

MoSi_x 多层薄膜电阻率温度系数及电子的弱局域性研究

王晓平 赵特秀 王顺喜¹⁾ 季 航 梁 齐 叶 坚 刘磁辉

(中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

¹⁾(中国科学院等离子体物理研究所,合肥 230031)

(1993年10月22日收到)

利用多层溅射技术制备了不同组分的 MoSi_x 薄膜,然后研究其平面电阻的退火行为,发现平面电阻随薄膜成分呈现不同的变化趋势;对典型的 MoSi₂ 和 MoSi_{0.6} 两种成分的薄膜进行了系统的电阻率温度特性研究,发现多层薄膜在晶化之前和处于小晶粒时电阻率温度系数(TCR)为负值,并认为它和无序体系中电子的弱局域性有关。

PACC: 7360;7320

1 引 言

难熔金属硅化物具有类金属的电阻率特性,很好的高温稳定性和抗电迁移性,同时它和超大规模集成电路(VLSI)工艺是相容的,因此越来越引起人们的兴趣,并广泛地用于VLSI中取代铝作为低电阻率金属栅和互连线^[1,2]。硅化钼由于它的抗氧化能力强而长期以来用做高温炉的加热材料^[3],同时它的体电阻率也很低,是较优良的难熔金属硅化物之一。除此之外,它还是软X射线多层膜反射镜的优选材料,理论和实验均表明Mo/Si多层膜不但热稳定性好而且有很高的反射率。然而在制备薄膜材料时,由于薄膜中缺陷的存在和结构、成分的差异,将对其电学特性产生较显著的影响。以往有关硅化钼的工作主要侧重于退火后,结构及应力对薄膜电学特性的影响,而对低温退火后薄膜电导局域性的研究还未见报道。

本文利用多层溅射技术制备了不同组分的 MoSi_x 薄膜,然后研究了其平面电阻的退火行为,并结合X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)的结果对薄膜的结构和表面形貌进行了深入的分析和观察,发现平面电阻随薄膜成分呈现不同的变化趋势;进一步对典型的 MoSi₂ 和 MoSi_{0.6} 两种成分的薄膜进行了系统的电阻率温度特性研究,发现多层薄膜在晶化之前和处于小晶粒时表现出负的 TCR 值,并认为它和无序体系中电子的弱局域性有关。

2 实 验

MoSi_x 薄膜是在超高真空多靶磁控溅射装置中制备。衬底为 n-Si(111) 单晶片,电

阻率为 $3\text{--}6\Omega\cdot\text{cm}$, 溅射室本底真空为 $3.0\times 10^{-5}\text{Pa}$, 溅射气体为高纯 Ar 气, 溅射气压为 0.2Pa , Mo 靶和 Si 靶的溅射速率分别为 $1.5\text{nm}/\text{min}$ 和 $5.6\text{nm}/\text{min}$, 两靶纯度均为 99.99% 。溅射时衬底不加热, 它随托盘旋转, 在每个靶下方停留一时间间隔, 其中转速、停留时间和多层膜的周期数均由 MCS-51 单板机控制。

MoSi_x 薄膜的化学配比通过控制 Mo/Si 各单层的厚度比得到 (各单层厚度可用控制衬底在靶位的停留时间来确定)。我们所制备的 MoSi_x 薄膜的化学计量比分别为 $x = 2.95, 2.0, 1.5, 0.92, 0.6$ 。制备好的样品放在真空炉中退火, 退火真空度优于 $5.0\times 10^{-3}\text{Pa}$, 退火时间为 30min 。

不同温度退火后薄膜的平面电阻由四探针方法测量, 薄膜电阻率的温度特性由四端引线法测量, 薄膜形貌和结构的变化分别由 SEM 和转靶 X 射线衍射仪检测。

3 结果与讨论

3.1 不同温度退火后 MoSi_x 膜的平面电阻

MoSi_x 薄膜是以多层膜形式淀积的, 设计的不同成分的 MoSi_x 薄膜结构见表 1。

表 1

样 品	$x = 2.95$	$x = 2.00$	$x = 1.50$	$x = 0.92$	$x = 0.60$
$d_{\text{Si}}/\text{\AA}$	92.3	28.8	46.5	28.8	18.6
$d_{\text{Mo}}/\text{\AA}$	24.4	11.0	24.4	24.4	24.4
周期数	25	50	35	40	46

