

Pd/W/Si(111) 双层膜界面 X 射线光 电子能谱与俄歇电子能谱研究*

施一生¹⁾ 赵特秀 刘洪图 王晓平

中国科学技术大学物理系, 合肥 230026

1991年9月23日收到

利用 X 射线衍射 (XRD), X 射线光电子能谱 (XPS) 和俄歇电子能谱 (AES) 对 Pd/W/Si(111) 界面进行了研究. 实验结果表明, 当系统作低温退火时, 受 W 膜的阻挡, 未生成硅化物, 但 Pd/W 界面和 W/Si(111) 界面均有互扩散. 升高退火温度, Pd-W 原子在 Si 衬底上形成互溶体, Pd 原子已穿过 W 阻挡层而到达 W/Si(111) 界面处, 随着退火温度的继续升高, 首先在 W/Si(111) 界面处生成 PdSi₂, WSi₂ 也随之生成, 这样就形成 Pd-W 原子分布的“反转”, 在薄膜的内层形成 PdSi₂, 实现了硅化物的浅接触, 而在薄膜的外层形成了 WSi₂. 这一难熔金属硅化物的保护层.

PACC: 6855; 7340; 6140

一、引 言

由于大规模集成电路的发展, 使得对半导体器件工艺的要求不断地提高, 这方面的工作显示出它的生命力和重要性. 在微电子器件的设计和制作中, 最重要环节之一是如何实现理想的金属-半导体接触. 因而对这方面的研究具有相当的重要性.

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^[1,2]. 人们对实现硅化物的浅接触采用了许多方法^[3], 如: 利用共淀积 M₁Si_x、Si 衬底上原位淀积双层金属膜和在 Si 衬底上共淀积 M₁M₂ 膜等. Mayer 等人^[4]利用卢瑟福背散射谱 (RBS) 和 XRD 等方法, 研究分析了 Pd-V/Si(111) 复合膜和 Pd/V/Si(111) 双层膜的界面反应. 他们发现, Pd/V/Si(111) 双层膜形成硅化物后出现 Pd, V 原子组分深度分布的“反转”, 在 Si 衬底界面处形成硅化物的浅接触, 而在薄膜的外层形成难熔金属硅化物的保护层.

我们在对 Pd/W/Si(111) 多层膜的界面反应研究中^[6]发现, 多层膜中单层膜厚的改变对多层膜的晶化影响较大. 本文中采用 XRD, XPS 和 AES 等方法研究 Pd/W/Si(111) 双层膜的界面反应和退火行为, 得到新的重要结果. 揭示了 Pd/W/Si(111) 双层膜系统的晶化规律和界面反应情况, 以及真空热处理对界面反应和界面元素互扩散的影响. 证实和补充了 Mayer 等人提出的 Pd/V/Si(111) 界面反转和形成硅化物的模型^[4].

* 中国科学技术大学结构分析开放研究实验室科研基金资助的课题.

1) 现在地址: 江苏盐城师范专科学校物理系, 盐城 224002.

二、实 验

实验采用的衬底是单面抛光的 n 型 Si 片,衬底表面取向为(111),电阻率为 $1.2\sim 1.8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在 Pd/W 双层膜淀积之前,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 ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$) 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,双层膜的制备在超高真空多靶溅射仪上完成。Pd 膜由射频溅射淀积而成,溅射功率为 500W, W 膜由直流高压溅射淀积而成,溅射电压为 3.5kV。两靶在同一真空室中,在衬底 Si 上先淀积上一层 $240 \text{ \AA}$ 的 W 膜,然后再原位淀积上一层 $1000 \text{ \AA}$ 的 Pd 膜。膜厚由已知的淀积速率而确定。溅射系统采用高纯金属 W 和 Pd ($>99.99\%$) 为靶,在 $3.5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 的高纯 H_2 ($>99.99\%$) 气氛中溅射淀积 Pd/W 双层膜。溅射系统的本底真空度为 $4.0 \times 10^{-7} \text{ Torr}$,衬底温度为室温。然后在真空退火炉中进行热处理,真空度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$,退火温度从 610°C 到 750°C 不等,退火时间均为 60min。

