
CaP/Ti/Poly-Si $t = 10\text{min}$

由图 1 可看出, Ti 膜与单晶硅和多晶硅反应分别在 700°C 和 750°C 达最低薄层电阻, 后者比前者的退火温度要高 50°C. 其可能原因为多晶硅氧含量较高, 并且其表面易氧化, 所生成的自然氧化层比单晶硅表面的厚, 它们起着阻挡 Si、Ti 互相扩散的作用, 要克服这一阻挡层, 就需要更高的退火温度. 由薄层电阻和厚度的测试数据可得, 其电阻率在 13—25 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 范围.

2. X 射线衍射

图 2 为单晶硅样品经不同温度热处理后的 X 射线衍射谱. 对比 JCPDS 标准数

据可以得出, 当退火温度高于 700°C 时(此时薄层电阻达到最小值), X 射线衍射谱显示出典型的 $TiSi_2$ 特征峰, 晶体结构为面心正交晶系, $a = 8.24 \text{ \AA}$, $b = 4.78 \text{ \AA}$, $c = 8.54 \text{ \AA}$, 图 2 中的二峰对应着 (022) 和 (313) 晶面. 当退火温度低于 600°C 时, 薄层电阻较大, 相应的 X 射线谱显示出六方晶系的钛向六方晶系的三硅化五钛过渡, 在 600°C 时对应的是

Ti_3Si_2 (102) 晶面衍射峰。由此可见, 薄层电阻基本上反映了薄膜内部的生长情况, 因而可以根据薄层电阻来判断 $TiSi_2$ 终相是否形成。

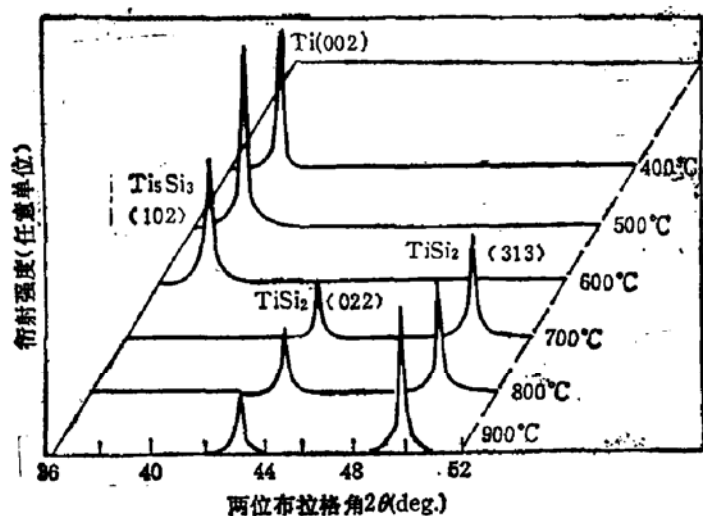


图2 不同退火温度下生成的硅化钛薄膜的X射线衍射谱

3. 俄歇电子谱分析

图3给出了在960°C下退火10min. 所得样品的俄歇全谱。典型的 $Ti(LMM)$ 峰系位于400eV左右, $Si(LMM)$ 峰在92eV, 512 eV处的O信号极小, 说明在生成膜的内部氧含量极少。215eV处有Ar的信号, 是由于Ar离子刻蚀所引起的。

图4(a)、(b)分别给出了600°C, 10 min. 和960°C, 10min. 退火样品的元素成分深度剖面分布。表面存在一层氧化硅, $O:Si > 2:1$, 这对应覆盖层。图4(a)表明, Ti/Si 结构在较低温度下热处理后, 由于Si原子的扩散^[5], 形成了不均匀硅化钛薄膜, Si原子含量由内向外逐渐降低。虽然 Si/Ti 比例大于3/5, 但是X射线衍射谱仅显示了 Ti_3Si_2 相的存在。这说明, 在 Ti_3Si_2 晶粒之间有多于计量比的Si原子堆积。图4(b)表明, 在较高温度下热处理后 Ti/Si 结构反应形成均匀的 $TiSi_2$ 薄膜。俄歇谱和X射线衍射谱相结合说明 $TiSi_2$ 是 Ti/Si 反应的终相。由图4(b)还可看出, 在经较高温度热处理形成的均匀 $TiSi_2$ 膜中, 氧含量是可以忽略的。

