

# Ni(Zr)Si 薄膜热稳定性及其肖特基势垒二极管的电学特性

黄 伟 卢建政 张利春 高玉芝 金海岩

(北京大学微电子学研究院, 北京 100871)

**摘要:** 提出在 Ni 中掺入夹层 Zr 的方法来提高 NiSi 的热稳定性. 具有此结构的薄膜, 600~800 °C 快速热退火后, 薄层电阻保持较低值, 小于 2 Ω/□. 经 XRD 和 Raman 光谱分析表明, 薄膜中只存在低阻 NiSi 相, 而没有高阻 NiSi<sub>2</sub> 相生成. Ni(Zr)Si 的薄层电阻由低阻转变为高阻的温度在 800 °C 以上, 比没有掺 Zr 的镍硅化物的转变温度上限提高了 100 °C. Ni(Zr)Si/Si 肖特基势垒二极管能够经受 650~800 °C 不同温度的快速热退火, 肖特基接触特性良好, 肖特基势垒高度为 0.63eV, 理想因子接近于 1.

**关键词:** Ni(Zr)Si; 热稳定性; X 射线衍射; Raman 光谱; 肖特基二极管

**PACC:** 4450; 6855; 8115N

**中图分类号:** TN304.54

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)06-1197-06

## 1 前言

难熔金属硅化物作为接触和局部互连材料有很多优点, 例如接触电阻低、薄层电阻小、无电迁移现象、能够实现自对准结构和承受高温热处理等, 因而在深亚微米集成电路中硅化物技术被广泛应用. Ni-Si 由于具有薄层电阻小、应力小、易形成浅结等优点, 没有 Ti 硅化物的“桥连”现象和线宽效应, 也没有 CoSi<sub>2</sub> 形成时耗硅多、应力大、漏电大的缺点, 因而 NiSi 能够适应集成电路特征尺寸不断缩小的趋势, 成为深亚微米集成电路中最有前景的硅化物之一. 然而 NiSi 存在一个亟待解决的问题, 即热稳定性差<sup>[1]</sup>, 大于 650 °C RTP 退火后的 NiSi 薄膜开始结团, 750 °C 就能生成高阻的 NiSi<sub>2</sub>, 这将增大薄膜电阻率, 并引起器件的漏电流增大. 目前在 Ni 中掺入金属如 Pt<sup>[2~4]</sup>, Pd<sup>[5]</sup> 等方法来提高 NiSi 的热稳定性. 本文提出在 Ni 中掺入 Zr 的方法来提高 NiSi 的热稳定性, 取得了良好效果.

## 2 实验

在掺 As 的浓度为 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>、晶向 111 的 n 型硅衬底上生长一层厚为 9~10 μm 掺磷的外延层, 外

延层浓度为 5 × 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>. 常规清洗后将其放入 S-Gun 磁控反应溅射室内, 在本底真空度达到 5.2 × 10<sup>-5</sup> Pa 时, 再通入 Ar 气后, 分别溅射 30nm Ni/2nm Zr/15nm Ni 夹层结构. 随后进行第一次快速热退火(RTA), 温度为 600 °C, 时间为 40s, 反应生成 Ni(Zr)Si 薄膜. 用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 煮 2min, 去除未反应的 Ni, Zr. 最后在 600~900 °C 范围内对样品进行 40s 的第二次快速热退火. 用四探针法测量 Ni/Zr/Si 硅化物薄膜的薄层电阻, 采用卢瑟福背散射(RBS)法分析金属 Zr 在其中的原子百分含量及其硅化物的厚度, 并借助 X 射线衍射(XRD)和 Raman 光谱等分析方法研究 Ni/Zr 硅化物薄膜的组分. 使用 HP4156B 半导体参数测试仪测量肖特基二极管的正反向特性.

## 3 结果和讨论

### 3.1 Ni(Zr)Si 薄膜的薄层电阻

用四探针法测量经不同温度快速热退火后的 Ni(Zr)Si 薄膜的薄层电阻率, 结果如图 1 所示.

