

# 用 XPS 研究快速热退火 形成 $\text{TiSi}_2$ 的热氧化

陈存礼 李建年

华文玉

(南京大学物理系,南京,210008)

(华东工学院应用物理系,南京,210014)

(中国科学院中国科技大学结构分析开放研究实验室,合肥,230026)

1990年6月18日收到,91年4月17日修改定稿

用 XPS 结合 AES、SEM、XRD 分析研究了快速热退火形成的  $\text{TiSi}_2$ , 经 100—1000°C、20—60' 的热氧化行为。 $\text{TiSi}_2$  表面由  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$  组成的混合层随着氧化温度的升高或是氧化时间的延长向  $\text{SiO}_2$  层过渡。提出一个“氧化时间两个阶段”的模型解释了实验结果。

## 一、引 言

难熔金属硅化物 ( $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ ) 引起当前国际国内的广泛兴趣是因为它们具有适合于 VLSI 因集成度的提高元器件尺寸要按比例缩小所需要的一系列特点,还能在其表面上很方便地形成一层绝缘的自钝化氧化层,这在 VLSI 中是很重要的。可望取代掺杂多晶硅作为 VLSI 中的 MOS 栅和互连线的新材料<sup>[1]</sup>。 $\text{TiSi}_2$  是四种难熔金属硅化物中电阻率最低的一种,对它的研究似乎更有吸引力。 $\text{TiSi}_2$  的氧化工作已进行过一些研究<sup>[2-4]</sup>,对于硅上钛膜形成的  $\text{TiSi}_2$ , 其氧化机制是: 下面的硅原子向上扩散穿过硅化物与表面的氧反应生成  $\text{SiO}_2$ 。但在表面发现有钛的氧化物。Yang 等<sup>[5]</sup>报道对 800°C 真空 45 分钟退火形成的  $\text{TiSi}_2$  于 1000°C 在空气中直接氧化 60 分钟能得到无钛的  $\text{SiO}_2$  层。鉴于干氧的氧化层致密性好,本文采用 X 光电子谱(XPS)方法研究了  $\text{TiSi}_2$  在干氧中的氧化行为。发现其表面层中除有  $\text{SiO}_2$  外,尚有  $\text{TiO}_2$  的成份,随着氧化温度的升高或是延长氧化时间,  $\text{TiSi}_2$  的表面由“ $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ ”的混合层向  $\text{SiO}_2$  层过渡。

## 二、实 验

首先将 5ΩcmN 型<100>的硅单晶抛光片,经化学清洗后置于大约  $10^{-3}$ Pa 的真空室内用电子束蒸发方法进行钛膜的淀积,送入真空室之前先在稀 HF 中浸泡一下以去除表面的自然氧化层。所用钛源是 5 个 9 的高纯钛,蒸钛时,衬底加温 150°C。钛膜厚度经  $\alpha$  台阶仪测量为 1100 Å。

蒸有钛膜的硅片放在高纯石墨裸加热器上,在 99.999% 的高纯氮并经液  $\text{N}_2$  冷却的气氛中进行快速热退火以形成硅化物。退火温度 950°C,时间 18 秒。

用双氧水选择性地腐蚀掉未反应的钛之后,将样品放在管式炉中进行不同温度与不

同时间的干氧化。一组样品在固定 1000°C 下氧化 20 分钟到一个小时，另一组样品氧化时间固定为 1 小时，温度从 100°C 到 1000°C。

氧化过的样品用 XPS 进行分析，并结合俄歇电子能谱 (AES) 的成份深度剖析、扫描电镜 (SEM) 观察其表面形貌与转靶 X 射线衍射 (XRD) 一起研究讨论  $\text{TiSi}_2$  的氧化行为。

### 三、结果和讨论

#### 1. 氧化时间对 $\text{TiSi}_2$ 的影响

氧化前的样品，四探针测得其薄层电阻为  $0.85\Omega/\square$ ，经 XRD 分析，在  $35^\circ < 2\theta < 45^\circ$  范围内有两个  $\text{TiSi}_2$  的 (311) 和 (004) 衍射峰。表明经 950°C、18 秒快速热退火后确已形成稳定的  $\text{TiSi}_2$ 。