样品的 X 射线衍射高角分析在 Eeigerflex D/max-rA 转靶 X 射线衍射仪上完成,分析时 X 射线管的工作电压为 40kV,工作电流为 100mA, X 射线源为 $\text{CuK}\alpha$ 射线, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 。Pd/W/Si(111) 双层膜界面的 XPS 实验和 AES 实验采用 ESCA LAB-MARK-II 多功能电子能谱仪,在 $1.0 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ 的超高真空条件下进行。测量中, XPS 的通过能为 20eV,激发光源用 $\text{AlK}\alpha$ 的 X 射线, $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ 。AES 测量中入射电子能量为 5keV。实验数据处理由配有多功能数据处理的计算机完成,峰位读数的分辨率为 0.05eV。

三、实验结果与讨论

1. XRD 谱

对 Pd/Si(111) 界面反应及 Pd_2Si , PdSi 结构和性能的研究已比较全面^[6-8],在较低的退火温度下, Pd/Si 界面就能反应生成 Pd 硅化物。我们在 $1000 \text{ \AA}$ 的 Pd 膜和 Si(111) 衬底的界面处插入一层 $200 \text{ \AA}$ 左右的 W 膜。结果表明, W 膜的插入对系统的晶化有较大的影响。

图 1 为 Pd/W/Si(111) 双层膜经系列温度退火后的 XRD 谱。由图 1 可见,双层膜经 $610, 650$ 和 680°C 退火后,淀积的薄膜晶化成为 Pd 的多晶膜,出现了面心立方 Pd 的 (111), (200) 和 (220) 面的衍射峰,而且退火温度高, Pd 膜的晶化程度就好,衍射峰的相对强度变强,且衍射峰变锐。

样品经 650 和 680°C 退火后,还出现 Pd_2Si 的 (228) 面的衍射峰,而且 680°C 退火的衍射峰稍强一点,但此时没有 WSi_2 相生成,表明此条件下, Si 原子或 Pd 原子已通过扩散,穿过 W 膜阻挡层, Pd, Si 原子相遇,生成 Pd_2Si 相。

当退火温度升高到 710°C , 出现 PdSi_2 和 WSi_2 的多个面的衍射峰,不仅 Si 与 W 发生反应 (WSi_2 的晶化温度为 700°C ^[9]), 且 Pd_2Si 的衍射峰明显增多加强,表明 Pd_2Si 的

晶化显著加快。经 750℃ 退火后的样品,没有新的相出现,硅化物的晶化程度有所提高,衍射峰变强变锐。

样品的退火温度从 680℃ 升高到 710℃,不仅有 WSi_2 衍射峰的出现,而且 PdSi_2 的衍射峰变强变锐。这说明温度的升高,原子的互扩散机制发生了变化,即从以代位扩散为主变为以反应扩散为主。其次由于退火温度的改变,固相反应的加速,W 单层膜的阻挡作用减弱,直到消失,使得原子的互扩散更易。

