

用冷阴极电子束快速处理金属-硅 薄膜生成硅化物

杜元成 鲁 钟

(复旦大学电子工程系)

郁曾期 孙选篪 李富铭 G. J. Collins*

(复旦大学物理系)

1984年8月13日收到

研究了用于大规模和超大规模集成电路布线和 MOS 晶体管栅极的难熔金属硅化物， WSi_x 和 $TiSi_x$ 的电子束快速、低温条件下生成的新方法。采用一种新型冷阴极辉光放电的低能大面积电子束装置。处理时间为几十秒。测量了硅化物的电导，薄膜成分结构以及表面的光散射特性。结果表明经过电子束处理的薄膜，形成了良好的硅化物；并且还出现了某些独特的(110)晶面择优生长的结构特性。由于处理时间短，温度低，这种快速处理方法有希望用于 VLSI 研究。

一、引言

在集成电路发展中，集成度不断提高，线条的宽度变窄，以至连线电阻增加已影响到电路的延迟时间。通常作为导体的金属铝一直被认为不是理想的材料。用在 VLSI MOS 工艺中的多晶硅的栅极，也因为电阻率过高而影响电路的速度。因此迫切需要用新的低电阻材料来制作布线和 MOS 电路的栅极。

难熔金属的硅化物，具有熔点高、电阻率低的优点。它用于大规模和超大规模电路中制作联线和 MOS 栅极的材料都极为理想。这类硅化物有 $MoSi_x$ ， $TiSi_x$ ， $TaSi_x$ 和 WSi_x 。这类材料的机械强度高，可以用干法腐蚀。目前已开始用这种硅化物和多晶硅的多层结构物来替代原来的多晶硅。

硅化物薄膜制备，可以在衬底上用共溅的方法布上一层均匀的金属-硅合金，或者在衬底上镀制一层金属层；然后用加热或激光、电子束处理形成化合物。本文介绍用一种新型的电子束快速处理生成硅化钨 (WSi_x)、硅化钛 ($TiSi_x$)。并研究这些硅化物薄膜的电特性和结构特性。

近年来正在发展的快速处理方法有：脉冲激光，连续激光、弧光灯、石墨辐射等^[1]。电子束处理是一系列快速处理方法之一。已报道的有用聚焦点状电子束^[2]，有线状电子束^[3,4]，以及大面积电子束^[5]。以前的这些电子束处理，其电子动能均高达 2 万电子伏特以

* Colorado State University, U. S. A.

上,而且束斑聚焦小,以求得足够高的电流密度^[2,3];大面积的电子束则是脉冲工作的,脉冲宽度0.1微秒,运转在高达10万伏,电流上万安培^[5]。在上述这些情况下,难免引起晶片的局部损伤,且设备庞大复杂,限制了它的实际应用可能性。

我们采用一种新型的冷阴极辉光放电电子枪,提供千电子伏的电子束(1.5—5keV),束流密度为10—40mA/cm²,电子束截面可以大到直径10cm左右,电子束流密度均匀性优于9%,其处理均匀性优于4%^[6]。这种电子束源工作于10⁻²—10⁰托氮气气氛中,不要求苛刻的真空条件。其阴极用铝制成,表面复有薄层致密氧化铝,以保证它能高效率地发射电子。这种电子枪结构简单,维护方便,能有效地提供电子束,效率高达80%^[7,8],且具有良好的可控能力。用一个简单的直流电源就能维持这种电子枪工作,提供连续的电子束^[9]。配上脉冲电源,则能工作于脉冲状态,提供2微秒脉宽的电子束^[10]。在我们的实验中就是利用这种新型电子枪高效率地提供的能谱狭窄的电子束;电子束参数可以精密控制。由于电子束的大面积均匀性好,有利于保证样品处理的质量。

对电子束处理后薄膜分别用四探针仪测量其表面电阻率R_s;用X射线衍射谱和激光拉曼光谱仪分析薄膜的结构由此诊断硅化物的形成情况。

二、实验方法与结果

实验样品结构有图1所示的三种,用来制备硅化钨的薄膜样品是覆盖有二氧化硅薄膜的单晶硅片,用钨-硅共溅射的方法,

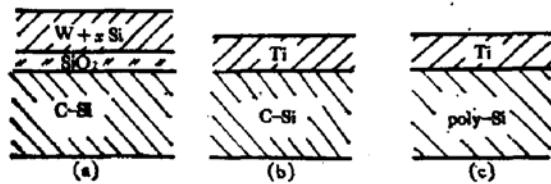


图1 硅化物薄膜的结构剖面

- (a) 在具有SiO₂覆盖层的硅单晶上,共溅制备的WSi_x(x>2)膜,厚0.25μm
- (b) 单晶硅上蒸涂的钛膜,厚0.2—0.25μm
- (c) 多晶硅上蒸涂的钛膜,厚0.2—0.25μm