由图可以看出, Cap Ti/Ni/Si 结构经 600~700 °C 快速热退火后, 该硅化物的薄层电阻率为 3.0~3.2 Ω/□. 当快速热退火温度升高到 750 °C 时, 薄

黄 伟 男, 博士研究生, 主要从事超高速功率半导体器件和工艺研究. Email: huangw@ime.pku.edu.cn

张利春 男, 教授, 博士生导师, 主要从事多晶硅发射极双极器件电路及 GeSi 异质结电路和器件研究.

2004-08-07 收到, 2005-02-25 定稿

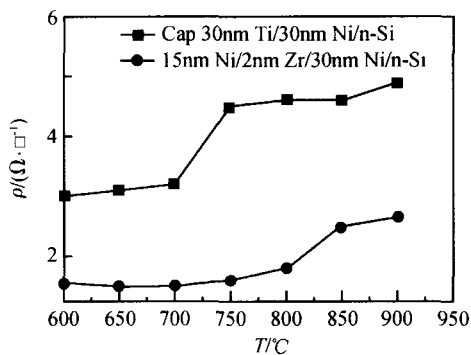


图 1 Cap Ti/Ni/Si 和 Ni/Zr/Ni/Si 形成的硅化物薄层电阻率与快速热退火温度的关系曲线

Fig. 1 Sheet resistances of the films with Cap Ti/Ni/Si and Ni/Zr/Ni/Si as a function of rapid thermal annealing temperature

膜电阻率就增大到 4.5 / ,这个实验结果已被张慧等人报道<sup>[6]</sup>. 而由夹层结构得到的 Ni(Zr)Si 薄膜经 600~800 快速热退火后,薄层电阻率比上述 NiSi 的方块电阻要低,低阻值约为 1.5~1.8 / ,此时硅片表面光亮,硅化物颗粒细密而且颗粒分布均匀;而当退火温度上升到 850 时,虽然这时硅片表面仍然光亮,但硅化物表面开始粗糙不平而且硅化物颗粒明显增大并出现结团的迹象,表明开始形成 NiSi<sub>2</sub>. 上述实验结果表明掺 Zr 的镍硅化物薄膜的热稳定性有了很大的改善,其薄层电阻由低阻转变为高阻的温度提高到 800 以上.

### 3.2 Ni(Zr)Si 薄膜的 RBS 分析

为了较为准确地了解究竟有多少 Zr 参加了硅化反应,采用 RBS 法确定在 Ni(Zr)Si 薄膜中 Zr 金属的原子含量以及该硅化物厚度. 其中 15nm Ni/2nm Zr/30nm Ni/Si 在 800 快速热退火后的样品被用来进行 RBS 分析. 图 2 给出了 RBS 的实验结果:Zr 在金属中的原子含量为 2.5%. Ni(Zr)Si 硅化物厚度约为 80nm.

### 3.3 Ni(Zr)Si 薄膜的 XRD 分析

为了便于对比,图 3(a), (b) 分别给出了经快速热退火的 30nm Ni/Si 和 15nm Ni/2nm Zr/30nm Ni/Si 两种薄膜的 XRD 分析.

对于 Ni/Si 样品而言,图 3(a) 的 XRD 结果表明,在 600 和 700 的硅化物样品中,都只存在低阻 NiSi 峰;当退火温度上升到 750,800 时,X 射线衍

