

# MoSi<sub>2</sub> 硅化物的形成及电子结构的研究

李宝骐 季明荣 吴建新

(中国科学技术大学, 合肥)

许振嘉 阎江

(中国科学院半导体研究所, 北京)

1987年12月4日收到

利用 XPS、UPS、AES、X-光衍射和拉曼散射等技术, 研究了在稳态热退火条件下共溅射的 Mo-Si 合金膜, 硅化物的形成及电子结构特性。

**主题词:** 金属-半导体界面, 光电子谱

## 一、引言

金属硅化物作为超大规模集成电路 (VLSI) 的栅极和接触材料越来越受到人们的重视<sup>[1-3]</sup>。了解硅化物的微观电子结构在器件研究中占有重要的地位。近几年来, 人们利用各种实验和理论方法对硅化物的电子结构进行了广泛研究<sup>[4,5]</sup>。但大部分工作集中在近贵重金属硅化物, 对于难熔金属硅化物, 由于其结构的复杂性, 只有少量的工作发表。MoSi<sub>2</sub> 是器件中广泛应用的栅极和接触材料, 其电学特性、刻蚀特性及工艺相容性等已有很多研究, 但对其微观电子结构的研究很少<sup>[6]</sup>。

本文利用 X-光电子谱 (XPS)、紫外光电子谱 (UPS) 和俄歇电子能谱 (AES)、X-光衍射和拉曼散射等技术研究了共溅射的 Mo-Si 合金膜在稳态热退火条件下硅化物的形成及电子结构。同时分析了 XPS、UPS 和 AES 的化学位移和线型变化。

## 二、实 验

实验样品是在 n-CZ Si(100) ( $\rho = 2\Omega \cdot \text{cm}$ ) 的衬底上用共溅射方法淀积的 Mo-Si 合金膜。溅射系统的真空度为  $2 \times 10^{-6}$  托, 衬底温度为室温, 膜的厚度为 1500 Å。然后在真空退火炉中进行退火, 真空度为  $4 \times 10^{-6}$  托, 温度分别为 650°C、700°C、800°C 和 1000°C。XPS、UPS 和 AES 测量在 ESCA LAB MK-II 能谱仪中进行, 真空度优于  $2 \times 10^{-6}$  托。XPS 的光源使用 Mg 靶 ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ), 半球形分析器的通过能为 20eV。UPS 使用 He 放电灯 (HeI 和 HeII), 通过能为 5eV。AES 测量的电子束能量为 3keV, 微分谱采用固定减速比模式, 积分谱采用固定通过能模式。测量前用 Ar<sup>+</sup> 溅射清洗样品表面。用 X-光衍射和喇曼散射确定 Mo-Si 膜的物相及成核晶粒的大小。X-

光源为  $\text{CuK}_{\alpha}$  射线,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

