

钨-硅共溅薄膜中形成硅化钨的喇曼光谱

孙迭旒 郁曾期 李富铭

(复旦大学物理系)

杜 元 成

(复旦大学电子工程系)

提 要

用喇曼光谱的方法研究了钨-硅共溅薄膜中形成的硅化钨的特性,得到了二硅化钨的喇曼位移峰: 333 cm^{-1} 和 456 cm^{-1} 。实验表明喇曼光谱学方法可以实现对钨-硅薄膜中硅化钨的快速形成过程进行实时监测。

难熔金属的硅化物具有耐高温、化学稳定性好以及导电性能好等特点,正在逐步取代目前常规集成电路工艺中的金属联线和快速场效应管中的栅极,并将成为快速和大规模集成电路中的重要材料。难熔金属硅化物,例如 $\text{Pt}(\text{Si})_x$, $\text{W}(\text{Si})_x$, $\text{Mo}(\text{Si})_x$ 等,通常需经高温处理才能形成,采用激光或电子束技术可以在短时间内快速形成。硅化物形成的实时监测,对于其质量控制是至关重要的,它直接影响薄膜的电学性质和结构特性。1984年 Tsang 等人报道了对硅化铂进行的喇曼光谱的初步探索^[1]。本文研究以等离子体电子束对共溅层处理形成硅化钨,利用激光喇曼光谱仪观察了样品的喇曼散射光谱,得到了二硅化钨的两个振动模的喇曼位移峰, 333 cm^{-1} 和 456 cm^{-1} ,还对样品的不同处理条件下的喇曼光谱进行比较。实验表明,喇曼光谱方法是一种用于无接触、实时监测的理想手段。

实验及其结果

我们研究的样品是在覆盖有二氧化硅表层的硅单晶片上共溅一层钨-硅薄膜。膜厚为 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 。用特制的大面积等离子体电子束对共溅层进行快速处理,形成二硅化钨薄膜。典型的电子束处理条件是:电子动能为 3 keV ,束电流密度 25 mA/cm^2 ,电子束辐照时间 40 sec ,在处理过程中样品在 600°C 以下。电子束处理后的薄膜电导率上升一个数量级,从共溅薄膜的 $36\text{ }\Omega/\square$ 变为 $2\sim 6\text{ }\Omega/\square$;用 XD-3A 型 X 射线衍射仪分析样品薄膜,显示出正方晶体 WSi_2 的 X 线衍射特征谱^[2],如图 1 所示。分析表明硅化钨薄膜性能良好。

我们用喇曼光谱法研究硅化钨薄膜。实验使用 SPEX-1403 型喇曼光谱仪,以 0.6 W 连续氩离子激光器的 5145 \AA 激光线作为激发光源。对于不同处理条件下的样品,其典型的喇曼位移谱示于图 2(b)。从这些喇曼谱图可以看出,经过短时间的处理,出现了与二硅化钨的二个振动模联系的喇曼位移峰 333 cm^{-1} 和 456 cm^{-1} 。与此同时, 520 cm^{-1} 的硅峰仍

旧存在。这是因为二硅化钨的正方晶格结构的低对称性，它的喇曼散射谱比较简单。而且，原始样品中硅/钨的比例略大于 2，硅峰的出现也属正常现象。

在一个非常宽的处理范围内，都能得到电性能合格的硅化钨薄膜，它们的薄膜电导率相差无几。例如用功率密度 75 W/cm^2 的电子束，辐照样品 30 sec 以上，或者用 100 W/cm^2 的电子束，辐照时间大于 20 sec，都能使薄膜电阻率从原来的 $36 \Omega/\square$ 下降一个数量级，成为合格的导电薄膜。但是，用激光喇曼光谱研究样品，对不同处理条件下形成的硅化钨薄膜的精细差别进行比较，可以看到其间的不同结构特性。这是一般的电特性测量中

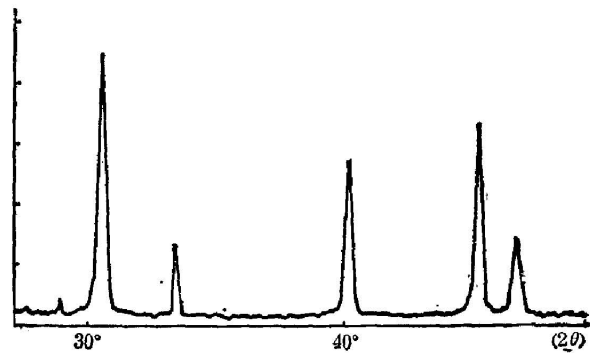


图 1 经 3 keV , 25 mA/cm^2 电子束处理 40 秒钟，形成的 WSi_2 化合物晶体的 X 射线衍射谱。与标准的 WSi_2 粉末 X 射线衍射谱完全相同

