

激光诱导铝热反应在多晶硅上制备 Ni 和 NiSi₂ 薄膜

李 丁 周政卓 曾永健 龚焕明 邱明新

(上海市激光技术研究所)

林成鲁

(中国科学院上海冶金所)

Preparation of Ni and NiSi₂ films on polysilicon by laser-induced aluminothermic reaction

Li Ding, Zhou Zhengshuo, Zheng Yongjian, Gong Huanming, Qiu Mingxin

(Shanghai Institute of Laser Technology, Shanghai)

Lin Chenglu

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai)

提要: 提出一种生成难熔金属硅化物的新方法,用 CO₂ 激光诱导氧化物-铝粉热化学反应在多晶硅表面获得 Ni 和 NiSi₂ 膜。AES 和 XPS 分析给出膜层的组分和深度浓度分布。通过对实验参量的分析认为,不同终相的形成与共晶过程有关。

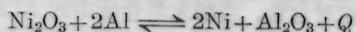
关键词: 薄膜,硅化物,激光诱导铝热反应

一、引 言

近年来,采用难熔金属硅化物代替多晶硅作为 CMOS 器件的栅和连线以及肖特基势垒元件的新材料得到了广泛研究,并展示了极好的应用前景^[1]。硅化物膜层的制备目前主要采用电子束蒸镀、离子束溅射以及简便的激光化学^[2]等方法。本文介绍了采用连续 CO₂ 激光诱导铝热反应在多晶硅表面制备 NiSi₂ 和 Ni 膜的研究,给出了样品膜层的特性,并讨论了薄膜生长对实验参量的依赖关系与膜的不同终相的形成机制问题。

二、实验原理和装置

铝和某些难熔金属的氧化物在红外区域都有较强的吸收,因此利用高功率 CO₂ 激光照射两者的混合物可以诱导铝热反应。在本实验中,反应方程为



为放热反应,故使还原出来的金属 Ni 达到熔化并与 Al₂O₃ 熔渣分层。如反应在 Si 表面进行,将使表面局域熔融,金属 Ni 扩散进表面层内,与硅反应,形成硅化物。由于激光作用时间短,杂质在芯片中的扩散

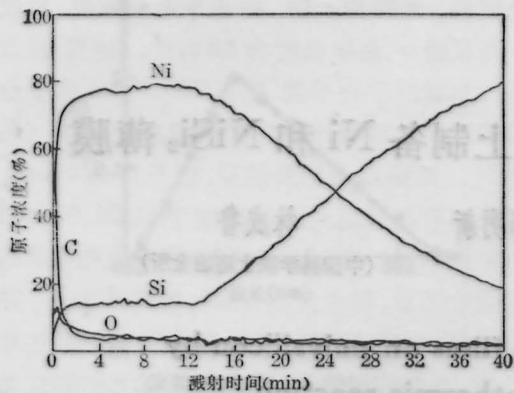
可忽略。控制光强、粉末比例以及辐照时间可得到所需要的相和厚度。

本实验使用多晶硅基片,实验前用酒精乙醚将表面仔细清洗,然后将分析纯的 Ni₂O₃ 与 Al 粉按一定比例混合拌匀,均匀铺在衬底表面,厚度约 0.5 mm。基片置于一固定在 X-Y 平台上的圆柱状玻璃气室内,气室上端开一圆孔,下端有一进口导入 N₂ 将室内空气从上端排出。N₂ 的流量控制在 1.5 ~ 2 L/min 之间。以连续 CO₂ 激光为光源,功率在 20 ~ 40 W 范围内可调,激光束从气室上端圆孔入射,并垂直基片表面。