### 三、结果与讨论

#### 1. 硅化物的形成

共溅射膜的俄歇深度分析谱如图 1 所示。采用灵敏度因子计算 Si 和 Mo 的原子比为  $N_{\text{Si}}/N_{\text{Mo}} = 1.94$ , 非常接近  $\text{MoSi}_2$  化合物的原子比, 与 XPS 的定量分析结果一致。在俄歇定量分析中, 对手册给出的灵敏度因子进行了很小的修正。修正的方法是在已知物相的  $\text{MoSi}_2$  样品上测量 Si 和 Mo 信号强度的比值, 求出灵敏度因子的比值。使用修正过的灵敏度因子减少了定量分析的误差。XPS 定量分析也采用了类似的修正办法。样品退火后, 其原子比没有发生明显的变化, 说明在硅化物成核过程中没有伴随界面的原子扩散。未退火及不同温度退火 ( $\text{Mo-Si}/\text{Si}$ ) 样品的 X-光衍射谱如图 2 所示。未退火的样品没有观察到  $\text{MoSi}_2$  的衍射峰, 表明在室温条件下, 共溅射的合金膜是非晶的。低于  $600^{\circ}\text{C}$  退火, X-光衍射和喇曼散射分析都没有观察到  $\text{MoSi}_2$  成核晶粒的存在。 $650^{\circ}\text{C}$ , 30 分钟退火出现弱而宽的  $\text{MoSi}_2$  衍射峰;  $700^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$  和  $1000^{\circ}\text{C}$ , 30 分钟退火,  $\text{MoSi}_2$  晶粒开始形成。随着退火温度的提高,  $\text{MoSi}_2$  晶粒不断增大。利用 X-光衍射的阶梯扫描, 精确测量衍射峰的半宽。由于 Cu 靶 X-光源包括  $\text{CuK}_{\alpha_1}$  和  $\text{CuK}_{\alpha_2}$  的贡献,  $\text{K}_{\alpha_1}$  和  $\text{K}_{\alpha_2}$  叠加结果使衍射峰加宽。根据  $\text{K}_{\alpha_1}$  和  $\text{K}_{\alpha_2}$  的比例, 拟合实验曲线, 区分出  $\text{K}_{\alpha_1}$  单独贡献的衍射峰半宽, 然后减去仪器的半宽, 求出  $\text{MoSi}_2$  晶粒引起的衍射峰加宽  $\Delta b$ , 利用公式<sup>[7]</sup>:

$$D = \frac{0.942}{\Delta b \cos \theta_B}$$

求出成核晶粒的尺度  $D$ 。其中  $\lambda$  是  $\text{CuK}_{\alpha}$  线的波长,  $\theta_B$  是布拉格衍射角。利用此公式计算出不同退火温度的晶粒大小如表 1 所示。

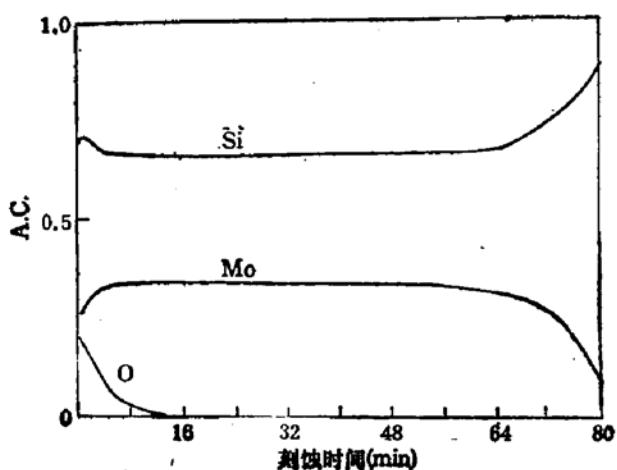


图 1 共溅射 ( $\text{Mo-Si}/\text{Si}$ ) 合金膜的 AES 深度分析谱

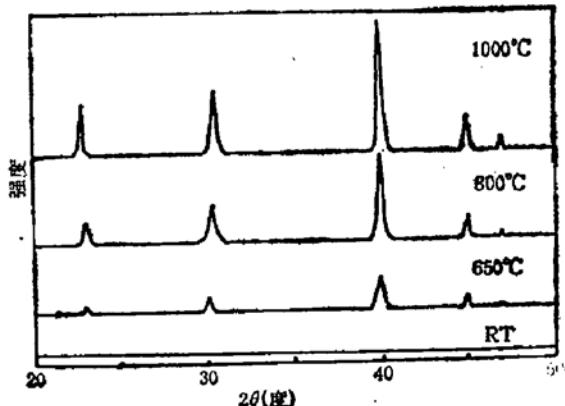


图 2 未退火及退火  $650^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$  和  $1000^{\circ}\text{C}$  的共溅射 ( $\text{Mo-Si}/\text{Si}$ ) 样品的 X-光衍射谱, 使用 Cu 靶

表1 (101)、(110)和(103)衍射峰计算的 MoSi<sub>2</sub> 晶粒的尺度及平均尺度

退火温度 (°C)	D(nm)			$\bar{D}$ (nm)
	(101)	(110)	(103)	
650	25	24	27	25
700	26	25	27	26
800	70	58	72	67
900	90	82	89	87
1000	102	98	100	100