Fig. 1 A normal X-ray diffraction spectrum of WSi_2 film

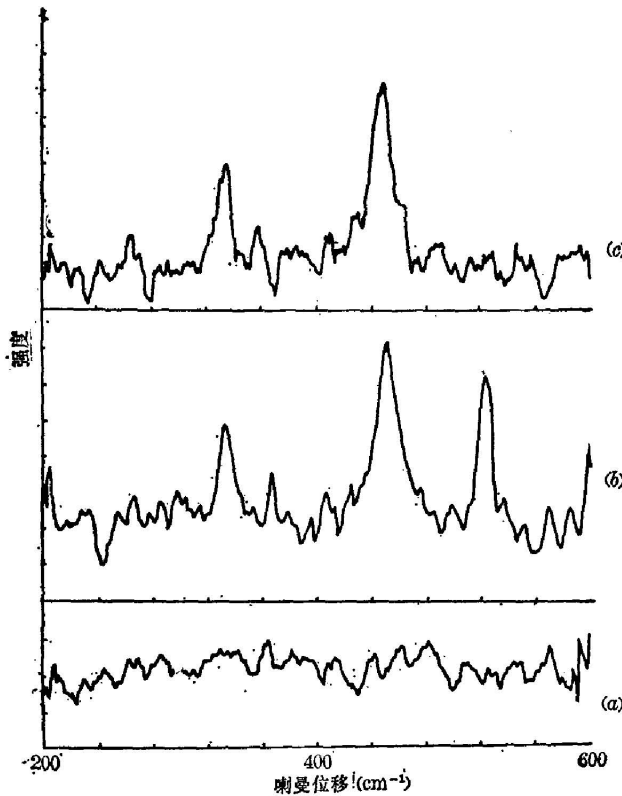


图 2 WSi_2 薄膜的喇曼谱

Fig. 2 The Raman spectra of WSi_2 films: (a) before E-beam processing; (b) after E-beam processing for 4 sec; (c) after E-beam processing for 100 sec. (E-beam: 3 keV , 25 mA/cm^2)

无法察觉的。实验表明，当电子束辐照剂量比较低时，例如 75 W/cm^2 下，处理时间小于 80 sec 或 100 W/cm^2 ，时间小于 40 sec，样品的喇曼谱上除了二硅化钨的 333 cm^{-1} 和 456 cm^{-1} 位移峰外，还清楚地呈现着 520 cm^{-1} 的硅峰。当电子束辐照剂量超过这一界限， 520 cm^{-1} 的硅峰将消失，只留下 333 cm^{-1} 和 456 cm^{-1} 两个二硅化钨的喇曼位移峰，见图 2(c)，这表示薄膜结构有变异。用 X 射线衍射谱作为对照(如图 3 所示)，看到晶相结构上确有差别。在小剂量电子束处理下，薄膜中的二硅化钨呈多晶结构，其 X 线衍射谱与粉末样品一样。在大剂量电子束处理下，薄膜中的二硅化钨呈现 (110) 择优生长，以求体系的位能更小。这在 X 线衍射谱上也有所表现(见图 3)。喇曼谱方法不用触及样品，对其表面无损伤。而且，作光谱测量时，不需转动样品。另外，喇曼光谱法的最大的优越性是可用作样品处理过程中的实时监测。如果采用激光束

处理样品，那末这一光束还可以用作探测，系统就更简单。

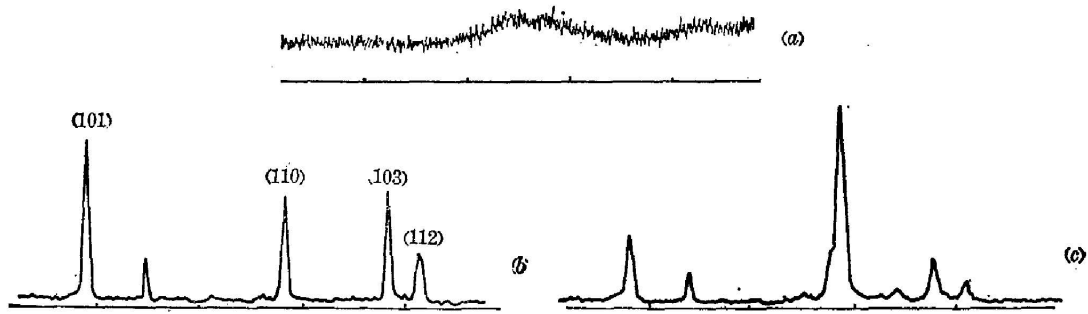


图 3 WSi_2 薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 3 The X-ray diffraction spectra of WSi_2 films:

(a) before E-beam processing...a noise spectrum; (b) after E-beam processing for 4 sec...a normal WSi_2 tetragonal spectrum; (c) after E-beam processing for 100 sec. (E-beam: 3 keV, 25 mA/cm²)

综上所述,我们得到了二硅化钨的二个振动模的喇曼位移峰 333 cm^{-1} 和 456 cm^{-1} 。喇曼光谱不仅可以用来检测硅化物的性质,还能用作硅化物快速处理中的实时监测手段。

此项研究是得到国家自然科学基金资助的。本校测试中心协助光谱测量,作者深表谢意。

参 考 文 献

- [1] J. C. Tsang *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **44**, No. 4 (Feb), 430.
 [2] Kieffer *et al.*; *Z. Metallk.*, 1952, **43**, 284.

Raman spectroscopy of the silicide WSi_2 formed by co-sputtered WSi_x

SUN DIECHI YU ZENGQI AND LI FUMING

(Department of Physics, Fudan University Shanghai)

DU YUANCHENG

(Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai)

(Received 18 September 1984)

Abstract

Raman spectrum of the silicide WSi_2 , which occurs at 333 cm^{-1} and 456 cm^{-1} , has been demonstrated. Formation of silicide from co-sputtered WSi_x was studied by Raman spectroscopy.