敷上一层厚度为0.25μm的W+xSi薄膜,其中x>2,原始样品表面电阻率为36Ω/□。硅-钛的样品有两种结构,分别用单晶和多晶硅作衬底,表面用真空镀膜方法镀一层约2000Å的钛膜。单晶硅衬底样品原始表面电阻率为R_s≈10Ω/□;多晶硅衬底的样品为31—38Ω/□。

样品用电子束处理:将敷有薄膜的硅片平放在导热良好的金属平台上,让电子束垂直辐照;环境气氛是适合于电子枪工作的低压氮气。我们在0.04托到2托范围内变化氮气气压,实验结果没有受到气压变化的影响。经过电子束处理的薄膜,形成硅化物,电导率上升。

三、薄膜的电特性——薄层电阻率R_s在电子束处理过程中的变化

一般地说,处理后结晶态的硅化物的电导比未处理前要高,即导致薄膜表面电阻率R_s下降。电子束辐照剂量不同,R_s的下降程度也有差别。直到足够的电子束辐射剂

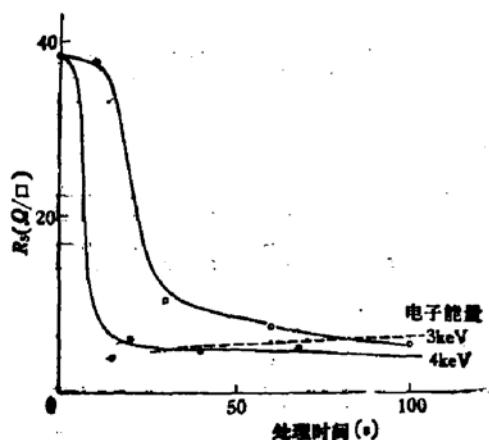


图 2 硅化钨薄膜的方块电阻 R_s 随电子束处理时间的关系。

电子束流密度 25 mA/cm^2 ,
虚线右下方是 $\text{WSi}_3(110)$ 增强区。

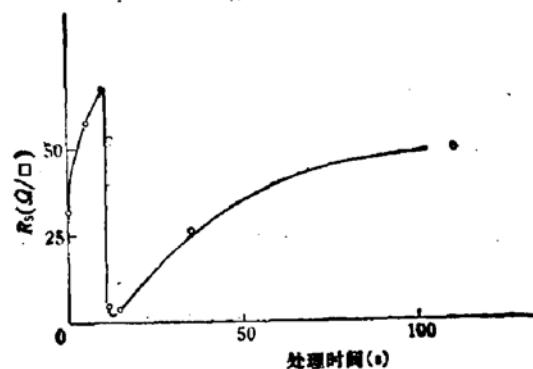


图 3 硅化钛薄膜的方块电阻 R_s 随处理时间的变化。

电子束流密度 25 mA/cm^2 ,
电子动能 2.5 keV 。

量, R_s 下降才趋于饱和, 最终 R_s 可以下降一个数量级。实验中对于一定的电子动能及电子束流密度, 观察不同的辐照时间对 R_s 的影响; 选取不同的电子束功率, 作出曲线族, 示于图 2 和图 3。

由图 2 和图 3 可以归纳出下述规律:

1) 处理时间必须足够长。当电子束辐照持续到足够的时间以后, 薄膜电阻开始迅速下降, 直到趋于饱和, 最终的方块电阻比原始值小一个数量级。例如钨-硅膜的 R_s 从处理前的 $36\Omega/\square$ 下降到 $2\text{--}4\Omega/\square$ 。对于钛-硅膜, 以单晶硅作衬底的薄膜 R_s 从 $8\text{--}9\Omega/\square$ 下降至 $0.6\Omega/\square$; 以多晶硅作衬底的薄膜从 $31\text{--}38\Omega/\square$ 下降到 $3\text{--}4\Omega/\square$;

