

镍硅化物生成的 TEM 原位研究*

高铭台

(中国科学院电子学研究所, 北京)

摘要 蒸涂法获得的 Si-Ni 界面在室温到 800°C 下热处理, 并用透射式电子显微镜对它进行原位研究. 在化学清洗的洁净的 Si(100) 及(111)面上生成了 Ni₂Si, NiSi 和 NiSi₂ 系列. 实验表明, 在真空度为 1×10^{-6} mmHg, 温度为 650°C 时, 化学清洗的 Si 表面上生成了 SiC; 各种镍硅化物的出现不是在某一确定温度; 在 Si(111) 面上外延生长镍硅化物比在(100)面上容易.

关键词 半导体材料; 镍硅化物; TEM; “原位”研究

一、引言

透射电子显微镜 (TEM) 是研究表面和界面物理的重要手段之一, 除了可以直接观察到表面和界面的微区形貌外, 通过电子衍射还可以获得有关表面和界面的晶体结构信息.

许多人对硅化物进行过 TEM 研究^[1-5], 得出的结论是: 当 Si-Ni 界面的 Si 的厚度厚于 Ni 的厚度时, 280°—350°C 生成 Ni₂Si 斜方晶体; 350°—750°C 生成 NiSi 斜方晶体; 高于 750°C 生成最终相 NiSi₂.

近些年来, 对 Si-Ni 界面以及镍硅化物的研究一直是固体物理和半导体物理工作者关注的重要研究课题之一. 这是因为在以镍为引线的大规模集成电路中, Si-Ni 界面有两个重要作用, 一是作为引线的一部分, 二是作为接触层. 人们已用各种方法研究了其界面的晶体结构, 分子和电子结构, Schottky 势垒高度生成的机理等, 并取得了一些重要的进展^[6-12]. 所有这些研究直接关系到半导体器件的质量、可靠性以及新型器件的发展.

本文介绍的工作与前人不同的是在 TEM 系统中“原位”研究硅化物的生成. “原位”研究即是在 TEM 内装入对样品的加热和测温系统, 对硅-镍界面从室温逐渐加热至 800°C, 同时观察镍硅化物的生成的种类变化及生成的温度条件. 这种方法能够在温度连续变化的情况下实时地获得镍硅化物生成的信息. 较之以前的方法——在 TEM 系统以外将 Si-Ni 界面加热到某一特定温度, 然后将其置入 TEM 内观察——优越的多.

二、实验方法及装置

本实验研究是在 JEM-100 U 型电子显微镜内进行的. 最高加速电压为 100 kV. 经

* 1986年8月14日收到, 1987年9月25日修改定稿.