4. 快速退火的效果

图5为经快速退火处理的硅化钛薄膜的X射线衍射谱。该谱表明, $Ti/P-(111)$ Si样品经800°C、30s真空石墨退火后出现了 $TiSi_2$ 面心正交立方晶系的几个特征峰(311)、(004)、(022)和(313), 同时还有 $TiSi$ 正交晶系(011)峰共存。该样品用四探针测得的薄层电阻为 $RS = 0.8\Omega/\square$ (膜厚约3000Å)。

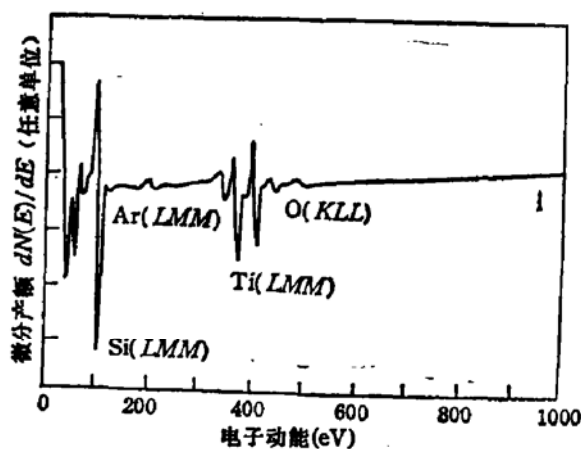


图3 经960°C, 10min. 退火形成的硅化钛薄膜的俄歇谱

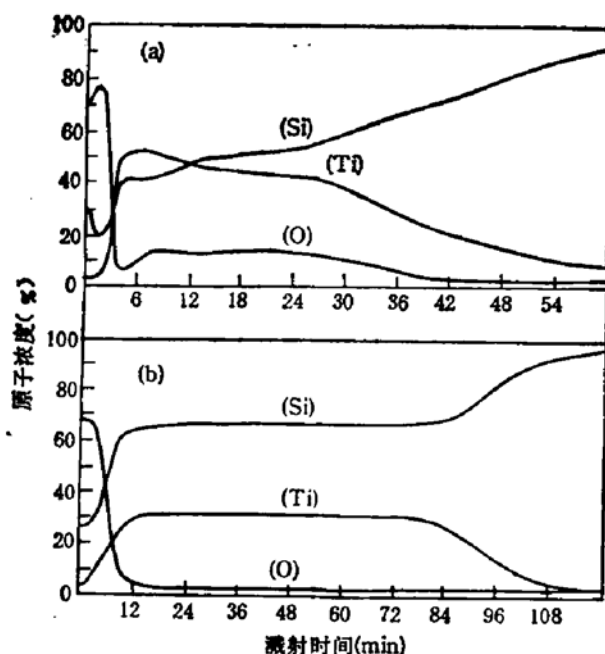


图4 退火后薄膜的俄歇深度分布

(a) CaP/Ti/P-(111)Si, 600°C, 10min (b) CaP/Ti/P-(111)Si, 960°C, 10min

虽然用一薄介质层覆盖也能抑制 Ti 与 O 的相互作用,形成 TiSi_2 薄膜,但是这层介质将有碍于未反应 Ti 膜的选择腐蚀,这给有些工艺(例如 Salicide 工艺)带来困难,因此,

快速退火是解决这一困难的有效途径.图6是无覆盖层真空快速退火样品的俄歇深度分布图,从中可见,真空快速退火可以避免常规退火过程中生成的较厚的二氧化钛层,虽然表面仍有含氧层,但较薄,且氧的浓度也较低,未形成二氧化钛,因此真空快速退火可以显著抑制 Ti 膜的表面氧化.实验还表明,快速退火后,经选择腐蚀可获得较好的 TiSi_2 薄膜图形.

