

集成电路中的物理问题讲座

第三讲 金属硅化物的形成

武 蘊 忠

(中国科学院上海冶金研究所)

金属硅化物在微电子学的理论研究和实际应用方面有着广阔的前景,近来金属硅化物形成研究再次成为一个非常活跃的领域。理论方面,硅化物的能带结构和硅化物-硅界面研究有着重要意义。高性能和高可靠性电路制造对金属化方案的选择至关重要。金属硅化物具有低的电阻率和高稳定性,它们在集成电路上的应用引起人们极大的关注。图1是半导体电路金属化系统两种典型结构,其中图1(a)是具有重掺源、漏区和轻掺沟道的FET结构;图1(b)是MOS结构,有一个金属栅。图1中的两种结构代表金属化系统在电路中三种典型用途:各单元的互连线、金属-半导体接触(肖特基势垒接触和欧姆接触)和栅电极。

硅集成电路中最常用的金属化材料是铝。随着集成密度的提高,电路单元面积和线条宽度越来越小,结越来越浅,铝的缺陷也越加明显。首先,当电路互连线的宽度减小到亚微米数量级时,互连线内的电流密度将达到 10^6

A/cm²数量级。在这么高的电流密度下,铝的电迁移寿命可能缩短到使电路失去使用价值。有人认为,当铝线条宽度减小到亚微米数量级时,铝的晶粒尺寸接近线条宽度,可能反而不出现电迁移问题。其次,高温下铝对硅有一定溶解度,合金化处理时因铝对硅的溶解,在铝-硅接触区内形成蚀坑,破坏了金属-半导体接触,使p-n结穿通,这在浅结电路中尤为突出。再者,铝栅MOS工艺造成的栅对源和漏区的覆盖,降低了电路的工作速度。多晶硅栅自对准工艺虽然可以克服铝栅工艺这种缺陷,但多晶硅的电阻率高。高的互连电阻造成的RC延时将成为限制超大规模集成电路工作速度的一个重要因素。

为了提高互连对电迁移的抗力,降低互连电阻,出现了难熔金属互连和难熔金属栅自对准工艺^[1]。难熔金属在高温下容易氧化,进而出现了难熔金属硅化物栅和互连^[2,3]。为防止Al-Si接触造成的蚀坑,破坏金属-硅接触和使p-n结穿通,出现了硅化物-硅接触^[4]。

工艺上常用烧结或束诱导方法使金属薄膜-硅偶形成硅化物。金属薄膜-硅偶制备方法包括:(1)用蒸发、溅射或电镀等方法将金属薄膜淀积到多晶或单晶硅上;(2)由两个独立的纯金属和纯硅靶,按一定的化学计量比将金属和硅同时溅射到硅上;(3)由两个加热源(电子束或灯丝)按一定的比例将金属和硅同时蒸发到硅上;(4)由一个热压制成的硅化物靶将金属和硅同时溅射到硅上;(5)用化学汽相沉积法在硅上生长金属硅化物。集成电路工艺中常采用(2)和(3)法制备金属硅化物。方法(1)

