

# TiN 覆盖层和 Co/Ti/Si 三元固相反应 改善超薄 CoSi<sub>2</sub> 高温稳定性\*

刘 京 茹国平 顾志光 屈新萍 李炳宗

(复旦大学电子工程系 上海 200433)

朱剑豪

(香港城市大学应用物理及材料科学系 香港)

**摘要** 本文研究不同金属薄膜结构形成的超薄 CoSi<sub>2</sub> 膜的高温稳定性. 采用离子束溅射和反应磁控溅射技术制备 Co/Si、TiN/Co/Si、Co/Ti/Si、TiN/Co/Ti/Si 不同结构, 在高纯氮气下进行快速热退火(RTA), 形成 CoSi<sub>2</sub> 薄膜. 应用四探针薄层电阻测试、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)进行测试. 实验结果表明: TiN 覆盖层和 Co/Ti/Si 三元固相反应都是有利于形成具有良好高温稳定特性的 CoSi<sub>2</sub> 薄膜的有效方法, 有望应用于深亚微米接触和互连技术中.

**PACC:** 8115N, 4450, 6170A, 7360; **EEACC:** 2550, 2180, 0530

## 1 引言

近年来, 超大规模(VLSI)和甚大规模(ULSI)集成电路制造技术持续进步, 硅单元器件尺寸不断向深亚微米的方向发展. 金属硅化物由于具有较低的电阻率, 被广泛应用于超大规模集成电路技术中作为栅级互连和源漏接触, 其中 TiSi<sub>2</sub> 和 CoSi<sub>2</sub> 是应用和研究较多的两种材料<sup>[1,2]</sup>. 由于 CMOS 单元器件尺寸在横向和纵向尺寸上都不断缩小, 浅结限制了硅化物薄膜的厚度, 并要求金属硅化物/硅具有平整的界面, 而通常后续工艺中还有介质致密和回流等高温热处理过程, 因此薄硅化物在高温条件下的稳定性成为影响硅化物技术在深亚微米集成电路技术中应用的关键问题之一. 近期国外一些研究者发表的实验结果表明, 常规 Co/Si 反应制备的薄 CoSi<sub>2</sub> 膜不能经受高温处理, 在高温下薄 CoSi<sub>2</sub> 膜会出现再结晶和凝聚的现象, 使薄层电阻大大提高, CoSi<sub>2</sub>/Si 界面平整性被破坏, 严重影响其在集成电路中的应用<sup>[3-6]</sup>. 最近, 我们的研究表明, CoSi<sub>2</sub> 的稳定性可以通过 TiN 覆盖层和 Ti 中间层得到

\* 国家自然科学基金和上海应用材料微电子基金资助项目

刘 京 男, 1972 年出生, 硕士研究生, 从事半导体器件制造工艺和材料研究

茹国平 男, 1968 年出生, 博士, 现从事半导体微电子专业教学和科研

1997-01-06 收到, 1997-04-26 定稿

改善<sup>[7,8]</sup>.

本文系统介绍 Co/Si、Co/Ti/Si、TiN/Co/Si、TiN/Co/Ti/Si 不同结构经快速热退火 (RTA) 固相反应后形成的 CoSi<sub>2</sub> 薄膜高温稳定性问题的研究结果. 实验表明 TiN 的覆盖层及 Co/Ti/Si 三元固相反应都是有利的形成具有更好的高温热稳定性 CoSi<sub>2</sub> 薄膜的有效方法. 对于 TiN(30nm)/Co(10nm)/Ti(5nm)/Si 结构形成的 CoSi<sub>2</sub> 薄膜(约 35nm) 经 1000℃ 高温热处理, 仍然保持其高电导特性和平整的 CoSi<sub>2</sub>/Si 界面.

## 2 实验

实验所用衬底为 5~8Ω·cm 的单晶 P-Si(100). 经标准 RCA 清洗工序后, 用稀 HF 酸溶液漂去表面的自然氧化层, 甩干后装入 OXFORD 多功能溅射仪真空系统. 在真空条件下采用 Ar 离子束溅射技术淀积一定厚度的 Co 膜和 Ti 膜. 需要覆盖 TiN 膜时, 引入高纯氮气, 利用反应磁控溅射技术淀积 TiN 膜. 淀积后的样品置于卤素钨灯快速热退火系统中, 在高纯氮气保护下, 应用两步退火和选择腐蚀工艺, 完成固相反应, 形成低电阻率的 CoSi<sub>2</sub> 薄膜. 研究 Co/Si、Co/Ti/Si、TiN/Co/Si、TiN/Co/Ti/Si 四种不同结构形成的 CoSi<sub>2</sub> 薄膜在高温条件下的热稳定性. 应用四探针薄层电阻测试、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 研究了高温热处理对超薄 CoSi<sub>2</sub> 薄膜的影响.

