

# 声光调 Q Nd:YAG 激光二次谐波 诱导金硅界面的化学反应

吴惠法 徐惠德

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

沈仲鑫

屠汉超

(复旦大学物理二系)

(上海整流器总厂)

## 提 要

本文用声光调 Q Nd:YAG 激光二次谐波诱导了 Au 与 P 型 Si(111) 在界面上的化学反应。

用 X 射线衍射仪法、X 射线光电子能谱对界面生成物作了化学分析,并用金相显微镜和扫描电子显微镜观察了表面形貌,还用四探针法测量了电阻率变化。分析表明: Au 与 Si 在界面上发生的化学反应,其生成物为金含量逐步变化的硅化物层,如 Au<sub>2</sub>Si、Au<sub>3</sub>Si 和 Au<sub>5</sub>Si 等。本文的结果对众所周知的只有一个最低共熔点(370°C)的 Au-Si 相图是一个补充,它说明了在瞬热和淬冷的条件下的生成物是金硅化物,而不是金硅混合物。

## 一、引 言

激光作为一种高能量密度、高简并度的光子流,对半导体、金属和合金等材料提供了空间上和时间上局部热处理的能力,比管状炉的单纯加热方式更有其特点,只在近表面区加热至高温而不使整个晶体在过程中受影响。激光的波长可选择在材料(本文中为硅)的吸收限附近,且可在金属膜表面涂敷所选波长范围的增透膜。众所周知,要利用光辐射促使半导体中电子从价带向导带跃迁,光子的能量必须等于或大于半导体的禁带宽度,即  $h\nu \geq E_g$ , Si 的禁带宽度约为 1.1 eV, 照射光的波长  $\lambda$  必须等于或小于  $1\mu\text{m}$ , 故用可见激光是适宜的。这样,激光就能充分发挥其优越性。激光不仅在作用机理上与加热法有所区别,而且可以避免加热法的若干缺点,如组分反扩散、杂质的再分布等。加热法要用高纯氮气作保护,而激光法即在空气中就可进行。

本文仅探索激光诱导金膜与单晶硅之间在界面上发生的化学反应。

## 二、实 验

### 1. 样品制备

P 型 Si(111) 单面抛光片 ( $\rho = 37\Omega\cdot\text{cm}$ ) 经王水煮沸,用 10:1 的 H<sub>2</sub>O:HF 泡去氧化膜,

以去离子水漂净烘干后蒸上厚  $1200 \text{ \AA}$  (用放射性同位素  $^{239}\text{Pu}$  诱发的 X 光荧光法测量) 的金膜。

## 2. 实验装置<sup>[1]</sup>

在连续泵浦的 Nd:YAG 激光器中, 谐振腔长  $560 \text{ mm}$ , 谐振片一块为全反射, 另一块的透射率为  $9\%$ 。镀银的双椭圆聚光腔的长轴  $2a=34 \text{ mm}$ , 短轴  $2b=30.5 \text{ mm}$ 。采用 ZF-6 玻璃为声光介质,  $\text{LiNbO}_3$  晶片为换能器的声光 Q 开关, 调制频率  $f_M$  一般为  $2 \text{ kHz}$ , 声功率为  $7 \text{ V}$ 、 $1 \text{ A}$ 。使用铌酸钡钠晶体 ( $\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$ ) 为倍频材料, 简称 BNN。本文中用的波长  $\lambda$  为  $0.532 \mu\text{m}$  激光的最大峰值功率为  $1.01 \text{ kW}$ , 重复频率为  $2 \text{ kHz}$ , 脉宽为  $90 \text{ ns}$ 。扫描线的纵向重叠为  $25 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

## 3. 测试方法

我们用 D-9C 型 X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy or Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis, 简称 XPS 或 ESCA) 分析了样品的晶体结构和化学组成, 用金相显微镜和扫描电子显微镜观察了表面形貌, 并用四探针法测量了样品电阻率的变化。

# 三、实验结果

## 1. 电阻率测量

我们的工作中观察到电阻率上升的现象(金硅化合物的电阻率测量见表 1)。经激光辐照后, 由于金在硅中扩散, 三种样品的电阻率均比原来的值 ( $\rho=37 \Omega \cdot \text{cm}$ ) 有增加。我们认为用激光对 P 型 Si 作了金扩散, 激光的作用比常规工艺在  $1055 \sim 1016^\circ\text{C}$  下保温  $1 \sim 5$  分钟强烈得多。而且, 常规工艺只考虑了界面上的扩散, 金的浓度分布也是不均匀的<sup>[2]</sup>, 没有考虑到在淬冷条件下有可能形成的界面化合物。这里不但是因为金在硅中存在双重能级, 掺进 N 型和 P 型硅均起着补偿杂质的作用, 而且也因为非均相的金硅界面化合物生成, 造成了电阻率的上升。