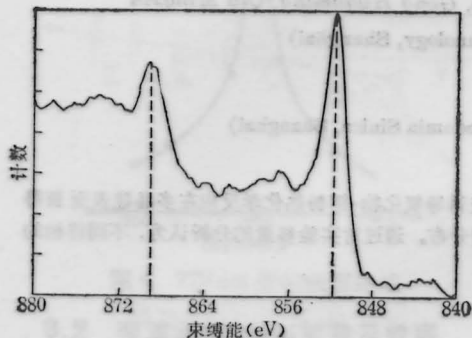
Auger 电子谱仪(AES)、X 射线光电子谱仪(XPS)和扫描电镜(SEM)分别用于分析膜层深度-浓度分布、化合物组分和表面形貌等。四探针测试仪用来测量膜层的方块电阻。光学高温计用来测量光照区达到的温度。

三、实验结果与讨论

当粉末比例一定时,高于 Ni 熔点(1453°C)的温度下生成 Ni-硅化物-Si 结构;在略低于熔点时,生成 NiSi₂ 膜层。图 1(a)为 Ni 膜的 AES 深度-浓度分布,衬底厚度为 400 μm。



(a)



(b)

图 1

(a) Ni膜的AES深度-浓度分布

基片:多晶硅;激光功率29W;反应温度1600°C;
 Ni_2O_3 与Al粉比例3.5:1;粉末层厚度0.5mm;
 扫描速率:10 $\mu\text{m/s}$ 。

(b) Ni膜的XPS谱

基片:多晶硅;实验参量同图(a)中样品

AES测试结果表明,Ni层厚度约400nm,硅化镍中间层厚约300nm,表面有少量的氧和碳杂质,没有发现Al的信号。

图1(b)为样品的XPS测试结果,谱图中有一个很强的Ni($2P_{3/2}$)主峰,束缚能为852.1eV和一个较弱的副峰($2P_{1/2}$),位于869.4eV处,与金属Ni标样测得的完全一样,反映了膜层表面纯度很高。

图2中所示的AES深度-浓度分布与图1(a)不同,硅与镍的浓度比约为2:1,膜层厚度约1.5 μm 。经X射线衍射谱相分析证实,所形成的Ni-Si膜的相是 NiSi_2 ,面心立方结构。从谱图中看到,组分的深度分布具有很好的均匀性。从XPS谱的测试结果得到 Si_2p 峰上移到103.4eV,而氧化镍的信号很弱,表明膜层表面存在一定量的 SiO_2 ,而不是氧化镍,文献中被解释为Ni与O的亲合力很弱,而Si与O的

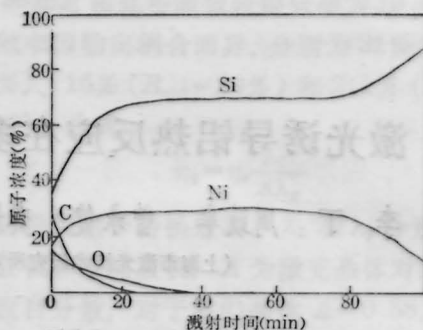


图2 NiSi_2 膜的AES深度-浓度分布
 基片:多晶硅;激光功率:23W;温度:1400°C;
 Ni_2O_3 与Al粉比例,3:1;粉末厚度0.5mm;
 扫描速率:10 $\mu\text{m/s}$ 。

亲合力很强^[3]。

首先值得注意的是形成不同终相的原因。本实验中图1和图2所示的两组实验参量有一个明显的差别,即形成Ni膜时的温度较高,而形成 NiSi_2 则较低。图2所示的1400°C低于Ni以及Si的熔点(1420°C),这时的扩散为固相扩散,假如这时产生的Ni原子较少,则由于生成热较之其他相的硅化镍为高而首先生成 NiSi_2 ^[4]。由于 NiSi_2 的熔点为966°C,所以立刻熔融形成一个液相层(见图3(a))。在稳态下Ni的产生和扩散速率达到平衡,则液相层保持不变的组分。光照停止后,液相层迅速冷却并凝固。依据难熔金属-硅系统的合金相图^[6],这时的固熔体层主要为 NiSi_2 ,AES谱中十分均匀的成分深度分布是共晶过程的反映;在高于Ni和Si熔点的温度下(如图1所示1600°C)情况便不同。根据Arrhenius定律反应速度常数随温度指数增加,这时还原出来的Ni原子大大增加,并与多晶硅表面的Si原子共熔形成一个液相混合物层(如图3(b))。当达到动力学平衡时,这个液相层保持一个富Ni的组分。冷却时,液相层将沿着相图中富Ni区域的一条新路径共晶凝固,形成Ni和富Ni硅化物的共晶混合物。图1(a)中Ni和Si也有一段平坦的浓度分布,同样可以反映这个过程。