表 1 列出了典型的电子束处理的结果, 并与加热炉处理作对比

表 1

薄 膜	初 始 R_s	处 球 后 R_s	电 子 束 处 球 条 件			加 热 炉 处 球	
			束流密度	电子动能	时 间	温 度	时 间
W-Si _x	$36\Omega/\square$	$2\text{--}4\Omega/\square$	25 mA/cm^2	4.5 keV	50 秒	$>1000^\circ\text{C}$	>30 分
Ti-C-Si	$8\text{--}9\Omega/\square$	$0.6\Omega/\square$	25 mA/cm^2	2.5 keV	7—15 秒	1000°C	10 分
Ti-Poly-Si	$31\text{--}38\Omega/\square$	$3\text{--}4\Omega/\square$	25 mA/cm^2	2.5 keV	11 秒	1000°C	10 分

应该指出在难熔金属硅化物中, 硅化钨是最难形成的。在 1000°C 30 分钟常规加热炉处理条件下上述样品的表面电阻率 R_s 从初始值 $36\Omega/\square$ 下降到 $10\Omega/\square$ 。

2) 提高入射电子的能量所需的处理时间可以缩短。我们作了如下的对照实验: 拿二块同样的钨硅样品, 其初始值 $R_s = 36\Omega/\square$, 分别经历相同束流密度 (25 mA/cm^2), 不同的电子动能处理, 所需的时间和处理后的 R_s 值为:

样品甲: 电子动能 3 keV 时间 110 秒 $R_s = 3.1\Omega/\square$

样品乙: 电子动能 4.5 keV 时间 50 秒 $R_s = 2.0\Omega/\square$

从图 2 曲线下降的转折点来看, 可以得出相同的结论。这是因为电子动能提高以后, 电子和固体作用加强, 所以 R_s 下降得快。

3) 增加电子束流密度,也能缩短处理时间。

另二组对照实验是用同样的样品,分别用相同的电子动能,不同的电子束流密度来辐照,结果是:

第一组,样品初始 $R_s = 36\Omega/\square$ 的硅-钨薄膜

样品丙 电子动能 3keV, 束流密度 $25mA/cm^2$, 时间 30 秒, $R_s = 9.7\Omega/\square$

样品乙 电子动能 3keV, 束流密度 $50mA/cm^2$, 时间 17 秒, $R_s = 5.2\Omega/\square$

第二组,初始值 $R_s = 8\Omega/\square$ 的钛-硅薄膜,

样品	电子动能,	束流密度	时间	R_s
戊	2.5 keV	$25mA/cm^2$	150 秒	$0.6\Omega/\square$
己	2.5keV	$50mA/cm^2$	10 秒	$0.9\Omega/\square$

电子束流密度增加,效果明显改善,这是因为参加“轰击”的电子密度增加,反应加速。

归纳 2, 3 二点,提高电子的动能,能增强电子与固体相互作用;而提高电流密度,则有更多电子作用:因而增加电子束的功率,有助于快速形成硅化物。

4) Si-Ti 薄膜处理过程中,薄膜电阻率变化有峰谷值出现,这和通常的加热炉处理观察到的现象一致^[11]。

5) 电子束处理过程中的低体温。

经过 4.5keV, $25mA/cm^2$ 的电子束辐照 50 秒形成 $R_s = 2\Omega/\square$ 的硅化钨薄膜。这样的硅化钨作为 MOS 栅电极和布线,已能满足大规模集成电路的要求。实验证明,除了持续辐照 50 秒外,也可以让电子束间断地辐照,每次 5 秒,多次累计,直到处理完毕。两种处理方法效果一样。而断续-累计的方法能保持样品不发生红热,即体温小于 $600^\circ C$,这是因为样品背靠在一个传热良好的热沉,短时的电子束无法使它的体温上升很多,这就是说完成处理而避开了一次衬底的高热过程。再加上电子束处理过程的持续时间比常规的加热炉处理缩短了一个数量级。这对于避免衬底内杂质再分布是十分有利的。可以估算杂质在硅中的扩散 x_I ,它与样品的温度以及经历高温的时间有关。即使取比较差的条件——持续 50 秒的电子束处理,这时样品温度升到约 $1100^\circ C$,在这样的条件下硼和磷的扩散 $x_{IB} \approx 300\text{ \AA}$; $x_{IP} = 680\text{ \AA}$ 。而常规的 $1000^\circ C$ 30 分钟处理条件下 $x_{IB} \approx 2100\text{ \AA}$; $x_{IP} \approx 4760\text{ \AA}$ 。常规处理条件已大大超过了超大规模集成电路对杂质扩散的限度 $\sim 500\text{ \AA}$,而相应的电子束处理则问题不大。若采用断续辐照的方法,效果更好。

