

Ti/SiO₂(薄)/Si 体系在微量氧存在的 氮气中退火过程的研究

李映雪

北京大学微电子学研究所, 北京 100871

李玉铭

哈尔滨科技大学基础部, 哈尔滨 150080

李山东

哈尔滨科技大学技术物理系, 哈尔滨 150080

(1992年2月20日收到; 1992年4月29日收到修改稿)

RBS, AES, XPS 分析结果证实: 在有微量氧存在的氮气中, Ti/SiO₂(薄)/Si 体系不同温度下退火过程均无 TiN 生成, 随退火温度升高, 该体系形成的 TiSi₂ 层不断增厚, Ti 氧化物层不断变薄, 并伴有 SiO₂ 在表面层重新出现. 通过 ΔG 的计算, 热力学证明反应 $2TiO + 5Si = 2TiSi_2 + SiO_2$ 能够发生, 并以此解释了退火中各层的变化规律.

PACC: 100225, 10288

一、引 言

集成电路新一代接触系统应是 Al/扩散位垒材料/接触材料/Si 衬底的多层结构. Al/TiN/TiSi₂/Si 结构便是理想的欧姆接触材料. 为形成这一结构, 一种常用的办法是对淀积 Ti 层的硅片在氮气中退火. 由于氮气中通常含有微量氧, 于是人们总会碰到 Ti/SiO₂(薄)/Si 体系与气氛中氧的化学反应问题. 需要解释的问题是:

1. Ti 的氧化物不断趋向 Ti 表面, 形成不断变薄的 Ti 氧化物层.
2. 系统的表面层又重新出现 SiO₂.

R. Pretorius^[1]研究了 Ti/SiO₂/Si 体系退火中的变化, 提出用 ΔG 来解释不同产物的反应发生的可能性. 认为在固相反应中 ΔS 可为零, ΔG 即可用 ΔH 代替, 并且指出 ΔH 与温度关系不大.

A. Taubenblatt^[2]研究了 Ti/Si 体系及 Ti/SiO₂/Si 体系, 提出下列反应(1):



并计算该反应 $\Delta H_{298}^\circ \approx 0$, 用平衡移动原理解释 Ti 氧化物减少及 SiO₂ 重新出现的问题.

R. Bu+tz^[3]认为该体系中应考虑反应的动力学因素.

M. Berti^[4]研究了 TiO₂/Si 及 Ti/TiO₂/Si 体系, 并首次给出反应物的反应量, 提出 Ti-Si 结合是扩散机制控制的结论. Berti 认为, 在体系中氧逐渐移向表层是由于 Ti 氧化物、硅氧化物分解而致. 但在解释高温退火结果时显得困难重重.

在已有的 ΔH 、 ΔG 、 C_p 、 S 数据基础上,我们计算了反应(1)的298K,673K,973K 的 ΔG ,从而说明反应(1)存在的可能,并用物理化学观点讨论了在 Ti/SiO₂/Si 体系中发生的变化.

二、实 验

样品为P型硅单晶、多晶,Ti膜的淀积是在超高真空的电子束蒸发系统(BALZERR-VTT400)中进行,系统的本底真空为 6.4×10^{-7} Pa,Ti膜厚为800 Å,部分膜为1800 Å.蒸发速率:3 Å/s,退火条件:高纯氮,温度为500—900°C,时间为30min;利用RBS,AES及XPS对样品进行分析.本文中所指 Ti/SiO₂(薄)/Si 结构意即蒸 Ti 前样品表面有一薄自然氧化层.

三、结果与讨论

RBS 测定结果如图1,不同温度退火时 RBS 测得样品各层厚度与原子比列于表1,退火后形成化合物的 Ti_{2p} 及 Si_{2p} 的 XPS 谱图如图2(a),(b),(c)所示,XPS 分析各层元素价态结果列于表2.

