

# Pd/W/Si (111) 多层膜形成硅化物的研究\*

施一生\*\* 赵特秀 刘洪图 王晓平

(中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026)

1990年11月7日收到。1991年4月14日修改定稿

本文对 Pd/W/Si (111) 多层膜系统在稳定退火条件下形成硅化物作了研究。实验结果表明, 富 Pd 组分的多层膜对 WSi<sub>2</sub> 的晶化有明显的诱导作用。多层膜中单层膜厚的增加减弱了诱导晶化作用。利用多层膜可模拟共沉积多元膜, 实现硅化物的浅接触。

## 一、引言

在大规模集成电路中, 为了提高电路的性能, 器件向小尺寸、浅结发展。由于结浅, 铝作为欧姆接触和互连材料造成短路使器件失效是一个严重的问题。因此接触金属化系统是人们十分关心的课题。人们对实现硅化物的浅接触采用了许多方法<sup>[1]</sup>, 如: 利用共沉积 M<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> 和在 Si 衬底上共沉积 M<sub>1x</sub>M<sub>2y</sub> 膜等。文献[2]报道了用共沉积的方法在 Si 衬底上制成富 Pd 的 Pd-W 合金膜, 使 WSi<sub>2</sub> 的晶化温度降低为 600°C, 而沉积在 Si 衬底上的 W 形成 WSi<sub>2</sub> 的晶化温度为 700°C<sup>[3]</sup>。这种诱导晶化使难熔金属硅化物的晶化温度明显降低, 已有许多文章报道过<sup>[4-6]</sup>。我们用衬底托盘可移位的超高真空多靶溅射仪, 在 Si 单晶衬底上制成 Pd/W/Si (111) 多层膜, 经真空退火后 X 射线衍射谱直观地表明: 富 Pd 组分的 Pd/W/Si (111) 多层膜, 受诱导晶化的作用, WSi<sub>2</sub> 的晶化温度明显降低, 在高温真空退火的条件下受诱导晶化作用使 WSi<sub>2</sub> 的晶粒尺度明显增大。另外, 多层膜中单层膜厚的改变对诱导晶化的影响也进行了分析。实验发现利用多层膜结构完全可以模拟共沉积来实现硅化物的浅接触, 且比共沉积方法有易调节组分比、控制均匀和精确等优点。

## 二、实 验

实验采用了电阻率为 1.2—1.8 Ω·cm, (111) 取向的 n 型硅片作为衬底, 衬底表面经常规抛光处理。在 Pd/W 多层膜沉积之前, 衬底经过严格的清洁处理, 去掉表面有机物沾污, 并用稀 HF 溶液 (HF:H<sub>2</sub>O = 1:9) 漂洗以除去表面自然氧化层, 用高纯氮气吹干后立即放入溅射设备的真空室内。

多层膜的制备是在超高真空多靶溅射设备中完成的。Pd 膜由射频溅射沉积而成, 溅射功率为 500 瓦, W 膜由直流高压溅射沉积而成, 溅射电压为 3500 伏。两靶在同一真空中

\* 中国科学技术大学结构分析开放实验室科研基金资助课题。

\*\* 现址: 江苏盐城师专物理系, 224002。

室中, 我们用单板机控制转动控制仪, 来控制样品在靶位停留时间, 从而制备成所需要的不同厚度的依次交叠的  $Pd/W/\cdots/Si(111)$  多层膜, 每单层的厚度可控制样品在靶位的停留时间来确定。溅射系统采用高纯金属钨和钯( $>99.99\%$ )为靶, 在  $4.7\text{ Pa}$  的高纯氩( $>99.99\%$ )气氛中溅射淀积  $Pd/W$  多层膜。溅射系统的本底真空调度为  $5.3 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ , 衬底温度为室温。然后在真空退火炉中进行退火, 真空度为  $2.7 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ , 退火温度分别为  $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  和  $900^\circ\text{C}$ , 退火时间为 60 分钟。