四、薄膜的结构特性——X 射线衍射光谱

用 X 射线衍射仪 (XD-34 型) 来研究化合物的晶相结构。根据一般的 X 射线衍射规律,尚未化合的钨、硅合金以及刚刚镀在衬底上的金属钛膜不会给出表征相应的结晶态的 X 射线衍射峰。经过处理,形成了晶态的硅化钨和硅化钛,在 X 射线衍射谱上就反映出对应一定晶面的峰。我们用波长为 $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ 的 X 射线,记录样品的 X 射线衍射谱。它可以反映深度为 $1\mu m$ 范围内薄膜的金相结构。图 4 给出了一系列典型的 X 射线衍射谱,从图中可以看到:

- 未经处理的薄膜,或者处理不足的薄膜,例如 $R_s = 22\Omega/\square$ 均得不到相应于硅化

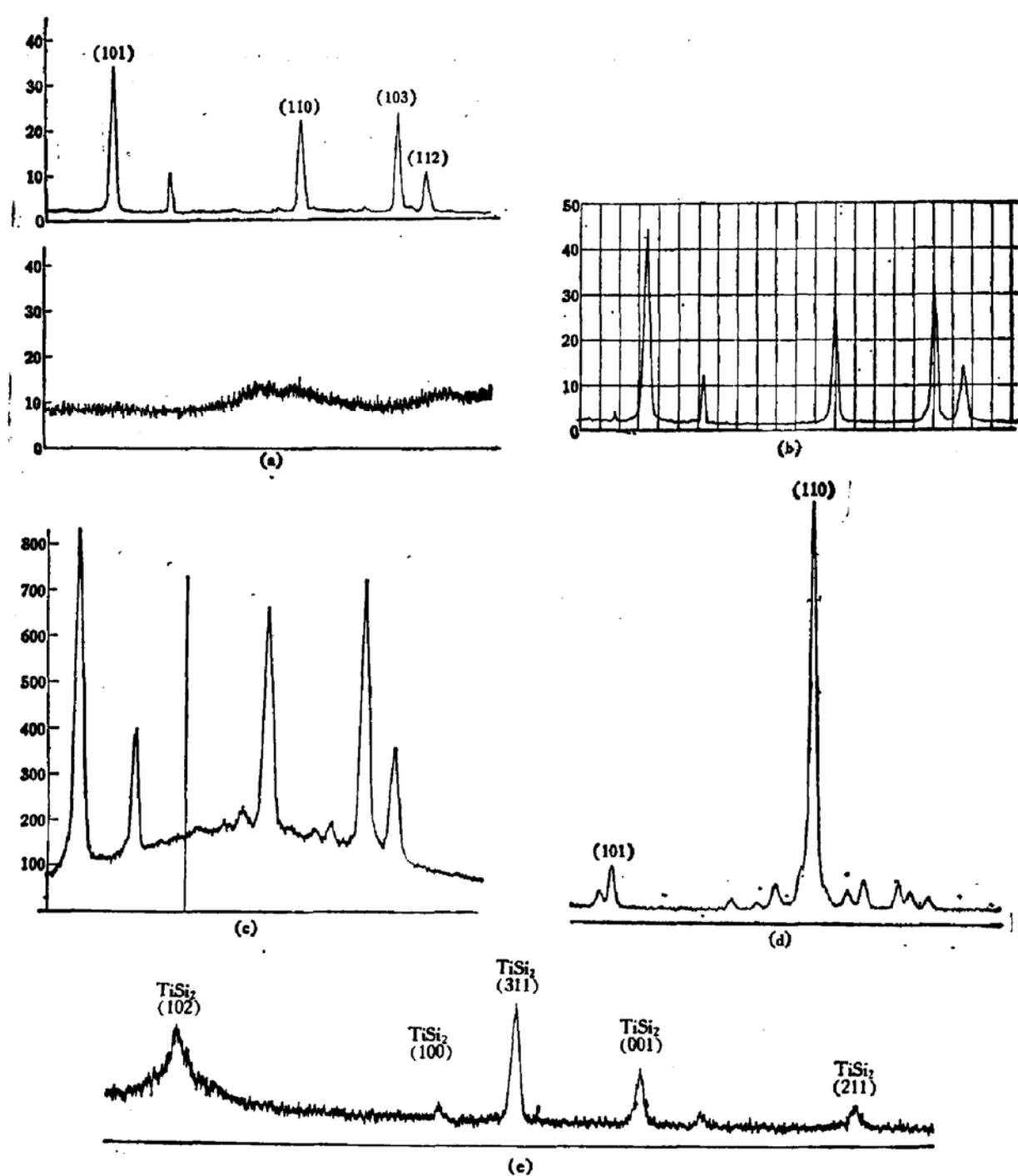


图 4

- (a) 未经处理的共溅 W-Si 膜的 X 射线衍射谱, 没有衍射峰(下方图谱); 以及经过 1000℃, 30 分钟炉膛热处理后, 薄膜的 X 线衍射谱, 出现一系列表征 WSi_2 的衍射峰。
- (b) 经过 4 keV, $25mA/cm^2$ 电子束处理 15 秒钟, 薄膜内 WSi_2 化合物晶体形成。一系列特征 X 线衍射谱出现。
- (c) 经 3keV, $40mA/cm^2$ 电子束处理 17 秒钟后, 薄膜的 X 线衍射谱是由表征 WSi_2 的分立谱和表征无定型结构的包络组成的。