## 3 结果及讨论

常规 CoSi<sub>2</sub> 薄膜由溅射淀积在硅片表面的 Co 膜与衬底直接反应得到. 图 1 为 2.5~7.5nm 不同厚度超薄 Co 膜与 Si 在不同温度下等时退火一分钟的薄层电阻变化情况. 图中可见超薄 Co 与 Si 反应在 650~750℃ 范围内可得到具有稳定低电阻率的 CoSi<sub>2</sub> 薄膜, 电阻率约为 18μΩ·cm, 属典型 CoSi<sub>2</sub> 材料的电导特性. 但在更高温度下快速热退火 1 分钟后, 薄层电阻明显上升, 薄膜的高电导特性遭到破坏, 薄膜的高温稳定性随膜厚的减小变得更差. 图 2 是不同厚度的 Co 膜与 Si 在较低温直接反应后得到的 CoSi<sub>2</sub> 在 1000℃ 高温条件下处理后薄层电阻的变化情况, 说明薄的 CoSi<sub>2</sub> 膜对高温处理极为敏感. 图 3 (见图版 I) 显示 Co

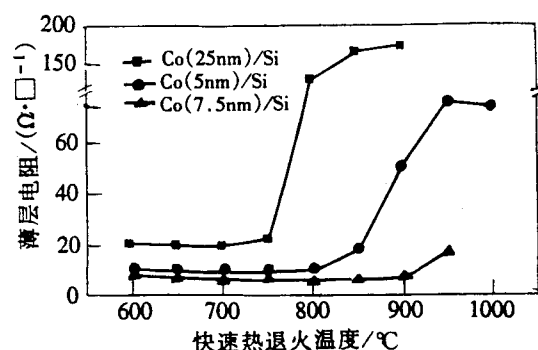


图 1 超薄 Co/Si 在不同温度下等时退火一分钟的薄层电阻变化情况

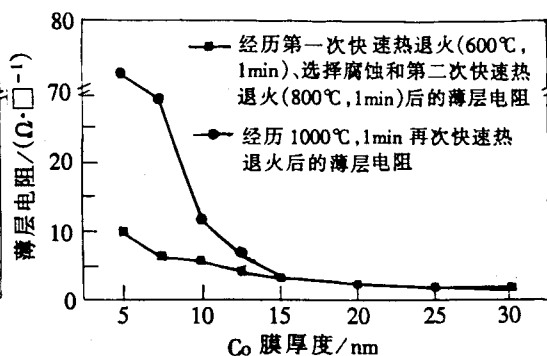


图 2 不同厚度 Co/Si 在 800℃ 形成 CoSi<sub>2</sub> 及 1000℃ 处理后的薄层电阻变化情况

(10nm)/Si 样品经 1000℃ 高温处理后的透射电子显微镜剖面照片,显示高温处理后  $\text{CoSi}_2$  薄膜(约 35nm)及  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面均不够平整.扫描电镜和透射电镜观察都显示,上述  $\text{CoSi}_2$  薄膜在高温条件下电阻升高是由于薄膜的结构和界面的平整特性在高温处理后都遭到破坏.对于常规 CMOS 工艺,硅化物形成后还可能经历约 900~950℃,30 分钟的高温回流工艺,因此通过上述 Co、Si 直接反应得到的  $\text{CoSi}_2$  薄膜其稳定性将难以满足器件要求. TiN (30nm)/Co(10nm)/Ti(5nm)/Si 结构形成的  $\text{CoSi}_2$  薄膜(约 35nm)经 1000℃ 高温热处理,仍然保持其高电导特性和平整的  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面.

TiN 是目前半导体集成电路中应用较多的一种扩散阻挡层材料.实验证明, TiN 覆盖层对  $\text{CoSi}_2$  膜的高温稳定性有明显改善作用.图 4(见图版 I)是不同厚度 Co 膜上覆盖 30nm 的 TiN 层的 TiN(30nm)/Co/Si 结构经两步退火和选择腐蚀形成  $\text{CoSi}_2$  后在不同温度下经快速热退火 1 分钟后的薄层电阻电阻变化情况.对比图 1 和图 4,5nm 的 Co 膜与 Si 反应形成的  $\text{CoSi}_2$  经 900℃ 1 分钟的热退火后电阻率上升五倍,而有 TiN 覆盖层的  $\text{CoSi}_2$ ,高温稳定性明显改善.更厚的  $\text{CoSi}_2$  显然具有更好的高温热稳定性,可以经受常规 CMOS 工艺中的高温处理. TiN 覆盖层能够改善  $\text{CoSi}_2$  高温稳定性的原因可能在于 TiN 覆盖层的机械应力一定程度上减缓、阻止了  $\text{CoSi}_2$  薄膜的再结晶和团聚的过程,并有利于抑制气氛中的氧及其他沾污对薄膜的有害影响,改善薄膜表面和界面质量,提高电导特性.