薄膜的平面电阻随退火温度变化如图 1 所示。从中可见 MoSi_x 薄膜成分的差异将导致变化趋势不同, 大致可分为 $x > 1$ 和 $x < 1$ 两类薄膜进行讨论。

$x > 1$ 的薄膜有 $x = 2.95, 2.0, 1.5$ 三种。从图 1 中可见低于 450°C 退火时, 平面电阻没有很明显的变化, 高于此温度退火平面电阻开始升高, 可比未退火样品增大近两倍, 高于 800°C 退火平面电阻快速下降。结合样品的制备条件和 XRD 的检测结果, 我们认为低于 450°C 退火尚未形成硅化钼结构, 此时导电通路主要由多层膜中的金属钼提供, 高于此温度退火可观察到具有高电阻率的 MoSi₂ 六角相的形成, 但晶粒尺寸相当小, 这些小晶粒主要聚集在 Mo/Si 的界面上, 导致了金属钼层有效厚度的减薄, 另一方面也使界面粗糙度加大, 导致界面散射增强, 这些原因将使薄膜平面电阻增大, 经更高温度 (例如 900°C) 退火后, 薄膜中逐渐形成低电阻率的 MoSi₂ 四角相, 且晶粒尺寸也开始增大, Mo 层和 Si 层形成了较厚的 MoSi₂ 导电层, 从而导致了平面电阻的陡降。

从图 1 中也可看出, 对未退火及低温退火的 MoSi_x 薄膜, 其平面电阻较另外两个样品大。这主要是制备薄膜时 MoSi_x 中的 Mo 层较薄 (见表 1), 因此根据 FS 理论可知它将有较大的平面电阻值。对于偏离化学计量比 ($x = 2.0$) 的薄膜, 对应平面电阻开始下降的退火温度均高于 MoSi₂ 薄膜, XRD 的结果表明前者的晶化温度的确比后者高, 这可能是由于偏离化学计量的富裕原子充当了填隙杂质, 提高了薄膜晶化所需的能量, 也

说明结构和电学特性有一定的相关性。此外 SEM 的观察结果表明: 对于这三个薄膜样品, 退火前后表面平整光洁, 没有很明显的差异。

图 1 下部两曲线是 $x < 1$ 薄膜的平面电阻随退火温度的变化。和 $x > 1$ 薄膜相比发现它没有平面电阻的升高情况, 这可能是由于 $x < 1$ 薄膜钼层相对较厚, 界面上小颗粒的硅化钼对其导电特性不会产生较显著的影响。高于 550°C 退火两样品均表现出平面电阻的突降, XRD 也表明低电阻率的 Mo_5Si_3 四角相已经形成, 导电主要由金属钼和硅化钼共同控制。更高温度退火后晶粒尺寸不断增大, 导致晶界散射减弱, 因此平面电阻逐渐下降, 但变化比在 600°C 左右较为缓和。SEM 观察这两个薄膜样品退火后表面有小孔形成。