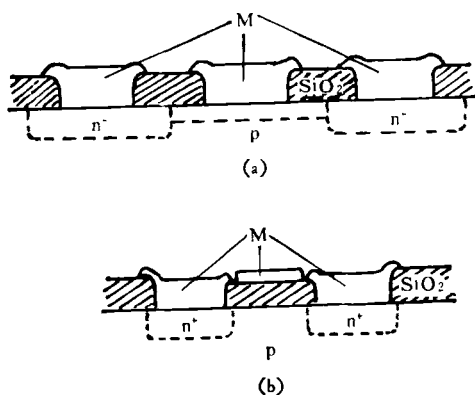


图 1
(a) FET 结构; (b) MOS 结构

IA	IIA											IIIB	IVB	VH	VIB	VIIIB	
H ₂ Si												B ₂ Si B ₃ Si B ₅ Si	C ₂ Si	NSi N ₂ Si ₄ N ₃ Si ₄ N ₅ Si ₄	O ₂ Si O ₇ Si	F ₂ Si	
Li ₂ Si ₄ Li ₂ Si	Be [∇]											Al [∇]	Si	PSi	S ₂ Si	Cl ₂ Si	
NaSi	Mg ₂ Si																
KSi K ₂ Si ₆	Ca ₂ Si CaSi CaSi ₂	IIIA		VIA		VA		VIA		VIIA		VIII			IB	IIB	
		Sc ₂ Si ₃ ScSi ₂	Ti ₂ Si ₁ TiSi TiSi ₂	V ₂ Si V ₂ Si ₂ VSi ₂	Cr ₂ Si Cr ₂ Si ₂ CrSi CrSi ₂	Mn ₂ Si Mn ₂ Si ₂ MnSi MnSi ₂	Fe ₂ Si Fe ₂ Si ₂ FeSi FeSi ₂	CoSi ₃ Co ₂ Si CoSi CoSi ₂	Ni ₂ Si Ni ₂ Si ₂ NiSi NiSi ₂	Cu ₂ Si	Zn [∇]						
RbSi RbSi ₄	SrSi SrSi ₂	Y ₂ Si ₄ Y ₂ Si ₃ YSi YSi ₂	Zr ₂ Si Zr ₂ Si ₂ Zr ₂ Si ₃ ZrSi ₂	Nb ₂ Si Nb ₂ Si ₂ NbSi ₂	Mo ₂ Si Mo ₂ Si ₂ MoSi ₂	Tc ₂ Si Tc ₂ Si ₂ TcSi ₂ TcSi ₄	Ru ₂ Si RuSi Ru ₂ Si ₃	Rh ₂ Si Rh ₂ Si ₂ RhSi ₂ RhSi ₃	Pd ₂ Si Pd ₂ Si ₂ PdSi PdSi ₂	Ag [∇]	Cd?						
CsSi CsSi ₃	BaSi BaSi ₄	La ₂ Si ₃	Hf ₂ Si Hf ₂ Si ₂ Hf ₂ Si ₃ HfSi ₂	Ta ₂ Si Ta ₂ Si ₂ Ta ₂ Si ₃ TaSi ₂	W ₂ Si W ₂ Si ₂ ReSi ₂	OsSi OsSi ₂ OsSi ₃	Ir ₂ Si Ir ₂ Si ₂ IrSi ₂ IrSi ₃	Pt ₂ Si Pt ₂ Si ₂ PtSi PtSi ₂	Au [∇] Au ₂ Si ₂ [∇] Au ₂ Si ₃ [▲]	Hg?							

Ce ₂ Si CeSi CeSi ₂	PrSi ₂	NdSi ₂	SmSi ₂	Gd ₂ Si ₃ GdSi ₂	Dy ₂ Si ₃ DySi ₂	HuSi ₂	Er ₂ Si ₃ ErSi ₂	Lu ₂ Si ₄
Th ₂ Si ₂ ThSi ThSi ₂		U ₂ Si ₂ USi U ₂ Si ₃ USi ₂ USi ₃	Ni ₂ Si ₃					

图 2 周期表中各元素与硅热反应生成相^{13,14}

∇ 元素与 Si 共晶; O 元素与 Si 无限互溶; ▲ 据: R. Gohle and K. Schubert, *Z. Metallkunde*, **55**(1964), 503;
* 据: Erich Röschel and Christoph J. Raub, *Z. Metallkunde*, **10**(1956—1957), 139; ▼ 据: A. K. Green and E. Bauer, *J. Appl. Phys.*, **47**(1976), 1284, Au₂Si₂, x > y

对于研究硅化物的形成规律有特殊意义。本文限于讨论在硅上淀积金属薄膜形成硅化物的有关问题。

一、金属硅化物形成的热力学基础

1. 金属硅化物相

周期表中大多数元素都能与硅反应生成硅化物。在这些硅化物中，过渡金属硅化物对于微电子学的应用和理论研究具有特殊意义。由金属-硅二元相图^[4]可见，一般有三种以上硅化物。图2给出周期表中各元素与硅形成的中间相。本文所涉及的硅化物是两个固相之间的反应扩散生成物，衬底是共价键的单晶或多晶硅，其上层是具有大量晶粒边界的金属薄膜。金属薄膜-硅系统中一般只形成三种硅化物：富金属硅化物 M_3Si 、一硅化物 MSi 和二硅化物 MSi_2 。表1中列出部分过渡金属薄膜-硅中的形成相。表中的每一行硅化物按从左到右的次序逐次形成。富金属硅化物、一硅化物和二硅化物的最低形成温度一般分别是 200, 400 和 600°C。