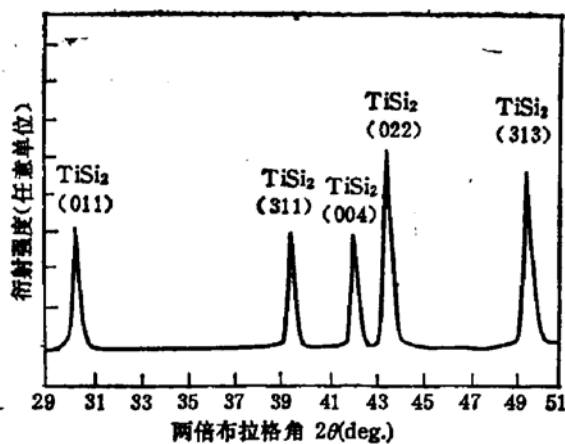


图5 Ti/P-(111)Si 样品经 800°C 30s 快速退火后生成薄膜的 X 射线衍射谱.

四、讨 论

1. 硅化钛薄膜的择优晶向生长

通常经热退火形成的硅化物薄膜具有多晶结构,一些实验中制备的硅化物薄膜的 X 射线衍射测量显示出与粉末样品标准谱相似的图谱^[6].但在前述硅化钛的 X 射线测量中却发现与粉末样品标准谱在强度分布上的显著差别,以前报道的 Ti/Poly-Si 样品也有类似的情况^[7]. Ti/Si 系统的固相反应是一个相当复杂的过程,它不但要遵从热力学规律,还要适应某些特定的动力学条件,而影响这一过程的因素是众多的^[8].我们认为单就终相 TiSi_2 来说,薄层多晶体中晶向的生长也要受其中某些因素的影响,其中衬底的情况与薄

膜晶向的生长密切有关。对多晶硅来说，在不同的 CVD 系统中制备出的样品差别可以很大，在它们上面通过固相反应生成的 $TiSi_2$ 薄膜的晶向分布不同(比较文献[7]和文献[9]的结果)，这说明依赖于衬底和工艺条件的择优晶体取向的存在。

对本实验中所用的 CaP / Ti / P - (111) Si 样品来说，700℃ 以上高温退火后，X 射线谱中只出现很强的(313)峰和次强的(022)峰(图 2)。同时还发现在表面有覆盖层的情况下，十分明显的择优晶向生长在相对低的温度 700℃ 就开始了，而无表面覆盖层的样品，类似的情况仍会发生，但要到 1000℃ 高温[图 7 (a)、(b)]。这似乎说明，硅化钛薄膜的晶向生长虽然受到各种因素的影响，如表面层带来的应力、氧等杂质和膜内缺陷的影响等等，但起决定作用的是衬底的晶向，只要热力学和动力学条件具备，P-(111)Si 上生长的 $TiSi_2$ 的最终晶向总是择优的(313)和(022)，其中(313)比(022)强。从图 5 中可以看出，快速退火得到的 $TiSi_2$ 四个特征峰差别较小(这可能是由于快速退火