表 1 金硅化合物的电阻率测量  
Table 1 Electric resistivity measurement of gold silicides

No.	$\lambda(\text{\AA})$	运转方式	功率 (W)	扫描速度(mm sec)	电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
12101	10640	调 Q	2.4	21.93	149.2
3601	5320	调 Q	0.143	21.93	73.7
3602	5320	调 Q	0.154	21.93	45.2

## 2. XPS 谱和 X 射线衍射谱

实验采用 NP-1 型 XPS 谱仪, 激发源为 Mg 的  $K_\alpha$  线 ( $1253.6 \text{ eV}$ ), 样品室真空度为  $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ Torr}$ 。 $\text{Ar}^+$  离子流的能量为  $1 \text{ keV}$ 。测得的光电子能谱中, 除由各能级发射的电子所产生的峰外, 还有由于各种原因形成的副峰, 图 1 和图 2 分别为样品的 XPS 谱和 X 射线衍射谱, 在 XPS 谱图上, 可以看到用  $\text{Ar}^+$  离子 (能量为  $1000 \text{ eV}$ ) 表面刻蚀 5 分钟后, Au 的  $4f$  电子谱峰有明显位移, 位移值为  $0.5 \sim 0.6 \text{ eV}$ 。在 X 射线衍射谱上观察到了界面上

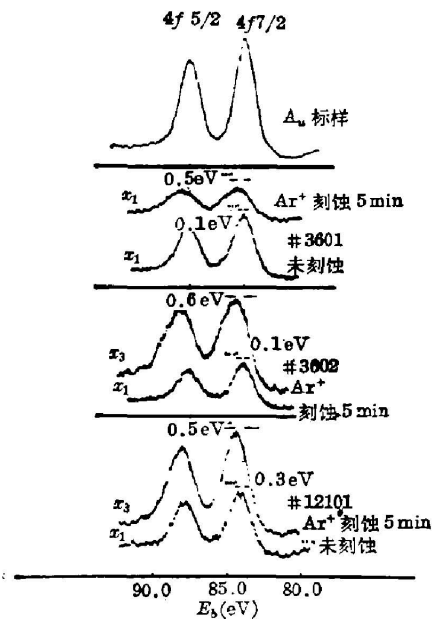


图 1 金硅化物的 XPS 谱  
Fig. 1 X-ray photoelectron spectroscopy of Au-silicides

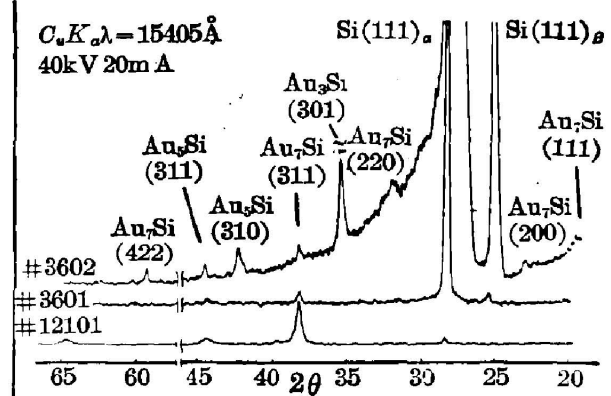


图 2 金硅化物的 X 射线衍射谱  
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Au-silicides

金与硅反应生成了 Au<sub>7</sub>Si、Au<sub>5</sub>Si 和 Au<sub>3</sub>Si 等化合物。

文献[3]报导, 调 Q 的 Nd:YAG 激光( $\lambda = 1:0.64\mu$ )会促使金硅反应生成痕量的亚稳六方结构的金硅化物。而本文得到的结果却是立方晶系的 Au<sub>7</sub>Si、Au<sub>5</sub>Si 和斜方晶系的 Au<sub>3</sub>Si, 与金硅相图的早期研究工作也不一样。

在早期的金硅相图<sup>[4]</sup>(见图 3)上, Au-Si 之间的最低共熔点为 370°C, 故金硅合金一般是低共熔混合物。但是, 近期的研究工作表明<sup>[6,7]</sup>, 金硅合金在快速淬冷的条件下, 有可能形成亚稳的金硅化物, 如 Au<sub>7</sub>Si、Au<sub>5</sub>Si 和 Au<sub>3</sub>Si 等。而激光扫描恰恰提供了这个条件, 扫描光点的瞬时温度极高, 而停留的时间又极短, 这就可能使该点快速淬冷。本文的结果与 Au-Si 相图的近期研究工作较一致。

再者, 在 XPS 谱中还可以看到, 在样品表面测得的 Au 的 4f 电子谱峰的位移值仅为 0.1~0.3 eV。由于 XPS 研究的表面深度仅为几十 Å 左右, 剥层后位移值增加到 0.5~0.6 eV, 说明金硅反应主要在界面上进行, 因此, 从样品的表面到金硅界面, 存在着一个金含量逐步变化的过渡层。