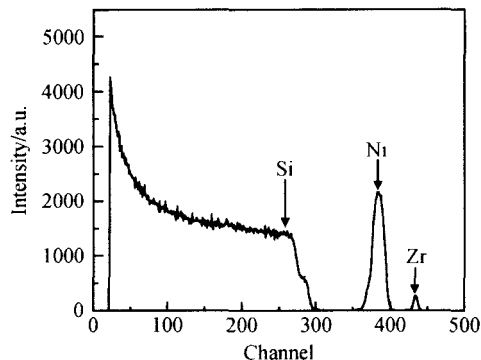


图 2 15nm Ni/2nm Zr/30nm Ni/(111)Si 经 800 快速热退火后的 RBS 分析

Fig. 2 RBS analysis of 15nm Ni/2nm Zr/30nm Ni/(111)Si films annealed at 800

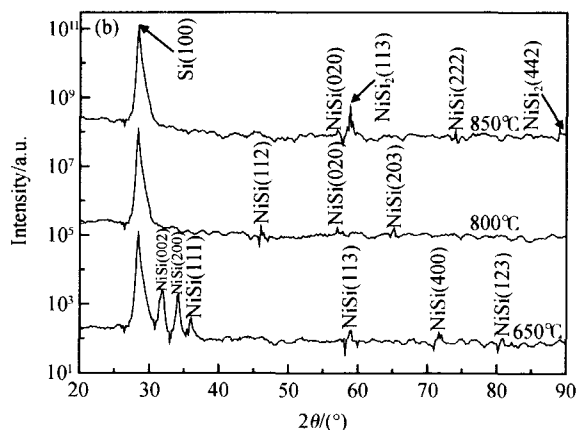
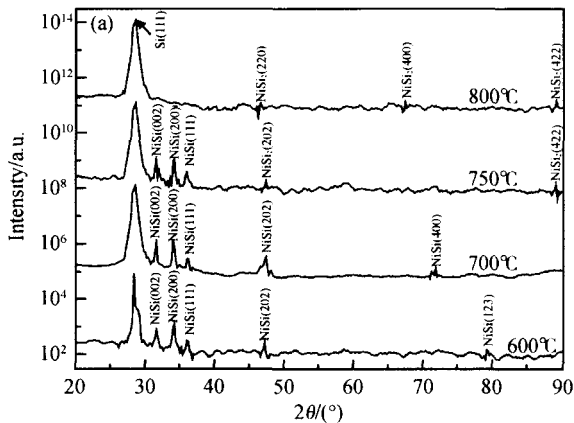


图 3 Ni/Si (a) 和 Ni/Zr/Ni/Si (b) 薄膜经不同温度快速热退火后的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns of Ni/Si (a) and Ni/Zr/Ni/Si (b) films annealed at different temperatures

射能探测到高阻 NiSi<sub>2</sub> 的存在. 而对于 Ni(Zr)Si 薄膜,图 3(b) 的 XRD 结果表明,经 650,800 退火后

的这两个样品只存在低阻 NiSi 的衍射峰,没有出现高阻 NiSi<sub>2</sub> 的衍射峰.而对 850 °C 退火后的样品进行 XRD 分析,才能够探测到高阻 NiSi<sub>2</sub> 衍射峰的存在.由此可见,掺 Zr 能够推迟 NiSi<sub>2</sub> 的生成,将形成 NiSi<sub>2</sub> 的温度提高到了 800 °C 以上.

### 3.4 Ni(Zr)Si 薄膜的 Raman 光谱分析

用 Raman 光谱分析快速热退火后的 NiSi 和 Ni(Zr)Si 薄膜中的物相组成.测试的样品是 30nm Ni/Si 分别经过 650,750 和 800 °C 快速热退火后的薄膜,和 15nm Ni/2nm Zr/30nm Ni/Si 分别经过 650,800 和 850 °C 快速热退火后的样品.然后对它们形成的硅化物样品进行 Raman 光谱分析测试.Raman 光谱分析是在 Renishaw1000 谱线上进行的,使用的激光波长是 633nm.样品的 Raman 光谱如图 4 所示.

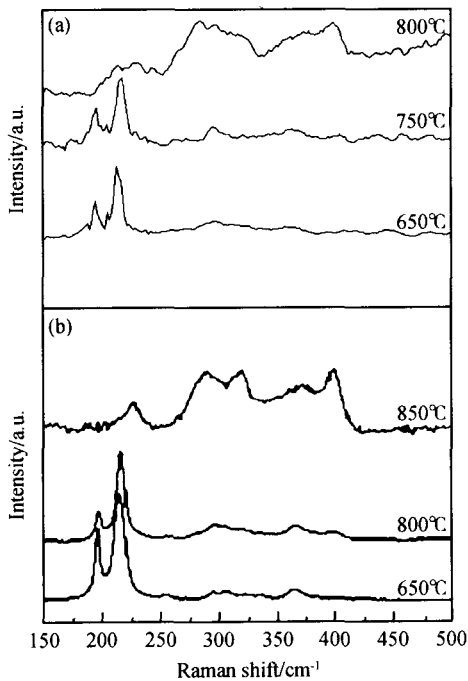


图 4 NiSi 薄膜(a)和 Ni(Zr)Si 薄膜(b)经不同温度快速热退火后的 Raman 光谱

Fig.4 Raman spectra of NiSi (a) and Ni(Zr)Si (b) films annealed at different temperatures