表1 由接触反应形成的硅化物

元 素	硅 化 物			
Pt, Pd	Pt ₂ Si	PtSi		
Ni, Co	Ni ₂ Si	NiSi	NiSi ₂	
Ti, Zr, Hf, Fe, Rh, Mn		TiSi	TiSi ₂	
V, Nb, Ta, Cr, Mo, W			VSi ₂	

2. 硅化物形成能

从相变角度看，本文涉及的是两个直接接触的固相之间的反应。硅化物形成能的大小对首先形成何种硅化物有着重要作用。表2列出了一些金属硅化物形成能、形成温度等热力学数据。由表2可见，Ti和Zr的一硅化物的形成能比它们的二硅化物大，这两种金属的一硅化物更为稳定。Ti, Zr和Hf的一硅化物的晶体结构(FeB型，每个单胞含有八个原子)比它们的二硅化物结构(C49型，每个单胞含有12个原子)简单，动力学上也有一硅化物的形核和生长。难熔金属(除Cr外)没有一硅化物，实际

表2 有关硅化物形成的一些数据

硅化物	形成温度 (°C)	形成热 (kcal/mole)	生长激活能 (eV)	晶体结构	
Mg ₂ Si	≥200	6.2		立方 CaF ₂	
Pt ₂ Si	200—500	6.9	1.1—1.6	四方 CuAl ₂	
PtSi	≥300	7.9	1.6	正交 MnP	
Pd ₂ Si	100—700	6.9	1.3—1.5	六方 Fe ₂ P	
PdSi	≥700	6.9		正交 MnP	
Ni ₂ Si	200—350	11.2	10.5	1.5	正交 PbCl ₂
NiSi	350—750	10.3		正交 MnP	
NiSi ₂	750			立方 CaF ₂	
Co ₂ Si	350—500	9.2	1.5	正交 PbCl ₂	
CoSi	425—500	12	1.9	立方 B20	
CoSi ₂	550	8.2		立方 CaF ₂	
FeSi	450—550	8.8	1.7	立方 B20	
FeSi ₂	550	6.2		四方	
MnSi	400—500			立方 B20	
MnSi ₂	800			四方	
Ti ₂ Si ₃		17.3			
TiSi	500	15.5		四方 FeB	
TiSi ₂	600	10.7		正交	
RhSi	377	8.1		立方 B20	
HfSi	550—700	16.7	2.5	四方 FeB	
Zr ₂ Si					
Zr ₂ Si ₃		18.3			
ZrSi	700	18.5	17.7		
ZrSi ₂	700	12.9	11.9	正交	
V ₃ Si		6.5			
V ₃ Si ₂		11.8			
VSi ₂	600	24.3	2.9 1.8	六方	
Nb ₂ Si ₃		10.9			
NbSi ₂	650	10.7		六方	
Ta ₂ Si ₃		9.5			
TaSi ₂	650	8.7 9.3		六方	
Cr ₂ Si		7.5			
Cr ₂ Si ₃		8			
CrSi		7.5			
CrSi ₂	450	7.7	1.7	六方	
Mo ₃ Si		5.6			
Mo ₂ Si ₂		8.5			
MoSi ₂	525	8.7 10.5	3.2	四方	
W ₂ Si ₃		5			
WSi ₂	650	7.3	3	四方	

上难熔金属的二硅化物是唯一存在的稳定相。尽管难熔金属的 M_3Si_3 的形成能比二硅化物大，但只有当硅原子的供应受到限制时，才能形成这种化合物。近贵金属的各种硅化物的形成能相差不大，它们的富金属硅化物具有较低的形成温度，这些金属硅化物的第一个形成相总

是富金属硅化物。

二、金属硅化物形成动力学

1. 硅化物生长过程中原子的输运

在硅化物, 硅衬底表面或金属层内放置惰性标记, 根据硅化物生长过程中标记的位移, 可以获得扩散原子的种类和硅化物生长规律两种信息。惰性标记可以用离子注入的惰性气体原子^[6]或淀积的一层不连续的钨膜^[7]。实验表明, Ni₂Si 等近贵金属的富金属硅化物生长过程中主要的扩散质点是 Ni 等金属原子。难熔金属二硅化物生长中主要扩散质点是 Si 原子。若 Si 原子是主要扩散质点, 在硅化物-硅界面硅的一侧可能出现空位的积累, 恶化硅化物与硅的接触。在钨薄膜与多晶 SiGe 合金衬底之间接触反应研究中, 观察到这种现象^[8]。一硅化物生长过程中主要扩散质点通常是硅原子。

