

Ti/Si 和 Ti/SiO₂/Si 系统硅化物的形成

李宝骥 王佑祥 殷士端 许振嘉

(中国科学院半导体研究所)

1986年2月13日收到

用 AES、XPS、RBS 和 X 射线衍射等技术研究了在稳态热退火和激光退火条件下, Ti/Si 和 Ti/SiO₂/Si 系统硅化物的形成。在 500—600℃ 稳态热退火条件下, Ti/Si 系统形成 Ti₃Si₂、TiSi 和 TiSi₂ 三种硅化物;高于 650℃, 只存在 TiSi₂。TiSi₂ 的生长服从 $\Delta x \propto \sqrt{t}$ 。Ti/SiO₂/Si 系统, 750℃ 以上退火, 形成覆盖层为 TiO 的 Ti₃Si₂ 薄膜, $\Delta x \propto \sqrt{t}$ 。

CW-Ar⁺ 激光扫描退火 Ti/Si 样品, 功率密度小于 2.7kW/cm², 产生固相反应;功率密度 ~3.8kW/cm², 产生液相反应, 并形成 TiSi₂ 和纯 Si 的混合薄膜。对实验结果进行了讨论。

一、引 言

金属硅化物作为大规模集成电路的栅极和接触材料具有很大优势性^[1-3]。金属硅化物要比高掺杂多晶硅的电阻率低 50—100 倍; 可以进行自钝化, 有助于提高器件的稳定性; 也可使器件实现自对准和双层结构。硅化物与浅结接触还能避免金属侵蚀作用。因此超大规模集成电路硅化物的研究很为人们重视。

在所有硅化物中, 硅化钛 (TiSi₂) 的电阻率最低^[2], 形成温度也较低, 高温很稳定, 与 Si 和 SiO₂ 有良好接触, 应用到 VLSI 潜力很大。所以研究 Ti-Si 系统硅化物具有重要实际意义。在单晶硅上淀积钛膜, 稳态热退火条件下研究 Ti 与 Si 相互作用的工作已有不少报道^[4-5], 但对第一相成核问题并没有完全澄清。此外, 激光退火导致 Ti 与 Si 相互作用虽有一些工作, 但用 CW-Ar⁺ 扫描激光退火产生钛硅化合物的工作尚未见报道。研究 Ti 与 SiO₂ 相互作用则要比研究 Ti 与 Si 相互作用的工作少得多^[6,7], 还有很多问题尚待解决, 例如当 SiO₂ 分解后, 氧与表面钛形成何种氧化物; 硅化物在 SiO₂ 上的生长规律及其化学反应在哪个界面发生等。

本文使用俄歇电子能谱 (AES), X-光电子能谱 (XPS), 卢瑟福背散射谱 (RBS) 和 X 射线衍射等技术研究了在稳态热退火和激光退火条件下, Ti/Si 和 Ti/SiO₂/Si 系统硅化物形成及其生长动力学, 并对实验结果进行了讨论。

二、实 验

实验所用硅衬底为 P-CZ Si(111), 电阻率为 0.85Ω-cm。硅片抛光后进行常规化学清洗, 然后用 HF 漂去自然氧化膜, 冷去离子水冲净、甩干。清洗后的硅衬底, 放进高频溅射炉中, 淀积 1400 Å 的钛膜。溅射系统真空度为 6 × 10⁻⁶ 托, Ti 靶纯度为 99.99%,

溅射时 Ar 气压为 1.5×10^{-2} 托, 溅射速率为 200 Å/分。Ti/SiO₂/Si 结构的样品, 是在硅衬底上用热氧化方法生长大约 2100 Å 的 SiO₂ 膜, 然后再在上述系统中用同样条件生长相同厚度的 Ti 膜。

稳态热退火在 2×10^{-3} 托真空度中进行。Ti/Si 样品的退火温度分别为 520°C, 550°C, 580°C, 600°C, 650°C, 700°C 和 750°C。Ti/SiO₂/Si 样品退火温度为 750°C, 850°C, 900°C 和 1000°C。激光退火采用多模 CW-Ar⁺ 激光扫描方式。扫描速度为 1.2cm/s, 扫描间距为 18 μm, 激光斑点直径大约为 0.5mm。样品在石英管中通氮气保护, 衬底加热温度为 200°C, 激光输出的总功率密度为 2.2kW/cm², 2.7kW/cm², 3.8kW/cm² 和 5.1kW/cm²。