对于 NiSi 样品,图 4(a)的 Raman 光谱的实验结果表明,650,750 °C 快速热退火后的镍硅化物薄膜样品,在 215 和 195cm<sup>-1</sup> 位置附近都能够观测到很强的 Raman 光谱峰,其中 215cm<sup>-1</sup> 处是 NiSi 峰<sup>[7,8]</sup>,195cm<sup>-1</sup> 处是 NiSi 峰<sup>[9]</sup>.而在 800 °C 形成的样品中,在 215 和 195cm<sup>-1</sup> 位置附近没有出现 NiSi

峰,相反在 297,402cm<sup>-1</sup> 位置上已经能够明显地看到有两个很强的高阻 NiSi<sub>2</sub> 峰<sup>[9]</sup>,而这个现象在 650 °C 的样品中并没有发生,这说明硅化物已经完全转化成高阻 NiSi<sub>2</sub>.对于 Ni(Zr)Si 样品而言,图 4(b)的 Raman 测试结果表明,经 650 和 800 °C 快速热退火后的镍硅化物薄膜样品,仍然在 215 和 195cm<sup>-1</sup> 位置发现 NiSi 的存在,且峰的强度很大;而 850 °C 快速热退火后的 Ni(Zr)Si 薄膜,在上述两个位置并没有观测到 NiSi 这两个峰,相反在 232,297,320,402cm<sup>-1</sup> 左右出现了高阻 NiSi<sub>2</sub> 峰<sup>[9]</sup>,而且这些峰的相对强度是随着退火温度升高而明显增强.由此可见,650 和 800 °C 退火生成的 Ni(Zr)Si 硅化物只有 NiSi,而没有 NiSi<sub>2</sub> 峰的存在,在 850 °C 退火生成的硅化物成分中,发现在该薄膜中存在着高阻 NiSi<sub>2</sub>.所以 Raman 光谱实验也证明了掺 Zr 能够延缓 NiSi<sub>2</sub> 的形成,将形成 NiSi<sub>2</sub> 的温度提高到了 800 °C 以上.

XRD 和 Raman 光谱分析均显示掺 Zr 的 NiSi 转变成 NiSi<sub>2</sub> 的温度至少在 800 °C 以上,比没有掺 Zr 的转变温度的上限提高了 100 °C,说明 Zr 在其中起了至关重要的作用.利用吉布斯自由能理论能将相转变归结为掺 Zr 改变了 NiSi 自由能.在 800 °C 的条件下,已知 NiSi, Si, NiSi<sub>2</sub> 三种物质的吉布斯自由能分别为 -169.37, -35.25, -214.45kJ/mol<sup>[10]</sup>.根据反应 NiSi + Si = NiSi<sub>2</sub>,此时吉布斯自由能的改变

$$G_1 = G^f(\text{NiSi}_2) - G^f(\text{NiSi}) - G^f(\text{Si}) = -9.84\text{kJ/mol}$$

对于掺 Zr 的硅化物 Ni<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Si 生成 NiSi<sub>2</sub> 的反应方程式如下:



此时吉布斯自由能的改变量为:

$$G_2 = (1-x)G^f(\text{NiSi}_2) + xG^f(\text{ZrSi}) - G^f(\text{Ni}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}) - (1-x)G^f(\text{Si}) \quad (1)$$

而 Ni<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Si 硅化物的吉布斯自由能为

$$G^f(\text{Ni}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Si}) = (1-x)G^f(\text{NiSi}) + xG^f(\text{ZrSi}) - T S_{\text{mix}} \quad (2)$$

$$S_{\text{mix}} = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (3)$$

将(2),(3)式带入(1)式,得到:

$$G_2 = (1-x)G_1 - RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (4)$$

其中 R 摩尔气体常数 R 等于 8.314J/(mol·K); T 表示绝对温度,在这里该值大小等于 1073 K. 利用

(4) 式计算出掺不同量的 Zr 后镍硅化物吉布斯自由能的变化值,如表 1 所示.

