

Co/Si/Ti/Si(100)多层薄膜固相反应 异质外延生长 CoSi₂ 薄膜*

屈新萍 李炳宗 茹国平 顾志光 徐鸿涛 莫鸿翔 刘京

(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系)

摘要 本文研究 Si 中间淀积层对 CoSi₂/Si(100)固相异质外延的影响. 用离子束溅射方法在 Si(100)衬底上制备了 Co/Si/Ti/Si 多层薄膜结构, 通过快速热退火使多层薄膜发生固相反应. 实验表明, 利用 Co/Si/Ti/Si 固相反应得到的 CoSi₂ 薄膜具有良好的外延特性, 薄膜也具有良好的电学特性和热稳定性. 实验发现在较低温度退火时, 生成 Co₂Ti₃O 之类化合物, 作为扩散阻挡层有利于 CoSi₂ 薄膜的外延. 在多层薄膜结构中加入 Si 非晶层, 既能减少衬底 Si 消耗量, 又能保持 CoSi₂ 良好外延特性.

PACC: 6855, 6860; EEACC: 0510D, 0520

1 引言

当器件尺寸降到深亚微米阶段后, 要求制备界面平整、热稳定性好、电阻低的超浅结硅化物接触. 外延硅化物薄膜的电阻率更低, 高温热稳定性更好, 和 Si 有更为平整的界面, 因此它是制备超浅结硅化物接触的十分有应用前景的材料. CoSi₂ 有着与 Si 晶格近似匹配的立方结构, 宜于在 Si 上异质外延, 并且具有优良的电学特性和热稳定性, 近年来甚为引人注目.

九十年代初出现的利用 Co/Ti/Si 三元固相反应形成外延硅化物的方法可在(100)Si 衬底上得到高质量的外延薄膜, 且无需在超高真空下进行, 并且可能形成自对准硅化物化源漏器件结构, 用于改进大规模集成电路制造技术^[1-3]. 一般认为 Ti 促进 Co/Ti/Si 系统的外延原因有二^[4]: 其一, Ti 层可以还原 Si 表面的自然氧化层, 从而为 Co, Si 的反应提供了原子

* 本项目得到国家自然科学基金 69776005 和上海市应用材料研究和发展基金项目资助

屈新萍 女, 1972 年出生, 博士研究生, 从事微电子薄膜研究

李炳宗 男, 1936 年出生, 教授, 博士生导师, 从事微电子专业教学和科研

茹国平 男, 1968 年出生, 理学博士, 讲师, 从事微电子薄膜研究

1997-08-02 收到, 1998-01-14 定稿

级的清洁表面;其二,Ti 和 Co, Si 等相互反应生成扩散阻挡层,从而阻碍了 Co, Si 的快速扩散,有利于外延.

近年来人们试图通过多层薄膜固相反应来改进 Co/Ti/Si 固相外延.有人报道在 Co/Ti/Si 结构上淀积顶覆盖层,如 TiN^[5], Ti^[6]可改善外延薄膜的热稳定性.本文报道淀积非晶 Si 中间层对固相外延的影响.

随着大规模集成电路的发展,要求制备超浅结,而当器件尺寸降低到深亚微米范围后,硅化物生长时消耗浅结中 Si 的问题日益严重.在生成 CoSi₂ 薄膜时,1nm Co 将消耗 3.6nm 的 Si.在浅结区,消耗过多的 Si 导致 pn 结电学特性变坏.因此如何能使硅化物反应中减少“吃硅量”,又能保持外延硅化物的优良的电学、热稳定性是一个重要课题.本工作在 Co/Ti 层中插入一薄层非晶 Si,通过固相反应在 Si 衬底上制备 CoSi₂,多种测试手段表明薄膜具有良好的外延特性,并且有优良的电学特性和热稳定性.

2 实验

实验采用 5~10Ω·cm 的 n 型(100)Si 单晶片作为衬底.硅片经严格化学清洗并在稀释的 HF 溶液中漂去表面残余氧化物后,置入 Oxford 多功能溅射系统连续淀积 Ti, Si, Co.该系统采用 Kaufman 离子源,溅射时的典型工作气压为 5.5×10^{-3} Pa,离子束能量为 1000eV,束流为 50~75mA,用石英晶体测厚仪在线监控薄膜厚度.样品结构为 Co(15nm)/Si(4nm)/Ti(3nm)/Si.