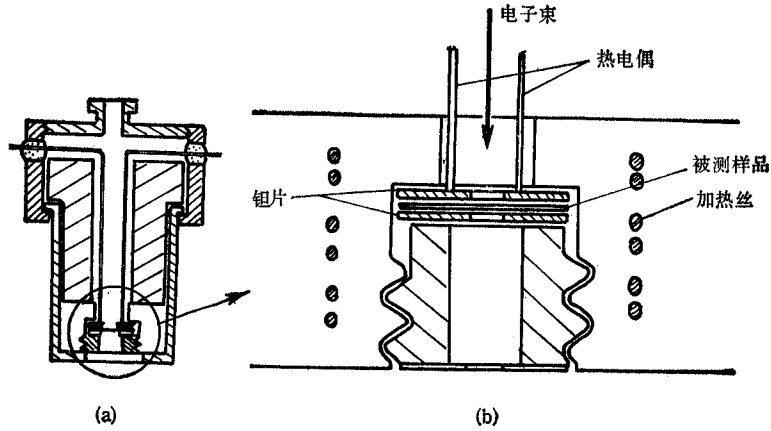


图1 带有加热装置样品台

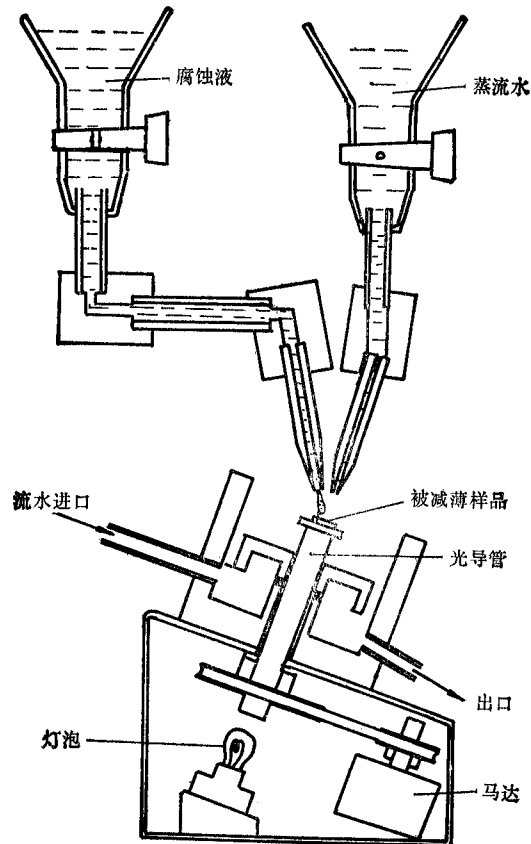


图2 射流减薄装置

48 h 排气之后真空度可达 1×10^{-6} mmHg

为了原位观察,我们设计了样品台,如图1所示,这样品台带有加热装置,能很容易地通过样品输送阀门进入样品室,并能在几分钟内达到所需真空度。加热器的供电触点装

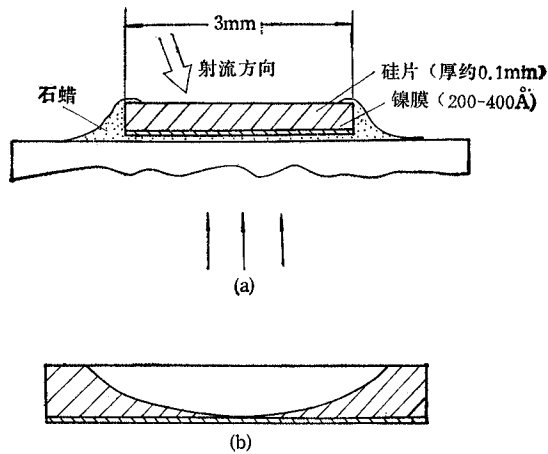


图3 样品的减薄
(a) 样品在射流减薄装置中的固定, (b) 已减薄样品的截面图

在电镜内部,另一触点使样品接地。样品温度测量是用铜/康铜热偶系统,热偶两引线点焊在一钽膜片上形成一热偶结。此钽膜片与另一钽膜片与样品构成夹心三明治放入样品台的加热炉内。钽片的膜孔尽可能小(小于1mm),以使得样品上温度均匀。炉子温度最高可达 ~ 1300 K,耗功率10 W。热偶的两引线用铝水泥定位并绝缘,沿样品输入杆接到外电路上。热偶的冷端插入冰水中,读数用数字万用表 EXEL 200 读出,在合适的加热电压下,温度的精度可在 $\pm 1/6$ K之内。

样品的制作过程如下:

实验中所用样品是 Philips 的单晶硅片,(100)或(111)取向, n -型,带有 $2\ \mu\text{m}$ 外延层,电阻率为 $3\text{--}5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。并切成 $4\times 15\ \text{mm}$ 。样品首先经过 TAA¹⁾去油,超声清洗,然后经去离子水冲洗后,放入稀释的氢氟酸中浸泡10 S,再用去离子水冲洗。冲洗后速将这样的洁净硅片放入真空镀膜机内,使硅片的镜面向着蒸发源。为了清除掉 SiO_2 及其他诸如C等对硅表面的污染我们将硅片加热到 950°C 以上(真空度在 $10^{-6}\ \text{mmHg}$ 以上),恒温0.5—1 h。在室温下,在硅片上蒸镀镍膜,膜厚 $200\text{--}400\ \text{\AA}$,蒸镀速率约 $200\ \text{\AA}/\text{min}$ 。