表 1 镍硅化物吉布斯自由能的变化与不同 Zr 含量的关系  
Table 1 Changes on Gibbs free energy for Ni silicide as a function of different content of Zr element in Ni film

Zr 含量/at %	2	2.5	3
$G_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 8.77	- 8.56	- 8.35

由表 1 可以清楚地看出,随着掺 Zr 含量的增加, $|G_1|$  不断减小,这时 Ni 硅化物更难形成高阻生成物  $\text{NiSi}_2$ . 人们通常定义  $\text{NiSi}_2$  成核的势垒高度 ( $G^* = \frac{3}{2} G_2$ ) 作为判断硅化物是否稳定的标准. 正因为  $|G_1|$  减小, (界面能改变量) 增加,这在很大程度上增加了  $G^*$ , 致使  $\text{NiSi}_2$  形成非常困难. 由此可见,利用吉布斯自由能理论能够解释在镍中掺 2% ~ 3% 的 Zr 可以提高镍硅化物薄膜的热稳定性.

### 3.5 Ni(Zr)Si/Si 肖特基势垒二极管电学特性

镍硅化物薄膜的热稳定性除了要考察薄层电阻的特性以外,它与硅接触的电学特性在器件和电路的制造中也是非常重要的一个方面. 采用的硅片材料为:  $n^+$  型衬底,  $n$  型外延, 外延层厚度 9 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 杂质浓度  $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ , 晶向 111. 器件面积为  $210 \mu\text{m} \times 210 \mu\text{m}$ , 结构为保护环结构肖特基势垒二极管. 分别溅射夹层金属 15nm Ni/1.5nm Zr/15nm Ni, 在 600 进行 60s 第一次快速热退火, 反应生成 Ni(Zr)Si 并形成肖特基结. 随后用选择腐蚀液去除未反应的 Ni, Zr. 然后使其分别在 650, 700, 750 和 800 四个温度下进行第二次快速热退火, 退火时间 40s. 为考察 Ni(Zr)Si/Si 肖特基二极管的电学特性, 使用 HP4156B 半导体参数分析仪进行了正向和反向  $I-V$  特性的测试.

图 5 比较了 650, 700, 750 和 800 四个温度下形成的 Ni(Zr)Si/Si 肖特基二极管的  $I-V$  正向特性.

从图中可以看到, 这四条曲线几乎重合, 说明分别经历了从 650 ~ 800 不同温度的快速热退火的器件, 它们正向  $I-V$  特性基本相同, 没有大的差异.

肖特基二极管的  $I-V$  特性可用下式表示:

$$I = I_s \exp(qV/nkT) \quad (5)$$

$$I_s = ST^2 A^* \exp\left(-\frac{B}{kT}\right) \quad (6)$$

其中  $A^*$  为理查逊常数, 对于  $n$  型硅  $A^* = 110 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ ;  $S$  为肖特基二极管的面积;  $T = 300 \text{K}$ .  $I$  为肖特基管的正向电流;  $I_s$  是饱和电流;  $B$  为势垒高度;  $n$  是理想因子, 对于理想的肖特基二极管  $n = 1$ .

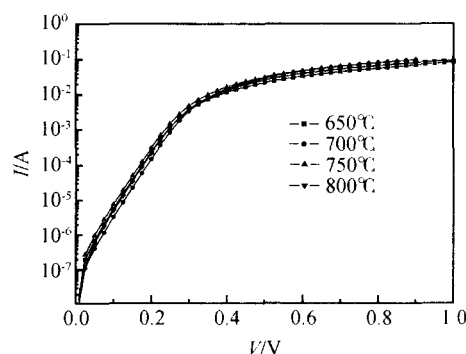


图 5 不同温度快速热退火的 Ni(Zr)Si/Si 肖特基势垒二极管正向  $I-V$  特性

Fig. 5 Forward  $I-V$  characteristics of the Ni(Zr)Si/Si diode formed at different RTA temperatures

将图 5 中的曲线与上述两个公式进行拟合, 可以求得理想因子和势垒高度, 结果如表 2 所示.