$X$  射线衍射高角度分析是在日本理学 Rigaku D/MAX-rA 型转靶  $X$  射线衍射仪上完成的, 分析时  $X$  射线管的工作电压为 40 千伏, 工作电流为 100 毫安,  $X$  光源为  $CuK\alpha$  射线,  $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ 。

### 三、实验结果

#### 1. $Pd_{80}W_{20}/Si(111)$ 多层膜的 $X$ 射线衍射谱

图 1 为组分比  $Pd_{80}W_{20}$  的富  $Pd$  多层膜经真空退火后的  $X$  射线衍射谱, 多层膜的总厚度约  $1600\text{ \AA}$ , 总层数为 240 层, 图中去除了  $Si(111)$  衬底的(111)和(222)衍射峰(图 2.3 中亦去除了该峰)。

如图所示, 样品经  $600^\circ\text{C}$  退火后,  $Pd/W/Si(111)$  多层膜系统已晶化,  $Pd_2Si$  的衍射峰较强, 半高宽度较窄, 表明  $Pd_2Si$  的晶化程度较好。我们感兴趣的是  $WSi_x$  的晶化情况, 图中所示  $Pd_2Si$  晶化的同时,  $WSi_x$  也开始晶化, 较明显的衍射峰有  $WSi_2$  的(101)、(110)、(103)、(112)、(114)和(105)的衍射峰。由于晶化温度较低,  $WSi_2$  的晶化程度不太好。

随着退火温度的升高,  $Pd_2Si$  的晶化程度变化不明显, 但  $WSi_x$  的晶化程度有明显的提高。退火温度从  $600^\circ\text{C}$  提高到  $700^\circ\text{C}$  和  $800^\circ\text{C}$ , 只是使硅化物的晶化程度提高, 没有发生物相变化。退火温度为  $700^\circ\text{C}$  时出现了  $WSi_2$  的(002)面衍射峰, 此峰与其他硅化物的衍射峰不重合, 是独立的较为明显的特征峰, 退火温度升高到  $800^\circ\text{C}$ , (002)峰增强变锐, 相应的  $WSi_2$  的其他衍射峰也增强变锐, 这表明随着退火温度的升高,  $WSi_x$  的晶化质量有较大的改善, 同时生成量也增多了。退火温度升高后没有出现氧化物峰。

样品的退火温度由  $800^\circ\text{C}$  变成  $900^\circ\text{C}$  时, 钯硅化物有一个相变, 即从  $Pd_2Si$  相变成了  $PdSi$  相, 这与文献[7]中报道的结果相符。而  $WSi_x$  没有物相变化。

$X$  射线衍射谱中有众多的衍射峰出现, 说明此  $PdSi_x$ 、 $WSi_x$  薄膜是多晶结构, 随着退火温度的改变, 各衍射峰没有出现大幅度的增高或降低, 表明  $n-(111) Si$  衬底上生长的  $WSi_x$  薄膜和  $PdSi_x$  薄膜不存在择优取向。

#### 2. 单层膜厚的改变对形成硅化物的影响

图 2 为四个薄膜样品经  $600^\circ\text{C}$  退火后的  $X$  射线衍射谱。我们改变了这四个样品的单层  $W$  膜厚度(相应单层  $Pd$  膜厚度也改变), 通过调整多层膜的总层数, 使多层膜的总厚度不变, 都在  $1600\text{ \AA}$  左右, 且保持  $Pd-W$  原子的原子组分比均为  $Pd_{80}W_{20}$ 。四个样品的单层  $W$  膜厚度从下而上分别为: (a) 样品的  $W$  膜厚度为  $5.2\text{ \AA}$ , (b) 样品的  $W$  膜厚度为  $8.0\text{ \AA}$ , (c) 样品的  $W$  膜厚度为  $10.8\text{ \AA}$ , (d) 样品的  $W$  膜厚度为  $13.6\text{ \AA}$ 。由图可见, (a)