溅射好的样品置于国产 KST-2 型卤钨灯快速热退火系统中,在高纯 N₂ 保护下经 650~1050℃快速热退火(RTA).退火采用单步退火或两步退火方式.单步退火即样品在氮气中直接退火至所需温度;两步退火即样品先经 700℃退火后,用 H₂SO₄+H₂O₂ 溶液腐蚀未完全反应的 Co, Ti, 然后再经高温退火至所需温度.

采用四探针电阻仪测试实验样品的薄层电阻.用俄歇(AES)深度分布测试样品经退火前后的原子扩散.用卢瑟福背散射(RBS)沟道测量技术测定薄膜的外延质量,该测量采用 2MeV He⁺,测试角为 165°.样品在进行 BS 测试前,先进行清洗.用 H₂SO₄+H₂O₂(煮沸 10 分钟)去除表面的 TiN 层,经去离子水冲洗后用缓冲 HF 溶液(1:50)(30℃)去除三元硅化物层.用 X 射线衍射方法(XRD),采用 CuKα 辐射,研究薄膜的结构及结晶情况.用透射电子显微镜(TEM)方法观察薄膜的微观形貌.

3 结果与讨论

3.1 AES 结果

AES 测试结果表明,Co/Si/Ti/Si 经不同温度的热处理后,薄膜结构发生了显著变化.图 1(见图版 I)分别为淀积后(a)、经 750℃/1min(b)及经 1000℃/1min(c)RTA 退火后的薄膜的 AES 原子深度分布.由于实验中淀积的非晶 Si 层很薄,因此给分析带来了一定的困难. AES 测试中,我们采取了慢刻蚀(~1nm/min)及和传统的 Co/Ti/Si 的 AES 谱^[4]相比较的方法,研究原子的扩散行为.从图 1(a)中可清晰地看到在 Co 层下有一薄层 Si(由于仪器精度有限,谱上 Si 的原子浓度未大于 Co 的浓度).样品在快速热退火过程中发生骤然互扩

散. Ti 扩散到表面,和气氛中的 N, O 形成 TiN(O), Co 扩散到衬底 Si 界面处,形成硅化钴,见图 1(b). 样品经 1000℃退火后,反应已进行完全, Ti 完全扩散到表面,以 TiN 和 CoTiSiO 的化合物方式存在. 表面层以下是均匀的 CoSi₂ 层.

3.2 XRD 结果

用 XRD 方法研究了样品经退火后生成的相. 图 2 是 Co/Si/Ti/Si(100)在 N₂ 中经 750℃/1min 退火后的 XRD 谱. 该谱显示,在经 750℃退火后,样品中已经出现强烈的与 Si 衬底晶向一致的 CoSi₂(200)、CoSi₂(400)的衍射峰,这表明经 750℃退火后已在(100)Si 衬底上生成了有外延趋势的 CoSi₂ 薄膜. 但是在谱上 2θ=48.14°出现一小峰,该峰对应 CoSi₂(220)(其 d=0.1808nm),这表明 CoSi₂ 薄膜中仍然存在一些非外延的晶粒. 另外在 2θ=45.54°处,有一较宽小峰,该峰对应 Co₂Ti₄O(d=0.199nm, JCPDS 卡片上 Co₂Ti₄O 的 d(440)=0.1989nm). 不久前, Selinder 等人用原位 XRD 方法研究 Co/Ti/Si 固相反应过程时曾观察到在一定退火温度下,薄膜中会出现被称为 M 相的化合物. 该 M 相是 Co, Ti, O 三元化合物,可以是 CoTi₂O₄, CoTiO₃ 等,为立方尖晶石结构. 这种三元化合物在薄膜反应中可能起扩散阻挡层作用^[7]. 在本实验中,则观察到 Co₂Ti₄O 生成. 在反应初期,一部分 Co 通过非晶 Si 快速扩散到 Ti 中,并和 Ti(O)发生反应形成 Co₂Ti₄O 作为扩散阻挡层,延缓了 Co, Si 的互扩散,从而有利于外延. 当在较高温度下退火时, Co₂Ti₄O 有序分解,使 Co, Si 均匀扩散反应,而原非外延晶粒在高温下原子重新排列. 当退火温度至 1000℃时,此时谱上 CoSi₂ 的衍射峰完全是与 Si(100)面晶向一致的 CoSi₂(100)系列的峰. 同时还出现了 TiN 及 TiCoSiO 的衍射峰,这与 AES 的分析结果是一致的.