## 2. 价带谱

Mo、MoSi<sub>2</sub> 非晶膜和 1000°C 退火的多晶 MoSi<sub>2</sub> 的 UPS 谱如图 3 所示。在超高真空中 Ar<sup>+</sup> 激射清洗的 Mo 片的 UPS 谱，可明显观察到三个峰，分别在费米能级以下 0.2 eV(A)，1.8 eV(B) 和 2.9 eV(C) 处。A、B 峰对应非键 d 电子的贡献。B 峰代表布里渊区  $\Gamma$  点三重简并的三个带所对应的状态的发射，来自 Mo4d 电子的  $t_{2g}$  轨道 ( $d_{xy}, d_{xz}$  和  $d_{yz}$  对称) 的贡献<sup>[9]</sup>。A 峰主要来自在  $\Gamma$  点二重简并的 Mo4d  $e_g$  轨道 ( $d_{x^2-y^2}$  和  $d_{z^2}$ ) 的贡献<sup>[9]</sup>，这两个轨道所对应的状态大部分在费米能级以上，只有少量状态在费米能级以下被电子填充。C 峰主要来自 s-d 杂化状态的贡献<sup>[9]</sup>。非晶和多晶 MoSi<sub>2</sub> 的 UPS 谱没有观察到明显的变化，这可能反映了非晶态的近程有序及在 MoSi<sub>2</sub> 形成过程中，晶格弛豫对价带影响很小。MoSi<sub>2</sub> 的 UPS 谱与纯 Mo 相比有较大变化，相对于 B 峰，A 峰强度有所增加，B 峰增宽，C 峰消失，同时在费米能级以下 8 eV 处出现较宽的 D 峰，其峰值与 Si3sp 峰相对应<sup>[10]</sup>。由于 Si3p 的电离截面与 Mo4d 相比很小 ( $\sigma_{4d}/\sigma_{3p} \sim 80$ <sup>[11]</sup>)，在 UPS 谱中 Si3p 峰被 Mo4d 峰所掩盖。HeII (40.8 eV) 和 MgK<sub>a</sub> (1253.6 eV) 激发的价带谱具有类似的性质。

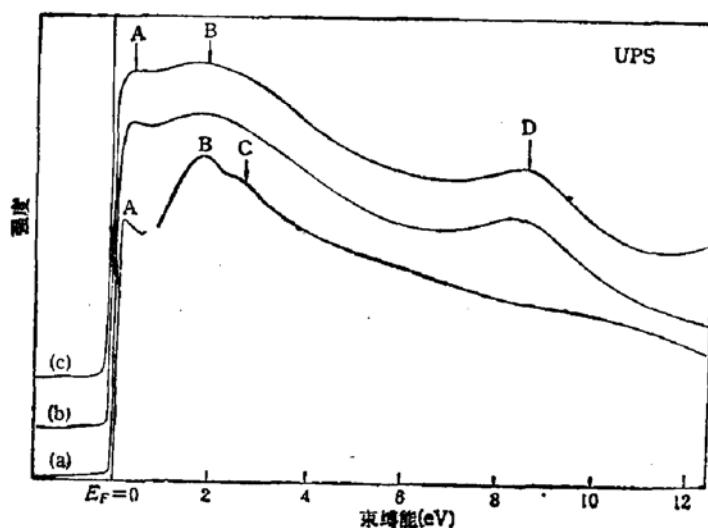


图3 纯 Mo, 未退火 (Mo-Si)/Si 合金膜及 1000°C 退火的 (Mo-Si)/Si 样品的 UPS 谱

(a) 纯 Mo, (b) 未退火 (Mo-Si)/Si, (c) 退火 1000°C 的 (Mo-Si)/Si

在多晶的 MoSi<sub>2</sub> 中，Mo-Mo 键长与纯金属 Mo 相比有所增加，d-d 电子相互作用减弱，d-s 电子杂化作用也随之减弱，金属性转变为半金属性。表现在 UPS 谱中，与 d-

