

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 Au₂Si、Au₃Si 和 Au₅Si 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 λ 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 H₂O:HF 泡去氧化膜,

收稿日期: 1982 年 7 月 28 日; 收到修改稿日期: 1983 年 1 月 18 日

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

2. 实验装置^[1]

在连续泵浦的 Nd:YAG 激光器中, 谐振腔长 560 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, LiNbO_3 晶片为换能器的声光 Q 开关, 调制频率 f_M 一般为 2 kHz , 声功率为 7 V 、 1 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 λ 为 $0.532 \mu\text{m}$ 激光的最大峰值功率为 1.01 kW , 重复频率为 2 kHz , 脉宽为 90 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^[2], 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_α 线 (1253.6 eV), 样品室真空度为 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ Torr}$ 。 Ar^+ 离子流的能量为 1 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 Ar^+ 离子(能量为 1000 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

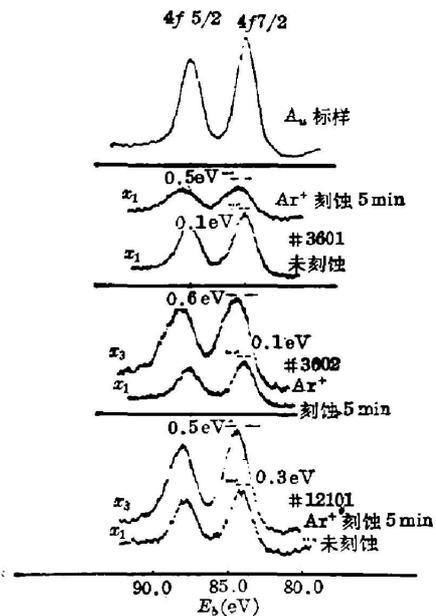


图 1 金硅化物的 XPS 谱
Fig. 1 X-ray photoelectron spectroscopy of Au-silicides

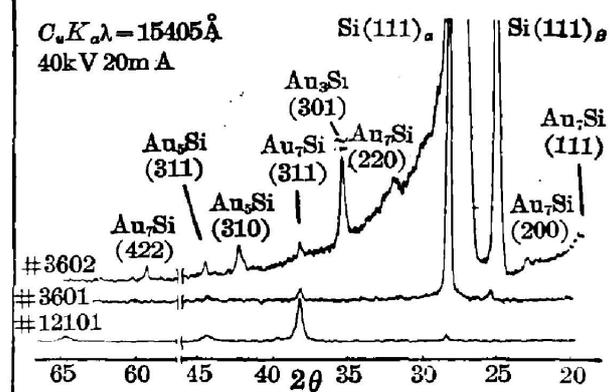


图 2 金硅化物的 X 射线衍射谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Au-silicides

金与硅反应生成了 Au₇Si、Au₅Si 和 Au₃Si 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 Au₇Si、Au₅Si 和斜方晶系的 Au₃Si, 与金硅相图的早期研究工作也不一样。

在早期的金硅相图^[4](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^[6,7], 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 Au₇Si、Au₅Si 和 Au₃Si 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,

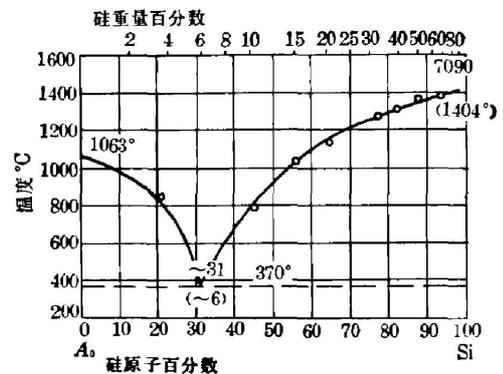


图 3 金硅相图
Fig. 3 Au-Si system diagram

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。

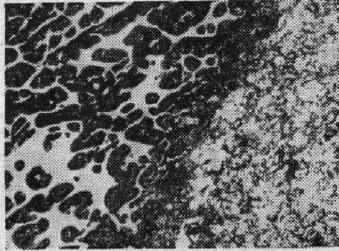


图4 声光调Q Nd:YAG激光照射金膜后的金相显微照片(1600×)

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

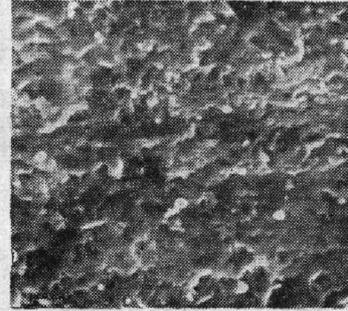


图5 声光调Q Nd:YAG激光二次谐波辐照后生成的金硅化物扫描电子显微镜显微结构照片(3000×)

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

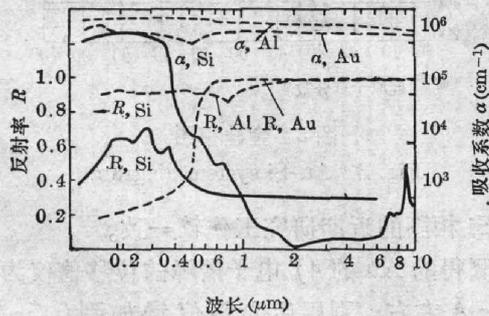


图6 室温下Si、Al和Au吸收系数 α 和反射率 R 与波长的关系

Fig. 6 Absorption coefficient α 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 5μ ,对Au能穿透 200Å ^[5],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^[5]。当 $\lambda<1\mu$ 时,硅的吸收系数 α 迅速上升,吸收系数 α 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 5μ 降至 100Å ^[5],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^[5], Au 的吸收系数 α 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 Au_7Si 、 Au_5Si 和 Au_3Si 等。表面上 Au 的 4f 峰位移较小, 仅 0.1~0.3 eV; 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; *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.