表 2 经不同温度快速热退火的 Ni(Zr)Si/Si 肖特基二极管的势垒高度和理想因子

Table 2 Barrier height and the ideal factor of Ni(Zr)Si/Si diodes formed at different RTA temperatures

退火温度/ 势垒高度, $B/\text{eV}$	650	700	750	800
势垒高度, $B/\text{eV}$	0.62	0.63	0.62	0.63
理想因子, $n$	1.04	1.01	1.03	1.01

可以看出, 经 650 ~ 800 不同温度快速热退火的器件的势垒高度基本稳定在 0.63eV 左右, 理想因子在 1.00 ~ 1.04 之间.

图 6 为 Ni(Zr)Si/Si 肖特基势垒二极管经过 650 ~ 800 快速热退火后的反向  $I-V$  特性.

从图 6 中可以看到, 器件经过 650, 700, 750 退火后, 击穿很硬, 击穿电压在 43 ~ 49V 左右, 在击穿点漏电流仅为 1 ~ 2.5  $\mu\text{A}$  左右; 器件经过 800 退火后反向击穿特性仍然很好, 只是漏电流比 650, 700, 750 退火的器件稍微大一点, 在击穿点漏电流约为 30  $\mu\text{A}$  左右, 击穿电压在 43V 左右, 击穿也很硬. 而没有掺入 Zr 的 NiSi 形成的 NiSi/Si 肖特基结

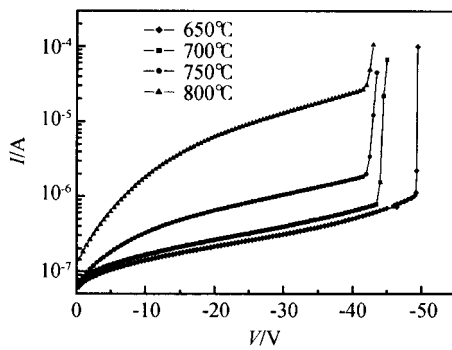


图 6 不同温度快速热退火的 Ni(Zr)Si/Si 肖特基势垒二极管反向  $I-V$  特性

Fig. 6 Reverse  $I-V$  characteristics of the Ni(Zr)Si/Si diode formed at different RTA temperatures

能够经受的最高退火温度为 650 ,超过这个温度则肖特基结的反向特性变差,漏电非常大,几乎没有结的特性.因此,在金属 Ni 中掺入一定量的 Zr,对于所形成的镍硅化物的热稳定性以及 Ni(Zr)Si/Si 肖特基结的电学特性都有很大的改善作用.

## 4 结论

报道了在 NiSi 薄膜中掺 Zr 能够使 Ni(Zr)Si 薄膜的热稳定性提高.在 600 ~ 800 范围内快速热退火后,薄膜的薄层电阻率低,小于  $2 \Omega/\square$ .XRD 和 Raman 光谱分析结果均表明,Ni/Zr/Ni/Si 薄膜经 600 ~ 800 快速热退火后,形成的 Ni(Zr)Si 硅化物中只有低阻 NiSi 相而不存在高阻 NiSi<sub>2</sub> 物相.因此掺 2.5% 的 Zr 能够有效延缓 NiSi<sub>2</sub> 的形成,使镍硅化物的薄层电阻由低阻转变为高阻的温度提高到 800 以上,比没有掺 Zr 的镍硅化物的转变温度的上限提高了 100 .这用吉布斯自由能理论能得到较好的解释.Ni(Zr)Si/Si 肖特基势垒二极管能够经受 650 ~ 800 不同温度的快速热退火,肖特基接触特性良好,肖特基势垒高度为 0.63eV,理想因子接近于 1.说明 Ni(Zr)Si/Si 薄膜电学特性良好,因而 Ni(Zr)Si 薄膜是一种性能良好的接触和局部互连材料.