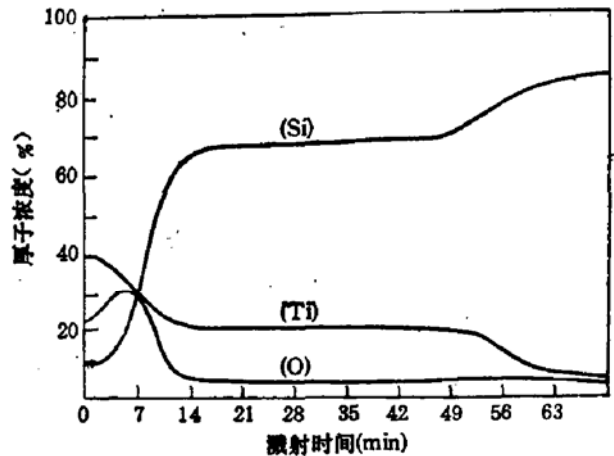


图 6 样品经真空快速退火 (835℃, 30s) 后的俄歇深度分布

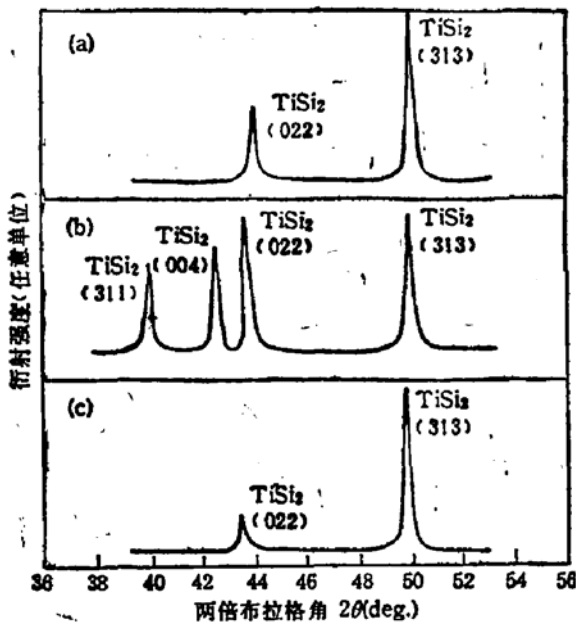


图 7 硅化钛薄膜样品的择优晶向生长 (a) 扩散炉退火, Ti/P-(111)Si, 1000℃, 10min. (b) 扩散炉退火 Ti/P-(111)Si, 960℃, 10min. (c) 真空快速退火. CaP/Ti/P-(111)Si, 750℃, 20s

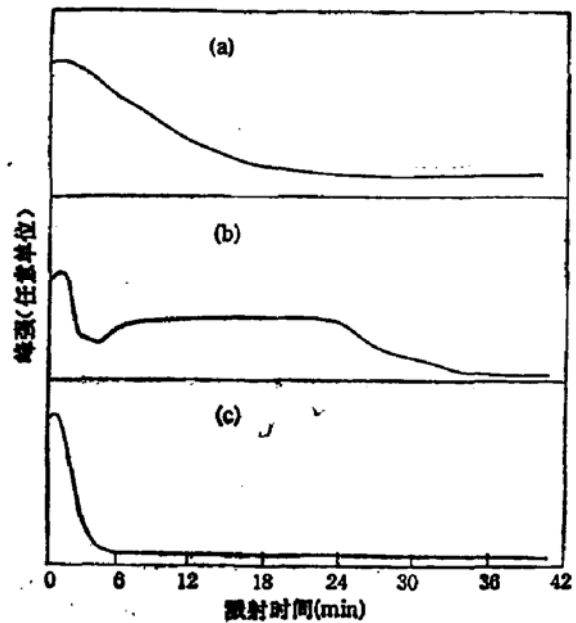


图 8 不同的退火温度下薄膜中氧的分布情况 (a) Ti/P-(111)Si, 未退火 (b) CaP/Ti/P-(111)Si, 600℃, 10min. (c) CaP/Ti/P-(111)Si, 960℃, 10min.

的加热时间较短，晶体虽已迅速长成，但还没有达到使晶体的内能变到最低的条件)，取有覆盖层的样品进行真空快速退火，则在 750℃, 20s, 的条件下，X 射线谱就显示出与图 2

中700℃以上常规退火相类似的情况[图7(c)].若取CaP/Ti/P-(100)Si样品在同CaP/Ti/P-(111)Si样品同样条件下退火,得到的情况就完全不同.这些结果都进一步说明了单晶硅衬底晶向与TiSi₂多晶取向的密切关系.由以上讨论,可以得出结论:单晶硅衬底的晶向决定了TiSi₂膜的择优晶向生长,覆盖层起到了强化择优生长条件的作用.

2. 薄膜中氧的再分布效应

由于Ti膜对氧原子特别敏感,而氧原子的存在将直接影响生成膜的性质,所以研究氧在Ti膜和TiSi₂膜中的行为就很重要.图8是不同生长条件下的Ti/Si样品的O的深度分布.刚淀积的Ti膜中O是由表面向内递减[图8(a)];600℃,10min.退火后,氧在膜层内再分布,在一段区域内均匀[图8(b)],此时还未形成TiSi₂;960℃,10min.退火后,生成的TiSi₂膜中氧含量显著降低,氧原子被赶至表面[图8(c)].这与文献[10]中报道的结果相类似.在表面有覆盖层时,经高温退火后形成的TiSi₂膜内的氧含量极低,SiO₂和TiSi₂的边界较陡,它们之间没有一层氧化钛存在[比较图4(b)与图6].这一方面是由于SiO₂层在退火时阻挡了气氛中氧进入Ti膜,另一方面SiO₂对内部排斥出来的氧好象有一种吸收作用,使它们直接进入氧化硅层而不与Ti/Si系统反应,多余的氧由表面以某种方式释放出去.

五、结 论

CaP/Ti/P-(111)Si和CaP/Ti/Poly-Si结构经适当的高温热处理后,能生成具有良好导电性能的薄膜,电阻率约为13—25μΩ·cm.X射线衍射谱和俄歇电子谱表明,在高温下反应得到的是面心正交晶系的TiSi₂薄膜,而在低温下则生成高阻的富钛中间相.样品在高温热处理过程中有择优晶向生长倾向,对单晶硅样品来说主要由衬底晶向决定.Ti膜中的氧在热处理过程中会再分布,高温生成TiSi₂终相过程中,氧被赶至表面.Ti表面淀积的氧化硅保护层对TiSi₂晶向的择优生长及氧的再分布都有重要影响.石墨真空快速退火提供了一个短时间退火生长TiSi₂薄膜的有效方法.

参 考 文 献

- [1] A. K. Sinha, J. A. Cooper, Jr. and H. J. Levinstin, *IEEE Electronic Device Letters*, EDL-3, 90(1982).
- [2] S. P. Murarka, *Silicide for VLSI Applications*, p. 7, Academic Press, New York, (1983).
- [3] M. Y. Tsai, *et al.*, *Semiconductor Silicon/1981*, edited by H. R. Huff, *et al.*, (Electrochemical Society, Pennington, New Jersey 1981) p. 573.
- [4] T. J. Hwang, S. H. Rogers, B. Z. Li, *J. of Electronic Materials*, 12, 667(1983).
- [5] S. P. Murarka, *Silicide for VLSI Applications*, p. 92 Academic Press, New York, (1983).
- [6] B. Z. Li, R. E. Jones, Jr. K. Daneshvar and J. Davis, *J. Appl. Phys.* 56, 1242(1984).
- [7] Li Bingzong, *et al.*, *Proceeding of ADVANTECH 84*, Shanghai, p. 16(1984).
- [8] S. P. Murarka, *Silicide for VLSI Applications*, p. 79 (Academic Press, New York, 1983).
- [9] V. Malhotra, T. L. Martin and J. E. Mahan, *J. Vac. Sci. Technol.* B2, 10(1984).
- [10] P. Merchant, Jun Amano, *Workshop on Refractory Metal Silicides for VLSI (2)*, San Juan Bautista, California, May 1984.

Methods of Titanium Silicide Thin Films Formation by Solid State Interaction and Their Properties

Hong Feng, Li Bingzong, Jiang Guobao, Huang Weining

(Department of Electronic Engineering, Fudan University)

Zhang Qiangji Fei Lu

(Department of Physics, Fudan University)

Abstract

Methods of titanium silicide thin films formation by solid state interaction and the thin films' properties are studied. During the annealing process of Ti/Si system, oxygen contamination is of importance to affect the silicide formation. A method of reducing oxygen contamination with a surface capsulation layer and forming good titanium silicide thin film is suggested. Highly conductive TiSi₂ thin films can be obtained after the thermal annealing at an appropriate temperature. X-ray diffraction patterns show that there exists obvious preferential orientation grain growth during the high temperature interaction. Auger depth profiles show that oxygen atoms redistribute in the Ti/Si system during the high temperature annealing process. The surface capsulation layer is effective to prevent the residual oxygen from participating in the silicide formation and it plays a significant role in the preferential orientation grain growth and oxygen redistribution.