

Co/Si/Ti/Si(100) 多层薄膜固相反应 异质外延生长 CoSi_2 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 $\text{CoSi}_2/\text{Si}(100)$ 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 CoSi_2 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 Co_2TiO 之类化合物, 作为扩散阻挡层有利于 CoSi_2 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 CoSi_2 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。 CoSi_2 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 p-n 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 D)分别为淀积后(a)、经 750 /lm in(b)及经 1000 /lm in(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/lmin)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剧烈互扩

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 °C 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 °C/1min 退火后的 XRD 谱 该谱显示, 在经 750 °C 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 °C 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, CoTi₂O₃ 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 °C 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”

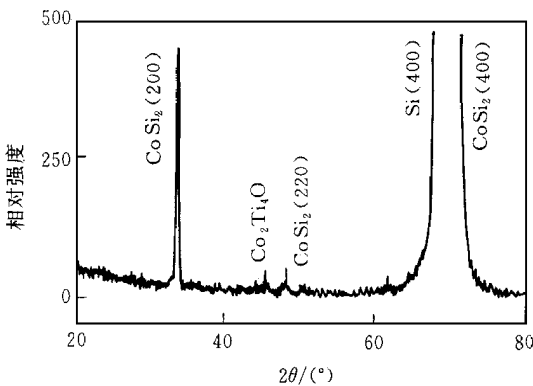


图 2 样品在 N₂ 中经 750 °C/1min RTA 后的 XRD 谱

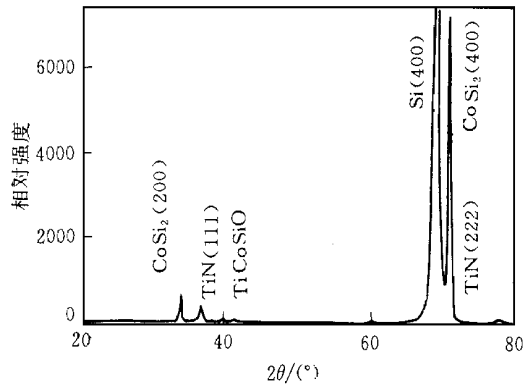


图 3 样品在 N₂ 中经 1000 °C/1min RTA 后的 XRD 谱

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 °C/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 °C 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 °C 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 D))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]。

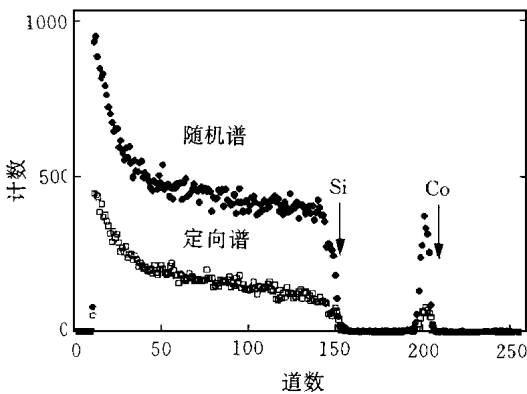


图 4 Co/Si/Ti/Si 经两步退火后的 RBS 沟道谱和随机谱

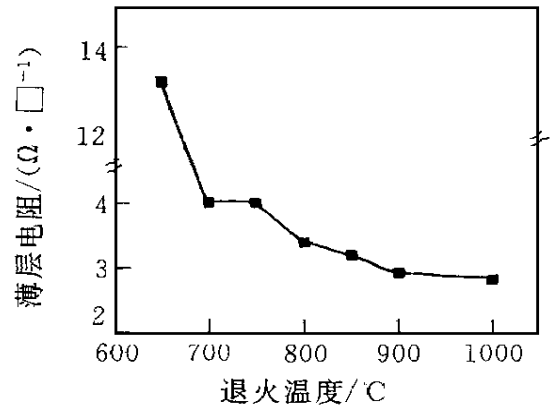


图 5 Co/Si/Ti/Si 结构在 N_2 中经不同温度等时 (1m in) 退火后薄层电阻变化情况

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 °C/2m in 退火后的 XTEM 照片。图 6(b) 为标定后的沿 $[110]$ 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 $\text{CoSi}_2(111)$ 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 Co_2TiO 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* , VM IC 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 VM IC 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 Co₂TiO 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.

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