### 3. 表面形貌的观察

图 4 为金硅化物 No. 12101 的金相显微结构照片(1600×), 图 4 右下部为未反应的金膜,

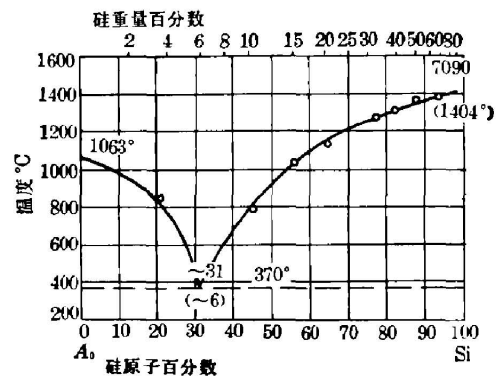


图 3 金硅相图  
Fig. 3 Au-Si system diagram

左上部为声光调Q(调制频率 $f_M=2\text{kHz}$ ,声功率为7V、1A)Nd:YAG激光( $\lambda=1.064\mu\text{m}$ )功率 $P=2.4\text{W}$ (峰值功率为13.33kW)辐照P型Si(111)上厚1200Å金膜后的表面形貌。从照片上可看出,表面产生了熔融,这是由于调Q激光的峰值功率高所致。随着扫描光点的移去,表面上产生了快速固化,保留了表面熔融时的形貌。根据文献[3],调Q激光产生的温度变化速率约为 $10^{10}\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$ ,因此完全具备了淬冷的条件。

图5为样品No.3601的扫描电子显微镜的显微结构照片。从图5可以看出,倍频激光生成的金硅化物表面为一较均匀的多晶层。

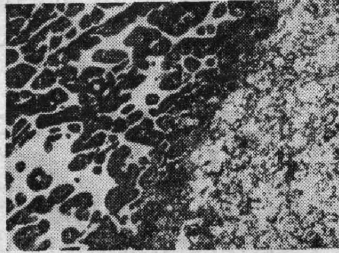


图4 声光调Q Nd:YAG激光照射金膜后的金相显微照片(1600×)

Fig. 4 Metallurgical micrograph for a Au-silicide planar layer irradiated by an A-O Q-switched Nd:YAG laser

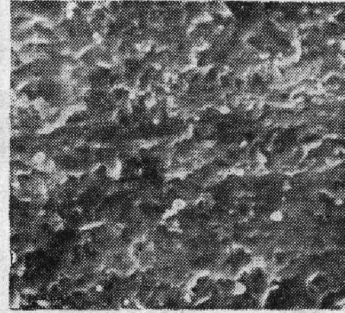


图5 声光调Q Nd:YAG激光二次谐波辐照后生成的金硅化物扫描电子显微镜显微结构照片(3000×)

Fig. 5 Scanning electron micrograph of an Au-silicide planar layer irradiated by a frequency-doubling A-O Q-switched Nd:YAG laser

将样品No. 12101与No.3601相比较,由于后者光强比前者弱得多,因此没有表面熔融现象。但是,因为后者用的倍频激光单光子能量为前者的两倍,有利于诱发化学反应,产物也与前者有所不同,所以在照片上看到的结晶状态也不同,电阻率的上升也显然比前者低得多。

#### 四、讨 论

本文采用的声光调Q Nd:YAG激光二次谐波( $\lambda=0.532\mu$ )在金硅化物的形成过程中

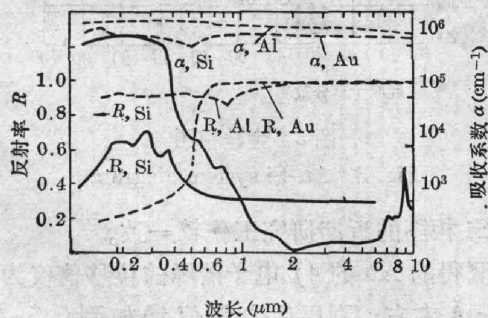


图6 室温下Si、Al和Au吸收系数 $\alpha$ 和反射率 $R$ 与波长的关系

Fig. 6 Absorption coefficient  $\alpha$  and reflectivity  $R$  of Si, Al and Au at room temperature as a function of wavelength