Co/Ti/Si 结构在 N₂ 中经高温退火后,表面除了生成 TiN 外,还会生成 CoTiSi(O)硅化物层. 该三元硅化物层的原子之间的比例随生成的物质不同而不同,但是都要消耗一部分衬底的 Si. 因此当一薄层非晶 Si 加入后,这层 Si 对顶层三元硅化物的生成有贡献,从而减少了对衬底的“吃硅量”.

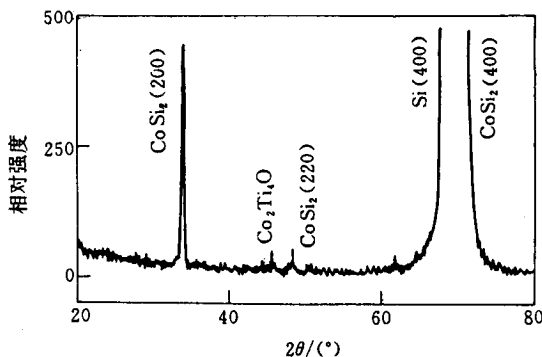


图 2 样品在 N₂ 中经 750℃/1min RTA 后的 XRD 谱

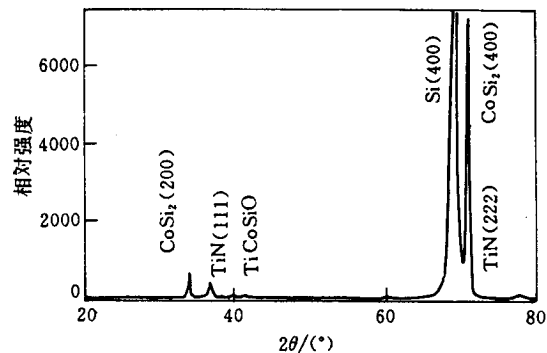


图 3 样品在 N₂ 中经 1000℃/1min RTA 后的 XRD 谱

3.3 RBS 及四探针薄层电阻测量结果

样品经两步退火后(最高温度为 950℃/1min)去除表面的 TiN 及三元硅化物层,用 RBS 沟道技术测量薄膜的外延质量. 图 4 为该样品的沟道谱和随机谱. 该谱显示 CoSi₂ 具有较好的外延特性. 谱上 Co 的信号边缘下降较快,这表明 CoSi₂/Si 界面比较平整. 其沟道

产额约为 20%，这表明通过 Co/Si/Ti/Si 固相反应，可以在 Si(100) 上外延生长 CoSi_2 薄膜。但是在生成的 CoSi_2 薄层中，还存在一些缺陷，使得薄膜具有较高的沟道产额。图 5 是 Co(15nm)/Si(4nm)/Ti(3nm)/Si(100) 结构在 N_2 中经 650~1000℃ 退火一分钟后的四探针薄层电阻测试结果。随着退火温度升高， CoSi_2 层长厚，外延质量提高，其薄层电阻不断下降。薄膜具有良好的热稳定性，经 1000℃ 退火后薄膜的薄层电阻最低值为 $2.9\Omega/\square$ ，由 TEM 照片(图 6(见图版 I))显示 CoSi_2 薄层的厚度为 46nm，因此该薄膜的电阻率为 $13.8\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 左右。该结果比 S. Ogawa 等人报道用 Co(15nm)/Ti(2nm)/Si(100) 结构经高温退火后的薄层电阻值为 $3.1\Omega/\square$ 的结果要低^[8]。