样品在装入电镜之前需减薄。将镀镍的硅片用超声法切割成直径为 $2.9\ \text{mm}$ 的小圆片,先用机械方法减薄到 $0.1\ \text{mm}$ 左右,然后用射流法^[3]减薄到所需厚度。射流减薄法的装置如图2所示。射流减薄所用的腐蚀液为1份 HF(40%)加2份浓硝酸。在装置中,样品以每分钟60转旋转,同时受腐蚀液射流喷射 $1\text{--}2\ \text{min}$,待在样品中心部可看到穿透的光亮,减薄即完成,速用去离子水冲洗。减薄后的样品如图3所示。样品在装入电镜之前,需再次经去油清洗。

三、实验结果及讨论

1. C 的污染

在 Si 表面的实验中,C的污染是很难克服的。即使在超高真空的 RHEED 系统中,

1) TAA 表示三氯乙烯、丙酮、酒精。

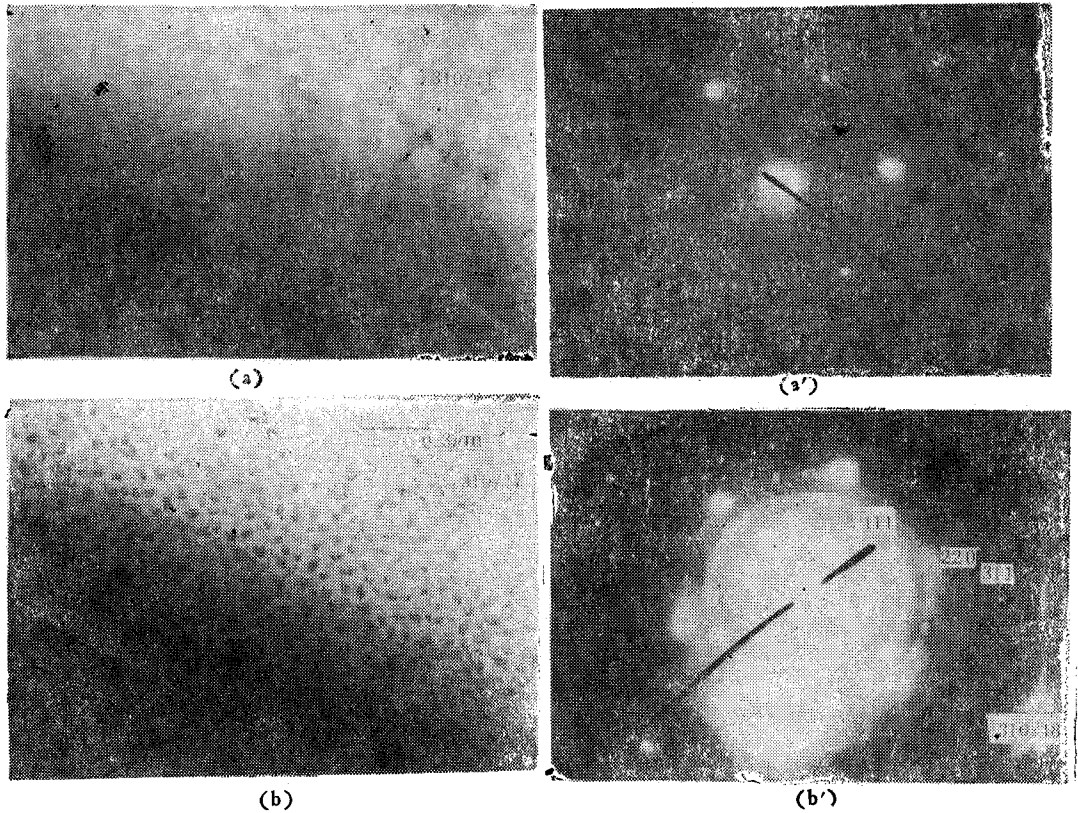


图 4 SiC 的生成
(a), (a') 为室温下 Si(111) 的显微照片和衍射图; (b), (b') 为 650°C 原位加热后 SiC 出现

我们也遇到了 C 污染所带来的麻烦^[4], 而电镜中的真空度只有 10^{-6} mmHg. 取一块未经高真空(加热 950°C 以上)去污处理, 而只经过化学清洗的 Si 片来做实验. 图 4(a) 及 (a') 表示的是在室温下它的显微照片和透射电子衍射图. 我们看到的是平滑的 Si 表面和立方晶体的六角形倒易点阵, 未发现任何污染. 但当样品加热到 650°C 时, 同一 Si 表面生成直径大约 $0.05 \mu\text{m}$ 的颗粒(图 4(b)), 从衍射图上看到又增加了几个同心圆环(图 4(b')). 经计算得知, 它们是钻石型立方晶体的 SiC, 其晶格参量 $a_0 = 4.35 \text{ \AA}$.