90 年代以来的一些研究工作表明,在 Co 和 Si 衬底之间加一薄层 Ti 层,通过固相反应有可能在 Si 衬底上形成具有平整界面的  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  异质外延结构<sup>[9~13]</sup>.本工作的结果显示, Co/Ti/Si 三元固相反应得到的  $\text{CoSi}_2$  薄膜具有较好高温稳定性.图 5(见图版 I)显示 Co(5nm)/Ti(3nm)/Si 在不同温度下等时退火 1 分钟后的电阻率变化情况.到 1000℃ 时,  $\text{CoSi}_2$  的电阻特性都没有明显恶化.显然,此结果比 Co、Si 直接反应的高温稳定性更好.而 Co(10nm)/Ti(5nm)/Si 结构即使在 1050℃ 的高温下处理,  $\text{CoSi}_2$  仍能保持最低电阻值.图 6 中(见图版 I),Co(10nm)/Ti(5nm)/Si 结构形成的  $\text{CoSi}_2$  在 950℃ 高温下处理 30 分钟,电阻率和薄膜形貌均能保持稳定. Co/Ti/Si 三元固相反应的机理显示: Ti 层具有还原作用,可以清除硅衬底表面的残余氧化物,为 Co、Si 反应提供清洁的表面;同时,可以形成一个 Ti-Si-O 的非晶层,作为原子运动的扩散阻挡层,延缓并调节 Co、Si 反应速度,有利于形成电学特性更好的  $\text{CoSi}_2$  薄膜,同时也提高了  $\text{CoSi}_2$  薄膜的高温稳定性.

综上所述,利用 TiN 覆盖层和 Co/Ti/Si 三元固相反应,可以改善超薄  $\text{CoSi}_2$  膜的高温稳定性.图 7(见图版 I)显示了 TiN(30nm)/Co(10nm)/Ti(5nm)/Si 结构形成  $\text{CoSi}_2$  并经历 1000℃ 高温处理后的 TEM 截面分析,显示的  $\text{CoSi}_2$  薄膜及  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面结构清晰平整,电阻率测试结果显示了良好的低电阻特性,有望应用于深亚微米接触和互连技术中.

## 4 结论

通过对 Co/Si、Co/Ti/Si、TiN/Co/Si、TiN/Co/Ti/Si 不同结构形成的  $\text{CoSi}_2$  薄膜在高温条件下的电导特性的研究,发现薄  $\text{CoSi}_2$  膜的结构和稳定性依赖于其形成方法.常规 Co、Si 直接反应形成的薄  $\text{CoSi}_2$  膜不能承受 900℃ 以上的高温处理,因而在常规 CMOS 工艺应用中受到限制.实验结果显示,应用 TiN 覆盖层及 Co/Ti/Si 三元固相反应都是改善  $\text{CoSi}_2$  薄膜性能的有效方法.运用这种方法可以得到表面和界面平整的  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  结构,具有良好

的高温稳定性和电学特性,有望应用于深亚微米接触和互连技术中。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] C. M. Osburn, Q. F. Wang, M. Kellam *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1991, **53**: 291.
- [ 2 ] Bing-Zong Li *et al.*, The Proceedings of ICSICT-95, 29. (Beijing, P. R. China, 1995).
- [ 3 ] Q. F. Wang, C. M. Osburn *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1993, **140**(1): 200.
- [ 4 ] W. M. Chen, S. K. Banerjee and J. C. Lee, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**(12): 1505.
- [ 5 ] Z. G. Xiao, G. A. Rozgonyi, C. A. Canovai *et al.*, J. Mater. Res., 1992, **7**(2): 269.
- [ 6 ] S. Pramanick, Yu. N. Erokhin, B. K. Patnaik *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**(14): 1933.
- [ 7 ] Zhi-Guang Gu *et al.*, MRS-96 Fall Meeting (Boston, USA, 1996).
- [ 8 ] Bing-Zong Li *et al.*, Proceedings of VMIC-96 Conference, 187.
- [ 9 ] P. Liu, B. Z. Li *et al.*, J. Appl. Phys., 1993, **74**(3): 1700.
- [ 10 ] A. Vantomme, Marc-A. Nicolet *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1993, **73**: 117.
- [ 11 ] A. Lauwers, R. J. Schreutelkamp *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1993, **73**: 19.
- [ 12 ] A. Lauwers, Q. F. Wang *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1995, **91**: 12.
- [ 13 ] Bing-Zong Li *et al.*, Mat. Res. Soc. Symp., 1994, **337**: 449.