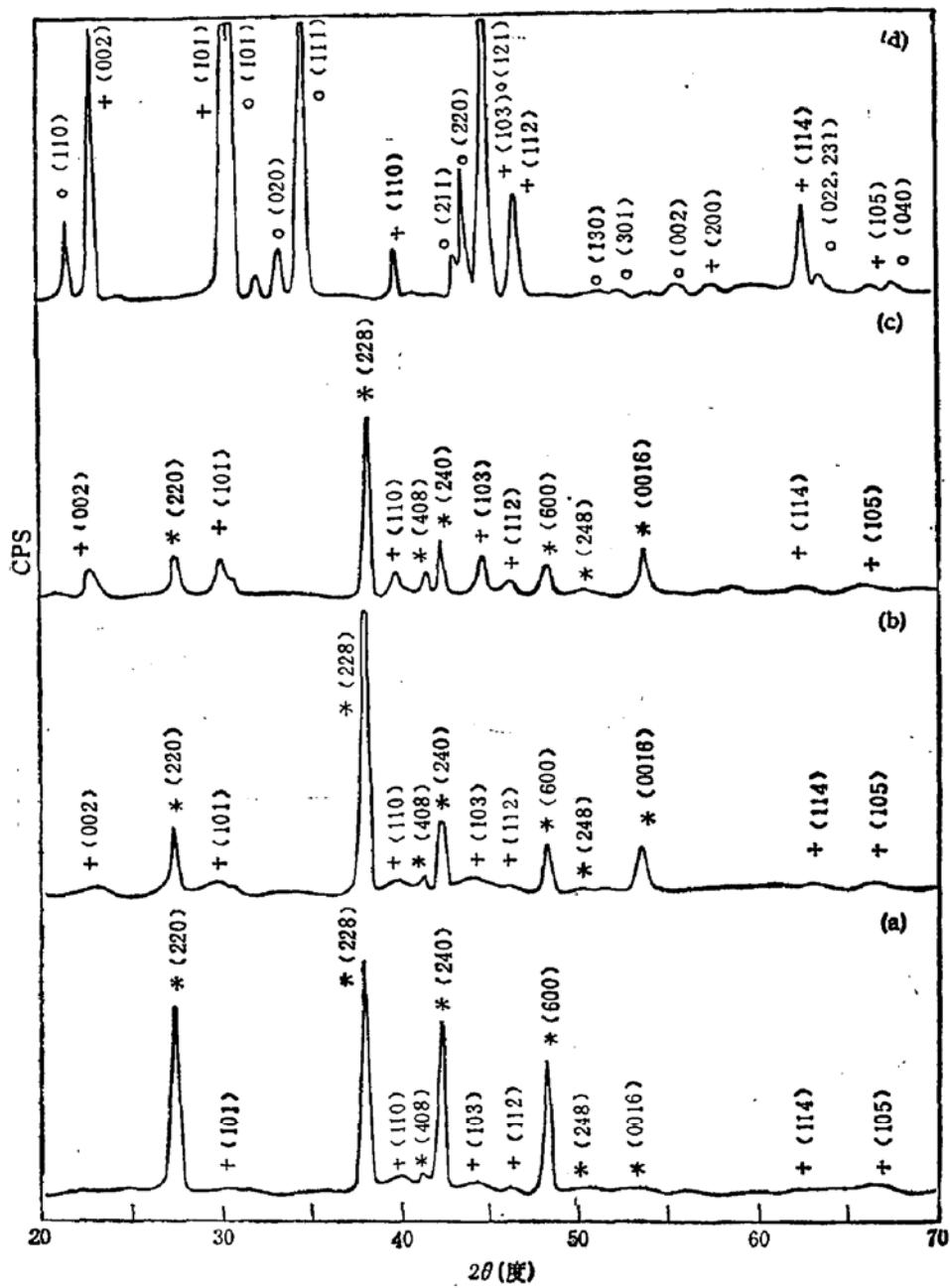


图1 Pd/W/Si(111)多层膜退火后的X射线衍射谱  
○ PdSi的衍射峰, \* Pd<sub>2</sub>Si的衍射峰, + WSi<sub>2</sub>的衍射峰