2. Si(100) + Ni 的热处理原位观察

图 5 是 300 \AA Ni 膜的 Si 片从室温逐渐加热至 300, 400 和 800°C 时在样品的同一位置上得到的电子衍射和显微照片.

图 5(a) 中, 衍射点阵花样是从 Si(100) 面得到的; 同心圆环花样是多晶面心立方体镍的(111)、(200)、(220) 及 (311) 诸面的衍射图. 这表明室温下 Si 和 Ni 还处于分离状态, 还未生成硅化物.

当将样品加热至 300°C 时, 如图 5(b) 所示, Si 和 Ni 本身的衍射图逐渐变弱, 而另外的点阵花样分布在不同的同心圆上. 经计算这些是斜方晶体的 Ni_2Si ($a = 4.99 \text{ \AA}$, $b = 7.03 \text{ \AA}$, $c = 3.72 \text{ \AA}$) 和六角晶体的 Ni_2Si ($a = 3.805 \text{ \AA}$, $c = 4.89 \text{ \AA}$) 的混合晶体.

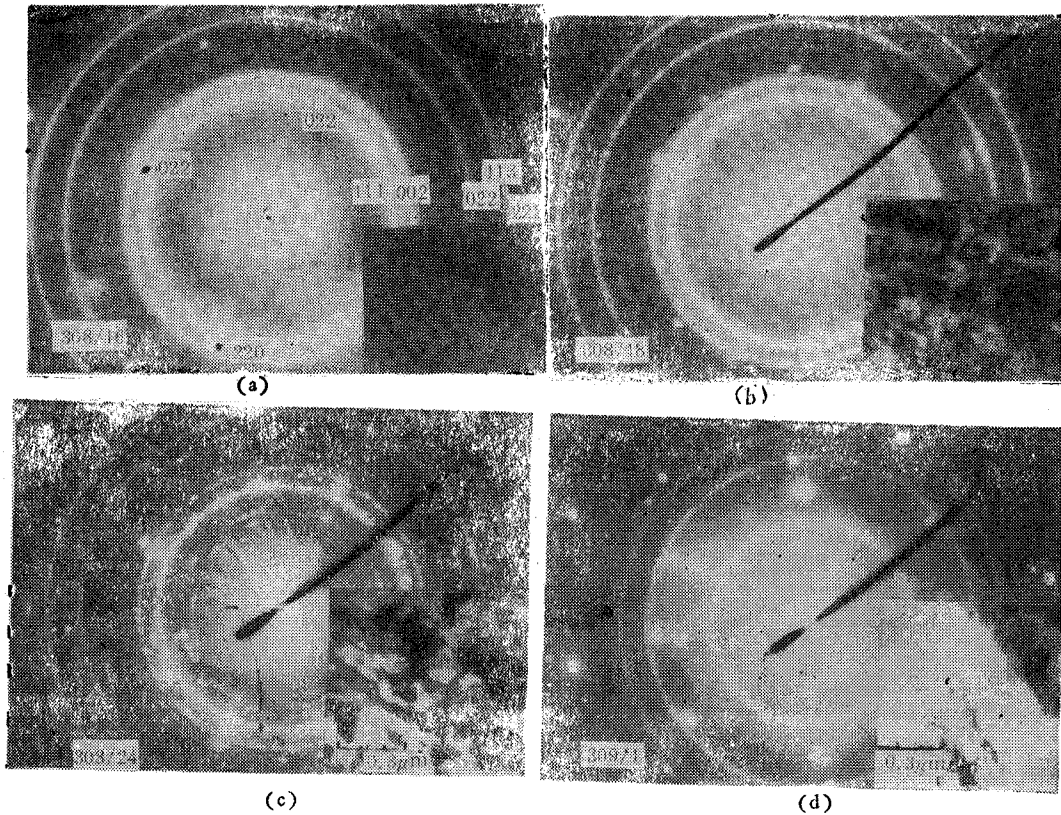


图 5 Si(100) + Ni 的热处理
 (a) 常温下, (b) 300°C 时出现 δ -Ni₂Si 和 θ -Ni₂Si (c) 400°C 时出现斜方的 NiSi 和 Ni₂Si (d) 800°C 时出现立方 NiSi₂ 和 SiC.