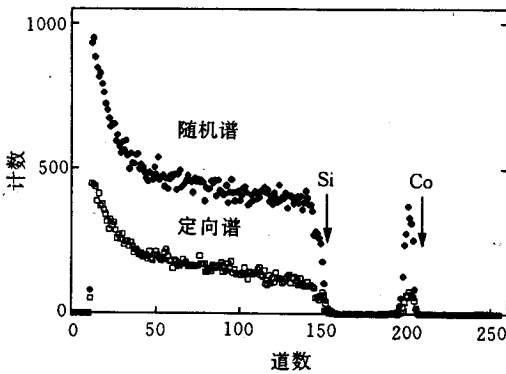


图 4 Co/Si/Ti/Si 经两步退火后的 RBS 沟道谱和随机谱

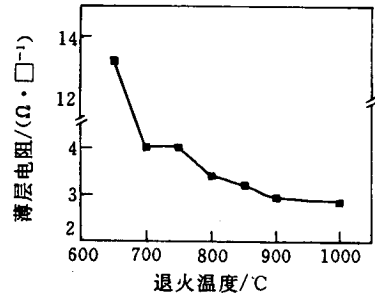


图 5 Co/Si/Ti/Si 结构在 N_2 中经不同温度等时(1min)退火后薄层电阻变化情况

3.4 TEM 结果

用 TEM 方法观察生成的 CoSi_2 的微观形貌。图 6(a) 为 Co(15nm)/Si(4nm)/Ti(3nm)/Si(100) 经单步 900℃/2min 退火后的 XTEM 照片。图 6(b) 为标定后的沿 $[1\bar{1}0]$ 晶带轴 CoSi_2 选区电子衍射照片。从照片上可看出， CoSi_2 和 Si 有很平整的界面， CoSi_2 层一致均匀，电子衍射显示薄膜具有良好的单晶性。仔细观察 CoSi_2/Si 界面，可以看到界面处存在一些(111)面的小平面。这是因为 CoSi_2 (111) 具有较低的表面能，因此体系为降低自身的能量，有小平面生成。这也可能是造成较高的 RBS 沟道产额的原因。

4 结论

通过 Co/Si/Ti/Si 多层薄膜固相反应在 Si(100) 上制备了 CoSi_2 薄膜。用 XRD, AES, TEM 等分析手段对 Co/Si/Ti/Si 的固相反应形成的薄膜组分和晶体结构等进行了表征。实验结果表明：Co/Si/Ti/Si 多层薄膜结构经快速热退火，可以在 Si(100) 衬底得到外延 CoSi_2 薄膜， CoSi_2/Si 具有平整的界面，且具有优良的电学特性和高温热稳定性。实验发现，薄膜在较低温度退火时，有三元化合物 $\text{Co}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 出现，它可能起扩散阻挡层作用。此项研究结果显示，采用这种带有非晶 Si 中间层的多层薄膜结构进行 CoSi_2/Si 异质外延有可能降低 CoSi_2 形成时的衬底 Si 消耗量，有益于器件工艺应用。

致谢 上海材料所赵国珍老师进行了 AES 测试,中科院上海冶金所离子束开放室周祖尧老师进行了 RBS 测试,复旦大学材料系沈孝良老师进行了 XRD 测试,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] M. L. A. Dass, D. B. Fraser, C. S. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(12): 1308~1310.
- [2] B. Z. Li, Z. Sun, *et al.*, *VMIC Proceedings*, 1992: 304~306.
- [3] 刘平, 李炳宗, 孙臻, 等, *半导体学报*, 1994, **15**(4): 235~242.
- [4] P. Liu, B. Z. Li *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**: 1700~1706.
- [5] B. Z. Li, Z. Sun *et al.*, 1993 *VMIC Proceedings*: 381~383.
- [6] R. T. Tung, F. Schrey, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(15): 2164~2166.
- [7] T. L. Selinder, D. J. Miller and K. E. Gray, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(11): 159~161.
- [8] S. Ogawa, J. A. Fair *et al.*, 1993 *International Conference on Solid State Devices and Materials*, pp195~197.

Heteroepitaxial Growth of CoSi₂ on Si(100) Substrate by Co/Si/Ti/Si Multilayer Solid Phase Reaction

Qu Xinping, Li Bingzong, Ru Guoping, Gu Zhiguang,
Xu Hongtao, Mo Hongxiang, Liu Jing

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

Paul. Chu

(*Department of Applied Physics, Hong Kong City University*)

Received 2 August 1997, revised manuscript received 14 January 1998

Abstract The effect of amorphous Si layer interposed between Co and Ti on CoSi₂/Si heteroepitaxy is studied. Co/Si/Ti/Si multilayer structure is prepared by Ion Beam Sputtering. The solid phase reaction of multilayer is performed by rapid thermal annealing (RTA). The results show that CoSi₂ film obtained by Co/Si/Ti/Si solid phase reaction has good epitaxial characteristic, excellent electric properties and thermal stability. It is found that during the low temperature annealing, ternary compound such as Co₂Ti₄O can be formed. It may act as diffusion barrier which favors the epitaxial growth of CoSi₂ film on Si. The addition of an amorphous Si layer can reduce the consumption of the substrate Si during CoSi₂ formation while good epitaxial characteristic of CoSi₂ on Si is remained.