(a) 退火温度为600℃ (b) 退火温度为700℃ (c) 退火温度为800℃ (d) 退火温度为900℃

样品的晶化程度较好,生成了Pd<sub>2</sub>Si和WSi<sub>2</sub>相,即为图1中600℃退火的那种情况,(b)样品生成的是Pd的面心立方相,峰为(111)、(200)和(220),只有少量的Pd与Si反应生成了Pd<sub>2</sub>Si,出现了强度很弱的(600)和(0016)峰;没有迹象表明有WSi<sub>x</sub>生成。(c)(d)样品只生成了面心立方的Pd<sub>2</sub>和W,无硅化物生成。

图3为上述四种样品经700℃退火后的X射线衍射谱,(a)样品晶化较好。另外三个样品都有Pd的晶粒生成,X射线衍射谱中都有面心立方Pd(111)、(200)和(220)面的衍射峰。(b)样品有Pd<sub>2</sub>Si生成,出现了Pd<sub>2</sub>Si的(228)、(240)、(600)和(0016)

注:图1,2,3中(0016)峰应为(0016)。

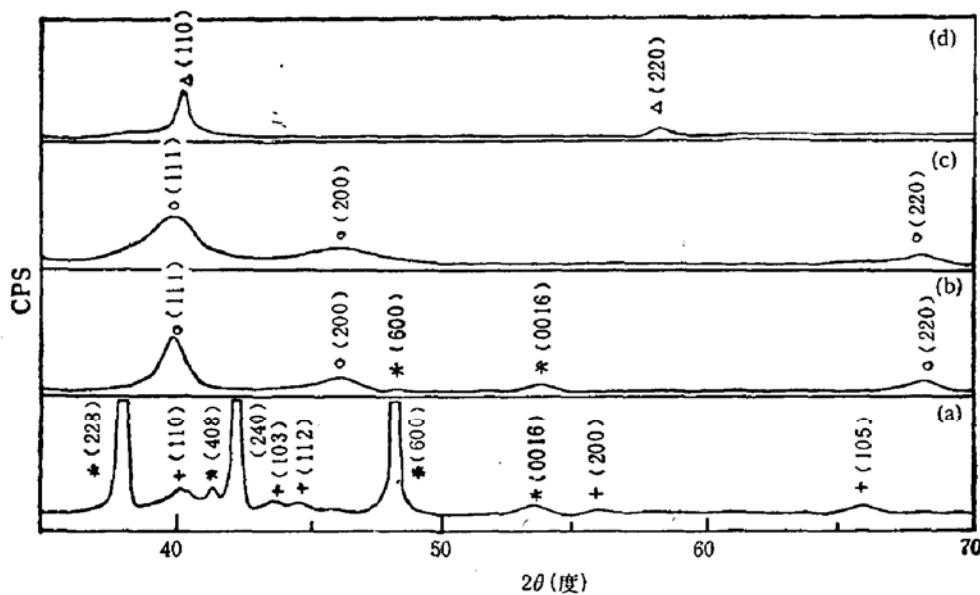


图 2 不同单层膜厚的多层膜经 600°C 退火后的 X 射线衍射谱  
 △ W 的衍射峰 ○ Pd 的衍射峰 \* Pd<sub>2</sub>Si 的衍射峰 + WSi<sub>2</sub> 的衍射峰