图 5(c) 表明, 样品被热处理到 400°C 时, 出现以斜方晶体 NiSi 为主体的衍射 ($a = 5.62 \text{ \AA}$, $b = 5.18 \text{ \AA}$, $c = 3.44 \text{ \AA}$), 并且在样品被加热到 750°C 之前, 该衍射图无太大变化, 但 Ni 的同心环衍射图样逐渐消失. 与此同时斜方晶 Ni₂Si 仍然存在.

当热处理到 800°C 时, 衍射图又变为清晰的同心圆和点阵图样. 经计算同心圆衍射图样来自所生成的 SiC, 而点阵来自立方晶体的 NiSi₂ ($a_0 = 5.40 \text{ \AA}$). 这说明, Si-Ni 界面在 800°C 时外延生成的 NiSi₂, 其结晶取向和晶格常数与其基底 Si(100) 是一致的 (Si 的 $a_0 = 5.43 \text{ \AA}$), 我们在 RHEED 中也得到了同样结果^[4].

我们发现, Si-Ni 界面(此时 Si 的厚度厚于 Ni 的厚度)在从室温至 800°C 的热处理过程中, 所生成的镍硅化物的次序是: Ni₂Si, NiSi, NiSi₂, 它们并无明显的温度生成界限, 通常是在某一温度时两种或三种镍硅化物同时存在.

图 5 中各右下角的显微照片表明, 随着温度增高所生成的硅化物的晶粒也逐渐增大, 到 800°C 生成单晶的 NiSi₂.

3. Si(111) + Ni 的热处理

图 6 表明了 Si(111) + Ni 在从室温至 760°C 时的硅化物生成过程. 其结果与 Si(100) + Ni 的基本一致. 所不同的是, 温度只有 260°C 时就发现有 Ni₂Si 生成. 图 6(a) 中点 1, 2, 3, 4, 5, 经计算分别代表斜方晶体的 Ni₂Si 的 (101), (210), (020), (030)