样品在 1000°C 干氧条件下，氧化 20 分钟到 1 个小时的 XPS 谱图示于图 1，由此而得到的表面层上相对原子浓度即二氧化钛中的钛原子与二氧化硅中的硅原子的浓度比随氧化时间的关系如图 2 所示。

由图可见，在 1000°C 下进行干氧化，所有从 20 分钟到 1 个小时的样品，表面层上都有  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  的结构，而且  $\text{SiO}_2$  中的硅与  $\text{TiO}_2$  中的钛之间的浓度比不是一个常数，随着氧化时间的加长，从 2 左右先是减小后又增大。

$\text{TiSi}_2$  氧化后，其表面结构随氧化时间的变化关系，由热力学因素和动力学因素决定。

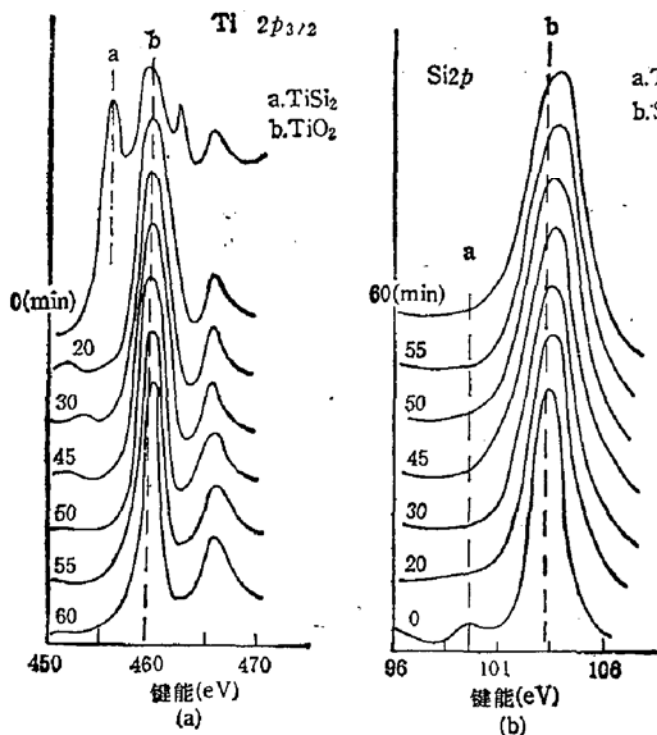


图 1  $\text{TiSi}_2$  在 1000°C 干氧化不同时间的  $\text{Ti}2p_{3/2}$  和  $\text{Si}2p$  的 XPS 谱图  
(a)  $\text{Ti}2p_{3/2}$  (b)  $\text{Si}2p$

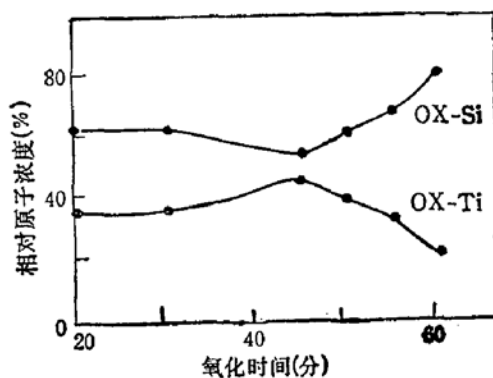


图 2  $\text{TiSi}_2$  在 1000°C 干氧化不同时间与相对原子浓度关系 OX-Si:  $\text{SiO}_2$  中的硅 OX-Ti:  $\text{TiO}_2$  中的钛

在  $1000^\circ\text{C}$  条件下,热力学因素决定此时  $\text{TiSi}_2$  表面可能起化学和物理变化,而如何变化则由系统的动力学因素,即氧化时间,氧原子浓度,有效硅原子和钛原子浓度等因素决定。

从金属氧化物的形成热来看,  $\text{TiO}_2$  的 ( $H = 110$  千卡/氧原子)比  $\text{SiO}_2$  的 ( $H = 70$  千卡/氧原子)大,如果  $\text{TiSi}_2$  被分解的话,则钛原子比硅原子更容易氧化。加之在干氧氧化的条件下,吸附在样品表面而起氧化作用的氧原子浓度是有限的。这些因素与氧化时间一起决定了样品表面的氧化行为。