## Thermal Stability Improvement of Ultrathin CoSi<sub>2</sub> Film Formed by TiN Capping Layer and Co/Ti/Si Ternary Solid Phase Reaction

Liu Jing, Ru Guoping, Gu Zhiguang, Qu Xinping and Li Bingzong

(Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

Paul Chu

(Department of Physics and Material Science, City University, Hong Kong)

Received 6 January 1997, revised manuscript received 26 April 1997

**Abstract** The thermal stability of the ultra thin CoSi<sub>2</sub> film has been studied. Four different thin film structures of Co/Si, TiN/Co/Si, Co/Ti/Si and TiN/Co/Ti/Si were used to form the thin CoSi<sub>2</sub> film. Four point probe measurements and crosssectional transmission electron microscopy(XTEM) were used to characterize the thermal and morphological stability of the CoSi<sub>2</sub> films formed by these structures. Experimental results show that the CoSi<sub>2</sub> film formed by direct reaction of Co/Si is sensitive to the thermal budget. The TiN capping layer and the Co/Ti/Si ternary solid phase reaction are found to be good to form the more homogeneous and stable ultra thin CoSi<sub>2</sub> film. The CoSi<sub>2</sub> film formed by TiN (30nm)/Co(10nm)/Ti(5nm)/Si can be stable up to 1000°C and has the potential to be used in the deep submicron ULSI technology.

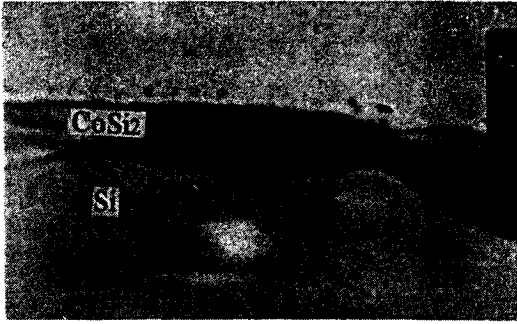


图 3 Co(10nm)/Si 经 1000°C, 1 分钟快速热退火后的 TEM 截面照片

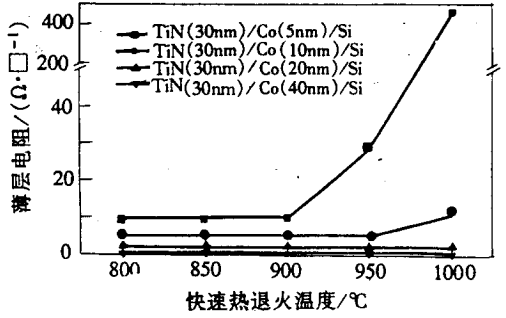


图 4 TiN/Co/Si 结构形成的不同厚度 CoSi<sub>2</sub> 薄膜在不同温度下快速热退火后的电阻率变化情况

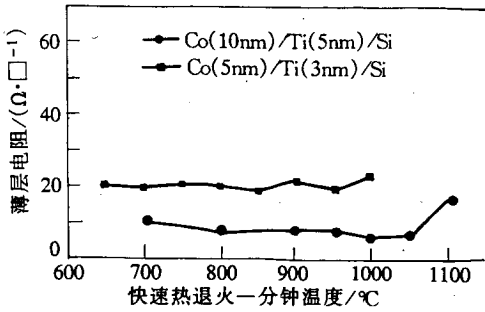


图 5 不同厚度的 Co/Ti/Si 结构在不同温度下等时退火 1 分钟后薄层电阻变化情况

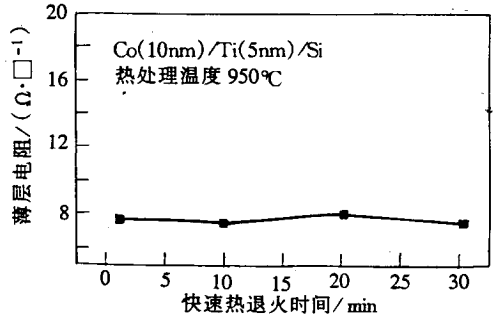


图 6 Co/Ti/Si 结构在 950°C 高温下长时间退火的电阻率变化情况

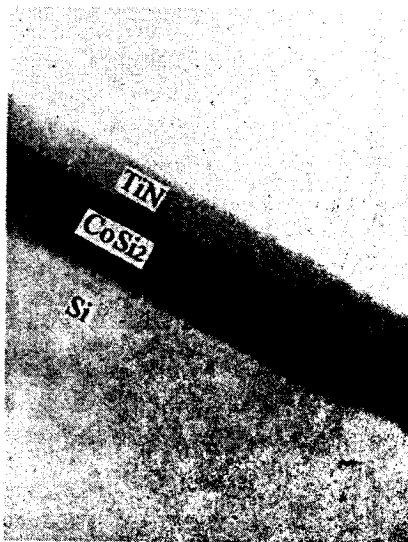


图 7 TiN(30nm)/Co(10nm)/Ti(5nm)/Si 结构经 800°C 和 1000°C 高温处理后的 TEM 截面分析照片