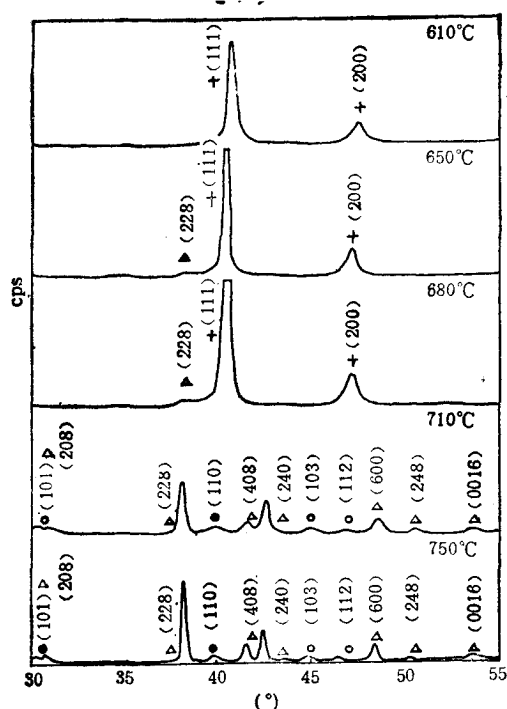


图1 Pd/W/Si(111) 双层膜经系列温度退火后的 XRD 谱
+ 为 Pd; Δ 为 Pd_2Si ; $\bullet$ 为 WSi_2

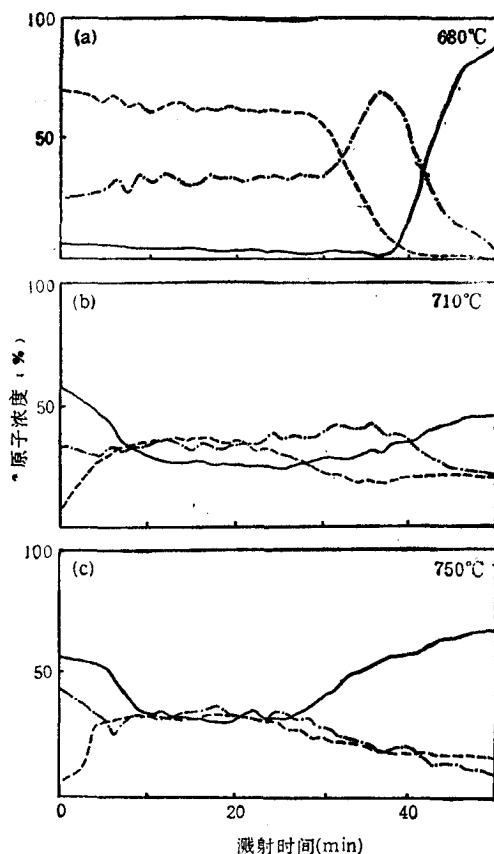


图2 Pd/W/Si(111)样品经不同温度退火后所测的 AES 深度分布
——Si; ----Pd; -.-.-W

2. AES 测量与分析

图2给出三个不同退火温度下的 Pd/W/Si(111) 双层膜的 AES 测量结果。入射电子能量为 5keV。经灵敏度因子校正,转化为元素的百分含量。图2(a)显示,样品经 680℃ 退火后, Pd, W, Si 原子均已开始扩散,且此扩散为一互扩散过程, Pd 与 Si 原子通过互扩散,已穿过 W 阻挡层有机会相遇。由于 680℃ 的退火温度远高于 Pd_2Si 的晶化温度,因而样品有 Pd_2Si 相生成, XRD 检测证实这一点。W 原子的深度分布曲线清楚地给出 W 阻挡层的所在位置。

图 2(b) 和 (c) 显示经 710 和 750℃ 退火后的样品,互扩散均已较充分,从前者的 W 原子深度分布曲线中还能辨出 W 阻挡层的原有位置,而后者已分辨不清。表明后者的扩散较前者略充分一些。另外,特别值得讨论的是: Pd, W 原子组分的重新分布。低于 680℃ 退火的样品, W 原子仍主要分布在薄膜内层的 Si 衬底附近,在薄膜的外层主要是 Pd 原子。当退火温度高于 710℃ 时,在样品的表面处 W 原子组分大于 Pd, Pd, W 原子组分深度分布出现“反转”。

这种 Pd, W 原子分布的“反转”系近贵金属硅化物与难熔金属硅化物的晶化温度相差甚远所致。从 Pd, W 原子的深度分布随退火温度变化的情况可以看出,在 WSi_x 晶化之前,双层膜首先形成 Pd-W 固溶体,在形成固溶体过程中有少量 Pd 扩散到 Pd-W/Si (111) 界面处,此 Pd 与 Si 反应生成 PdSi_x 。随着退火温度的升高,退火时间的加长,界面处 PdSi_x 的晶粒增多长大,这样将 W 原子“外推”到外层,导致 WSi_x 富集于外层, Pd, W 原子组分的深度分布出现“反转”。Pd, W 原子的重新分配,使难熔金属硅化物富集于薄膜的表面,而近贵金属硅化物富集于薄膜的内层,实现了硅化物的浅接触,在外层形成保护层。