对于氧化 20 分钟和 30 分钟的样品, XPS 测得样品表面  $\text{SiO}_2$  中的硅原子和  $\text{TiO}_2$  中的钛原子的浓度比分别为 1:0.57 和 1:0.58, 即一个钛原子与将近两个硅原子之比。 $\text{TiSi}_2$  在干氧的气氛中于  $1000^\circ\text{C}$  下表面开始分解:  $\text{TiSi}_2 \rightarrow \text{Ti} + 2\text{Si}$ , 与氧原子作用形成了  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$ 。吸附在  $\text{TiSi}_2$  表面尚未反应的氧原子则向  $\text{TiSi}_2$  体内扩散。另外,衬底硅原子在  $1000^\circ\text{C}$  下也要向上面的  $\text{TiSi}_2$  扩散,二者相遇反应生成  $\text{SiO}_2$ ,这一部分对表面成份基本上没有影响,即表面混合层 ( $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ ) 中  $\text{SiO}_2$  中的硅原子与  $\text{TiO}_2$  中的钛原子的浓度比完全由表面  $\text{TiSi}_2$  的分解决定,应为 1:0.5,这与实验结果是符合的。

氧化 45 分钟的样品,原始表面硅原子与钛原子的浓度比为 1:0.86。如果此时表面氧化完全由  $\text{TiSi}_2$  分解决定,则二者的浓度比应为 1:0.5。若是衬底硅原子扩散到表面影响了硅、钛的浓度比,则钛原子的相对浓度应该减少才对。而实验结果则相反,有效钛原子浓度却增加了。我们认为,样品氧化到 30 分钟左右,样品表面的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  混合层还未全部占满,亦即尚有部分  $\text{TiSi}_2$  表面直接与氧气氛接触,这部分  $\text{TiSi}_2$  继续分解。由于钛原子比硅原子更易氧化,在有限的接触面积和有限的氧原子吸附条件下,钛原子首先氧化在表面形成  $\text{TiO}_2$ ,而分解产生的硅原子与衬底扩散上来的硅原子只能和扩散到混合层下面的氧原子作用形成  $\text{SiO}_2$ ,因而氧化 45 分钟以后,从样品表面看,钛原子的有效浓度却增加了。

氧化 50、55、60 分钟的样品,原始表面钛原子浓度不断减小,最后表面成份  $\text{SiO}_2$  占优势了。我们认为样品氧化到 45 分钟,表面的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  混合层已全部占满表面,即  $\text{TiSi}_2$  表面不直接和氧气氛接触,  $\text{TiSi}_2$  受氧原子作用的分解速率大大减小,而衬底的硅原子却仍在继续向上扩散,于是在表面不断形成  $\text{SiO}_2$ ,使表面的  $\text{SiO}_2$  成份大大增加。

## 2. 氧化温度对 $\text{TiSi}_2$ 的影响

氧化时间 60 分钟氧化温度从  $100^\circ\text{C}$  到  $1000^\circ\text{C}$  样品的 XPS 谱图如图 3 所示,由此而得到的表面层上钛和硅的相对原子浓度之比与氧化温度的关系示于图 4。

从图中可见,  $300^\circ\text{C}$  以下氧化样品表面有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiSi}_2$  成份。  $500^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  样品表面有效钛原子浓度有所增加,  $\text{TiSi}_2$  成份已检测不出来。氧化温度高于  $700^\circ\text{C}$  的样品,表面硅原子浓度逐渐增大,钛原子浓度相对减小。

$300^\circ\text{C}$  以下氧化,从热力学角度分析,  $\text{TiSi}_2$  结构稳定,和氧气氛接触不会分解,硅衬底在此条件下也不能提供自由硅原子,因而样品表面与未氧化情况差不多,能检测到  $\text{TiSi}_2$  成份。 XPS 测出未氧化样品表面的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  是由于样品在制备过程中不可避免地引入了氧和保存期间发生自然氧化引起的。