由于制备的多层膜是非晶状态的, 所以可以推测薄膜中的电子会具有一定的局域性, 通过对薄膜电阻率温度特性的测量, 可较好地观察电子局域特征。

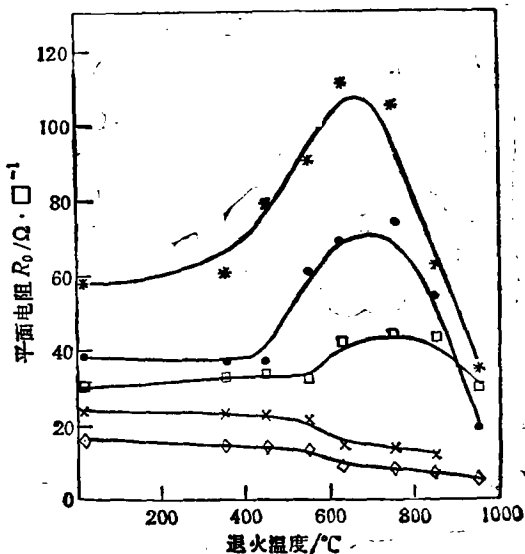


图 1 薄膜平面电阻随退火温度的变化

●为 $x = 2.95$; *为 $x = 2.0$; □为 $x = 1.50$;
×为 $x = 0.92$; ◇为 $x = 0.60$

3.2 MoSi_x 薄膜的电阻率温度系数 (TCR) 及电子的局域性

对于 MoSi_x 薄膜的一系列样品, 我们选择了具有代表性的化学成分比为 $x = 2.0$ 和

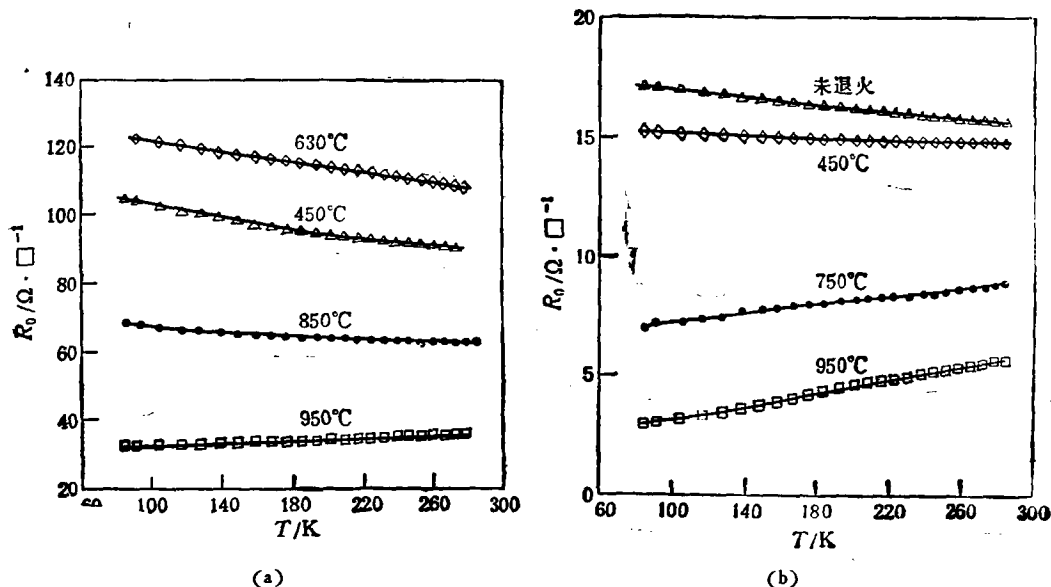


图 2 不同温度退火后 MoSi_x 薄膜的平面电阻随测量温度的变化

$x = 0.6$ 的两种,分别测量了电阻率随温度的变化。

图 2(a) 为 MoSi_2 薄膜经不同温度退火后其平面电阻随测量温度的变化。从中可见经 450°C , 630°C 和 850°C 退火后,平面电阻随测量温度的升高而降低,即 TCR 为负值。经 950°C 退火后,平面电阻随温度升高而升高,呈金属性电导特征,且有较好的线性关系。 $\text{MoSi}_{0.6}$ 薄膜经不同温度退火后其平面电阻随测量温度的变化见图 2(b), 它和图 2(a) 有一定的相似性,但经 750°C 退火后,薄膜已具有正的 TCR 值,随退火温度升高,其金属性逐渐增强。