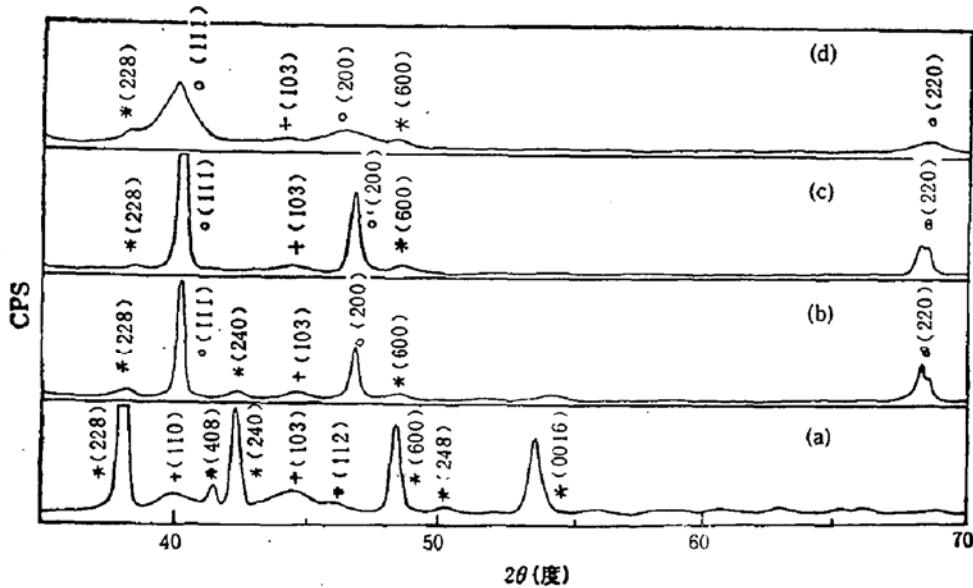


图 3 不同单层膜厚的多层膜经 700°C 退火后的 X 射线衍射谱  
 ○ Pd 的衍射峰 \* Pd<sub>2</sub>Si 的衍射峰 + WSi<sub>2</sub> 的衍射峰

面的衍射峰，而且还出现了强度较弱的 WSi<sub>2</sub> 的 (103) 面的衍射峰，表明 (b) 样品有 WSi<sub>2</sub> 生成。 (c) 样品和 (d) 样品的晶化状况与 (b) 样品类似，也生成了 Pd<sub>2</sub>Si 和 WSi<sub>2</sub> 只是衍射峰更不明显，晶粒更小。这四种样品经更高温度退火后，薄膜的晶化状况类似，衍射峰都很强且锐。

以上实验结果表明，多层膜的单层厚度的改变对薄膜的硅化物形成有较大的影响。这些影响主要来自 W 膜单层厚度的增加，增加了 W 膜对 Si 和 Pd 在多层膜中扩散的阻挡作用。且破坏了原子周围的富 Pd 环境，使诱导晶化作用减弱。

## 四、讨 论

$WSi_x$  的晶化温度在有富 Pd 环境时为 600°C 左右, 没有富 Pd 环境时为 700°C, 这表明富 Pd 环境对  $WSi_x$  的晶化有明显的诱导作用。我们认为这种诱导晶化作用, 主要是因为 W 在富 Pd 环境中使 W 原子之间的键合减弱, 晶化激活能降低, 从而  $WSi_x$  的晶化容易, 降低了  $WSi_x$  的晶化温度。

富 Pd 环境的诱导晶化作用不仅降低了  $WSi_x$  的温度, 而且还有利于  $WSi_x$  晶粒的长大, 这从图 1 的 X 射线衍射谱中可以看出这一点。如果用  $\lambda$  表示单色 X 射线的波长,  $\theta$  为入射光束与某一组晶面所成的掠射角,  $D$  为垂直于这组反射面的晶粒尺度, 则衍射峰的半高宽度  $\beta$  可由下式表示:

$$\beta = k\lambda/D \cos\theta$$

其中  $k$  是常数。我们估算一下经 900°C 退火后的  $WSi_2$  的晶粒尺度,  $WSi_2$  的 (002) 特征峰的强度很强且很锐, 通过计算可知  $WSi_2$  的晶粒尺度在 1300 Å 左右, 远比  $WSi_x$  共沉淀积合金膜经 1000°C 退火后的 900 Å 的晶粒大。