- (d) 经过大剂量 (3keV, $25mA/cm^2$, 100 秒或 4keV, $25mA/cm^2$, 40 秒) 电子束辐照后, 薄膜的 X 线衍射谱中, 与 WSi_2 (110) 联系的峰值增强。
- (e) 做在多晶硅衬底上的硅化钛薄膜的 X 线衍射谱。电子束处理条件: 2.5keV, $25mA/cm^2$, 15 秒。

物的 X 射线衍射峰, 见图 4(a)。

2. 处理充分的样品可以得到相对于 WSi_2 和 $TiSi_2$ 多晶特征的 X 射线衍射谱。对比标准的硅化物谱, 可以识别出这些化合物多晶的存在。如图 4(b) (c) 所示。如果处理尚不充分时, 得到的衍射谱是在连续本底上迭加着一些分立的峰, 如图 4(c) 所示。这些与常规加热炉处理的结果相一致。

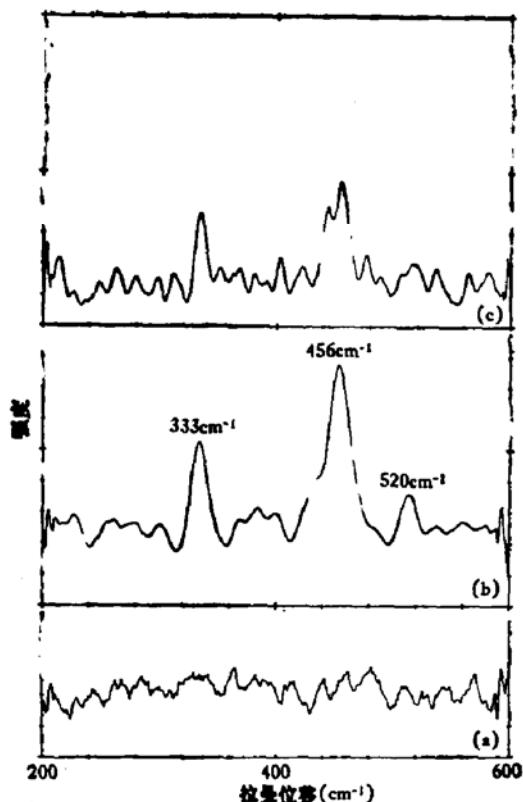


图 5 W-Si 薄膜的激光喇曼谱。

- (a) W-Si 共溅薄膜未经电子束处理前的样品噪声谱;
- (b) 用 3 keV, $25mA/cm^2$ 电子束辐照 60 秒钟后, 薄膜的喇曼谱上出现表征 WSi_2 的 $333cm^{-1}$ 和 $456cm^{-1}$ 二个峰, 以及表征晶型硅的 $520cm^{-1}$ 峰;
- (c) 加强辐照处理后 (3keV, $25mA/cm^2$, 100 秒), 薄膜的喇曼谱上只剩下与 WSi_2 联系的谱峰; 硅峰消失。