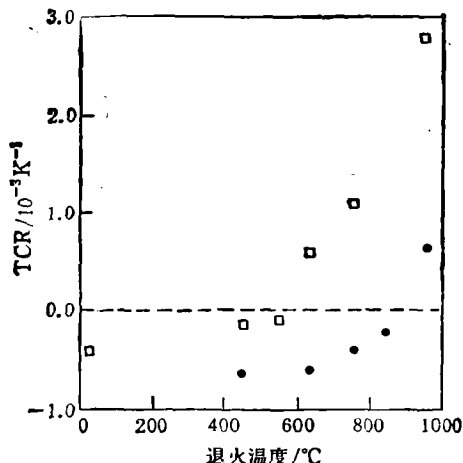


图 3 MoSi_2 薄膜 TCR 随退火温度的变化

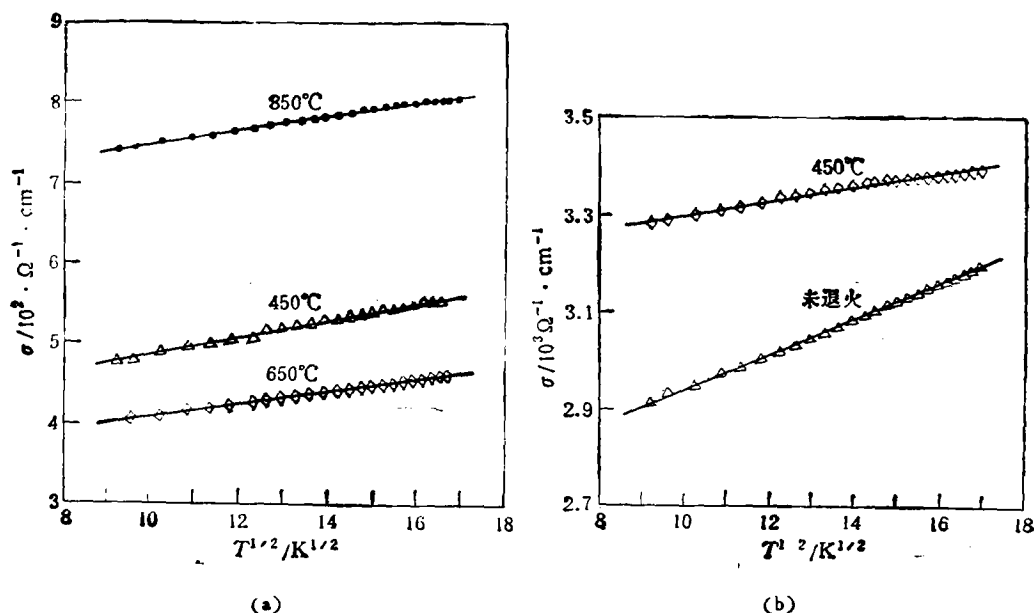
● 为 MoSi_2 ; □ 为 $\text{MoSi}_{0.6}$

图 3 为两种成分薄膜材料经不同温度退火后在室温下的 TCR。从中可见有两个特征: 第一,在相同的温度退火后 $\text{MoSi}_{0.6}$ 薄膜的 TCR 要比相应的 MoSi_2 大; 第二, TCR 随退火温度的变化从负值变成正值时是非常突变的。

XRD 的结果表明对未退火及低温退火的 MoSi_2 薄膜是非晶状态的,在 650°C 左右薄膜开始晶化,但晶粒很小,随退火温度的升高晶粒尺寸逐渐增大,但对 850°C 退火后的 MoSi_2 薄膜,晶粒尺寸也仅 5nm 左右。由图 1 可知,在整个退火温度范围内 $\text{MoSi}_{0.6}$ 的平面电阻均比 MoSi_2 的小,前者从未退火的 $16.2\Omega/\square$ 变到 950°C 退火后的 $5.5\Omega/\square$,而后者的相应值则分别为 $58\Omega/\square$ 和 $35\Omega/\square$ 。

对于非晶态金属材料的 TCR 和它的电阻率之间有一个经验规则: 当电阻率小于 $150\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 时,薄膜 $\text{TCR} > 0$,反之 $\text{TCR} < 0$ ^[6]。这就是说随薄膜电学特性的改善,TCR 将逐渐增大。我们曾研究过金属薄膜中晶粒尺寸对薄膜 TCR 的影响,发现小晶粒薄膜的 TCR 很小,当晶粒尺寸非常小时,将导致 TCR 为负;但是随薄膜晶粒尺寸的不断增大,薄膜 TCR 也增大,并逐渐趋近于体材料的值^[7]。因此研究薄膜 TCR 时需将电阻率的大小和其晶粒尺寸的大小结合起来加以考察。对 $\text{MoSi}_{0.6}$ 薄膜,经 550°C 到 650°C 退火,其 TCR 从负到正,电阻率也在此范围经过了一较大的变化,这和 XRD 显示的晶化转变过程相对应。Thorpe 等人研究了用复合靶溅射制备的 MoSi_2 薄膜的输运特性,对于未退火的 MoSi_2 薄膜,TCR 值为负,但经 700°C 退火后,TCR 就变为正值^[8]。我们的 MoSi_2 样品经 700°C 退火后其 TCR 仍为负值,可能是由于多层溅射的制备条件使 MoSi_2 在高温退火后仍不能获得较大的晶粒, XRD 的结果也证实了这点。