多层膜中单层 W(和 Pd) 膜厚的改变对形成硅化物有很大的影响。当单层 W 膜厚大于某一厚度时(如我们的实验中单层 W 厚度大于 8.0 Å 左右), 虽然 Pd-W 膜的组分比还是  $P_{80}W_{20}$ , 但是因 W 层膜较厚, W 膜中 W 原子与 W 原子之间的键合状况较好, W 原子周围形成不了富 Pd 环境, 这样虽然组分比还是富 Pd, 也不具有诱导晶化的作用,  $WSi_x$  的晶化温度与单晶硅衬底上淀积 W 单层膜的晶化温度一样。实验结果表明这样的样品经高温退火后(如 900°C), 多层膜充分混合, 形成 Pd-W 固溶体合金膜, 仍具有富 Pd 环境对  $WSi_x$  诱导晶化的性能。

当单层 W 膜厚小于某一定数值时(如 5.0 Å 左右), 多层膜有较明显的诱导晶化作用。厚度为几个埃的膜在单原子层线度内, 这时再原位淀积较厚的 Pd 层, 使 W 原子被 Pd 原子包围, 形成富 Pd 环境导致诱导晶化。根据这些结果我们可以适当减小多层膜的单层厚度模拟共沉淀积多元膜, 来实现硅化物的浅接触的目的。

利用多层膜来模拟共沉淀积多元膜有许多优点, 如:

1. 我们可以适当减小多层膜中单层膜的厚度, 可使得两种元素充分均匀地混合, 而且可以做到横向、纵向都混合均匀。我们知道, 共沉淀积多元膜常采用的方法有复合靶法、双源法等, 这些方法很难做到横向、纵向都均匀地混合。

2. 我们可以通过控制样品在靶位上停留的时间, 来控制两膜厚的比, 从而控制多层膜中原子的组分比, 这样原子的组分比可以任意地选择, 而且精确。而复合靶法和双源法, 特别是复合靶法共沉淀积多元膜是很难做到原子组分比的任意选择。

## 五、结 论

1. 对原位淀积富 Pd 的 Pd/W/Si(111) 多层膜 600°C 60 分钟退火,  $WSi_x$  的晶粒开始形成且随退火温度升高而晶粒尺度增大, 富 Pd 环境对  $WSi_x$  的晶化有诱导晶化作

用,降低了  $WSi_x$  的晶化温度,增大了  $WSi_x$  的晶粒尺度。

2. 多层膜中单层膜厚的改变对薄膜系统的晶化有较大的影响,此影响来自单层膜厚的增加,导致形不成W原子周围的富Pd环境,诱导晶化作用减弱了。

3. 适当减薄多层膜中的单层膜厚。可用多层膜模拟共淀积多元膜,实现硅化物的浅结接触。

### 参 考 文 献

- [1] S. Kitzinger and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **52**, 305(1981).
- [2] M. Ezeuberg and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **53**(3), 1577(1982).
- [3] K. N. Tu and J. W. Mayer, in *Thin Film Interdiffusion and Reactions*, edited by J. M. Poate, K. N. Tu and J. W. Mayer (Wiley, New York, 1978), Chap. 10.
- [4] 金澍等,半导体学报, **10**, 3(1989).
- [5] C. C. Tsai, et al., *Physica*, **117B** and **118B**, 953(1983).
- [6] H. T. G. Hentzell, et al., *Met. Lett.*, **3**, 255(1985).
- [7] G. Ottaviani and J. W. Mayer, in "Reliability and Degradation Device and Circuits" (M. S. Howes and D. V. Margan, eds) Wiley, New York, 1981.

## Study on Silicide Formation of Pd/W/Si(111) Multilayer Film

Shi Yisheng Zhao Texiu Liu Hongtu and Wang Xiaoping

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

### Abstract

Study on the silicide formation of Pd/W/Si(111) multilayer film under steady thermal annealing is reported. The results show that Pd-rich multilayer film is favorable for crystallization of  $WSi_x$ . The increase of film thickness can reduce induced-crystallization action. The use of multilayer film in imitation of codeposition can realize shallow silicide contacts.