$500^\circ\text{C}$  氧化,我们认为  $\text{TiSi}_2$  表面和氧气氛接触开始分解,  $\text{TiSi}_2 \rightarrow \text{Ti} + 2\text{Si}$ , 但此

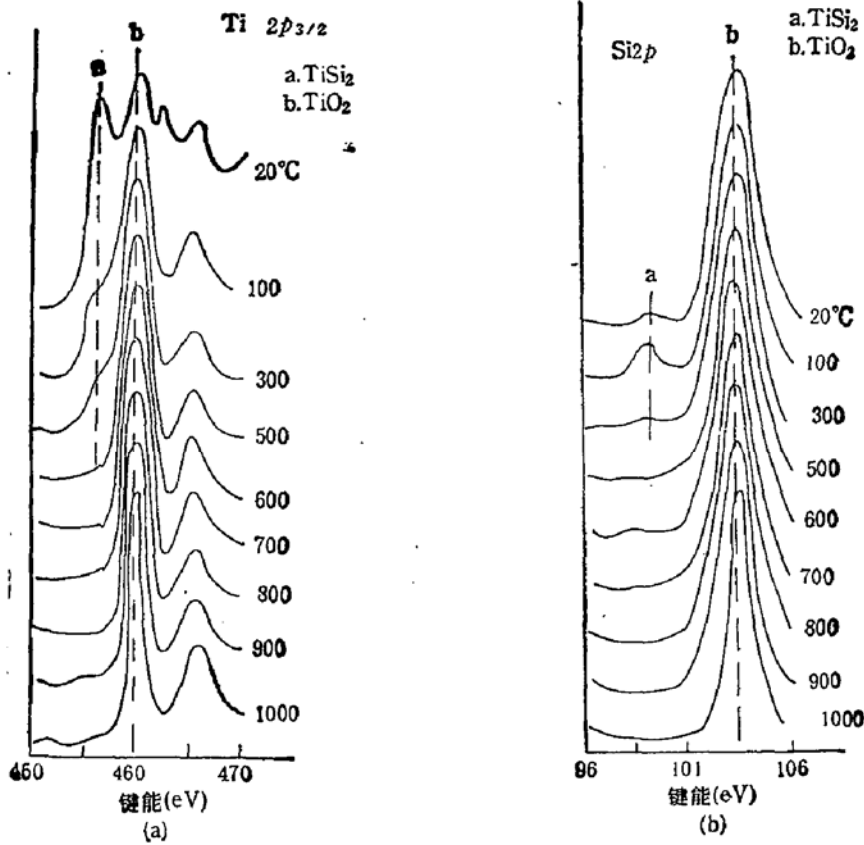


图 3 TiSi<sub>2</sub> 不同干氧化温度的 Ti2p<sub>3/2</sub> 和 Si2p 的 XPS 谱图, 氧化时间 60 分钟. (a) Ti2p<sub>3/2</sub>, (b) Si2p

时声子能量从统计角度讲还不能打断衬底硅的共价键<sup>[1]</sup>, 因而衬底硅原子的扩散很少, 样品表面的钛、硅原子浓度比由 TiSi<sub>2</sub> 的分解决定,  $TiSi_2 + 3O_2 \rightarrow TiO_2 + 2SiO_2$ , Si:Ti = 1:0.5, 这与 XPS 的结果(1:0.45)是相符的.

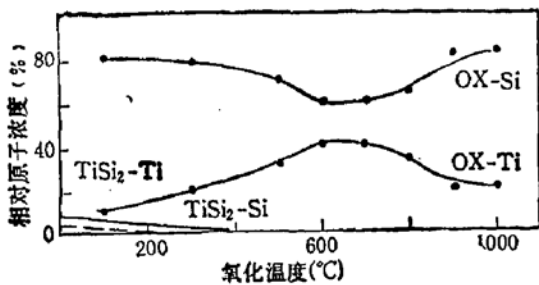


图 4 TiSi<sub>2</sub> 不同干氧化温度与相对原子浓度关系  
氧化时间 60 分钟  
OX-Si, SiO<sub>2</sub> 中的 Si  
OX-Ti, TiO<sub>2</sub> 中的 Ti  
TiSi<sub>2</sub>-Si, TiSi<sub>2</sub> 中的 Si  
TiSi<sub>2</sub>-Ti, TiSi<sub>2</sub> 中的 Ti

600°C 与 700°C 两种氧化样品, 表面钛原子浓度明显增大, 硅与钛的原子浓度比达到 1:0.7. 在这样的温度下, 除了 TiSi<sub>2</sub> 与氧气氛接触分解之外, 衬底硅原子也能挣脱束缚向表面扩散. 但这两个因素造成的后果按上节的分析, 都不会使表面氧化钛成份增加.