收到显著效果。倍频激光功率分别为0.143W和0.154W,仅为基波功率2.4W的十六分之一。然而,由于绿色光子能量高( $h\nu=2.3\text{eV}$ ),对Si能穿透 $5\mu$ ,对Au能穿透 $200\text{Å}$ <sup>[5]</sup>,因此绿色激光诱导的界面反应比基波深入,显然,在宏观上表现为硅和金的吸收系数和反射率随波长而发生变化,如图6实线所示<sup>[5]</sup>。当 $\lambda<1\mu$ 时,硅的吸收系数 $\alpha$ 迅速上升,吸收系数 $\alpha$ 在 $\lambda=0.532\mu$ 时比 $\lambda=1.06\mu$ 时大10倍,而硅的反射率变化约由0.36增至0.6,增加了0.24。但是,当硅接近熔融时,绿光的穿透深度由 $5\mu$ 降至 $100\text{Å}$ <sup>[5]</sup>,所以硅的反射率上升不至于影

响界面反应。

从图 6 虚线可以看出<sup>[5]</sup>, Au 的吸收系数  $\alpha$  随波长变化较为平缓, 而反射率  $R$  在  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$  时接近 1.0, 当  $\lambda = 0.532 \mu\text{m}$  时约为 0.7 左右, 可能下降 30% 左右。

绿光的效果可从图 3(即样品的 X 射线衍射谱)可清楚地看出。其中样品 No. 3601 和 3602 的衍射晶面较多, 衍射强度也较高, 而 No. 12101 的衍射晶面少且衍射强度也低, 说明了与红外激光相比, 绿色激光诱导的金硅化学反应较为完全。

## 五、结 论

1. 声光调 Q Nd:YAG 激光二次谐波诱导的金硅界面上的化学反应生成的金硅化物为  $\text{Au}_7\text{Si}$ 、 $\text{Au}_5\text{Si}$  和  $\text{Au}_3\text{Si}$  等。表面上 Au 的 4f 峰位移较小, 仅 0.1~0.3 eV;  $\text{Ar}^+$  离子刻蚀后位移值就增加, 为 0.5~0.6 eV, 说明了金与硅之间有一个金含量逐步变化的过渡层。

2. 扫描激光提供了瞬时高温, 快速淬冷的条件促进了金硅化物的生成, 与 Au-Si 相图的近期研究结果一致。正是由于金硅反应生成了非均相的金硅化物, 以及金起着硅中杂质的补偿作用, 造成了样品电阻率的上升。

本文在谭浩然副研究员、秦启宗副教授和宗祥福副教授指导下进行。复旦大学物理系李川、陈光梦同志作了 XPS 测量, 中国科学院上海原子核研究所朱节清、乐安全同志作了金膜厚度测量, 中国科学院上海硅酸盐研究所肖兵、周永祥同志调试了激光装置和拍摄了金相显微照片, 在此一并致谢。

## 参 考 文 献

- [1] 吴惠法, 徐惠德; 《激光》, 1982, 1, 9, No. 1 (Jan), 24~27.
- [2] 周洁等, 《半导体学报》, 1981, 1, 2, No. 1 (Jan), 71~73.
- [3] S. S. Lau et al.; *in: Laser and Electron Beam Processing of Materials* (Academic Press 1980) C. W. White, P. S. Peercy, eds. 544~548.
- [4] M. Hansen and K. Anderko; *Constitution of Binary Alloys* (Mc Graw Hill, New York 1965) 232.
- [5] Martin von Allmen; *in: Laser and Electron Beam Processing of Materials* (Academic Press 1980) C. W. White, P. S. Peercy, eds. 6~19.
- [6] G. A. Andersen and J. L. Bestel et al.; *Mat. Sci. and Eng.*, 1971, 7, No. 2 (Feb), 83~90.
- [7] C. Suryanarayana and Anantharaman; *Mat. Sci. and Eng.*, 1974, 13, No. 2 (Feb), 73.

## Interface reaction for gold-silicide formation induced by an acousto-optic Q-switched frequency-doubling Nd:YAG laser

WU HUIFA AND XU HUIDE

*(Shanghai Institute of Ceramics, Academic Sinica)*

SHEN ZHONGXIN

*(Second department of Physics, Fudan University)*

TU HANCAO

*(Shanghai rectifier workshop)*

(Received 28 July 1982, revised 18 January 1983)

### Abstract

The chemical reaction of Au and P-type (111) oriented silicon on the surface induced by an acousto-optic Q-switched frequency doubling laser is reported.

The samples were analyzed by X-ray diffraction, X-ray photo-electron spectroscopy (XPS), metallurgical microscope, scanning electron microscope (SEM) and four-point probe resistivity measurements. X-ray analysis generally showed the coexistence of non-uniform multiphase au-silicides since their composition varied with depth, i. e., there is a "transition region".

This demonstrated that the reaction took place preferentially at the interface between gold and silicon. It is well known that the Au-Si phase diagram has a lowest eutectic point of 370°C which was determined by extrapolation of the two branches of the liquidus curve and therefore is rather uncertain. Thus, the gold-silicon reaction produced Au-silicides rather than Au-Si mixture. In this case heating and cooling rates achieved by the scanning beam are of primary importance.