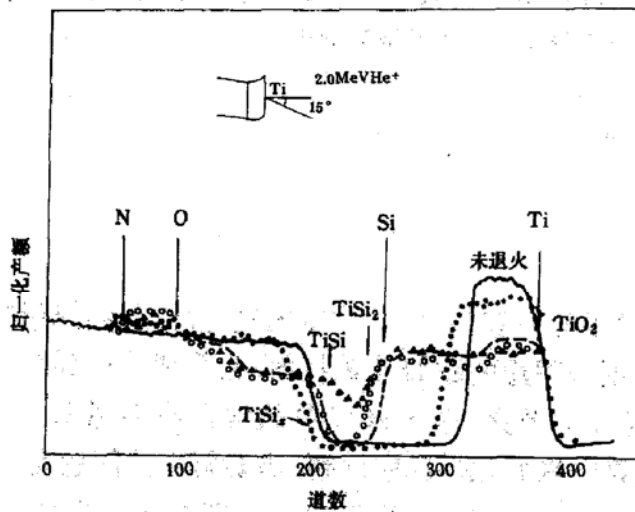
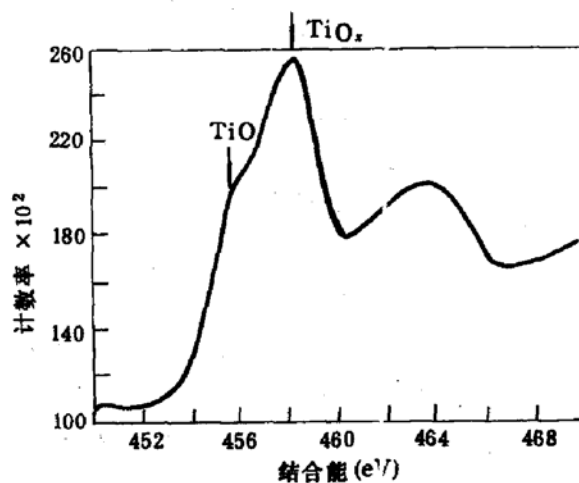
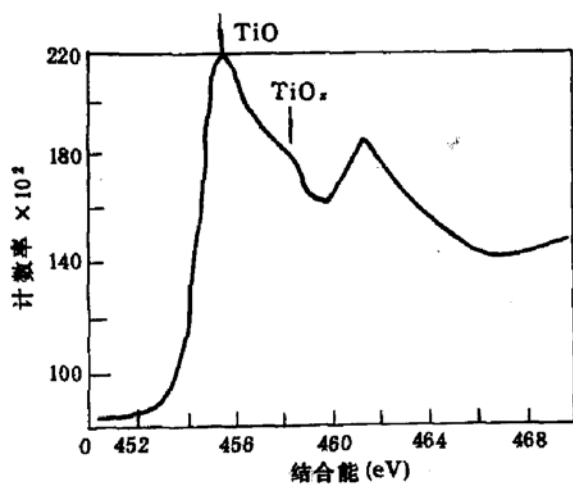
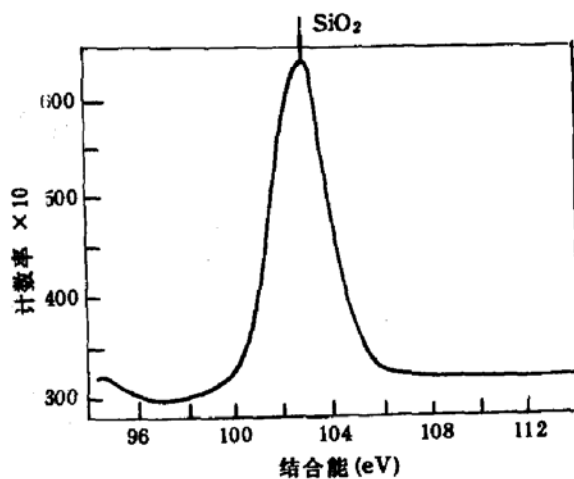