我们设想将氧化时间分成两个阶段. 在氧化的前一阶段, TiSi<sub>2</sub> 和氧气氛接触分解, 在表面形成 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的混合层, 当混合层即将铺满整个表面时, 剩下的 TiSi<sub>2</sub> 与氧接触分解后, 钛原子首先氧化形成 TiO<sub>2</sub>, 余下

的硅原子与衬底扩散上来的硅原子只能和扩散到混合层下面的氧原子作用形成 SiO<sub>2</sub>. 氧化的后一阶段时间, TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的混合层已全部覆盖 TiSi<sub>2</sub> 表面, 这时 TiSi<sub>2</sub> 受氧原子作用的分解大大减弱, 衬底硅原子扩散到表面不断形成 SiO<sub>2</sub>. 氧化的两个阶段时间不

是固定不变的,可以随氧化温度的不同而不同,氧化温度愈高,前一阶段的时间愈短。

将这一模型用于 600°C 与 700°C 氧化样品,它们的氧化时间基本上是氧化的前一阶段时间,所以表面的钛原子浓度增大。而对 800°C 以上氧化温度的样品,按此模型,氧化温度升高时,混合层 (TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>) 覆盖整个 TiSi<sub>2</sub> 表面的氧化前一阶段时间减少。在氧化的后一阶段时间,衬底硅原子不断扩散到表面形成 SiO<sub>2</sub>, 由于后一阶段时间随氧化温度的升高而延长,加之衬底硅原子的扩散率也加强,从而使表面 SiO<sub>2</sub> 成份不断增多。

### 3. 氧化层的成份深度剖析和表面形貌

根据上面对 TiSi<sub>2</sub> 经不同时间不同温度干氧化后所得的 XPS 结果进行研究,提出“氧化时间两个阶段”模型的分析,我们可以推断 TiSi<sub>2</sub> 干氧化过程的示意图如图 5 所示。俄歇电子能谱分析是对我们分析推断的一个有力支持。