3. XPS

图 3(a), (b) 给出 Pd/W/Si(111) 样品经 680℃ 退火后的 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 和 $\text{W}4f_{7/2}$ 的芯能级谱,其中每个谱线表示薄膜的 4 个不同深度处的芯能级谱,当剥蚀到 1800 Å 深度处,实际上已到 W/Si(111) 界面附近。如图 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 芯能级谱显示,表面和 Pd 膜中的 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 峰的化学位移量(相对于金属 Pd 的相应峰,下同)较小。这是因为向 Pd 中扩散的 Si 是极少数, Pd-Pd 键仍为金属键。而 W/Si(111) 界面处的 Pd 是少数, Pd 原子处于富 Si 环境中,使 Pd-Pd 作用很弱,利于 Pd-Si 键的形成,因而 Pd 的 $3d_{5/2}$ 峰相对金属 Pd 相应峰向高束缚能方向位移了 1.0 eV (Pd_2Si 中 Pd 相应峰的化学位移为 1.3 eV), 扩散进入 Si 衬底中的 Pd 已完全与 Si 原子键合而生成 PdSi_x 。图 3(b) 为 $\text{W}4f_{7/2}$ 峰的芯能级谱,在靠近 W/Si 界面处, $\text{W}4f_{7/2}$ 峰向高束缚能方向位移了 0.1 eV, 表明可能 W

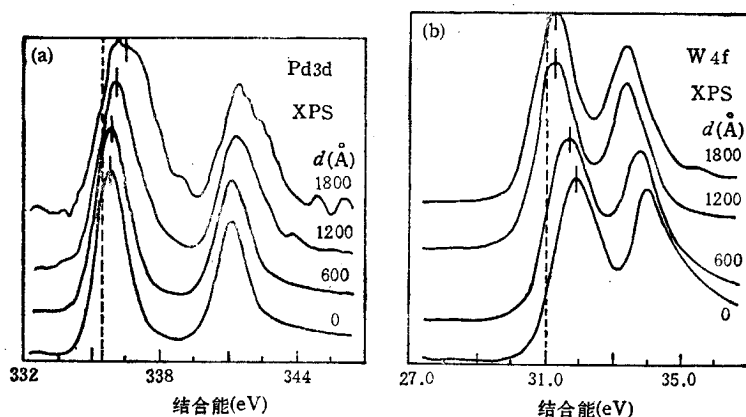


图 3 经 680℃ 退火后, $\text{Pd}3d$ 峰和 $\text{W}4f$ 峰随剥蚀深度的变化 d 为剥蚀深度; (a), (b) 中的虚线分别为金属 Pd 的 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 峰位和金属 W 的 $\text{W}4f_{7/2}$ 峰位。

已与 Si 形成较弱的 W—Si 弱离子键,形成的晶粒较小, XRD 没有能检测到 WSi_x 的形成。薄膜中由于有 Pd—W 键形成,使得表面处和 Pd 膜中的 $\text{W}4f_{7/2}$ 峰有 0.7eV 左右的化学位移,表明薄膜在晶化之前首先生成了 Pd-W 固溶体。