图1 Ti/Si 样品在不同退火温度的 RBS 谱

———700°C; ·····545°C;
 ·····793°C; ▲▲▲▲900°C; 退火时间均为
 30min

表1 RBS 结果

退火条件 N ₂ , 30min	硅化物层			Ti-O-N 层			
	Ti/Si 原子比	厚度 (Å)	可能化合物	Ti/O 原子比	Ti/N 原子比	厚度 (Å)	可能化合物
545	0.73		TiSi TiSi ₂	1.9	1.98	1970	Ti 中含有氧, 氮
700	0.48	2400	TiSi ₂	0.6	1.43	1350	TiO, TiO ₂ 含有 一定量 N
793	0.49	2850	TiSi ₂	0.5		1293	TiO, TiO ₂ 及 N
900	0.48	3370	TiSi ₂	0.5	1.25	839	TiO ₂ +N

(a) Ti_{2p} 谱峰(b) Ti_{2p} 谱峰(c) Si_{2p} 谱峰图2 不同温度退火后 Ti/Si 样品的 XPS 谱(a)N₂, 545°C; (b)N₂, 900°C; (c)N₂, 900°C, 退火时间均为 30min

由 RBS 图及表 1, 2 数据可知: 在 Ti/Si 界面产生了 Ti-Si 化合物, 低温时以 TiSi 为主, 高温时则为 TiSi₂, 随退火温度升高, TiSi₂ 层厚度增加。

表2 XPS分析各层元素价态结果

样品状况	Ti _{2p} ^{3/2} (eV)	标准值 Ti _{2p} ^{3/2} (eV)	O _{1s} (eV)	N _{1s} (eV)	标准值 N _{1s}	Si _{2p} (eV)	备 注
545℃ 退火后	458	458.5 (TiO ₂)	530.4	400.3	406.1 (BN)		样品表面有 TiO, TiO _x (x < 2), N
	455		532.65	396.5			
900℃ 退火后	455	454.6 (TiO)	530.4	400.45		102.75	TiO, TiO _x SiO ₂ , N
	458		532.1				
Al ⁺ 溅射 3min	459.25		530.8	401.1		102.6	TiO ₂ , TiO SiO ₂ , N
	455						

在 Ti 层, 表面有 TiO, TiO_x 生成, 并可能伴有氧在 Ti 中溶解; 氮则以溶解于 Ti 的方式存在, 没有 TiN 出现. 随着退火温度升高, Ti-O-N 层厚度降低, 当温度足够高时, 在表面层及近表面层都发现有 SiO₂ 出现. 体系中氧的来源一是氮中含有氧(约 3ppm), 二是 Ti/Si 界面的自然氧化层.

表 3

	TiN	TiO ₂	TiO
- ΔH° _{f298} kJ/mol	336.7	916.0	564.7
- ΔG° _{f298} kJ/mol	276.5	851.9	*535.4

* 为本文计算值

表3给出了 TiN, TiO₂, TiO 的 ΔH°_{f298}, ΔG°_{f298} 值. 由表3可知, 氧对 Ti 的结合能力比氮对 Ti 的结合能力大得多, 故在 Ti 层中易生成 TiO₂ 或 TiO_x, 而难以生成 TiN. 在本文实验中均未测到 TiN, 可能与在 Ti 层中始终有一定的氧以溶解状态存在有关. 当氮气被进一步提纯后(含氧量 ~ 0.1ppm), 样品退火后即可形成 TiN^[5].