光谱特性可以分析材料的结构。

1. 未经处理的样品的散射光谱, 不形成分立的峰, 见图 5(a)。
2. 经过处理的样品, 给出表征 Si 结晶的 $520cm^{-1}$ 拉曼位移峰; 以及与 WSi_2 结晶相联系的为 $333cm^{-1}$ 和 $456cm^{-1}$ 的位移峰, 见图 5(b)。
3. 具有 WSi_2 (110) 择优生长的样品的拉曼光谱只有硅化钨的特征峰, 而表征硅结晶的 $520 cm^{-1}$ 峰消失, 见图 5(c)。

对比激光拉曼光谱和 X 射线衍射光谱, 可以确认经过电子束处理的共溅钨-硅薄膜内有 WSi_2 化合物晶体形成。当电子束辐照剂量增大时, 在 X 射线衍射谱上出现与 $WSi_2(110)$ 相联系的峰剧增, 此时喇曼谱上的硅峰消失, 只剩下硅化物的特征峰。这种薄膜用电子束

3. 值得注意的是经电子束处理的钨硅薄膜样品的 X 射线衍射谱的特殊现象: 适当延长处理时间, 随薄膜电阻的进一步降低, 在 X 射线衍射谱中, 对应于 $WSi_2\langle 110 \rangle$ 晶面的峰不断增长, 而代表其它晶面的衍射峰逐渐消失。这表明电子束处理能促成某个晶面的择优生长。这种取向生长, 随着处理的程度增加而加强。在图 4(d) 中作了对比。在图 2 中也标记着对应于各个实验点的样品的晶格取向的特点。可从图上看出, 只有处理时间足够长, 才发生某个晶面的择优生长; 束电子动能大, 发生取向生长所必要的时间比较短。这种择优取向, 象征着某个晶面的扩大, 形成类似的二维结构样子。

五、薄膜表面的光散射特性 ——激光喇曼光谱分析

用激光拉曼光谱仪来观察薄膜表面的性质。由 Spex-1403 型激光拉曼光谱仪, 在 5145 Å 激光波长上, 分析薄膜表面 $0.1 \mu \text{m}$ 厚度内的光散射。从拉曼

处理比较容易获得。尽管它的电特性没有什么特异,但是薄膜的结构有特殊性。

六、结 论

用能量在 2.5—4.5keV 范围内的电子束,束流密度 $12-37\text{mA/cm}^2$ 经过几十秒的辐照,可以获得良好的硅化物薄膜。

电子束处理所得到的硅化物薄膜的电阻率比初始值小一个数量级。形成的 WSi_x 和 TiSi_x 多晶结构纯净,少含其它的 WSi_x 和 TiSi_x 成分。

电子束处理时间足够时能促成某些晶面的择优生长,以实现能量最低状态。

除了用电阻率测试仪,X射线衍射仪器测试分析薄膜性质,激光拉曼光谱也是一种方便手段,可以用来对浅表层作分析。这种方法可望用于作实时监测。

本工作是在国家科学基金支持下进行的。作者感谢本校近代物理实验室测试中心帮助样品测试

参 考 文 献

- [1] T. O. Seelgwick, *J. Electron Chem. Soc.*, **131**, 484 (1983).
- [2] J. L. Regolini, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 410 (1979).
- [3] J. A. Knapp, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 873 (1981).
- [4] C. H. Dennison, *et al.*, *24th Electronic Materials Conference*, J-9, 57 (1982).
- [5] A. C. Greenwold, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **50**, 783 (1979).
- [6] C. A. Moore, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 290 (1983).
- [7] J. J. Rocca, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 811 (1982).
- [8] Z. Yu (郁曾琪), *J. Appl. Phys.*, **54**, 131 (1983).
- [9] J. J. Rocca, *et al.*, *Conference on Lasers and Electrooptics' 83 WA3*, 86, (1983).

Refractory Metal Silicide Formation by Rapid Processing of a Glow Discharge Electron Beam

Du Yuaneheng, Lu Zhong

(Department of E. E., Fudan University)

Yu Zengqi, Sun Diechi, Li Fuming and G. J. Collins

(Department of Physics, Fudan University)

Abstract

A unique rapid electron beam processing at low temperature to grow silicides, WSi_x and TiSi_x , for LSI and VLSI has been studied experimentally. Silicide films are grown perfectly in less than one minute processing by a large area glow discharge electron beam at low energy. The film resistivity, its structure and components, as well as light scattering feature from its surface have been observed. It is worth noting that the superior film growth in $\langle 110 \rangle$ orientation has been discovered after e-beam processing.