

SiO₂ 上共溅射 W-Si 薄膜退火后的 X 射线衍射研究

陈存礼 周衡南 曹明珠 蒋宏伟 徐伟文

南京大学物理系

郭玲 黄敏

南京固体器件研究所

1988年11月17日收到

用一个 W-Si 混合靶源,以直流磁控溅射在 SiO₂ 上共溅射一层 W-Si 薄膜后,进行 500—1000°C,15s 的真空快速热退火,发现薄层电阻随退火温度出现一反常的极大值. 用转靶 X 射线衍射研究分析了这一反常现象. 在直至 1100°C 高温退火的样品中发现薄膜中存在 W₅Si₃. 它对薄层电阻有一定的贡献.

一、引言

随着科学技术的不断发展,对半导体集成电路的集成度要求愈来愈高. 在 VLSI 中,由于器件的按比例缩小,具有低电阻率、高温稳定性和润湿性好等特点的难熔金属硅化物 (WSi₂, TiSi₂, MoSi₂, TaSi₂) 能提高电路的运用速度,降低噪声等以改善集成电路的性能. 特别是它与硅集成电路的工艺相容,用它能进行自对准. 人们认为它能代替掺杂多晶硅用作 VLSI 的 MOS 栅和互连线的新材料.

难熔金属硅化物薄膜材料的制备可以用 PVD (蒸发、溅射等)和 CVD 技术,而所得薄膜的性能则与淀积条件和淀积方式有关. 我们用一个 W-Si (1:2.13) 混合靶源以直流溅射方式在 SiO₂ 上直接淀积 W-Si 薄膜,然后进行快速热退火,发现薄层电阻随退火温度有一极大值的反常情况. 用转靶 X 射线衍射对这一现象进行研究,在直到 1100°C 高温退火的样品中观察到 W₅Si₃ 相存在. 这一点迄今尚未见报道.

二、实验

在 *n* 型 <111>10 Ωcm 的 Si 单晶抛光片上,热生长一层 SiO₂ 后,在 Ar 气氛中用一个 W-Si (1:2.13) 混合靶源,以直流磁控溅射方式淀积一层厚约 2400 Å 的 W-Si 薄膜,再在石墨裸加热器上进行 500—1000°C 15s 的等时真空快速热退火^[1],然后用四探针测量薄层电阻和转靶 X 射线衍射对样品进行分析研究.

三、结果与讨论

在 SiO_2 上共溅射 W-Si 薄膜的薄层电阻与快速热退火的温度关系如图 1 所示。退

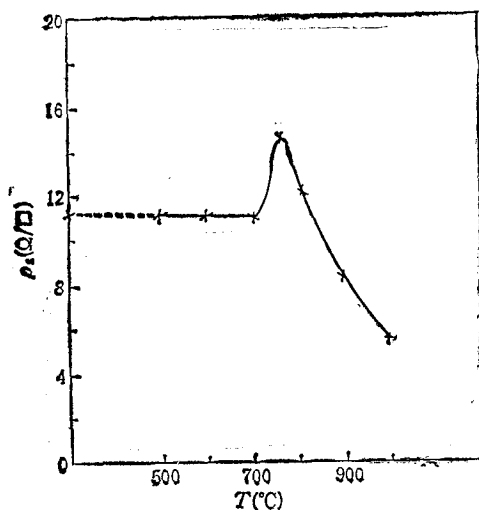


图 1 共溅射 W-Si 薄膜的薄层电阻 ρ_s 随退火温度 T 的关系 (15 s 真空快速热退火)

火温度从 500°C 升高到 700°C 时, 其薄层电阻值都与刚淀积时的值一样, 保持不变。然后随退火温度升高, 很快增大, 760°C 左右达到极大值后又随退火温度升高而减小。用对 W 有选择性的腐蚀液腐蚀后, 测得的结果仍是如此。