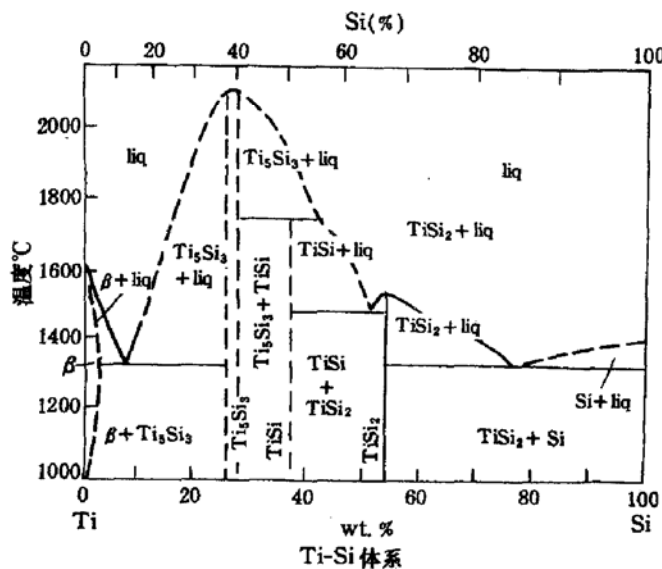


图3 Ti-Si 二元体系相图

Berti 的 Ti/TiO₂/Si 体系产物有 Ti₅Si₃, 而在本文实验中未测到 Ti₅Si₃. 在本实验中 Ti-Si 反应区的摩尔分数为 0.578—0.676, 依 Ti-Si 二元相图^[6], 体系状态点处在 TiSi + TiSi₂ 相区内, 故不应有 Ti₅Si₃ 存在.

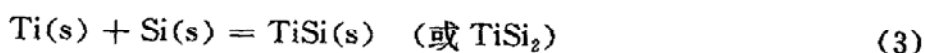
对于反应(1), A. Taubenblatt 仅给出 298K 下的 ΔH₂₉₈, 判别化学反应在等温、等压

下进行方向及限度应该利用 ΔG 。而 ΔG 与反应组份及其相对含量,反应温度相关。并且不能简单地认为反应(1)的 ΔS 为零。等温下,化学反应的 ΔG 为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

如果化学反应各组份处在单纯状态,则反应的 ΔG° 还可用 ΔG_f° 来计算。然而目前对 TiSi, TiSi₂ 尚不能得到实验测得的 ΔG_f° 。R. Beyers^[7] 引用 Barin 及 Knacke^[8] 的数据,计算了反应(1)的 ΔG_{973} 为 104.6 KJ/mol。Barin 对其 TiSi, TiSi₂ 数据可靠程度的评价则是 D 级(better than nothing)。因此对 Beyers 的结果可靠程度大有影响。

$\Delta G_{f(TiSi)}^\circ$ 及 $\Delta G_{f(TiSi_2)}^\circ$ 依其生成反应式(3)

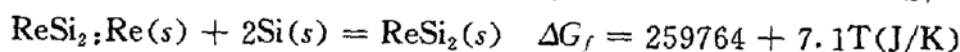
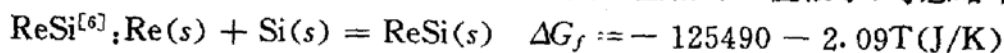


利用(2)式即可计算。但是反应(3)的 ΔS 计算难以得到 TiSi₂ 及 TiSi₂ 的准确数据。

在物理化学中经常利用(4)式计算 ΔG 与温度关系:

$$\Delta G_f = a + bT \quad (4)$$

其中 T 为绝对温度, a, b 为实验常数。对于 ΔG_f° 的计算, b 可近似看作化合物的生成熵变 ΔS 。大多数仅有固体物质参加的生成反应,其 b 值相对 a 值很小,可忽略不计,如:



而有气体参加的生成反应,如本文涉及的 TiO, TiC₂, SiO₂ 的相应 b 值为 171—180 (J/K)。因此可以假定 TiSi, TiSi₂ 生成反应的 ΔS 为零,则 $\Delta G_{f(TiSi)}^\circ$ 、 $\Delta G_{f(TiSi_2)}^\circ$ 相应为 $\Delta H_{f(TiSi)}^\circ$ 及 $\Delta H_{f(TiSi_2)}^\circ$ 。

依(4)式计算了 TiO, TiO₂, SiO₂ 不同温度的 $\Delta G_f^\circ(T)$, 并依下式计算不同温度下 TiSi 及 TiSi₂ 生成反应的 $\Delta H_{f(T)TiSi}^\circ$ 及 $\Delta H_{f(T)TiSi_2}^\circ$:

$$\int_{\Delta H_{298}}^{\Delta H_T} d(\Delta H) = \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (5)$$