*s* 杂化有关的 C 峰消失。同时, Mo4*d* 与 Si3*p* 轨道有强烈的杂化作用, 参与杂化的 Mo4*d* 轨道主要是在  $\Gamma$  点三重简并的  $t_{2g}$  轨道 ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  和  $d_{zx}$ ), 而  $e_g$  轨道与周围的 Si 原子几乎没有相互作用<sup>[12]</sup>, 所以 A 峰强度保持不变。Si3*p* 和  $t_{2g}$  轨道杂化形成成键态和反键态。反键态位于费米能级以上, 没有电子填充; 成键态在非键态以下, *d* 电子部分转移到成键态中去。在 UPS 谱中,  $t_{2g}$  轨道和成键态迭加在一起, 使 B 峰加宽。同时, 强度与 A 峰相比有所降低。

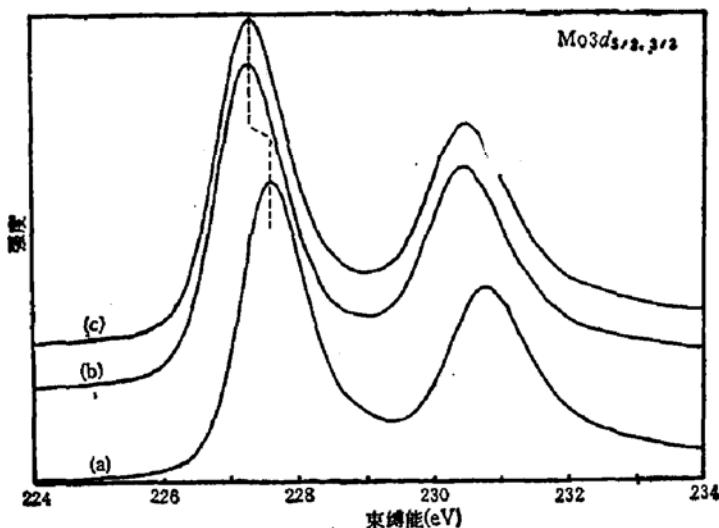


图 4 纯 Mo, 未退火及 1000°C 退火的(Mo-Si)/Si 的 Mo3*d*<sub>5/2,3/2</sub> 芯能级谱。使用 Mg 靶  
 (a) 纯 Mo, (b) 未退火的 (Mo-Si)/Si  
 (c) 1000°C 退火的 (Mo-Si)/Si 样品

### 3. 芯能级谱

纯 Mo 和 MoSi<sub>2</sub> 的 Mo3*d*<sub>5/2,3/2</sub> 芯能级谱如图 4 所示。形成 MoSi<sub>2</sub> 后, MoSi<sub>2</sub> 的 3*d* 能级相对于纯 Mo 向低束缚能方向有  $0.3 \pm 0.05$  eV 的化学位移; Si2*p* 相对于纯 Si 化学位移则很小。非晶和多晶的 MoSi<sub>2</sub> 之间没有观察到明显的化学位移。作为比较, 我们测量了与 MoSi<sub>2</sub> 性质类似的 WSi<sub>2</sub> 的化学位移。在 WSi<sub>2</sub> 中, W4*f*<sub>7/2</sub> 芯能级相对于纯 W 向低束缚能方向有  $0.2 \pm 0.05$  eV 的化学位移, Si2*p* 芯能级位移很小。MoSi<sub>2</sub> 和 WSi<sub>2</sub> 两种硅化物金属元素芯能级的化学位移方向与其他硅化物(例如 TiSi<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>Si, Pd<sub>2</sub>Si 和 NiSi<sub>2</sub> 等)金属芯能级化学位移相反<sup>[13]</sup>。为了研究表面结构对芯能级化学位移的影响, 在同一样品上, 首先用 2kV, 20μA 的 Ar<sup>+</sup> 束溅射清洗样品表面, 在 850°C 退火 30 分钟, 测量其芯能级谱。然后用不同能量的离子束 (0.7keV, 1.5keV, 2keV, 3keV 和 5keV) 溅射样品表面, 得到相同的峰位和峰形。Mg 靶激发的 Mo3*d*<sub>5/2</sub> 峰的逃逸深度为 13.6 Å, 需取样深度大约为逃逸深度的 3 倍, 所以此化学位移属于体效应。