这种极大值在共溅射难熔金属硅化物薄膜中不该出现, 是一种反常情况。像 $\text{TiSi}_2^{[2]}$ 和 $\text{TaSi}_2^{[3]}$ 共溅射薄膜的薄层电阻一般都是随退火温度升高而减小。可是 Murarka 等人^[4] 在用两个分立靶 (W 和 Si) 源共溅射 W-Si 薄膜时, 曾看到随退火温度升高薄层电阻出现一个与我们有所不同的极大值, 然后又随温度升高而减小。他们认为这个反常极大值是由于六方结构的 WSi_2 向四方结构 WSi_2 转化的结果。

为了对这种薄层电阻反常极大值有更进一步的了解, 我们对样品进行了详细的转靶 X 射线衍射研究。图 2 是不同温度快速热退火样品的 XRD 谱图。由图 2 可见, 直至 700°C, 其 X 射线衍射谱与刚淀积时的一样, 除去很强的硅衬底峰 (111), (222) 之外, 在 $2\theta = 36-47^\circ$ 都有一个似非晶的弥散隆起的谷包, 包峰似在 $43-44^\circ$ 之间较为明显。这说明退火温度直至升高到 700°C, 其 XRD 谱图与刚淀积时的几乎一样, 未见四方 WSi_2 相形成, 仍是一些非晶的 W-Si 混合物, 因而其薄层电阻与刚淀积时相同。

当温度升至 800°C 时, X 射线衍射谱有了明显的变化。一些 (主要是 W_5Si_3) 峰从弥散隆起的谷包中穿了出来, 其中也包括四方 WSi_2 的 (110)。另外, WSi_2 的 (002) 峰也开始出现。

退火温度继续由 900°C 升高到 1000°C, 弥散隆起谷包范围内的衍射峰愈来愈明显, 其中 W_5Si_3 峰继续存在, 四方 WSi_2 的 (103) 和 (112) 也相继出现。除此之外, 又分别出现了 WSi_2 的 (101) 和 (200)。 WSi_2 的峰强也逐渐增强。值得注意的是原来 Si 衬底的宽峰从 800°C 开始分裂, 原来弥散而埋在 Si(111) 本底中的 W_5Si_3 (310) 随退火温度升高而显现出来, 并随退火温度而减小。

从 800 到 1000°C 的 X 射线衍射谱中我们发现了一个奇怪的现象。虽然四方 WSi_2 相继出现, 但也出现了一系列新的 W_5Si_3 峰, 这里引起我们思考的是否是退火时间不足, 或是退火温度还不够高。于是我们又将样品在高纯 N_2 中进行 60 min, 1000°C 的退火, 其 XRD 谱图也示于图 2 中 (图中 g)。由图 2 可见, 各个 WSi_2 和 W_5Si_3 峰均能再现。只