为了提高俄歇分析的精度, 对于硅化物重新标定了灵敏度因子比值。利用 X 射线衍射确定具有较厚硅化物层“标准样品”的物相, 然后在选定的俄歇条件下, 测量 Ti 与 Si 俄歇峰的高度, 由俄歇定量计算的公式确定出硅化物的灵敏度因子比值为:

$$\left(\frac{S_{Ti}}{S_{Si}}\right)_{Ti_3Si_2} = 0.91, \quad \left(\frac{S_{Ti}}{S_{Si}}\right)_{TiSi} = 0.81, \quad \left(\frac{S_{Ti}}{S_{Si}}\right)_{TiSi_2} = 1.02.$$

利用这些标定过的相对灵敏度因子, 由迭代法计算出不同退火条件下硅化物的组分, 其精度可以提高。俄歇深度分析的溅射刻蚀速率是通过 RBS 测量硅化物厚度标定的。

在 PHI-550 多功能电子能谱仪上测量 AES 和 XPS 谱。用 $2 \times 1.7\text{MeV}$ 串列加速器提供的 2MeV 的 He⁺ 束进行 RBS 实验。X 射线衍射分析用 Co 靶 (Co K_α, $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) 或 Cu 靶 (Cu K_α, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)。

三、结果与讨论

1. Ti/Si 稳态热退火

对不同温度退火的 Ti/Si 样品, 利用 X 射线衍射, 卢瑟福背散射和标定过的俄歇相对灵敏度因子进行定量计算确定形成硅化物的组分。520°C 30 分退火的样品, 大部分 Ti 未与衬底硅反应, 只在界面处产生一层薄的 Ti₃Si₂ 硅化物。550°C 30 分退火的样品, Ti 膜则全部反应, 形成 Ti₃Si₂, TiSi 和 TiSi₂ 三种硅化物。这三种硅化物之间有较宽的过渡区域。580°C 30 分退火, Ti₃Si₂ 消失, 只有 TiSi 和 TiSi₂ 两种硅化物, TiSi 膜较厚。600°C, 30 分退火, TiSi₂ 增厚, TiSi 变薄。650°C 30 分和 750°C 30 分退火, 只存在稳定硅化物 TiSi₂。各种温度退火所得硅化物的组分和厚度归纳如图 1 所示。

在 700°C 的条件下退火形成 TiSi₂, 其硅化物厚度与退火时间的关系如图 2 所示, 存在抛物线关系 ($\Delta x \propto t^{1/2}$), 即属于原子扩散限制的硅化物生长规律。

从我们的结果, 得到 Ti-Si 系统第一成核相为 Ti₃Si₂。根据 Walser-Benè^[6] 规则, 预言所得的第一成核相应是 TiSi₂。我们认为这种矛盾是由于在 Ti/Si 界面存在一层自然氧化膜 (~30 Å) 所引起的, 它起着扩散势垒作用, 限制了硅原子扩散到金属-硅化物界面, 于是形成了富金属的硅化物, 如 520°C 退火得到 Ti₃Si₂。当温度升高 ($\geq 650^\circ\text{C}$), 界面的 SiO₂ 分解, 使硅原子供给增加, Ti₃Si₂ 向 TiSi₂ 转变。所以在高温退火条件下只存在 TiSi₂。