其中 $\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}$, ν_i 为 i 组份的反应系数, $C_{p,i}$ 为 i 组份的等压摩尔热容。

依下式(6)计算 298K, 673K, 973K 下反应(1)的 $\Delta G_{(T)}^\circ$:

$$\Delta G_{(T)}^\circ = \Delta G_{f(T)SiO_2}^\circ + 2\Delta H_{f(T)TiSi_2}^\circ - 2\Delta G_{f(T)TiO}^\circ \quad (6)$$

将计算结果及计算中有关常数列入表4中。不同反应的 298K, 673K, 973K 下相应 $\Delta G_{(T)}^\circ$ 列于表5中。

表 4

化合物	$-\Delta H_f^\circ$ kJ/mol			$-\Delta G_f^\circ$ kJ/mol			$\Delta G = a + bT$ J/mol(温度范围)	S° J/mol
	298K	673K	973K	298K	673K	973K		
TiSi ₂	134.3	136.4	132.2					
TiO	564.7			* 535.4	* 451.3	* 424.6	$\Delta G_f = -1022472 + 178T$ (600~2000K)	34.72
TiO ₂	916.0			851.9	* 793.1	* 741.6	$\Delta G_f = -909175 + 172.3T$ (298~2080K)	50.20
SiO ₂	859.6			804.4	* 748.8	* 694.4	$\Delta G_f = -870708 + 181.0T$ (298~1700K)	41.45

* , 本文计算值

表 5

反 应 式	- ΔG° kJ		
	298K	673K	973K
I: $2\text{TiO} + 5\text{Si} = 2\text{TiSi}_2 + \text{SiO}_2$	1.80	114.5	109.7
II: $\text{TiO}_2 + 3\text{Si} = \text{TiSi}_2 + \text{SiO}_2$	86.63	89.73	85.17
III: $\text{TiO}_2 + \text{Ti} = 2\text{TiO}$	221.9	109.4	107.5

由表5可知,同样是固相反应,有 TiO 参加的反应 I ΔG°_{298} 确实与零相差不多,但有 TiO_2 参加的反应 II ΔG°_{298} 却是 -86.63kJ . 如果反应在界面进行,且产物各自为单相,从 $\Delta G^\circ_{(T)}$ 的数值看,在 $T > 673\text{K}$ 时反应(1)是能够发生的. 对于反应 II,在较低温度下也能发生. 如果反应物及产物处在均匀混合状态,且各组份活度 a_i 用摩尔分数表示,则反应(1)

$$\Delta G = \Delta G^\circ(T, P) + RT \ln \frac{a_{\text{TiSi}_2}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{TiO}}^2 \cdot a_{\text{Si}}^5} \quad (7)$$

其中 ΔG° 为标准状态下反应的自由能改变量, T 为温度, P 为压力. 在固相反应中,体系压力对 ΔG 及 ΔH 的影响很小. 在 T 为 673K 时,体系平衡时 $\Delta G = 0$, 则依(7)式,其平衡常数 K_x 为:

$$K_x = \frac{a_{\text{TiSi}_2}^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{TiO}}^2 \cdot a_{\text{Si}}^5} \approx 10^9$$

因此,在混合状态下,反应(1)中对产物形成是非常有利的.

R. Butz 指出硅与 Ti 氧化物反应生成的 SiO_2 会发生偏析而移向表面. 大量实验也证明 TiSi_2 生成后移向 Si 衬底表面. 这样则更加有利于反应(1)的正向进行. 设想在 Ti 层内靠近 Si 表面处选一反应体系,具有相当大的平面,厚度又较小,如图4所示.