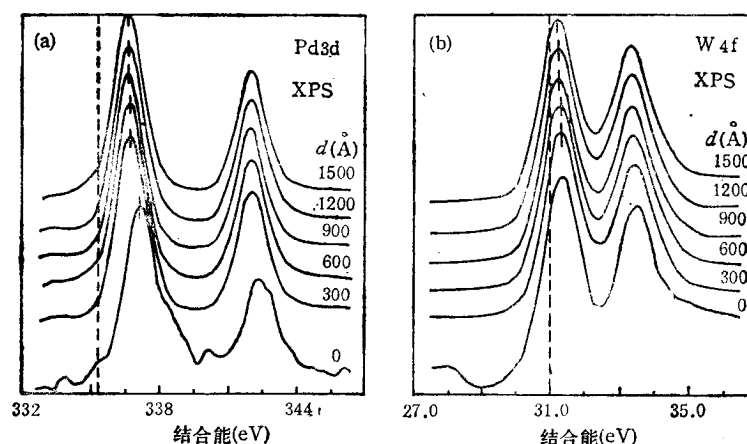


图4 经 710℃ 退火后, Pd3d 峰和 W4f 峰随剥蚀深度的变化 图注同图3

图4为 Pd/W/Si(111) 样品经 710℃ 退火后的 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 和 $\text{W}4f_{7/2}$ 的芯能级谱,把样品作均匀大面积剥蚀,每剥蚀 300 Å 左右作一次 XPS 分析,共提供了 6 个不同深度的化学键信息。从图4中可以看到: 各深度处 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 峰相对金属 Pd 的相应峰均向高束能方向移动了约 1.3eV, 与 Pd_2Si 中相应峰的化学位移 ($\Delta E = 1.3\text{eV}$) 一致,这表明薄膜已较均匀地晶化成 Pd_2Si 。图4(b)显示: 在薄膜体内各深度, $\text{W}4f_{7/2}$ 峰相对金属 W 相应峰均向高束能方向移动了 0.2eV, 表明薄膜体内的 W 与 Si 键合较为均匀。

经 750℃ 退火后的样品,对 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 和 $\text{W}4f_{7/2}$ 芯能级发射也进行了测量(未给出谱图)。峰位的变化与经 710℃ 退火的样品基本相同,这与 XRD 和 AES 检测结果一致。

图5是经 680 和 710℃ 退火的 Pd/W/Si(111) 系统中 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 和 $\text{W}4f_{7/2}$ 芯能级峰位随剥蚀深度变化趋势的比较。由图5可见, 710℃ 退火的样品芯能级的化学位移较均匀,化学位移与 Pd_2Si 和 WSi_2 中相应峰的化学位移一致。但 680℃ 退火的样品芯能级的化学位移较复杂,当剥蚀深度小于 1000 Å 时, $\text{W}4f_{7/2}$ 峰相对于金属 W 相应峰的化学位移为 0.7eV 左右,远大于 WSi_x 中 $\text{W}4f_{7/2}$ 峰的化学位移。而 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 峰在剥蚀深度小于 1000 Å 时,峰位接近于金属 Pd 相应的峰位。当大于 1000 Å 时, $\text{Pd}3d_{5/2}$ 峰向高束能方向移动,随着剥蚀深度的加深,峰位接近于 Pd_2Si 中 Pd 相应的峰。

$\text{Pd}3d_{5/2}$ 峰和 $\text{W}4f_{7/2}$ 峰对应束能的这种变化可由界面原子的互扩散的变化作出更清楚的解释。710℃ 退火的样品,由于互扩散的充分,使薄膜得以均匀晶化。680℃ 退火的样品,由于互扩散未能充分,在深度小于 1000 Å 的薄膜中, W 原子处于富 Pd 环境中,使 $\text{W}4f_{7/2}$ 电子局域化,共有化电子的减少,减弱了弛豫作用,使 $\text{W}4f_{7/2}$ 芯能级有较大的束能。而在深度大于 1000 Å 的薄膜层中, Pd 原子成为组分中的少数,且此处已有 Si 原子的存在,使 Pd—Si 原子晶化成 Pd_2Si , 因此 $\text{Pd}3d_{5/2}$ 芯能级峰位更靠近 Pd_2Si 的相应峰位,即化学位移增大。