在 MoSi<sub>2</sub> 硅化物中, Mo 的 *d* 电子与 Si 的 *p* 电子具有强烈的杂化作用, 使金属状态的 *d-s* 电子杂化状态有较大的变化, Mo 原子周围的电子云随之改变, 伴随着 *d* 电子和 *s* 电子的电荷转移, 而 Mo 与 Si 原子之间的电荷转移则很小<sup>[14]</sup>。在金属状态的 Mo 原子, 平均 *d* 电子数为 4.6, 而在硅化物状态, 由于 *d-s* 杂化减弱, 其电子组态倾向于原子状态的组态, Mo 原子基态的电子组态为 *d*<sup>5</sup>*s*<sup>1</sup>, 而不是 *d*<sup>4</sup>*s*<sup>2</sup>。这是由于 5 个 *d* 电子处于

半满状态,使基态更稳定。因此,电子组态的变化可以表示为:

$$d^{4.6} s^{1.4} \longrightarrow d^{4.6+\Delta} s^{1.4-\Delta} \text{ 其中 } 0 \leq \Delta \leq 0.4$$

即  $s$  电子向  $d$  电子转化,与其他硅化物的电子转移方向相反 ( $d$  电子向  $s$  电子转移)。价电子电荷转移  $\Delta n_v$ ,其芯能级电子电位的变化可以写为  $U^{cv} \Delta n_v$ ,其中  $U^{cv}$  是价电子与芯能级电子之间的有效库仑积分。由于  $s$  电子与  $d$  电子相比是非常扩展的,所以其库仑积分  $U^{sd}$  比  $U^{dd}$  小一个量级<sup>[15]</sup>。如果认为电子组态的变化是影响化学位移主要因素,则化学位移可以表示为<sup>[16]</sup>:

$$\Delta = -\Delta n_v (U^{cd} - U^{sd}) \approx -\Delta n_v U^{cd}$$

$d$  电子数增加,  $Mo3d_{5/2}$  芯能级向低束缚能方向移动。 $WSi_2$  与  $MoSi_2$  具有类似的电子状态,金属状态也具有类似的性质,所以  $W4f$  与  $Mo3d$  具有类似的化学位移。

#### 4. 俄歇谱

Mo 和  $MoSi_2$  样品 X-光激发的  $MoM_{4,5}VV$  俄歇谱如图 5 所示,在纯 Mo 样品积分俄歇谱中,存在两个峰 (A 和 B),B 峰的相对强度大于 A 的强度,A、B 相距 2eV。在  $MoSi_2$  样品中,存在四个峰 ( $a$ ,  $b$  和  $a'$ ,  $b'$ ), $a$  峰相对强度大于  $b$  峰的强度, $a$ ,  $b$  峰相距为 2eV。在  $MoSi_2$  中, $a$ ,  $b$  峰相对于纯 Mo 向低动能方向有 0.3eV 的化学位移。 $a'$  和  $b'$  相对距离为 2eV, $a$  和  $a'$  之间的能量差为 6.2eV。3keV 电子束激发的  $M_{4,5}VV$  非微分谱具有类似的性质,在微分谱中虽然损失了部分化信息,但也能清楚地看到谱形的变化。在  $MoLMM$  和其他内壳层跃迁的俄歇谱中没有观察到明显的变化。