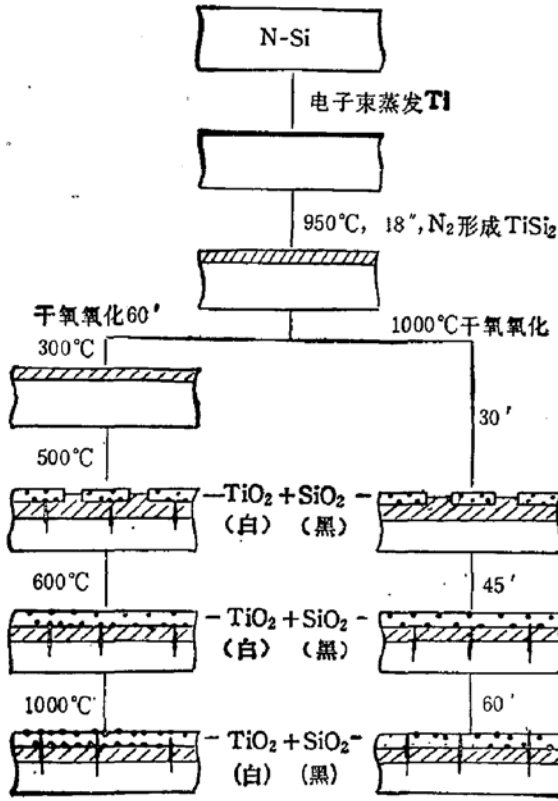


图 5 TiSi<sub>2</sub> 干氧化过程的示意图

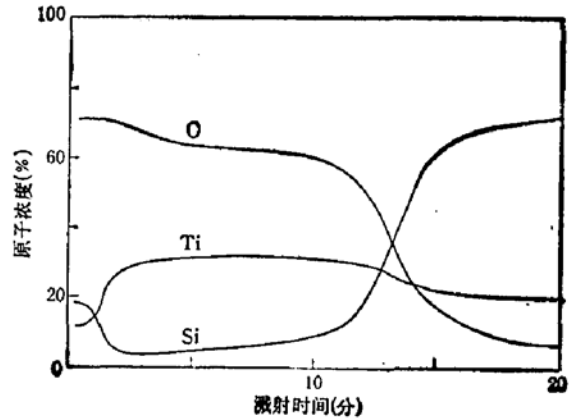


图 6 TiSi<sub>2</sub> 在 1000°C 干氧化 60 分钟的俄歇深度剖析

图 6 是 TiSi<sub>2</sub> 经 1000°C 60 分钟干氧化后的俄歇深度剖析,其表面层为硅的氧化物和钛的氧化物,经 XRD 分析其物相为 SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>, 未发现样品中有其它的钛的氧化物和钛的硅化物(例如 TiSi 和 Ti<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>)。顶表面层的 SiO<sub>2</sub> 成份多于 TiO<sub>2</sub> 的;随着剖析深度的加深, TiO<sub>2</sub> 的成份却多于 SiO<sub>2</sub> 的;临近 TiSi<sub>2</sub> 的界面处, SiO<sub>2</sub> 的成份又多起来了。这证实了我们的推断。

用扫描电镜观测样品的表面形貌,可从另一角度了解 TiSi<sub>2</sub> 的氧化行为。

由于 SEM 对材料的不同电导率部分会反映出不同颜色的衬度,我们观测了 TiSi<sub>2</sub> 经不同时间不同温度干氧化后的表面形貌,发现 1000°C 氧化 45 分钟样品表面的白色 TiO<sub>2</sub> 明显多于氧化 20 分钟的样品,而氧化 1 个小时的样品表面上黑色的 SiO<sub>2</sub> 则更为突出,这与三、1 节的结果是符合一致的。对 1 个小时不同温度的氧化样品,其表面氧化物颗粒 SiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的多少,也反映出与三、2 的结果和分析是吻合的。

综合以上讨论分析,用快速热退火方式形成的 TiSi<sub>2</sub> 在干氧化时,其表面由 SiO<sub>2</sub>

和  $\text{TiO}_2$  组成的混合层, 随氧化温度的升高或是氧化时间的加长向  $\text{SiO}_2$  层过渡, 提出一个“氧化时间两个阶段”的模型很好地解释了其氧化行为。

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

### 参 考 文 献

- [1] S. P. Murarka, *Solid State Tech.*, 28 181 (1985).
- [2] J. R. Chen, M. P. Houng, S. K. Hsiung and Y. C. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, 37824(1980).
- [3] J. R. Chen, Y. C. Liu and S. D. Chu, *Appl. Phys. Lett.*, 40 263(1982).
- [4] F. D. Heurle, E. A. Lrene and C. Y. Ting, *Appl. Phys. Lett.*, 42 361(1983).
- [5] W. Y. Yang, H. Iwakuro, H. Yagi, T. Kuroda and S. Nakamura, *Japaness J. Appl. Phys.*, 23 1560(1984).
- [6] 陈存礼、李建年、华文玉, 物理学报, 39(7)1143(1990).

## Investigation of Thermal Oxidation of $\text{TiSi}_2$ from Rapid Thermal Annealing by XPS

Chen Cunli Li Jiannian

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008)

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Academia Sinica, Hefei, 230026)

Hua Wenyu

(Department of Applied Physics, East China Institute of Technology, Nanjing 210008)

### Abstract

Thermal oxidation behaviour of  $\text{TiSi}_2$  rapid thermal annealed at temperatures ranging from  $100^\circ\text{C}$  to  $1000^\circ\text{C}$  for 20—60 min is investigated by XPS in conjunction with AES, SEM and XRD. When the oxidation temperature or oxidation time is increased,  $\text{TiSi}_2$  surface transform from a mixed layer consisting of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  into  $\text{SiO}_2$ . A model—oxidation time can be divided into two stages—is advanced, the experiment results can be explained successfully.