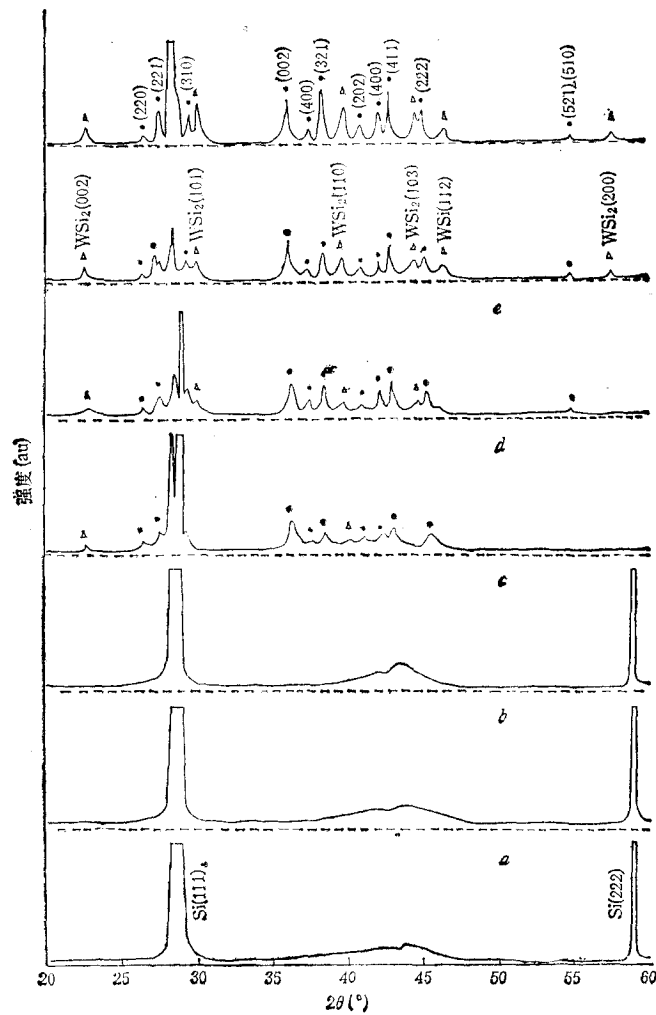


图2 共溅射 W-Si 薄膜不同退火温度 (15s 真空快速热退火) 的 XRD 谱图 a 为刚淀积; b 为 500°C; c 为 700°C; d 为 800°C; e 为 900°C; f 为 1000°C; g 为 1000°C; N₂, 60min; Δ 为 WSi₂; ● 为 W₅Si₃

不过强度略有不同而已。而在 1100°C, 15 s 的快速热退火, 所得结果也是一样。

已知稳定的四方 WSi₂ 会使薄层电阻减小, 退火温度从 800°C 开始升高到 1000°C, 四方 WSi₂ 相继出现, 而且强度逐渐增强, 这与图 1 中相应的 ρ_s-T 关系是一致的。但到 800°C 左右时 ρ_s 值为何反而比 700°C 时更大呢? 我们认为这很可能是存在缺 Si 的 W₅Si₃ 相引起的。

在 W 的硅化物 WSi_x 中, 材料的电阻率与 W 对 Si 的组分量有关, 随 x 的增大, 其电阻率减小, 在 x 为 2 时达到最小值, 然后又开始增大^[9]。其它的难熔金属硅化物也有类似性质^[6,2]。对我们的共溅射 W-Si 薄膜, 经 800°C 退火后, 原来的非晶 W-Si 混合物中出现了 W₅Si₃ 相和 WSi₂。在 W₅Si₃ 相与 WSi₂ 共存时, 如果 WSi₂ 还很少, 则样品的薄层电阻主要由 W₅Si₃ 相决定, 其薄层电阻变大。随着退火温度的升高, 虽然 W₅Si₃ 相仍然存在, 但四方 WSi₂ 不断增强, 这时材料的薄层电阻则转由 WSi₂ 决定而变小, 因而

薄层电阻表现出图 1 的关系。

有关高温退火后的 W_5Si_3 相与 WSi_2 共存的问题正在进一步研究中。

对中国科学技术大学结构分析中心开放研究实验室资助的课题。周贵恩副教授在 X 射线衍射方面的帮助深表感谢。

- [1] 陈存礼等, 半导体学报, **9**(1988), 544.
- [2] S. P. Murarka and D. B. Fraser, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 350.
- [3] S. P. Murarka and D. B. Fraser, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 1593.
- [4] S. P. Murarka, M. H. Read and C. C. Chang, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 7450.
- [5] H. J. Geipel, Jr., N. Hsieh, M. H. Ishaq, C. W. Koburger and F. R. White, *IEEE J. Solid State Circuits*, **SC-15**(1980), 482.
- [6] S. P. Murarka, D. B. Fraser, T. F. Retajczyk, Jr. and T. T. Sheng, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 5380.

X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATION FOR ANNEALING OF Co-SPUTTERED W-Si FILMS ON SiO₂

CHEN CUN-LI ZHOU HENG-NAN CAO MING-ZHU

JIANG HONG-WEI XU WEI-WEN

Department of Physics, Nanjing University

GUO LING HUANG MIN

Nanjing Institute of Solid State Devices Research

(Received 17 November 1988)

Abstract

Tungsten-silicon films were deposited on oxidized silicon wafers by direct current magnetron Co-sputtering from a W-Si mixture target. Films were then rapid thermal annealed in vacuum at temperature between 500 and 1000°C for 15 s. The sheet resistance of W-Si films as a function of the annealing temperature shows an anomalous maximum. This phenomenon has been studied by using XRD. We observed that there were W₃Si₅ appeared in the annealed films at temperature up to 1100°C, which contributed partly to the sheet resistance.