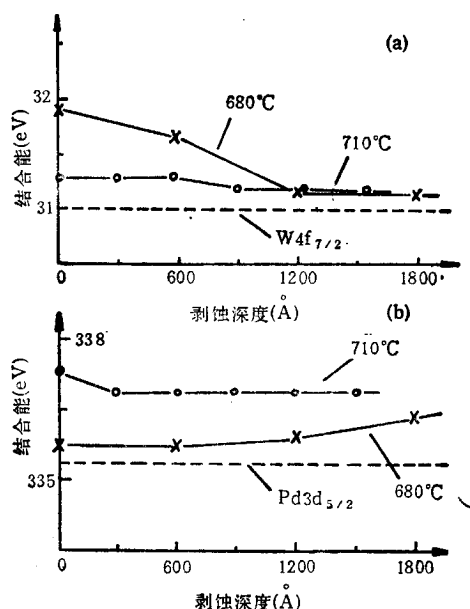


图5 不同退火温度样品的 $W4f_{7/2}$ (a) 和 $Pd3d_{5/2}$ (b) 芯能级化学位移随剥蚀深度变化的趋势比较

四、结 论

采用 RXD, XPS 和 AES 对 $Pd/W/Si(111)$ 双层膜界面反应, 以及退火温度对系统晶化的影响进行了研究, 得到如下几点结论:

1. $Pd/W/Si(111)$ 双层膜系统在晶化前首先通过互扩散形成 $Pd-W$ 固溶体, 随着退火温度的升高, 在双层膜与 Si 衬底的界面处先生成 $PdSi_x$ 晶粒, 将 W 原子“推向”外层, 使得在外层生成 WSi_x 晶粒, 出现了 $Pd-W$ 原子组分深度分布的“反转”。实现了硅化物与 Si 衬底的浅接触, 薄膜的外层形成一个难熔金属硅化物的自然保护层。

2 薄膜经 $680^\circ C$ 退火后, 双层膜各界面处均有原子的互扩散, W 向 Pd 中扩散, 由于 W 原子是少数, W 原子处于富 Pd 的环境中, 使 $W4f_{7/2}$ 芯能级峰向高束缚能方向有较大的化学位移, 远大于 WSi_x 中相应峰的化学位移量。 Pd 向 $W-Si$ 原子中的扩散, 使 Pd 原子处于富 Si 的环境中, Pd, Si 原子键合生成 Pd_2Si , $Pd3d_{5/2}$ 芯能级峰的峰位相对于金属 Pd 的相应峰移动了 $1.0eV$, 接近于 Pd_2Si 中相应峰的化学位移。

3. $710^\circ C$ 退火的 $Pd/W/Si(111)$ 双层膜样品已均匀晶化成 Pd_2Si 和 WSi_x 多晶膜。

- [1] Ping Chen, D. Bdmont and C. A. Sebewne, *J. Phys. C*, 17(1984), 4897.
- [2] T. Ide, T. Nishimori and T. Ichinokawa, *Surf. Sci.*, 209(1989), 335.
- [3] S. Kritzinger and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, 52(1981), 305.
- [4] J. W. Mayer and S. S. Lau, *J. Appl. Phys.*, 50(1979), 5856.
- [5] 施一生、赵特秀、刘洪图、王晓平, 半导体学报, 待发表。
- [6] A. Hiraki, *Surf. Sci. Rept.*, 3(1984), 357.
- [7] J. R. Nemanich, J. M. Thompson, C. C. Tsai, *J. Vac. Sci. Technol.*, B3(1985), 1142.
- [8] F. Nava, G. Majni, G. Ottaviani, *Thin Solid Films*, 79(1981), 319.

- [9] 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.

XPS AND AES STUDY FOR Pd/W/Si(111) BILAYER INTERFACE

SHI YI-SHENG ZHAO TE-XIU LIU HONG-TU WANG XIAO-PING

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

(Received 23 September 1991)

ABSTRACT

The Pd/W/Si(111) interface reaction has been investigated by XRD, XPS and AES. As the annealing temperature was low, no reaction among Pd, W and Si can be detected, but W started to diffuse into Pd and Si started to diffuse into W. When the annealing temperature was raised, Pd and W were mixed and Pd diffused into Si substrate. When the annealing temperature was raised further, the interface reaction leads to a redistribution of the two metals with accumulation of the refractory metal at the outer layer, such a layer can be used as a diffusion barrier to protect the inner shallow contact layer.

PACC: 6855; 7340; 6140