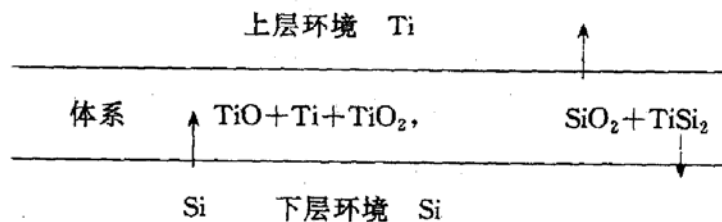
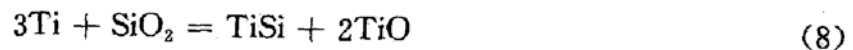


图4 Ti层中的反应体系

在体系中有 TiO , Ti , TiO_2 混合态: ① Si 不断从下层环境向体系扩散,与 TiO 反应,产物 SiO_2 移向上层环境中且与其中 Ti 反应:



② 体系内 TiO 不断按反应(1)转化成 TiSi_2 , Ti 与 Si 也可产生 TiSi_2 , TiSi_2 又不断移向下层环境——硅衬底表面. ③ 体系中 TiO_2 , 依表5中的数据,与 Ti 反应生成 TiO 的可能性比与 Si 反应生成 TiSi_2 及 SiO_2 要大. 总的结果: 在反应体系内 Ti 氧化物消失, TiSi_2 移向硅衬底; 进而反应体系上移, 最终结果便是 TiSi_2 层变厚, Ti 氧化层变薄, SiO_2 在表面层重新出现.

M. Berti 在实验中测定 Si 反应量,在一定范围内, Si 反应量与时间平方根成正比,一定时间后,反应量为恒定值. Berti 指出 Ti-Si 化合物的生成是为 Si 扩散控制. Butz 实验中证实 300°C , 3min 的退火, Si 的扩散可达 100\AA 或更多, 温度升高对 Si 扩散更为有利, 因

此,反应(1)无论在热力学还是在动力学上都是允许的.

四、结 论

在 Ti 层中存在 $2\text{TiO} + 5\text{Si} = 2\text{TiSi}_2 + \text{SiO}_2$ 反应,该反应不仅为实验分析结果证实,而且在热力学及动力学上是合理的.依据此式的反应体系变化模式能较好地解释退火中样品 Ti 氧化层变薄, TiSi_2 层变厚及 SiO_2 在表面重新出现的现象.

参 考 文 献

- [1] R. Pretorius, J. M. Harris and M. A. Nicolet, *Solid-State Electron*, **21**, 667(1978).
- [2] Marc. A. Taubenblatt and C. R. Helms, *J. Appl. Phys.*, **53**(9), 6308(1982).
- [3] R. Butz, G. M. Rubliff and P. S. HO. *J. Vac, Sci. Technol.*, **A1** (2), 771(1983).
- [4] M. Berti and A. V. Drigo *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **55**(10) 3558(1984).
- [5] 李映雪,武国英等.“真空科学与技术”,**9** (6), 359(1989).
- [6] G. V. Samsonor, *Plenum Press Handbooks of High-Temperature Materials 2*. p373, p88.
- [7] R. Beyers, *J. Appl. Phys.*, **56**(1), 147(1984).
- [8] I. Barin and O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances* (Springer, Berlin 1977).

Study of Annealing Process of Ti/SiO₂(thin) /Si System in Nitrogen with Trace of Oxygen

Li Yingxue

Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871

Li Yuming

Department of Basic Courses,

Harbin University of Science & Technology Harbin 150080

Li Shandon_g

Department of Technological Physics, Harbin University of Science & Technology, Harbin 150080

(Received 20 February 1992; revised manuscript received 29 April 1992)

Abstract

Annealing processes of the Ti/SiO₂/Si system at different temperatures in nitrogen with a trace of oxygen were studied by using RBS, AES and XPS. There is no TiN formed in the system. When the temperature rises, the Layer of Ti silicide will be thickened with the layer of Ti oxide thinned, whereas silicon oxide will reappear at the top of the Ti oxide layer. Calculating the ΔG of reactions at different temperatures, we believe that the reaction $2\text{TiO} + 5\text{Si} = 2\text{TiSi}_2 + \text{SiO}_2$ in the Ti oxide layer is thermodynamically favored in the annealing processes at higher temperatures. The explanation of the change in Ti silicide layer and Ti oxide layer is given as well.