对 TCR 值随退火温度升高而由负到正的突变是一个十分有趣的问题。TCR 的变号反映了导电机制的不同: 负值时类似于不连续薄膜的热激发性导电,正值时则为典型的金属性电导特征。对于 $\text{MoSi}_{0.6}$ 系列,TCR 的符号变化及平面电阻的显著下降和 XRD 衍射峰的出现(即结晶相开始形成)有较好的对应关系;但对 MoSi_2 系列,TCR 符

图4 MoSi_x 薄膜电导率随 $T^{1/2}$ 的变化

号的转变温度要比从平面电阻和 XRD 上显示的偏高,这可能是 MoSi_2 结晶晶粒太小所致。

硅化物薄膜的 TCR 随退火温度的变化和金属薄膜 TCR 随膜厚的变化十分相似。当金属薄膜厚度很薄时,TCR 为负值,随薄膜厚度的增大,TCR 逐渐转为正值且数值不断增大,且 TCR 的符号随薄膜厚度的增加是突变的,这和金属薄膜电导的渗流转变类似,需用渗流理论加以研究^[9]。对于 MoSi_x 薄膜,导电通道主要由非晶钼及小晶粒的钼和硅化钼提供。未退火的 MoSi_x 薄膜样品即表征了非晶钼的电学特性:高电阻率和负 TCR。因此可将小晶粒的钼和硅化钼想象成类似的渗流集团单元填充在非晶钼中,当晶粒小时这种类渗流集团也很小,随晶粒长大,渗流集团也逐渐增大,当形成极大的渗流集团时,TCR 就从负值转变为正值,而且这种转变应是很陡峭的。

从以上的分析中还可看出:当 TCR 为负值时,电子在薄膜中的行为是弱局域的,它主要受到薄膜结构和晶粒尺寸大小的制约。事实上, Lee 等人在讨论无序电子系统时指出随温度的升高,电阻率反而降低是电子局域的典型特征,并给出了基于局域态理论的电导随温度的变化关系^[10]:

$$\sigma_{3D}(T) = \sigma_0 + \frac{e^2}{\hbar\pi^3 a} T^{Y/2}, \quad (1)$$

其中 σ_0 为材料在绝对零度时的电导率, Y 为非弹性散射时间 $\tau_{ie}(\propto T^{-Y})$ 的温度依赖指数。通常 Y 介于 1 (电子-电子散射) 和 2 (电子-声子散射) 之间, a 由关系式 $L_{th} = aT^{-Y/2}$ 决定,这里 L_{th} 为 Thouless 长度,它表征了电子局域性的强弱。

对 MoSi_2 和 $\text{MoSi}_{0.6}$ 薄膜 TCR 为负的几个退火样品,它们的 $\sigma \propto T^{1/2}$ 的关系如图

4 所示。从图 4 中可见无论是对于 MoSi_2 或 $\text{MoSi}_{0.6}$, 它们都具有较好的线性关系。根据 (1) 式可知直线的斜率表征了薄膜中电子局域性的相对强弱, 斜率越大则局域性越强。

从图 4 中可见对同一成分系列, 随退火温度的升高, 斜率逐渐减小, 说明电子在薄膜中的局域性逐渐减小。比较不同组分的 MoSi_2 和 $\text{MoSi}_{0.6}$ 薄膜在 450°C 退火后的结果, 发现 $\text{MoSi}_{0.6}$ 的斜率比 MoSi_2 的大, 也就是说前者电子的局域性稍强。我们认为以上结果和电子局域性的起源有关。正如前面讨论过的, 对于较低温度退火后的样品, 它们的结构成分主要是非晶钼和小晶粒钼及硅化钼, 电子在非晶钼中是局域的, 在小晶粒中局域性将减弱, 主要由晶粒尺寸的大小制约。对 $\text{MoSi}_{0.6}$ 和 MoSi_2 薄膜而言, 前者含有较多的非晶钼成分, 因而电子局域性也较强。在 650°C 退火后非晶钼和硅晶化为较大的钼晶粒和硅化钼, 因此薄膜中电子的局域性很快减弱, 电子逐渐处于扩展态中, 呈现出金属性导电特征, 即 $\text{TCR} > 0$ 。从局域态到扩展态的转变是渐变过程, 还是类似渗流的突变过程是进一步需研究的内容。此外电子-电子相关作用也会导致薄膜电阻率随温度的升高而降低, 但它可以通过其它输运特性如磁阻效应和 Hall 效应同局域作用加以区分^[11]。对 MoSi_x 薄膜的这类工作正在进行中。