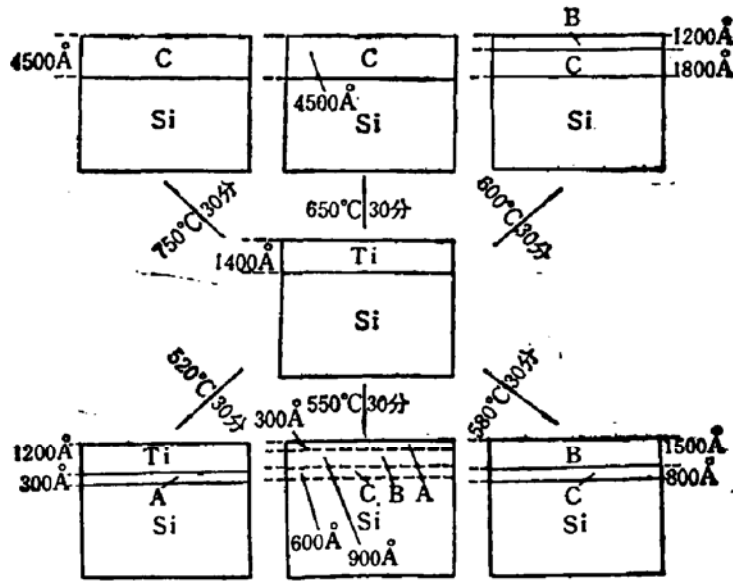


图1 各种退火条件 Ti/Si 样品的硅化物组分和厚度 (.....表示界面不分明) A: Ti_3Si_2 , B: $TiSi$, C: $TiSi_2$

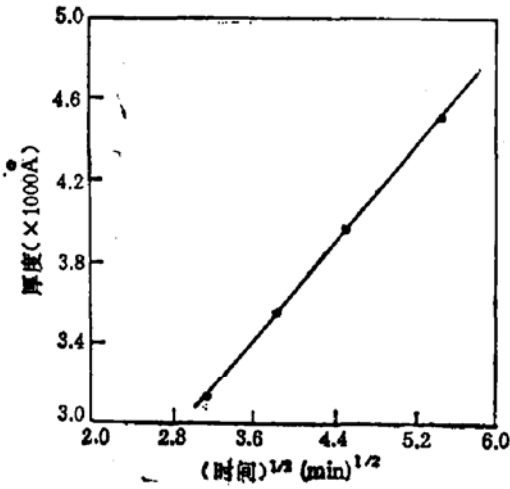


图2 Ti/Si 样品在 700°C 不同时间退火,生长的 $TiSi$, 厚度与退火时间平方根关系

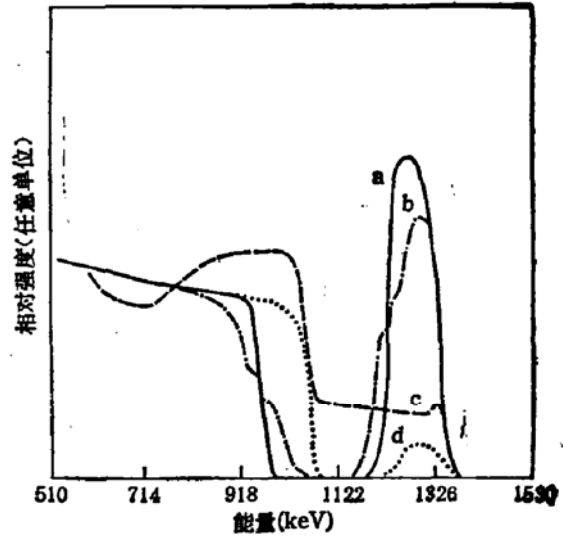


图4 Ti/Si 各种功率密度激光退火的 RBS 谱,入射 He^+ 的能量为 2.0MeV. a 未退火和 2.2kW/cm² 退火, b 2.7kW/cm² 退火, c 3.8kW/cm² 退火 d 5.1kW/cm² 退火

2 Ti/Si 激光退火

对 Ti/Si 样品进行 CW- Ar^+ 激光扫描退火后,用扫描电镜 (SEM) 可以观察到不同功率密度退火样品所处的状态。图3 (见图版 I, II) 是不同功率退火样品的 SEM 形貌图。经 2.2kW/cm² 和 2.7 kW/cm² CW- Ar^+ 激光退火的两样品,没有出现熔化条纹,只在局部出现熔化斑点。这可能是由于表面玷污引起局部温度起伏。3.8 kW/cm² CW- Ar^+ 激光退火的样品,可以清楚看到熔化后所形成的条纹。在退火过程中,激光斑点所在处 Ti 膜熔化。由于液相和固相体积不同,液相象波浪一样冲向固相,产生所观察到的条