**致谢** 实验流片工作在北京大学微电子研究院工艺实验室进行,谨对该工艺线上的技术人员和老师们的指导和表示衷心感谢.北京大学物理学院邵佳和张树霖教授在样品的 Raman 分析的过程中提供了很大帮助,在此表示衷心感谢.

## 参考文献

- [ 1 ] Colgan E G, Gambino J P, Cunningham B. Nickel silicide thermal stability on polycrystalline and single crystalline silicon. Mater Chem Phys, 1996, 46: 209
- [ 2 ] Liu J F, Chen H B, Feng J Y. Enhanced thermal stability of NiSi films on Si (111) substrates by a thin Pt interlayer. J Cryst Growth, 2000, 220: 488
- [ 3 ] Mangelinck D, Dai J Y, Pan J S, et al. Enhancement of thermal stability of NiSi film on (100) Si and (111) Si by Pt addition. Appl Phys Lett, 1999, 75(12): 12
- [ 4 ] Han Yongzhao, Qu Xiping, Jiang Yulong. Ni(Pt)Si thin film formation and its electrical characteristics with Si substrate. 6th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology, 2001, 1: 513
- [ 5 ] Qu Xiping, Detavernier C, Meirhaeghe R L. The effect of Pd addition on silicide formation for Ni/Pd bilayers on silicon. 6th International Conference on Solid-State and Integrated-Circuit Technology, 2001, 1: 501
- [ 6 ] Zhang Hui, Zhang Lichun, Gao Yuzhi, et al. The characteristics of Ni(Pt)Si/Si Schottky barrier diode with deep trench. Research & Progress of Solid State Electronics(accepted) [张慧, 张利春, 高玉芝, 等. 深槽 Ni(Pt)Si/Si 肖特基二极管特性研究. 固态电子学研究与进展, 已接收]
- [ 7 ] Lee P S, Pey K L, Mangelinck D, et al. New salicidation technology with Ni(Pt) alloy for MOSFETs. IEEE Electron Device Lett, 2001, 22(12): 568
- [ 8 ] Lee P S, Pey K L, Mangelinck D, et al. Improved NiSi salicide process using presilicide N<sub>2</sub><sup>+</sup> implant for MOSFETs. IEEE Electron Device Lett, 2000, 21(12): 566
- [ 9 ] Zhao F F, Zheng J Z, Shen Z X, et al. Thermal stability study of NiSi and NiSi<sub>2</sub> thin films. Microelectron Eng, 2004, 71: 104
- [ 10 ] Maex K, Van Rossum M. Properties of metal silicide. London: The Institution of Electrical Engineers. England: Short Run Press, 1995: 290

## Investigation On Thermal Stability of Ni(Zr)Si Thin Film and Electrical Characteristics of Its Schottky Barrier Diode

Huang Wei, Lu Jianzheng, Zhang Lichun, Gao Yuzhi, and Jin Haiyan

(Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract :** A novel technique to add a thin Zr interlayer in the nickel film is put forward to improve the thermal stability of nickel silicide. After rapid thermal annealing (RTA) at 600 ~ 800 °C, Ni(Zr)Si film exhibits a low sheet resistance of less than 2 Ω/sq. XRD and Raman spectral analyses both show there exists NiSi phase but no NiSi<sub>2</sub> phase in the Ni(Zr)Si film. The transformation temperature from low resistance phase to high resistance phase is above 800 °C, which is 100 °C higher than that of NiSi. The electrical characteristics of the fabricated Ni(Zr)Si/Si Schottky barrier diode with the structure of guard ring are that the barrier height and the ideal factor are about 0.63 eV and close to 1, respectively. It further proves that the presence of Zr element in Nickel silicide is effective in promoting thermal stability and electrical characteristics of Nickel monosilicide.

**Key words :** Ni(Zr)Si; thermal stability; X-ray diffraction; Raman spectral analysis; Schottky barrier diode

**PACC:** 4450; 6855; 8115N

**Article ID :** 0253-4177(2005)06-1197-06

---

Huang Wei male, PhD candidate. His current research focuses on power semiconductor devices in the radio and microwave frequency and the fabrication process. Email: huangw @me.pku.edu.cn

Zhang Lichun male, professor, advisor of PhD candidates. His current research interests are in polysilicon emitter technologies in very high speed bipolar IC field and SiGe heterojunction devices.

Received 7 August 2004, revised manuscript received 25 February 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics