

# 固相外延 $\text{CoSi}_2$ 薄膜作为扩散源 形成 $n^+p$ 浅结技术研究 \*

房 华 李炳宗 吴卫军 邵 凯 姜国宝 顾志光 黄维宁

(复旦大学电子工程系 上海 200433)

刘 平 周祖尧

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室 上海 200050)

朱剑豪

(香港城市大学物理及材料科学系 香港)

**摘要** 通过  $\text{As}^+$  离子注入到由  $\text{TiN}/\text{Co}/\text{Ti}/\text{Si}$  多层结构固相反应得到的外延  $\text{CoSi}_2$  层中, 利用外延硅化物作为扩散源(ESADS), 形成了  $0.1\mu\text{m}$  的浅  $n^+p$  结。研究了  $\text{CoSi}_2$  外延薄膜离子注入非晶化后的再结晶特性、注入杂质退火时的再分布特性和形成的  $n^+p$  浅结特性。实验结果表明: 外延  $\text{CoSi}_2$  层在非晶化后能有效地再结晶;  $\text{As}$  原子在多晶  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  结构和单晶  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  结构中有着不同的再分布特性; 同相应的以多晶  $\text{CoSi}_2$  作为扩散源形成的结相比, 以外延  $\text{CoSi}_2$  作为扩散源形成的结反向漏电小  $1\sim 2$  个数量级, 并表现出优良的击穿特性。

PACC: 6170T, 6855, 7340T; EEACC: 0510D, 2530B, 2550B

## 1 引言

随着微电子芯片制造技术向深亚微米发展,  $0.1\sim 0.15\mu\text{m}$  的浅结形成技术正受到重视和深入研究<sup>[1,2]</sup>。已有的研究和应用表明, 自对准金属硅化物技术(Salicide technology)是提高小尺寸 MOS 器件性能的关键技术之一。MOS 集成电路源漏 pn 结及其金属硅化物接触形成有三种方法: 一种是较常用的方法即先经过离子注入等工艺形成源、漏 pn 结, 然后淀积金属, 反应形成金属硅化物, 由于在金属与硅反应所经高温过程中杂质的扩散, 使得这种方法难以形成非常浅的结; 第二种方法是通过先淀积好的金属膜注入源、漏区掺杂元素(ITM)然后共退火, 同时形成源、漏 pn 结和金属硅化物接触, 这种方法的最大缺点在于形成的结漏电较大; 第三种是先形成金属硅化物; 然后将杂质注入到其中, 利用硅化物作为扩

\* 国家自然科学基金资助项目

房 华 男, 1972 年生, 硕士研究生, 从事半导体器件制造工艺和材料研究

李炳宗 男, 1936 年生, 教授, 博士生导师, 现从事半导体微电子学专业教学和科研

1994 年 12 月 1 日收到初稿, 1995 年 4 月 20 日收到修改稿

散源(Silicide As Diffusion Source, SADS)将杂质推进到衬底硅中形成源、漏pn结；这一方法是近几年发展起来的形成浅结的新途径，被认为是形成 $0.1\mu\text{m}$ 以下超浅结最可行的方法之一。

浅结本身要求与其接触的硅化物也要相应很薄，通常由单一金属与硅直接固相反应得到的硅化物是多晶结构，当厚度变薄时就会明显地暴露出其界面起伏大，热稳定性差等缺点<sup>[3]</sup>，高温处理会导致 $\text{CoSi}_2$ 层层厚的不均匀，严重时将发生“团聚”现象，电阻率也会随之增大。由于SADS工艺中杂质是从硅化物中扩散出来的，故硅化物/硅界面的起伏必然导致结界面的不平整，这将严重影响pn结的特性。近年来，我们和国外一些研究组的研究结果表明，利用 $\text{Co}/\text{Ti}$ 双层或 $\text{TiN}/\text{Co}/\text{Ti}$ 多层结构，通过固相反应，能在硅衬底上外延生长 $\text{CoSi}_2$ <sup>[4,5]</sup>，形成的 $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 异质外延结构具有界面平整、热稳定性好等优点。本文提出，将这种金属硅化物薄膜制备新技术与SADS工艺相结合，有可能发展一种新型的浅结制备技术—ESADS(Epitaxial Silicide As Diffusion Source)。在本项研究中，利用 $\text{TiN}/\text{Co}/\text{Ti}/\text{Si}$ 多元固相反应得到的 $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 异质外延结构，研究了利用外延硅化物作为扩散源形成浅结这一新方法。研究结果表明，这是一种有效的浅结形成技术，得到了反向漏电小、击穿特性优良的 $0.1\mu\text{m} \text{ n}^+ \text{ p}$ 浅结。

## 2 实验方法

实验流程见图1。用电阻率为 $1\sim 1.5\Omega \cdot \text{cm}$ 的p型(100)硅片作衬底。为保证测试时良好的背面接触，在硅片背面先进行了浓硼掺杂。氧化后光刻腐蚀出面积为 $1.6 \times 10^{-3}\text{cm}^2$ 的

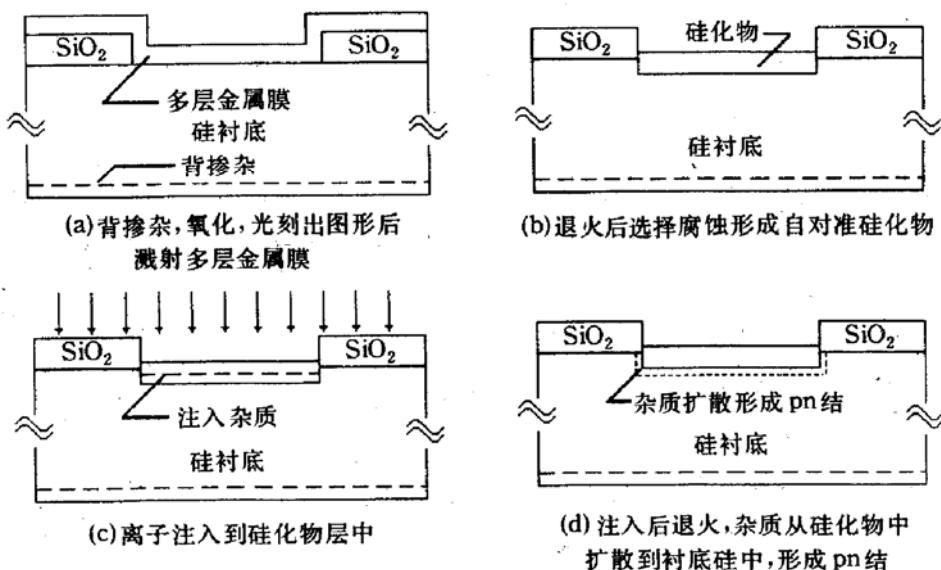


图1 实验流程图

正方形二极管区域。经过严格清洗和稀HF漂洗后送入OXFORD多功能溅射台溅射金属膜。为比较外延 $\text{CoSi}_2$ 和多晶 $\text{CoSi}_2$ 对结特性的影响，试验了两种薄膜结构： $\text{TiN}(10\text{nm})/\text{Co}(20\text{nm})/\text{Ti}(15\text{nm})/\text{Si}$ 和 $\text{TiN}(10\text{nm})/\text{Co}(17\text{nm})/\text{Si}$ ，溅射膜厚由石英振荡器在线控制。由于 $\text{TiN}/\text{Co}/\text{Ti}/\text{Si}$ 结构固相反应后有一部分Co会消耗在表面的 $(\text{CoTiSi})$ 三元层中<sup>[5]</sup>，故在 $\text{TiN}/\text{Co}/\text{Ti}/\text{Si}$ 结构中溅射了较厚的Co，这样能使反应后两种结构得到的 $\text{CoSi}_2$ 厚度相近，

有利于实验结果相比较。采用 TiN 覆盖层能防止退火时环境中 O、N 等杂质对固相反应的影响，改善  $\text{CoSi}_2$  膜的表面均匀性<sup>[6]</sup>。溅射台工作室本底真空抽至  $2.66 \times 10^{-5}$  Pa，溅射时 Ar 气压为  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa。固相反应在国产 KST-2 型快速退火设备上进行，利用卤素钨灯辐射对样品进行加热。退火在  $\text{N}_2$  气氛中进行。为防止  $\text{CoSi}_2$  在  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  边缘的横向生长，对 TiN/Co/Ti/Si 结构采用了两步退火：首先在  $700^\circ\text{C}$  较低温度下退火，选择腐蚀形成自对准  $\text{CoSi}_2$  接触图形后再进行  $900^\circ\text{C}$  高温退火；对 TiN/Co/Si 结构采用了单步退火方式，直接高温退火后进行选择腐蚀。SEM 观测表明，两种结构都在二极管区域形成了均匀的  $\text{CoSi}_2$  膜。

$\text{As}^+$  离子注入的能量为 80keV，剂量为  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。TRIM 模拟表明在这种条件下，平均射程  $R_p = 32\text{nm}$ ，标准偏差  $\Delta R_p = 13\text{nm}$ ，可见，注入的 As 原子限制在  $\text{CoSi}_2$  层内。注入后退火也在 KST-2 中进行。对两种结构采用了相同的条件进行注入后退火。

利用卢瑟福背散射(RBS)、二次离子质谱(SIMS)、扩展电阻(SRP)、扫描电镜(SEM)、晶体管测试仪、四探针仪等多种方法对样品和陪片进行了测试和分析。

### 3 结果与讨论

图 2 是两种薄膜结构固相反应后而未注入时的 RBS 沟道谱。从谱中可以看到，由 TiN/Co/Ti/Si 结构反应生成的  $\text{CoSi}_2$  层表现出显著的沟道效应，说明得到的  $\text{CoSi}_2$  是外延结构；而由 Co 直接同 Si 反应生成的  $\text{CoSi}_2$  没有明显的沟道效应，说明是多晶结构。由谱中原子分布可以计算出两种结构生成的  $\text{CoSi}_2$  厚度都约为 60nm。四探针测试结果：对外延  $\text{CoSi}_2$ ，方块电阻为  $2.5\Omega/\square$ ，多晶  $\text{CoSi}_2$  为  $2.8\Omega/\square$ ，这样，两种结构生成的  $\text{CoSi}_2$  的电阻率分别为  $15\Omega \cdot \text{cm}$  和  $16.8\Omega \cdot \text{cm}$ 。

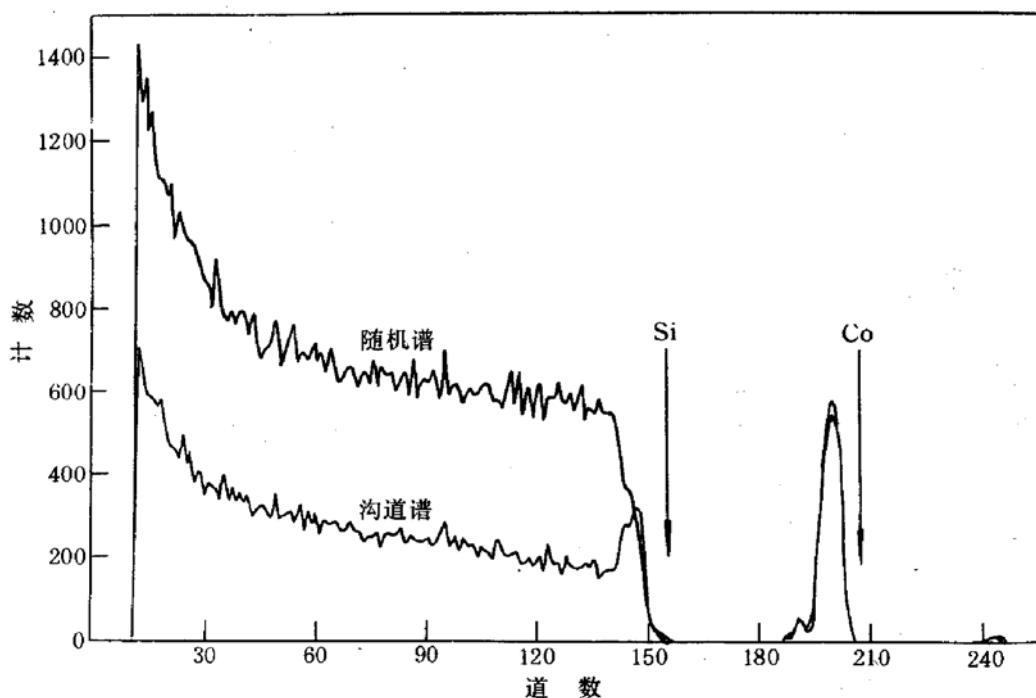


图 2(a) TiN/Co/Si 结构固相反应后而未注入时的 RBS 谱

大剂量的  $\text{As}^+$  离子注入会使形成的  $\text{CoSi}_2$  层非晶化，因而注入后的退火过程一方面是

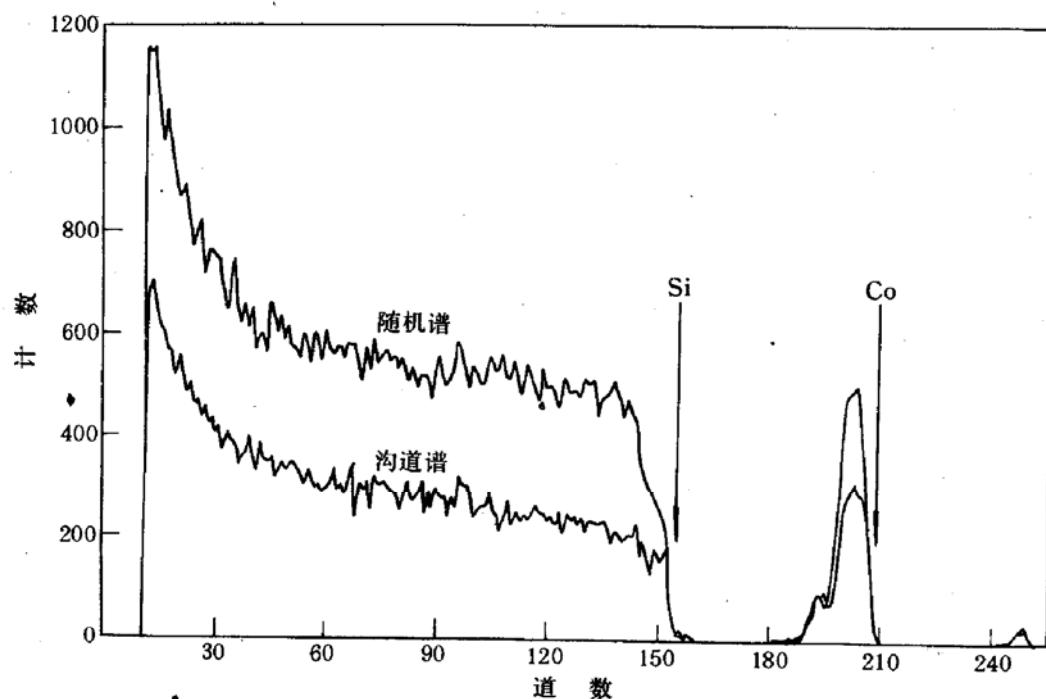


图 2(b) TiN/Co/Ti/Si 结构固相反应后而未注入时的 RBS 谱

As 原子的驱入过程,另一方面也是非晶  $\text{CoSi}_2$  的再结晶过程。先前的研究表明,通过非晶化  $\text{CoSi}_2$  再结晶,能提高  $\text{CoSi}_2$  的外延质量。经大剂量  $\text{As}^+$ 注入后,外延  $\text{CoSi}_2$  的外延晶格结构被破坏,方块电阻也上升一个数量级;经  $500^\circ\text{C}, 5\text{min} + 900^\circ\text{C}, 2\text{min}$  注入后退火,从图 3 可以看到  $\text{CoSi}_2$  已有效地再结晶,并且表现出比注入前更低的最小沟道产额  $\chi_{\min}$ ,方块电阻也恢复到注入前最低值。实验表明,如果提高注入后退火温度到  $1000^\circ\text{C}$ ,可以得到  $\chi_{\min}$  更小并且结构稳定的  $\text{CoSi}_2$  外延层。而对于多晶结构的  $\text{CoSi}_2$ ,注入及退火后仍然为多晶结构,没有表现出明显的沟道效应。

从图 3 还可以看到:溅射  $\text{TiN}/\text{Co}/\text{Si}$  结构的样品经反应、注入并退火后,RBS 沟道谱中图 3(a)出现了两个 As 峰,计算表明,一个在  $\text{CoSi}_2$  层内,一个在  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面上。而对应于  $\text{TiN}/\text{Co}/\text{Ti}$  结构的样品图 3(b),As 只有一个在  $\text{CoSi}_2$  层内的峰。说明 As 在多晶  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面发生了聚集,而在外延  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面则没有。这一现象在 SIMS 结果(图 4)中得到证实。这是因为在多晶  $\text{CoSi}_2$  中,As 可以通过晶粒间界扩散而有很大的扩散系数<sup>[7]</sup>,由于 As 注入基本在  $\text{CoSi}_2$  层中,对衬底晶格没有影响,因而 As 在 Si 中的扩散系数较小,这样,As 扩散到  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面时,由于两边的扩散速度相差很大而引起在界面的聚集。对于外延  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  情况则有所不同:注入后退火时,非晶化的  $\text{CoSi}_2$  开始重结晶,由于这是一个近程相互作用,因而速度相当快。这样,As 原子实际上是在单晶  $\text{CoSi}_2$  层中扩散,这就类似于 As 在衬底 Si 中的扩散,因而在外延  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面不存在 As 的聚集。由 SIMS 图可以看到,在多晶  $\text{CoSi}_2$  层中 As 原子浓度相当低,说明快扩散机制(晶粒间界扩散)在扩散中占主导地位;而在单晶  $\text{CoSi}_2$  层中,As 原子分布平缓,说明 As 在  $\text{CoSi}_2$  晶格中的扩散占主导地位。正是由于存在 As 的聚集,使得多晶  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面有较高的杂质浓度。由于杂质的外扩散蒸发,两种结构的界面杂质浓度都没有达到固溶度水平,如果在注入后退火前,在  $\text{CoSi}_2$  表面溅射一层  $\text{TiN}$  或低温淀积  $\text{SiO}_2$  作为杂质外扩散阻挡层,将有利于提高  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面的杂

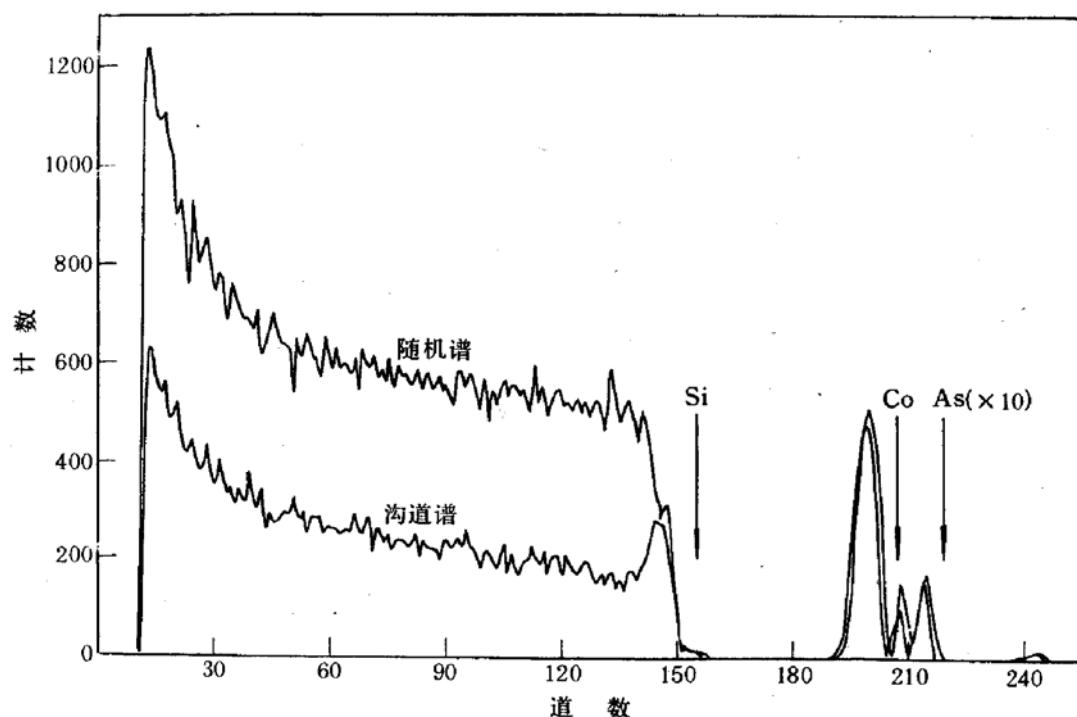


图 3(a) TiN/Co/Si 结构固相反应注入并退火后的 RBS 谱

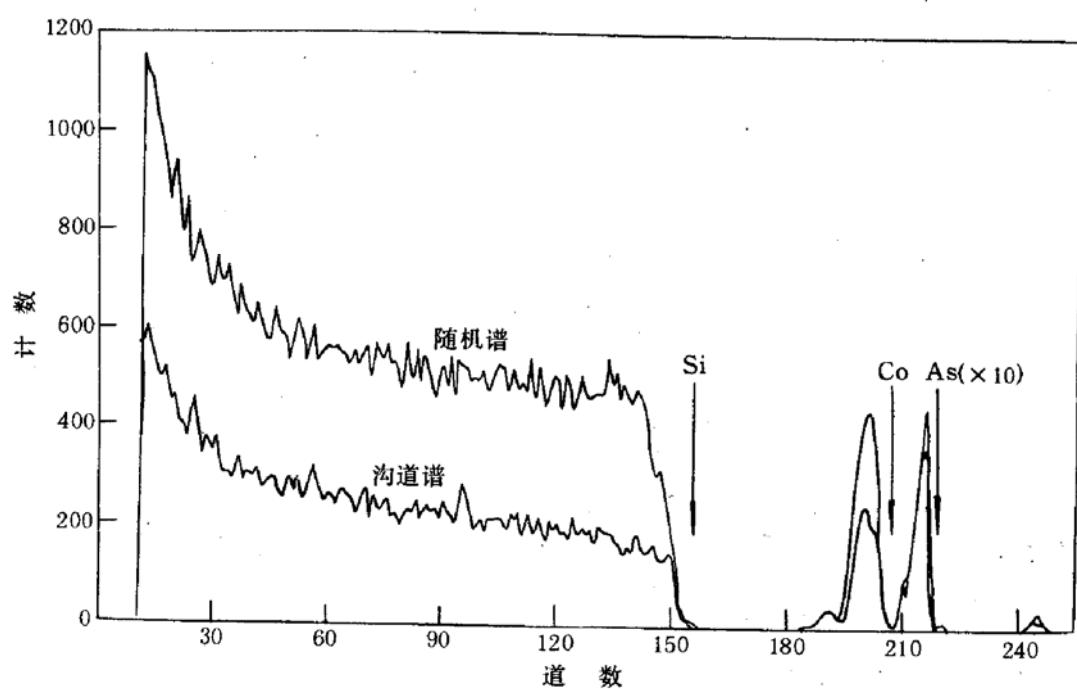


图 3(b) TiN/Co/Ti/Si 结构固相反应注入并退火后的 RBS 谱

质浓度。对于 Co/Ti/Si 结构, 固相反应后在表面将生成 (CoTiSiN) 多元合金层, 由于分凝效应一部分 As 原子会聚集在其中<sup>[8]</sup>, 在图 4(b) 中表面 As 峰对应的就是表面的多元合金层, 所以在选择腐蚀时将这一多元层去除, 将进一步提高外延 CoSi<sub>2</sub>/Si 界面的杂质浓度。

由于在 SIMS 测试中 CoSi<sub>2</sub> 层的存在将影响体硅内杂质的深度分布测试结果<sup>[7]</sup>, 对两种结构经注入和注入退火后的样品进行了扩展电阻(SRP)测试(图 5). 从图中可以看到: 外延

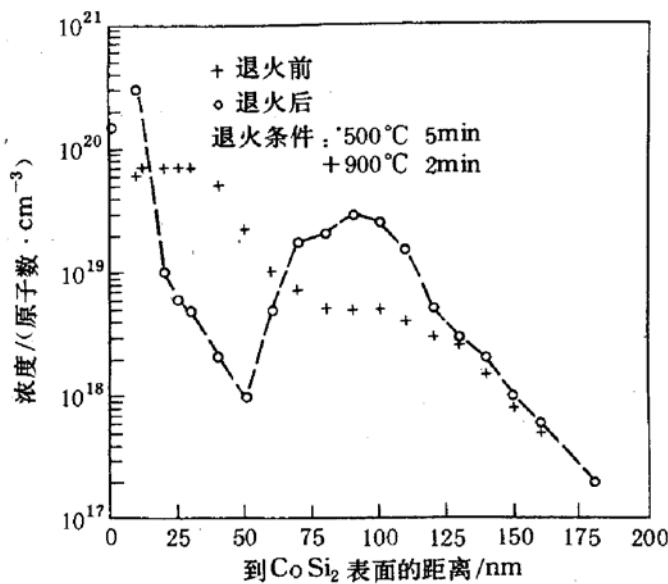


图 4(a) TiN/Co/Si 结构固相反应  
注入并退火后的 SIMS 测试结果

$\text{CoSi}_2/\text{Si}$  结构中 As 扩散形成的结深为 25nm, 多晶  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  结构为 45nm, 因此包括  $\text{CoSi}_2$  层厚(60nm)在内, 两种结构的结深约为 0.1 $\mu\text{m}$ . 在外延  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面的载流子浓度为  $1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ , 在多晶  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面的载流子浓度为  $3 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ . 对比 SIMS 界面 As 浓度可知: 对于两种结构, 体硅内的杂质基本上已激活. 从图中还可以看到, As 从外延  $\text{CoSi}_2$  扩散出来的分布较为陡直且无拖尾, 而以多晶  $\text{CoSi}_2$  作为扩散源时则有较长拖尾.

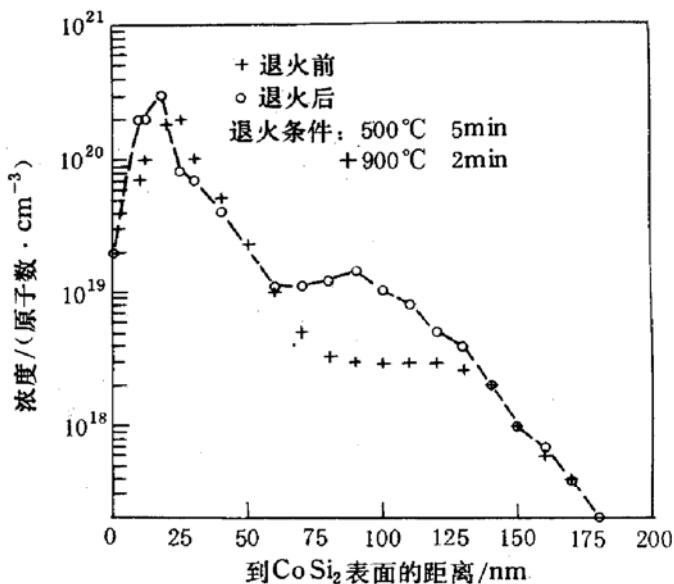


图 4(b) TiN/Co/Ti/Si 结构固相反应  
注入并退火后的 SIMS 测试结果

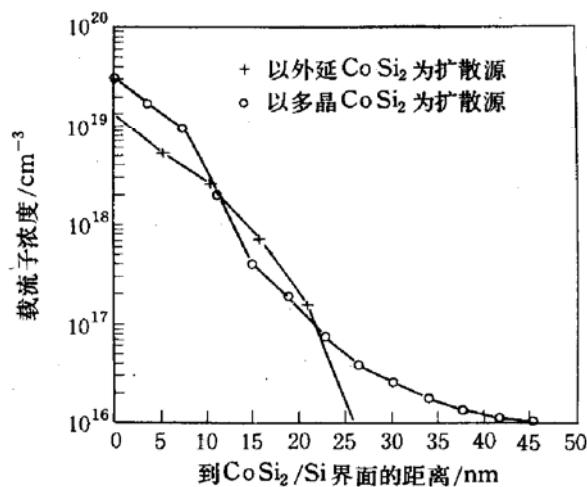


图 5 两种结构注入退火后的  
扩展电阻(SRP)测试结果

应生成的  $\text{CoSi}_2$  与衬底 Si 的界面起伏相当大, 有可能达到约十个纳米. 磨角染色后 SEM 观察发现在图形边缘, 有些样品的  $\text{CoSi}_2$  存在穿透  $n^+$  扩散层而与衬底直接接触的尖峰. 这导致形成与  $n^+p$  结并联的  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  肖特基结. Foty 等人也报道了类似的结果<sup>[9]</sup>. 而由  $\text{Co}/\text{Ti}/\text{Si}$  三元固相反应生成的外延  $\text{CoSi}_2$  与衬底 Si 的界面起伏要小一个数量级. 由于在一般情况下, 多晶  $\text{CoSi}_2$  的起伏尚不足以穿透  $n^+$  层, 在 PN 结正偏时, 耗尽区收缩,  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面

图 6 为对应于两种硅化物结构作为扩散源形成的 pn 结的正反向 I-V 测试结果. 对应于两种结构的 pn 结有着非常接近的正向电流-电压关系, 在反偏情况下却表现出截然不同的特性. 对应于外延  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  结构形成的  $n^+p$  结在击穿前漏电流始终保持在  $10^{-9}\text{ A}$  数量级, 而从多晶  $\text{CoSi}_2$  中扩散形成的结漏电要大 1 个数量级以上, 且随反偏电压的增加而迅速增大. 在 pn 击穿特性上, 外延  $\text{CoSi}_2/n^+p$  结表现为硬击穿, 击穿电压为 10V, 而多晶  $\text{CoSi}_2/n^+p$  结表现为软击穿, 没有明显的击穿点.

以多晶  $\text{CoSi}_2$  作为扩散源形成的结具有较高的界面载流子浓度和较深的结深, 却表现出较差的反向漏电特性. 这是因为  $\text{Co}/\text{Si}$  直接反