另外,在某些温度下,稍稍改变粉末的配比也可以改变终相。例如少量增加Al粉比例可在较低温度下生成同样膜层。这其实也反映了终相主要决定于Ni的相对含量。当粉末混合物中的Al的比例增加时,Ni的产率可以达到与较高温度下较少Al粉比例相同。

图4为Ni和 NiSi_2 膜的SEM照片。从中可见,膜层生长是均匀的,晶粒在0.2~1.0 μm 之间,从算

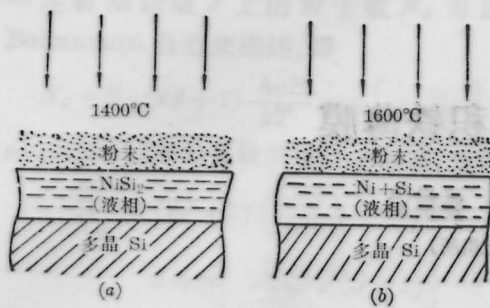


图3 Ni-Si相互作用过程示意图
(a) 1400°C; (b) 1600°C

状结构可推断为多晶生长, 为共晶过程提供了进一步的证据。

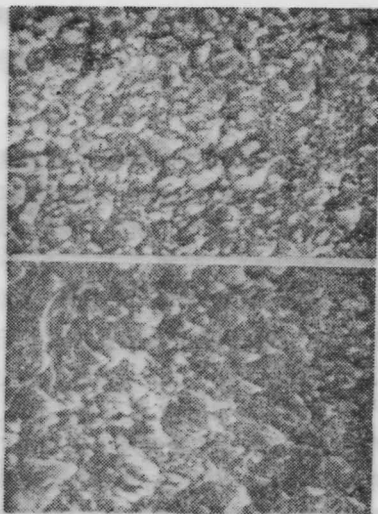


图4 Ni膜(上)和NiSi₂膜(下)的SEM照片
(放大倍数: 10k ×)

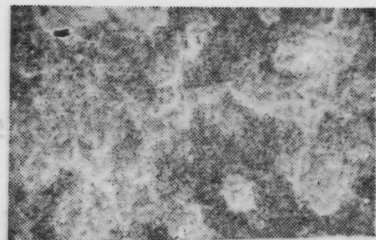


图5 Ni膜的SEM照片, 放大倍数 2.27K ×

图5为另一Ni膜样品的SEM照片。与图4不同, 无笋状结构且空档较大, 膜区中有呈白色的“脉络”相连。该样品另经AES谱分析得膜层厚度仅50nm左右。可以认为这时候膜层区处于成核-生长阶段, 白色“脉络”应是最初的“预核”线。

经四探针测试分析, NiSi₂膜的方块电阻为3.2Ω/□, 如果样品得到更好的清洗处理和保护, 膜层特性将进一步改善。

对上海激光所的石钟同志和上海测试所的邹惠良同志的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- 1 S. P. Murarka, *Silicides For VLSI Applications* (Academic, New York, 1983)
- 2 I. Urst *et al.*, *应用激光*, **6**(4), 157(1986)
- 3 S. P. Murarka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 775 (1980)
- 4 G. V. Samsonor, "Handbook of Refractory Compounds" (IFI/Plenum, New York, 1986)
- 5 W. G. Moffat, in "The Handbook of Binary Phase Diagrams" (General electric CO. Schenectady, New York, 1978)

(收稿日期: 1987年8月12日)

更正启事

本刊1988年第15卷第11期第683页上的论文“衍射谱位相恢复——一种测量波像差的新方法”的第一作者王海明同志的单位应是“中国科学院长春光机所”, 特此更正, 并向作者致歉。

编辑部