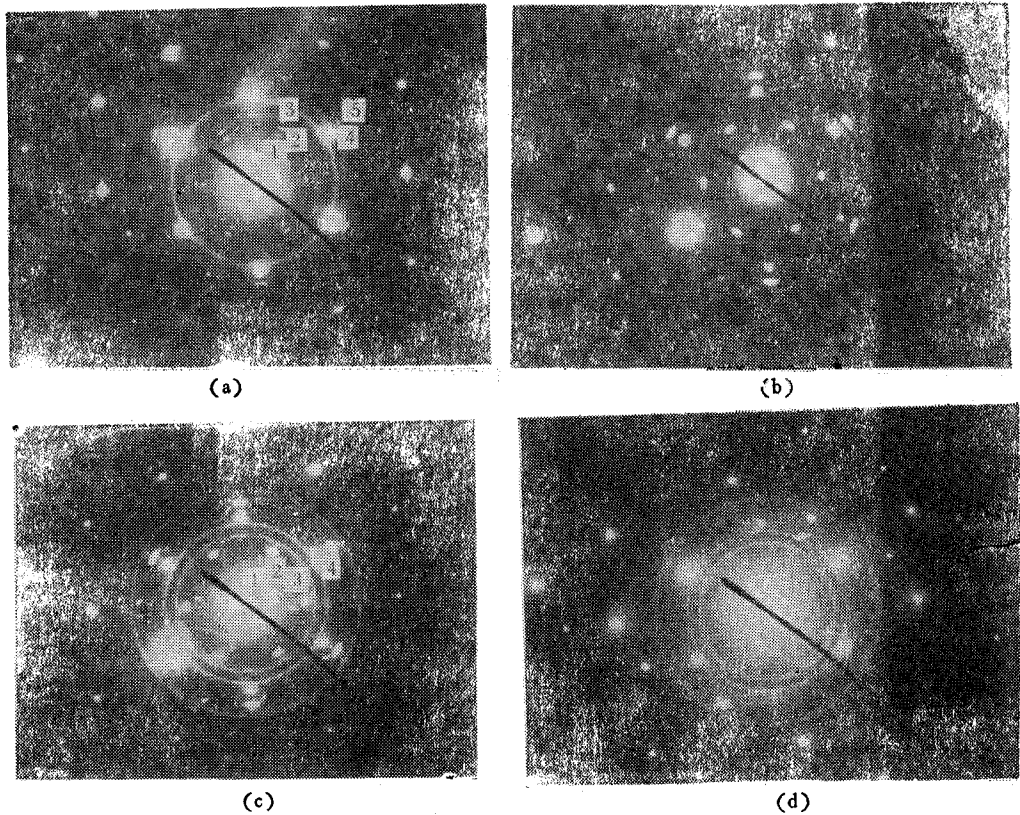


图6 Si(111) + Ni 的热处理原位观察
(a) 260°C 出现 Ni_2Si , (b) 300°C 时出现 NiSi 与 Ni_2Si 的混合晶体, (c) 400°C 时生成以 NiSi 为主的结晶, (d) 760°C 时生成正方形的 NiSi_2 单晶。

和(031)诸面,其晶格间隙分别是 3.31 \AA , 2.88 \AA , 2.5 \AA , 1.67 \AA 和 1.52 \AA 。样品被加热至 300°C 时 Ni_2Si 的衍射开始逐渐消失。

与 Si(100) + Ni 的一样,在 400°C 时,衍射来自以斜方 NiSi 为主的晶体,图 6(c) 中点 1, 2, 3, 4 分别代表其(001), (200), (210)和(021)或(102)诸面,其晶格间隙分别是 3.14 \AA , 2.81 \AA , 2.47 \AA 和 1.63 \AA 或 1.64 \AA 。

同样,如图 6(d)所示,所生的最终相 NiSi_2 的单晶结构和取向与 Si(111)的基本一致,但生成的温度也较 Si(100) + Ni 的低一些,在 760°C。这证明,在 Si(111) 面上外延生长镍硅化物较之在(100)面上容易,我们在 RHEED 的常温下分子束外延生长镍硅化物的实验中也得到了同样的结论^[14]。

作者感谢英国帝国理工学院表面物理组组长 P. J. Dobson 博士的指导和 C. White 太太的合作。

参 考 文 献

- [1] H. Föll, *Philosophical Magazine A*, 45(1982), 31—37.
- [2] Z. Liliental, et al., *Thin Solid Films*, 104(1983), 17—29.
- [3] F. Föll, et al., *J. Appl. Phys.*, 52(1981), 250—255.
- [4] D. Cherns, et al., *Philosophical Magazine A*, 49(1984), 165—177.
- [5] A. K. Sinha, et al., *J. Appl. Phys.*, 43(1972), 3637—3643.

- [6] Y. J. Chang, et al., *J. Vacuum Sci. & Tech.* **A1**(1983), 1193.
- [7] E. J. Loenen, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 41.
- [8] E. J. Loenen, et al., *Surface Science*, **154**(1985), 52.
- [9] E. J. Loenen, et al., *Surface Science*, **157**(1985), 1.
- [10] O. Nishikawa, et al., *J. Vacuum Sci. & Tech.*, **B2**(1984), 21.
- [11] F. Comin, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 2402.
- [12] F. Comin, *J. Vacuum Sci. & Tech.*, **A3**(1985), 930.
- [13] R. W. Bicknell, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **6**(1973), 1991—1997.
- [14] 高铭台, 电子科学学刊, **9**(1987), 420—427.

STUDY OF THE FORMATION OF NICKEL SILICIDES “IN SITU” BY TEM

Gao Mingtai

(Institute of Electronics, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT The interface of Si-Ni produced by evaporation was annealed from room temperature to 800°C and “in situ” studied by transmission electron microscopy (TEM). The formation of Ni₂Si, NiSi and NiSi₂ on chemically cleaned Si (100) and (111) surfaces has been investigated. On the basis of experimental results, SiC had been formed at 650°C on such cleaned Si surface at 1×10^{-6} mmHg vacuum; the appearance of that series of nickel silicide were not at an exact temperature; and it would be easier to epitaxy silicides on Si (111) than (100) surface.

KEY WORDS Semiconductor material; Nickel silicide; TEM; Study “in situ”