2. 硅化物生长规律

金属薄膜-硅系统中硅化物形成过程是, 首先在金属-硅界面上反应生成最初的硅化物核, 继而金属或硅原子扩散通过已形成的硅化物层到达硅化物-硅或硅化物-金属界面, 同硅或金属原子反应使硅化物层长大直至金属原子耗尽。这是一种反应扩散过程, 硅化物生长速度受扩散速度和反应速度两者中慢的一个限制。在 $mM + nSi \rightarrow M_mSi_n$ 扩散反应系统中 (M 指金属原子), 由扩散控制的反应物生长速度与时间

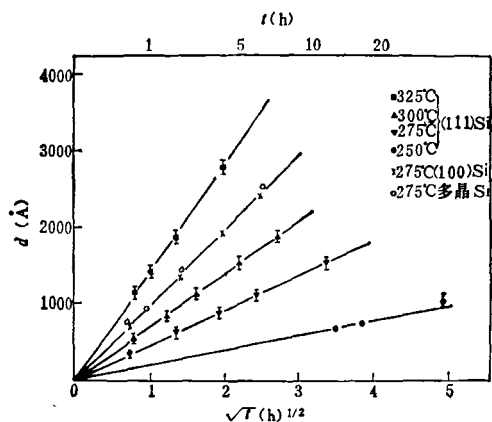


图3 Ni₂Si 生长的抛物线规律^[9]

间成抛物线关系。由反应控制的扩散反应生成物的生长速度与时间 t 成直线关系。

图3是 Ni₂Si 相厚度 d 随退火时间 t 的关系。在实验温度范围 (200—350°C) 内, d 与 $t^{1/2}$ 成直线关系。经过研究, 发现许多金属的富金属硅化物的生长规律与 Ni₂Si 相同, 生长速度与时间成抛物线关系。表明富金属硅化物的生长受金属原子在硅化物中的扩散过程限制。用图3中抛物线的斜率得到的 Ni₂Si 生长过程激活能等于 1.5 ± 0.1 eV, 应等于 Ni 在 Ni₂Si 中的扩散激活能。

难熔金属硅化物的稳定相是二硅化物。实验表明, 这些金属的二硅化物生长遵循线性生长规律, 表明二硅化物的生长受界面反应限制。当试样受到杂质(特别是氧)沾污时, 二硅化物的生长将偏离直线关系, 如图4所示。

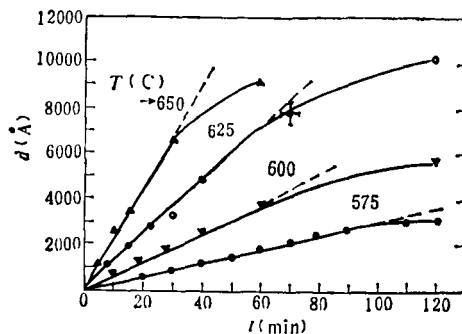


图4 不同温度下 VSi₂ 的线性生长规律^[10]

3. 硅化物生长驱动力

金属薄膜与硅接触生成的硅化物的形成温度都远低于任何液相反应温度。为什么硅化物能在如此低的温度下生长? 这是研究硅化物形成的主要问题之一, 也是至今不甚清楚的问题。

无论形成何种硅化物, 要维持其不断生长, 必须在硅化物形成温度下产生足够大的硅原子流。难熔金属二硅化物温度一般大于 600°C, 在这样的温度下, 热涨落可能使与基体键合弱的硅原子挣脱基体的束缚(界面台阶或弯结处的硅原子与基体的键合最弱)。挣脱基体束缚的硅原子快速扩散通过硅化物层达到硅化物-金属界面, 与金属原子反应使硅化物层长大。