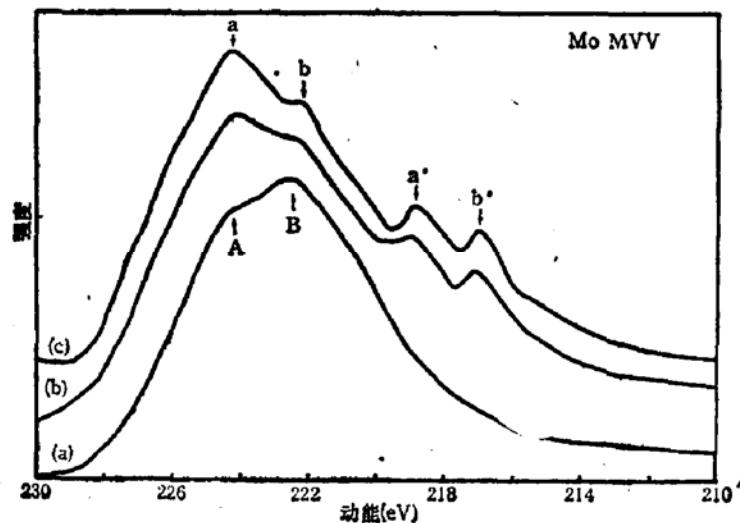
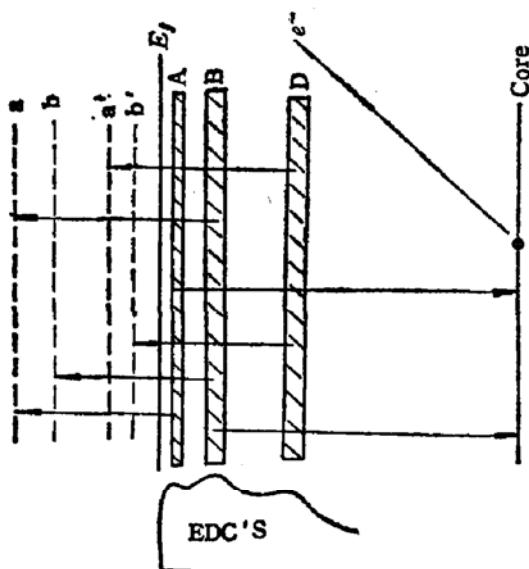


图 5 纯 Mo (a), 未退火 (b) 和 1000℃ 退火(c) 的 (Mo-Si)/Si 样品的  $MoM_{4,5}VV$  俄歇谱

与价带有关的俄歇谱的变化主要取决于价带的变化,芯能级的影响可以忽略。在  $MoSi_2$  化合物中,由于 Mo-Si 价电子的相互作用,在俄歇谱中观察到了交叉跃迁的现象。图 6 给出了  $MoSi_2$  的  $MVV$  俄歇跃迁示意图。价带谱中 A, B 峰与芯能级跃迁产生三个峰,其中由于  $M_{4,5}-A-A$  跃迁几率较小,在 AES 中没有观察到这个峰存在。 $a$  峰对应  $M_{4,5}-A-B$  和  $M_{4,5}-B-A$  的跃迁; $b$  峰对应  $M_{4,5}-B-B$  的跃迁。A, B 之间相距 2eV,俄歇谱中  $a$ ,  $b$  峰相距大约为 2eV。 $a'$  和  $b'$  分别对应  $M_{4,5}-A-D$  和  $M_{4,5}-B-D$  之间

图6  $\text{MoSi}_2$  的  $\text{MoMVV}$  俄歇跃迁示意图

的交叉跃迁。 $D$ 与 $B$ 相距为 $6.2\text{eV}$ , 相对应 $a'$ 和 $a$ 距离为 $6.3\text{eV}$ , 与实验结果相符。对于纯 Mo, 在价带谱中 A 峰较 B 峰弱, 不存在 D 峰。表现在俄歇谱中, A 峰的强度小于 B 峰, 不存在  $a'$  和  $b'$  峰。形成硅化物后, B 峰强度减弱, 表现在俄歇谱中  $a$  峰强于  $b$  峰。