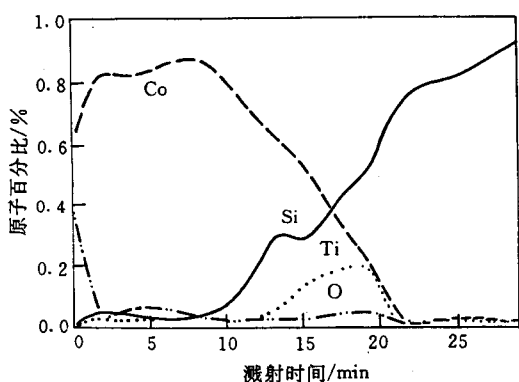


图 1(a) 刚淀积的 $\text{Co}(15\text{nm})/\text{Si}(4\text{nm})/\text{Ti}(3\text{nm})/\text{Si}(100)$ 结构的 AES 深度原子分布
刻蚀速率约为 1nm/s .

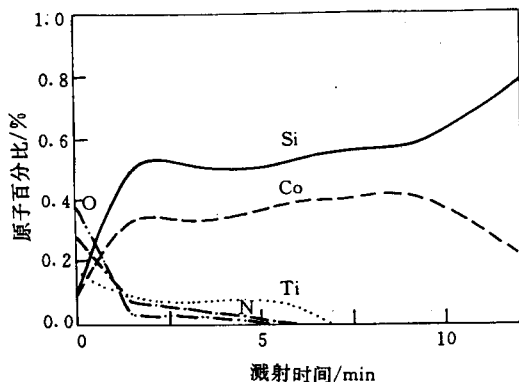


图 1(b) 样品在 N_2 中经 $750^\circ\text{C}/1\text{min}$ 退火后的 AES 深度原子分布
刻蚀速率约为 10nm/s .

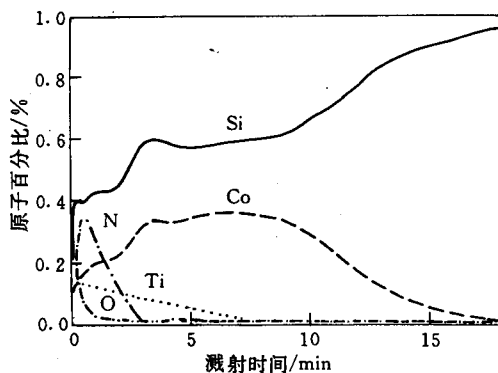


图 1(c) 样品在 N_2 中经 $1000^\circ\text{C}/1\text{min}$ 退火后的 AES 深度原子分布
刻蚀速率约为 10nm/s .

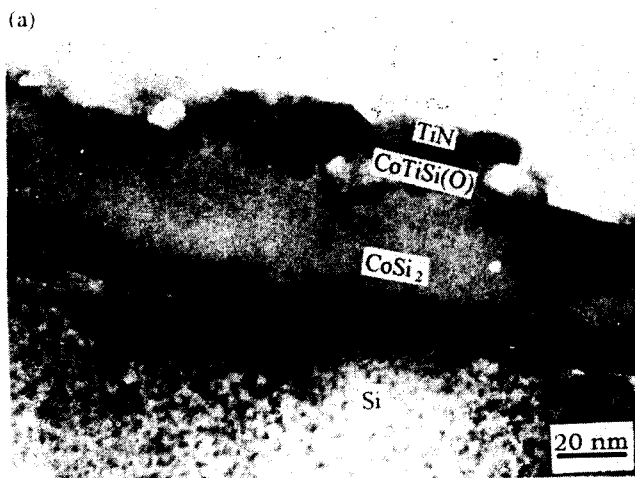


图 6(a) $\text{Co}(15\text{nm})/\text{Si}(4\text{nm})/\text{Ti}(3\text{nm})/\text{Si}$ 经单步 $900^\circ\text{C}/2\text{min}$ 退火后的 XTEM 照片

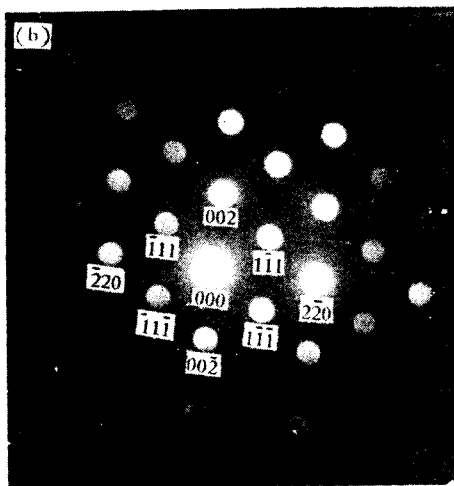


图 6(b) 经标定的 CoSi_2 沿 $[\bar{1}10]$ 选区电子衍射照片