富金属硅化物, 例如近贵金属硅化物 Ni₂Si

的形成温度仅 200℃, 这个温度仅仅是硅绝对熔点温度的 0.3。要维持富金属硅化物生长, 需要一个低激活能过程。Tu^[11] 假定近贵金属原子跳入硅中以间隙状态存在, 沟道实验结果证明 Ni 原子的确处于 Si 四面体间隙位置^[12]。具有间隙金属原子近邻的硅原子有四个以上最近邻。硅原子最近邻数目增加, 使硅-硅共价键中的电子在硅原子和间隙金属原子间重新分配。这意味着每一个键少于两个电子, 变成不饱和键。不饱和共价键的行为很象金属键。界面上硅内间隙缺陷的密度远大于硅点阵内部, 界面上的硅原子可能有一个以上间隙金属原子近邻。未饱和的共价键比饱和共价键弱。硅键合状态的变化不仅使电子的迁移率增大, 也使原子的迁移率增大。这样具有高间隙缺陷密度的界面具有两个特点: 一是使硅原子转变到低能状态, 以便从点阵中挣脱出来; 二是使界面具有高的迁移率而使硅化物生长前沿快速迁移。另外, 一个金属原子跳入硅点阵成为间隙原子后, 在界面上留下一个空位, 这个空位与近邻原子交换位置也使界面的迁移率增大。

4. 第一相成核

关于金属硅化物成核问题, 目前尚无一致看法。早先 Walser 等^[13] 认为过渡金属向硅上淀积期间, 在界面处形成一层很薄的无定形区, 在以后硅化物生长温度下退火时, 那些成分接近无定形相的硅化物首先成核。无定形相的成分接近金属-硅二元相图中最低共晶点成分, 首先形核的相就是这种具有最低共晶点的相。事实上蒸发形成的二元无定形相可能具有较宽的成分, 而且一些无定形合金经热处理后形成的多晶同原始成分不同。这一问题尚待研究。

Schmid 等^[14] 用高分辨电镜研究了 Pd-(111) Si 反应的生成相 Pd₂Si, 认为 Pd₂Si 以外延生长方式形成, Pd₂Si-(111)Si 界面是一个大约为 3 Å 厚度的突变界面, 其内还含有原子尺度的台阶和位错, 如图 5 所示。

由于高分辨率的各种谱仪和超高真空技术的应用, 近几年对金属-硅界面行为进行了更深入的研究, 这方面的情况, Rubloff^[15] 有全面的

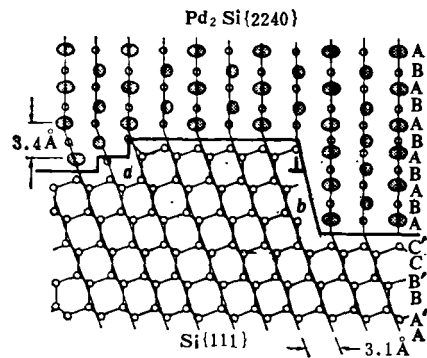


图 5 外延 Pd₂Si-(111)Si 界面原子结构^[14]

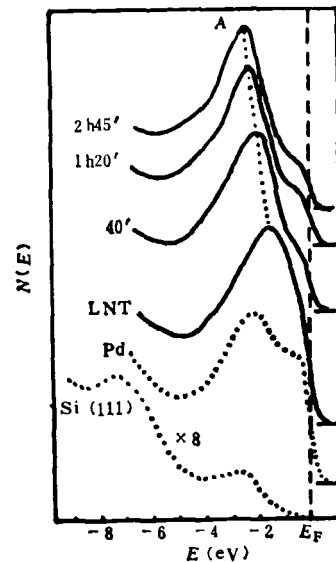


图 6 Si(111)-Pd 在液氮温度下制备后和在室温下加热不同时间后的角积分光电子能量分布曲线 (EDC_s) ($h\nu = 21.2\text{eV}$), 虚线标出 Pd 和 Si(111) 的 EDC_s^[16]

评论。最近发现 Pd-Si, Pt-Si 和 Ni-Si 系统在室温甚至液氮温度下就形成富金属表面硅化物, 难熔金属 Cr 在室温下也能形成表面硅化物。

Abbati 等^[16] 用紫外光电子谱研究液氮温度下 Pd-(111) Si 界面行为。图 6 是 10 个原子单层厚度的 Pd-Si 系统在 85 K 下的角积分光电子能量分布曲线 (EDC_s), 图中同时给出纯 Pd 和纯 (111) Si 的曲线。由图 6 可见, 液氮温度下已经出现 Pd-Si 化合物峰 A。当把试样用不同时间加热到室温时, A 峰不断向左移动, 表明

Pd-Si 键能不断增大.对室温下的 Ni-(100) Si 系统的研究发现^[17], 刚刚淀积的 Ni-Si 界面上就形成一个过渡层, 从硅衬底一边的富硅化物逐渐过渡到 Ni 层一边的富金属硅化物. 在室温下形成的 Cr-Si 界面, 当覆盖的 Cr 层 $\theta \leq 10-12$ 时, 界面上形成具有金属特征的混合相; 在更厚层的 Cr 覆盖下, 混合相的顶层形成 Cr 膜, 而表面层出现元素 Si 的富集^[18].