#### 四、结 论

1. 对共溅射 Mo-Si 合金膜低于 $600^\circ\text{C}$ 退火, 未观察到  $\text{MoSi}_2$  晶粒的存在。高于 $650^\circ\text{C}$ 退火,  $\text{MoSi}_2$  晶粒开始形成并随退火温度增高而增大, 用 X-光衍射峰宽计算了不同退火温度的晶粒大小。

2.  $\text{MoSi}_2$  的价带谱与纯金属 Mo 有较大的差别,  $\text{Mo}3d_{5/2}$ - $\text{Si}3p$  杂化使在  $\Gamma$  点三重简并的  $t_{2g}$  轨道对应的峰加宽, 强度降低,  $\text{Si}3p$  峰出现在费米能级以下 $8\text{eV}$  处。

3.  $\text{MoSi}_2$  形成后,  $\text{Mo}3d_{5/2}$  芯能级相对于纯金属向低束缚能方向有 $0.3\text{eV}$  的化学位移, 未观察到  $\text{Si}2p$  芯能级的化学位移。产生化学位移的主要原因是由于电子组态的变化。

4. 在 X-光激发的  $\text{Mo M}_{4,5}VV$  积分俄歇谱中, 观察到  $\text{Mo}4d$  与  $\text{Si}3p$  的俄歇交叉跃迁。

#### 参 考 文 献

- [1] K. N. Tu and J. W. Mayer, *Thin Films Interdiffusion and Reactions*, ed. by J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer (Wiley, New York, 1978), p 359.
- [2] M. -A Nicolet and S. S. Lau, *VLSI Electronics, Microstructure Science*, vol. 6, ed. by N. G. Einspruch and G. B. Tarrabce, Chap. 6, (1983).
- [3] S. P. Muraka, *Silicides for VLSI Applications*, (New York, 1983).
- [4] C. Calandra, O. Bisi and G. Ottaviani, *Surf. Sci. Reports*, 4, 271 (1985).
- [5] G. Rossi, *Surf. Sci. Reports*, 7, 1(1987).
- [6] J. H. Weaver, V. L. Moruzzi and F. A. Schmidt, *Phys. Rev.*, B23, 2916 (1981).
- [7] 许顺生, 金属 X-射线, 上海科技出版社, 1962, P304.
- [8] R. C. Cinti, E. Al Khoury, B. K. Chakraverty, and N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, B14, 3296 (1976).

- [9] F. Forstman and V. Hoine, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 1419 (1970).
- [10] M. Azizan, T. A. Nguyen and R. Cinti, *Surf. Sci.*, **178**, 17(1986).
- [11] J. J. Yeh and I. Lindau, *At. Data and Nucl. Data Table*, **32**, 1 (1985).
- [12] 徐永年,复旦大学研究生毕业论文(1985)。
- [13] 李宝骐,季明荣,吴建新,许振嘉,半导体学报,**9**,484(1988)。
- [14] A. Franciosi, J. H. Weaver, and F. A. Schmidt, *Phys. Rev.*, **B26**, 546 (1982).
- [15] D. Spanjard, G. Guillot, M. C. Desjonqueves, and G. Treglia, *Surf. Sci. Reports*, **5**, 1(1985).
- [16] R. M. Friedman, J. Hudis, M. L. Perlman, and R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **B8**, 2433 (1973).

## Electronic Structure and Formation of MoSi<sub>2</sub> Silicide

Li Baoqi, Ji Mingrong, Wu Jianxin,

(University of Science and Technology of China, Hefei)

Hsu Chenchia and Yian Jiang

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

### Abstract

The properties of electronic structure and formations of MoSi<sub>2</sub> silicide prepared by co-sputtering Mo and Si atoms on silicon substrates under the condition of the steady thermal annealing are investigated with the techniques including XPS, UPS, AES, X-ray diffraction and Ramman scattering spectroscopy.

**KEY WORDS:** Interfaces, Metal-Semiconductors, Photoemission Spectroscopies