4 结 论

利用多层溅射技术制备了不同成分的 MoSi_x 薄膜, 然后研究它的平面电阻的退火行为, 发现平面电阻随薄膜成分呈现不同的变化趋势; 对典型的 MoSi_2 和 $\text{MoSi}_{0.6}$ 两种成分的薄膜, 进行了系统的电阻率特性研究, 发现多层薄膜在晶化之前和处于小晶粒时表现出负的 TCR 值, 并认为它和无序体系中电子的弱局域性有关。主要结论是:

1. 对不同成分的 MoSi_x 薄膜, $x < 1$ 的薄膜电阻率比 $x > 1$ 的小。前者在 650°C 退火后电阻率显著减小, 而后者 800°C 退火后才明显减小, 这和薄膜的结构和形成的晶粒尺寸大小有关。

2. 在相同温度退火后 $\text{MoSi}_{0.6}$ 薄膜的 TCR 比 MoSi_2 的相应值大。 $\text{MoSi}_{0.6}$ 低于 600°C 退火时 TCR 为负值, 而 MoSi_2 低于 850°C 退火时 TCR 为负值。TCR 值的变号随退火温度是非常突变的。

3. 未退火及低温退火后薄膜 TCR 为负值的原因是薄膜中的非晶态和小晶粒引起的电子的局域性, $x < 1$ 薄膜的局域性比 $x > 1$ 薄膜的强。随退火温度的升高, 电子的局域性逐渐减弱。

- [1] S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press (1983).
- [2] *VLSI Electronics Microstructure Science*, Vol. 6, Academic Press (1983), eds by N. G. Einspruch and G. B. Larrabee.
- [3] J. B. Berkowitz-Mattuck and R. R. Dils, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965), 583.
- [4] T. Mochizuki and M. Kashiwagi, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980), 1128.
- [5] R. S. Nowicki and J. F. Mulder, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981), 562.
- [6] 黄昆、韩汝琦, 固体物理学, 高等教育出版社, (1988), 第 318 页.
- [7] 王晓平等, 物理学报, **43** (1994), 297.

- [8] T. P. Thorpe, A. A. Morrish and S. B. Qadri, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7** (1989), 1279.
[9] B. Barwinski, *Surface Sci.*, **231** (1990), 165.
[10] P. A. Lee and T. V. Ramkrishnan, *Rev. Mod. Phys.*, **57** (1985), 287.
[11] B. Y. Jin and J. B. Ketterson, *Adv. Phys.*, **38**(1989), 189.

A STUDY ON TEMPERATURE COEFFICIENT OF RESISTIVITY OF MoSi_x FILMS AND LO- CALIZATION OF ELECTRONS

WANG XIAO-PING ZHAO TE-XIU WANG SHUN-XI¹⁾ JI HANG LIANG QI YE JIAN
LIU CI-HUI

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

1) (Institute of Plasma Physics, Academia Sinica, Hefei 230031)

(Received 22 October 1993)

ABSTRACT

The sheet resistances of MoSi_x thin films with different compositions, obtained by multilayer sputtering, were measured as a function of annealing temperature. X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to determine the structure and surface morphology. The results indicate that the change of sheet resistance depends on composition of the films. The temperature coefficients of resistivity (TCR) of the two films, MoSi_{0.6} and MoSi₂, were investigated and the results show that the films annealed at lower temperatures exhibit negative TCR, this is in relation to localization of electrons in disordered system.

PACC: 7360;7320