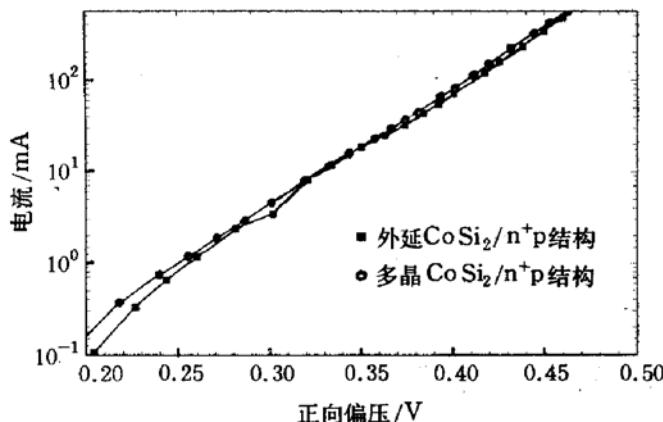


图 6(a) 对应于两种硅化物结构作为扩散源形成的 pn 结的正向 I-V 特性对比

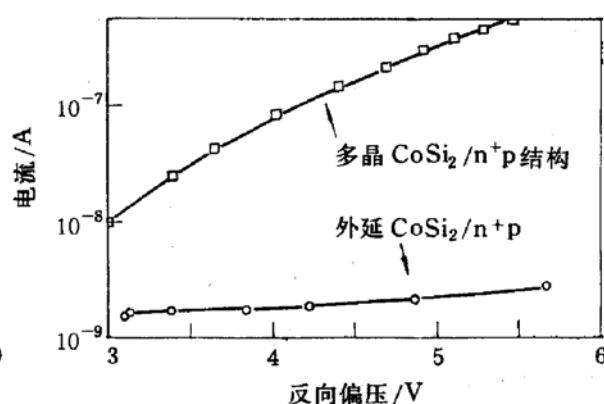


图 6(b) 对应于两种硅化物结构作为扩散源形成的 pn 结的反向 I-V 特性对比

起伏的影响不大，故而二者具有相近的正向 I-V 特性；但在反偏时，耗尽区扩展，注意到 SRP 图中对应多晶  $\text{CoSi}_2$  的载流子浓度分布在 Si 中有较长的低浓度拖尾，这将使得耗尽区向  $\text{CoSi}_2$  一侧也有一定的扩展，很可能导致  $\text{CoSi}_2$  尖峰进入耗尽区，从而引起较大的漏电流。所以，当结变得非常浅时，决定 PN 结特性的主要因素就是接触界面的平整度。外延  $\text{CoSi}_2$  就提供了一个相对非常平整的界面，因而以此为扩散源形成的结具有良好的电学特性。

## 4 结论

通过  $\text{As}^+$  离子注入到由  $\text{TiN}/\text{Co}/\text{Ti}/\text{Si}$  多层结构固相反应得到的外延  $\text{CoSi}_2$  层中，在注入后的退火过程中， $\text{As}$  原子将从  $\text{CoSi}_2$  层中扩散到衬底硅中从而形成  $n^+p$  浅结。由 RBS、SIMS 等测试结果发现：

1.  $\text{As}^+$  离子注入会使固相反应得到的外延  $\text{CoSi}_2$  层非晶化，在随后的退火过程中，非晶化的  $\text{CoSi}_2$  会再结晶，并且通过这一过程，能使外延质量得到进一步改善；
2. 注入的  $\text{As}$  原子在退火过程中在外延  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  结构和多晶  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  结构中表现出不同的再分布特性。在前者中  $\text{As}$  在晶格内的扩散作用为主导因素，而在后者中以晶粒间界扩散为主；
3. 用外延  $\text{CoSi}_2$  作为扩散源形成的浅结与用多晶  $\text{CoSi}_2$  作为扩散源形成的浅结相比，具有反向漏电小(1~2 个数量级)，击穿特性优良等优点。

实验结果表明，利用外延硅化物作为扩散源(ESADS)形成浅结是一种值得进一步深入研究的浅结形成的新方法。

## 参 考 文 献

- [1] H. Jiang, C. M. Osburn, P. Smith *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**(1):196.
- [2] Qingfeng Wang, C. M. Osburn and C. A. Canovai, *IEEE Trans. Electron Devices*, 1992, **39**(11):2486.
- [3] F. Hong *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, **238**:575.
- [4] M. Lawrence, A. Dass, D. M. Fraser *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(12):1308.
- [5] B. Z. Li, W. J. Wu, K. Shao *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1994, **337**:449.
- [6] B. Z. Li, 10th IEEE VLSI Multilevel Interconnection Conference, Santa Clara, U. S. A., June, 1993, 381.
- [7] V. Probst, H. Schaber, A. Mitwalsky *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(2):708.
- [8] 刘平, 周祖尧, 林梓鑫, 等, *物理学报*, 1993, **42**(11):1800.
- [9] D. Foty, H. Hanafi, P. Agnello *et al.*, International Electron Devices Meeting, San Francisco, U. S. A., Dec. 1992, 841.

## **New n<sup>+</sup>p Shallow Junction Formation Method by Using Solid State Epitaxial CoSi<sub>2</sub> as Diffusion Source**

Fang Hua, Li Bingzong, Wu Weijun, Shao Kai,  
Jiang Guobao, Gu Zhiguang and Huang Weining

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

Liu Ping and Zhou Zuyao

(Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Paul Chu

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

Received 1 December 1994, revised manuscript received 20 April 1995

**Abstract** n<sup>+</sup>p shallow junction has been fabricated by a new Epitaxial Silicide as Diffusion Source(ESADS) process using implantation of As<sup>+</sup> ions into epitaxial CoSi<sub>2</sub> layer formed by solid state reaction of TiN/Co/Ti/Si multilayer. The characteristics of recrystallization of amorphized CoSi<sub>2</sub> thin film, redistribution of As atoms during post-implantation annealing and the formed shallow junction have been studied. Experimental results show that amorphized epitaxially grown CoSi<sub>2</sub> layer can be effectively recrystallized; arsenic atoms have different redistribution behavior in epitaxial CoSi<sub>2</sub>/Si structure and polycrystalline CoSi<sub>2</sub>/Si structure and that the junctions formed by arsenic diffusion from epitaxial CoSi<sub>2</sub> exhibit better breakdown characteristic and lower reverse leakage current (about 1~2 order of magnitude) than those from polycrystalline CoSi<sub>2</sub>.

**PACC:** 6170T, 6855, 7340T; **EEACC:** 0510D, 2530B, 2550B