纹。5.1kW/cm² 退火的样品,表面温度很高,在凝固过程具有很大张力,产生裂痕。

RBS 谱如图 4 所示。2.2kW/cm² 退火的样品,在 RBS 探测灵敏度范围内,没有发生固相反应。估算出样品表面温度大约为~900℃^[9],高于固相反应温度(520℃)。但由于薄膜(Ti-Si)系统硅化物生长受扩散限制,硅化物的厚度与退火时间的平方根成正比,而激光斑点扫过一个固定点所需的时间只有 4×10^{-2} 秒。在这样短的时间内,硅化物虽然可能形成,但厚度太薄,因此未能被 RBS 所探测($\leq 200 \text{ \AA}$)。对 2.7kW/cm² 退火样品,估算出表面温度大约为~1300℃^[9],没有达到 Ti 和 Si 的熔点。图 4(b) 的 RBS 结果出现两个台阶,说明已产生固相反应。虽然退火时间与 2.2kW/cm² 退火时间相同,但温度较高,保证了大量原子的扩散,使生长的硅化物增厚,能被 RBS 探测到。图 5 是 2.7kW/cm² 退火样品的 AES 结果。由 RBS 和 AES 结果计算,界面相互作用层的组分为 TiSi 和 TiSi₂,其厚度为 $(\Delta x)_{\text{TiSi}} = 300 \text{ \AA}$, $(\Delta x)_{\text{TiSi}_2} = 600 \text{ \AA}$,未反应的 Ti 膜 $(\Delta x)_{\text{Ti}} = 1100 \text{ \AA}$ 。

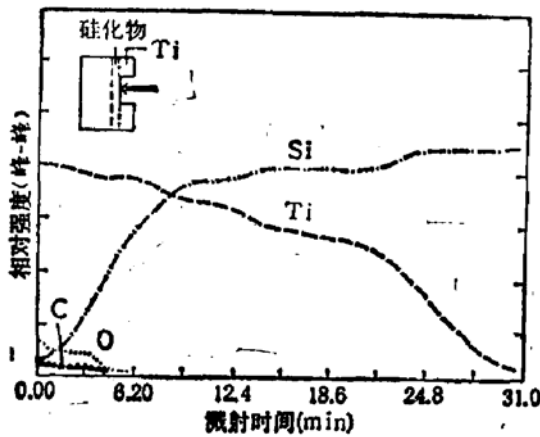


图 5 2.7kW/cm² 激光退火样品,在硅化物层中俄歇深度分析谱。

电子束压 $V = 3 \text{ kV}$ 束流 $I = 2 \mu\text{A}$
离子束压 $V = 2 \text{ kV}$ 束流 $I = 20 \text{ mA}$

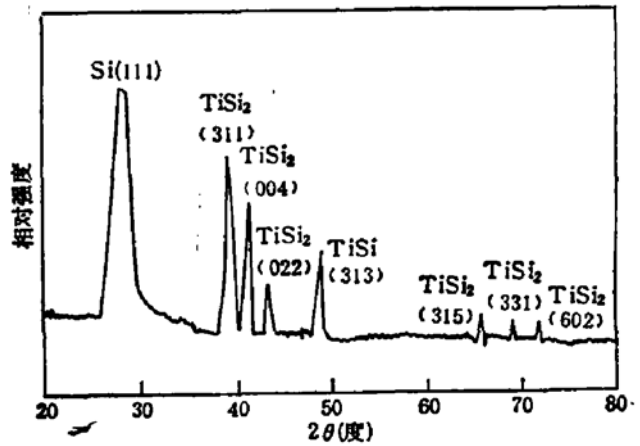


图 6 3.8kW/cm² 激光退火的样品 X 射线衍射谱。使用 Cu 靶 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)

3.8kW/cm² 退火的样品,从 SEM 结果可以看到样品表面已熔化。RBS 结果表明:合金层硅富集,且此层很厚。根据 RBS 谱计算, $N_{\text{Ti}}/N_{\text{Si}} = 1/5$,其厚度为 6500 \AA 。AES 测量也得到同样的结果。X 射线衍射谱如图 6 所示,除很强的 Si(111) 衍射峰外,其他峰都属于面心结构 TiSi₂ 的衍射峰。这个结果证实:退火形成的相互作用层为 TiSi₂ 与纯硅的多晶混合膜。3.8 kW/cm² 退火的反应完全不同于固相反应,它属于液相反应。若认为凝固是准静态过程,根据 Ti-Si 系统二元相图,其凝固后的生成物应为 TiSi₂ 与 Si 的混合物,这与实验结果相符。

5.1kW/cm² 退火样品,从 RBS 结果可见大部分 Ti 已挥发掉,由此可以推断其表面温度高于 Ti 的沸点,与估算结果相符^[9]。挥发后的残留 Ti 形成 TiSi₂ 和 Ti 的混合薄膜。

3. Ti/SiO₂/Si 的稳态热退火

Ti/SiO₂/Si 在 750℃, 850℃, 900℃ 和 1000℃ 进行退火。850℃—45 分退火, Ti/SiO₂/Si 的 AES 深度谱如图 7 所示。AES 和 RBS 定量计算结果表明:在硅化物层中

硅与钛浓度之比略高于 Ti_3Si_2 的硅与钛比值。XPS 测量 $Si2p$ 芯能级,发现在 $103.2eV$ 处存在一个小峰,这说明在此层中存在少量的 SiO_2 。测量表面覆盖层 $Ti2p_{3/2}$ 芯能级,发现相对钛钛有 $1.0eV$ 的化学位移,这与手册中给出的 TiO 化学位移结果一致^[10]。图 8 是 X 射线衍射谱,只有 Ti_3Si_2 和 TiO 衍射峰。因此, AES、RBS、XPS 和 X 射线衍射结果都证实,形成的硅化物为 Ti_3Si_2 , 其中有少量的 SiO_2 存在,在硅化物上有 TiO 氧化物覆盖层。在上述四种温度下经 5 小时退火,硅化物和氧化物的组分仍保持不变。

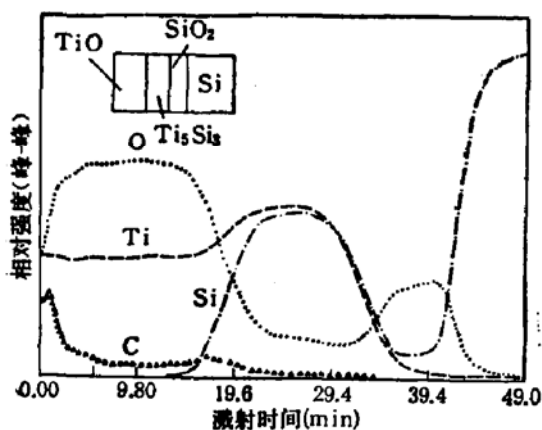


图 7 850°C, 45 分退火 $Ti/SiO_2/Si$ 样品的俄歇深度分析谱
电子束压 $V = 3kV$, 束流 $I = 2\mu A$
离子束压 $V = 3kV$, 束流 $I = 20mA$

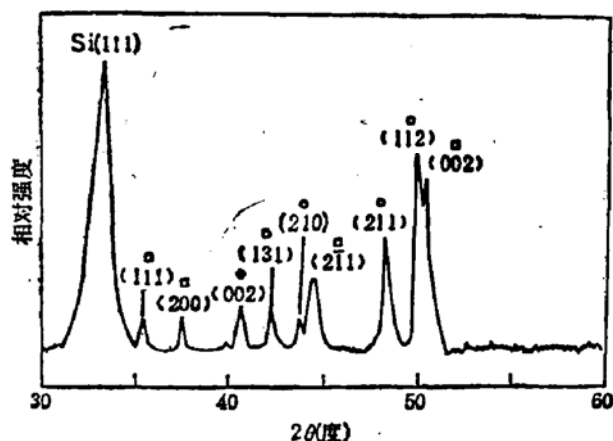


图 8 850°C, 1 小时退火 $Ti/SiO_2/Si$ 样品的 X 射线衍射谱。使用 Co 靶 (CoK_{α} , $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$)
□: TiO , ○: Ti_3Si_2

为研究 SiO_2 上硅化物生长动力学,进行了 850°C 不同时间退火的实验。结果表明:硅化物的厚度随退火时间的平方根线性增加,也是扩散限制的硅化物生长。

关于 $Ti/SiO_2/Si$ 系统退火后得到 $TiO/Ti_3Si_2/SiO_2/Si$ 问题,我们对此作一些简单讨论。在目前的实验条件下, Ti 与 SiO_2 的互作用属于固相反应。首先在 Ti/SiO_2 界面,由于 Ti 的还原作用形成硅化物。之后,反应在 SiO_2 /硅化物界面继续进行。 Ti 作为扩散原子扩散到 SiO_2 界面,并渗透到 SiO_2 的间隙位置。由于 Ti 原子的库仑场屏蔽了硅与氧的共价作用^[11],使 $Si-O$ 键变弱,以致于在不太高的温度 ($\sim 750^\circ C$) 下, SiO_2 可以分解。由于在极薄的反应层内,有大量的钛原子存在, SiO_2 分解所提供的硅原子不能形成稳定 $TiSi_2$, 而只能形成富金属硅化物 Ti_3Si_2 ; 同时,被置换出的氧原子,扩散到表面,与表面金属形成 TiO 。扩散到靠近 SiO_2 界面的钛原子不可能均匀分布在 SiO_2 层中,存在个别地方钛原子数量较少,不能使 SiO_2 完全分解,因而 Ti_3Si_2 中存在少量的 SiO_2 。化学反应依靠不断提供的 Ti 原子继续进行,当 Ti 原子供给减少时, SiO_2 分解变得困难,反应速率减慢,以致最后 Ti 膜全部反应完毕,反应停止。

对于 $Ti/SiO_2/Si$ 系统,在较宽温度范围 ($750-1000^\circ C$) 和较长时间 (~ 5 小时) 退火, $TiO/Ti_3Si_2/SiO_2/Si$ 结构不发生变化。但是,正如前述, Ti/Si 系统只在很窄温度范围 ($520-550^\circ C$) 及合适的时间退火才能形成 Ti_3Si_2 , 较高温度或较长时间退火则都能使 Ti_3Si_2 转变为 $TiSi_2$ 。这是由于在 Ti/Si 系统中,硅是扩散原子,形成金属富集硅化物主要是自然氧化膜的阻挡势垒起作用,长时间退火,钛膜全部反应后,硅原子继续提供,

将使 Ti₃Si₃ 转变为 TiSi₂。高温退火,自然氧化膜分解,硅原子供给量不受限制,形成的硅化物为 TiSi₂。在 Ti 与 SiO₂ 相互作用的情况,硅化物-SiO₂ 界面存在扩散钛原子是 SiO₂ 分解的必要条件。经长时间退火,金属膜全部反应形成 Ti₃Si₃ 和 TiO 后,没有金属原子扩散到硅化物-SiO₂ 界面, SiO₂ 停止分解,无法继续提供硅原子,不能使 Ti₃Si₃ 转变为 TiSi₂。高温退火,在一定的温度范围内(750—1000℃), Si-O 键断裂的数量没有显著增加, Ti₃Si₃ 也不能转变为 TiSi₂。这些结果与上述讨论相符合。

若假设反应在 Ti-硅化物界面进行,首先 SiO₂ 要在 750℃ 分解,硅与氧同时扩散到钛与硅化物界面,硅与钛形成硅化物,氧与钛形成氧化物。在高于 750℃ 退火,硅与钛应该形成 TiSi₂, 若认为 SiO₂ 的分解数量限制了硅原子的提供,使之形成金属富集的硅化物,那么增加退火时间应能使 Ti₃Si₃ 转变为 TiSi₂, 这显然与实验结果不符。

由以上分析,我们认为反应发生在 SiO₂/硅化物界面,而 Ti 是扩散原子。这种情况与 V/SiO₂/Si 系统利用标识物实验所得结果一致。

四、结 论

1. Ti/Si 经稳态热退火,在 500—600℃ 之间,形成 Ti₃Si₃、TiSi 和 TiSi₂ 三种硅化物。大于 650℃,只观察到 TiSi₂ 一种稳定的硅化物。在 700℃ 退火的条件下, TiSi₂ 的生长规律为抛物线型。即 $\Delta x \propto \sqrt{t}$ 。

2. 对于 Ti/Si 系统,本实验得到第一成核相是 Ti₃Si₃。这可用界面存在自然氧化膜来解释。氧化膜的存在使硅原子的供给受到限制。

3. 低功率 CW-Ar⁺ 激光扫描退火,使 Ti/Si 发生固相反应。高功率 CW-Ar⁺ 激光扫描退火,可使钛膜和一定厚度的硅熔化,发生液相反应。凝固后形成 TiSi₂ 和纯硅的多晶混合膜。

4. Ti 与 SiO₂ 在高于 750℃ 加热时发生固相反应,形成覆盖层为 TiO 的富钛硅化物 (Ti₃Si₃)。Ti₃Si₃ 的生长也服从抛物线规律,即 $\Delta x \propto \sqrt{t}$ 。

5. Ti 与 SiO₂ 的相互作用,由于 Ti 还原 SiO₂ 形成一层很薄的硅化物。之后,固相反应在硅化物/SiO₂ 的界面上继续进行, Ti 是扩散原子。

电子工业部 13 所王树振同志提供了部分样品;王维明同志在俄歇分析中给予很大帮助,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] K. N. Tu and J. W. Mayer, in "Thin Films-Interdiffusion and Reactions", editd by J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer (Wiley, New York, 1978), p. 359.
- [2] S. P. Muraka, "Silicides for VLSI Application" (New York, 1983)
- [3] Marc-A Nicolet and S. S. Lau, in "VLSI Electronics, Microstructure Science", Vol. 6 edited by N. G. Einspruch and G. B. Tarrabce Chap. 6 (1983).
- [4] H. Kato and Y. Nakamura, *Thin Solid Films*, **34**, 135(1976).
- [5] JER-SHEN MAA, *Thin Solid Films*, **64**, 439(1979).
- [6] K. N. Tu, J. F. Ziegler and C. J. Kircher, *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 493(1973).
- [7] H. Krautle, M-A Nicolet and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3304(1974).

- [8] R. M. Walser and Bene, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 624(1976).
[9] 李宝骥, 中国科学院半导体研究所硕士研究生毕业论文 (1985).
[10] "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, Corporation Physical Electronics Division, edited by C. D. Wagner.
[11] A. Hiraki, *J. Electrochem. Soc.*, **27**, 2662(1980).

Formation of Silicides in Ti/Si and Ti/SiO₂/Si Systems

Li Baoqi, Wang Youxiang, Yin Shiduan and Hsu Chenchia

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Reactions at Ti/Si and Ti/SiO₂/Si interface under the conditions of steady-state thermal annealing and CW-Ar⁺ laser annealing have been studied using a variety of techniques including AES, XPS, RBS, X-ray diffraction. Ti thin films on silicon have been transformed to Ti₃Si₂, TiSi and TiSi₂ after steady-state annealing at 500—600°C, and only TiSi₂ can be observed after annealing above 650°C. In the case of Ti/SiO₂/Si system, Ti₃Si₂ thin film with TiO overlayer has been formed in the temperature range of 750—1000°C. The growth of TiSi₂ layer on silicon and Ti₃Si₂ layer on SiO₂ shows a diffusion-limited behavior, i.e. $x \propto t^{1/2}$.

CW-Ar⁺ laser scanned annealing can induce the solid-phase reaction of Ti/Si at power density less than 2.7 kW/cm², but liquid-phase reaction at power density about 3.8 kW/cm². A mixture of TiSi₂ and pure Si was observed after liquid-phase reaction. Experimental results have also been discussed.