参 考 文 献

- [1] P. L. Shah, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-26(1979), 631.
- [2] A. K. Sinha, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(1981), 778.
- [3] S. P. Murarka, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17 (1980), 775.
- [4] K. N. Tu, *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(1981), 766.
- [5] F. A. Shunk et al. *Constitution of Binary Alloys* McGraw-Hill Book Comp., (1969).
- [6] W. K. Chu et al., *Appl. Phys. Lett.*, 25 (1974), 454.
- [7] G. J. van Gurp et al., *Appl. Phys. Lett.*, 29 (1976), 159.
- [8] J. A. Borders and J. N. Swest, *J. Appl. Phys.*, 43(1972), 3802.
- [9] J. O. Olowolate et al., *Thin Solid Films*, 38 (1976), 143.
- [10] H. Kraüfle, et al., *J. Appl. Phys.*, 45(1974), 3304.
- [11] K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, 27(1975), 221.
- [12] N. W. Cheng and J. W. Mayer, *Phys. Rev. Lett.*, 46(1981), 671.
- [13] R. M. Walser and R. W. Bene, *Appl. Phys. Lett.*, 28(1976), 624.
- [14] P. E. Schmid et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, 18 (1981), 937.
- [15] G. W. Rubloff, *Surface Sci.*, 132(1983), 268.
- [16] I. Abbati, et al., *J. Vac. Sci Technol.*, 17(1980), 1303.
- [17] P. J. Grunthaner et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, 17 (1980), 924.
- [18] A. Franciosi et al., *J. Vac. Sci. Technol.*, 19 (1981), 657.

第一届全国固体内耗学术会议简介

第一届全国固体内耗学术会议于1984年10月9日至12日在合肥举行. 中国科学院固体物理研究所受中国物理学会的委托主办了这次会议, 来自国内42个单位的110名同志参加了会议. 会上宣读论文99篇.

何怡贞研究员、徐祖耀教授、葛庭燧研究员和王业宁教授分别作了题为“金属玻璃的内耗”、“形状记忆合金及其内耗”、“晶粒间界内耗的新进展”、“马氏体相变及预相变的内耗与超声衰减”的报告. 学术论文和报告充分反映了过去一年我国在晶界内耗、相变内耗、位错内耗、金属玻璃内耗、高阻尼材料内耗、点缺陷内耗、高分子内耗、内耗仪器设备及内耗工作中在实际中应用等方面取得的新成果. 中国科学院固体物理研究所晶界内耗研究方面做了一系列判断性实验, 取得了突破性的成果. 他们在葛庭燧研究员领导下, 首次在高纯铝单晶中心发现了一个新的内耗峰, 并在高纯铝多晶中, 在低于传统晶粒间界内耗峰(葛氏峰)20K处, 发现了一个与多边形化结构有关的内耗峰. 上述实验结果澄清

了关于晶粒间界内耗峰来源问题的一系列争论. 一年多来, 他们撰写了三篇论文已在国际固体物理杂志上发表, 两篇论文在“固体中的位错”的国际会议上宣读, 引起了国际同行的重视和好评. 在相变内耗、位错内耗及其他方面的内耗研究也取得较好成绩, 特别是在研究工作紧密与国民经济相联系取得经济效益方面迈出了可喜的一步.

会议期间还在中国科学院数学物理学部的主持下对中国科学院固体物理研究所最近研制成功的自动真空倒扭摆进行了鉴定, 认为这台仪器能自动激发起振, 自动测量内耗、频率和温度, 能实时打印并自动画出曲线, 并完全用计算机控制, 达到了国际同类设备的先进水平.

会议结束时, 日本东北大学教授阪本甲子郎及名古屋工业大学教授石井谦一郎来合肥, 并分别做了“对 α 铁中的内耗和力学性质的影响”、“位错在点阵中的振动所引起的与振幅有关的内耗”的学术报告.

(张立德)