

微波等离子体退火制备 CoSi_2 薄膜*

欧阳斯可 汪 涛 戴永兵 吴建生 何贤昶 沈荷生

(上海交通大学微纳米科学技术研究院 薄膜与微细技术教育部重点实验室, 上海 200030)

摘要: 采用微波等离子体退火方法使溅射的金属钴薄膜与(100)硅衬底发生固相反应直接生成 CoSi_2 , 证明了采用微波等离子体退火制备低阻硅化钴的可行性。通过 X 射线衍射图谱发现, 当退火时间相同时, 在 610°C 时先形成 CoSi_2 (111) 织构, 750°C 时(100)取向的 CoSi_2 生长显著。此外, 在微波作用下, 无需先形成富 Co 的 Co_2Si 和 CoSi , 就能直接得到稳态的 CoSi_2 , 不同于常规的热处理。分析认为这是因为微波可以促进固相反应中 Co 原子的扩散, 有利于 CoSi_2 形核生长。

关键词: 金属硅化物; 钴; 固相反应; 微波等离子体

PACC: 6855; 8115N EEACC: 0510; 1370

中图分类号: TN 304. 05 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2004)08-0981-05

1 引言

金属硅化物广泛应用于超大规模集成电路(VLSI)工艺中, 对于窗口接触和局部互连具有重要作用, 特别是在集成电路的特征尺寸进入到深亚微米级, 如何制备出稳定的低阻硅化物引起人们广泛兴趣。 CoSi_2 的电阻率为 $16 \sim 18 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 其热稳定性可与 TiSi_2 的 C54 相比拟, 而且晶粒尺寸小。它不像 TiSi_2 那样对尺寸的变化很敏感, 方块电阻不会随线宽的减小而显著增加^[1]; 其次是 CoSi_2 与 Si 的晶格失配很小, 失配系数仅为 -1.2%, 可在硅单晶上直接实现外延生长, 故薄膜应力低。外延硅化物薄膜通常具有良好的电性能和热稳定性, 有利于提高电路的可靠性。 CoSi_2 的(111)外延比较容易实现^[2], 而(100)外延却很难, 通过固相反应方法在(100)Si 衬底上生长 CoSi_2 往往会出现(110)和(111)等其他不同取向的晶粒^[3]。从热力学角度分析可能与其表面形成能有关。理论计算得到的表面能之比为 $\gamma\{100\}/\gamma\{111\} = 1.43 \pm 0.07$ ^[4], 造成这两

种外延生长的难易差别。

为了促进 CoSi_2 外延生长, 特别是为了在 MOS 集成电路应用较广泛的(100)Si 上得到高质量的(100) CoSi_2 外延层, 人们采用了各种各样的方法, 如氧化物诱导外延(OME)^[5]、钛中间层诱导外延(TIME)^[6], 或者碳中间层诱导外延^[7], 作为固相反应的阻挡层。另外还有采用离子束外延(IBE)方法^[8], 降低 Co 的沉积速率, 或采用 Co 的合金等等, 均可提高 CoSi_2 外延层的质量。对于这些促进外延生长的方法, 一种合理的解释就是由于钴的硅化物有 Co_2Si , CoSi 和 CoSi_2 三种相形态, 在相形成过程中产物形式受浓度控制^[9], 富 Co 层中首先生长的为多晶的 Co_2Si 和 CoSi , 它们可以在较低温度下形成, 影响了 CoSi_2 最终相的单晶外延生长, 只有在 Co 的浓度降低, 并在足够的温度下, CoSi_2 才可能在 Si 衬底上外延生长。以上提到的几种方法, 都是通过限制固相反应中 Co 原子的供应, 使界面反应条件适合富 Si 相硅化物的生成, 便可以得到 CoSi_2 的外延。

为完成硅化反应, 需进行快速热处理(RTA)。这是生成最终稳定低阻硅化物连续膜的关键步骤。

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50131030)

欧阳斯可 男, 1978 年出生, 硕士研究生, 从事集成电路工艺研究。

汪 涛 男, 1975 年出生, 博士研究生, 从事半导体工艺及理论研究。

戴永兵 男, 1968 年出生, 副教授, 从事半导体功能薄膜材料与器件研究。

2003-08-09 收到, 2003-12-31 定稿

©2004 中国电子学会

实际工艺中所用到的 RTA 方案主要是在聚光腔内的卤钨灯管通电后产生可见光辐射, 通过石英盒照射到样品上, 使样品温度急剧升高。其他研究较多的瞬态退火还有激光或电子束的脉冲与扫描辐照、粒子束辐照等^[10]。

微波等离子体加热是利用稀薄气体在高频电磁场中的电离产生等离子体辉光放电, 等离子体可以吸收电磁波, 将微波能转变成热能而实现迅速升温。置于微波等离子体中的介质, 不仅有周围等离子体的热传导, 还不可避免地受微波直接照射或透射, 从而可能影响到介质理化性质。

本文采用固相反应的原理, 通过微波等离子体方式加热, 使溅射的金属钴薄膜与硅衬底反应直接生成富硅的金属硅化物。研究显示, 在微波作用下的扩散反应过程呈现出与普通退火不同的性质, 说明微波对金属硅化反应存在影响。

2 实验

按照标准 RCA 工艺清洗硅片, 得到(100) p-Si 的抛光洁净表面, 衬底电阻率约为 $0.12\Omega \cdot m$ 。在放入真空溅射台之前用 HF 稀溶液对硅片再进行清洗, 去除自然氧化层。采用 SPC-350 超高真空多靶磁控溅射仪, 在 3×10^{-3} Pa 的本底真空度下室温溅射 80nm 厚的 Co 膜。取出后对硅片进行切割, 以备不同热处理工艺后比较之用。

样品在微波加热设备中进行退火处理。将试样送入抽真空的石英管中, 通入还原性气体 H₂, 保持在 2.5kPa 左右。H₂ 不仅用来产生等离子体, 形成高温场, 还可防止表层金属在高温下的氧化。气压稳定后逐步增加微波输入功率, 直至真空管内的稀薄气体开始辉光放电, 起辉后微波反射功率减小, 能量被等离子体吸收, 管内温度迅速升高, 辉区中硅片温度最高可达到 1000°C。采用红外双色测温仪测量温度。

图 1 是在微波输出功率固定的情况下, 置于微波等离子辉区中硅片的升温和降温曲线, 提高输出功率可以达到更快的升温速率以及更高的温度。从图中可看出温度上升到 600°C 最快可在十几秒内完成, 可见其升温速率之快; 而降温速率在高温时也相当快, 并且通过改善散热条件, 这一速率还可提高。温度达到指定值后及时调整微波发生器的输出功率, 可方便有效地使温度稳定在所需退火温度。

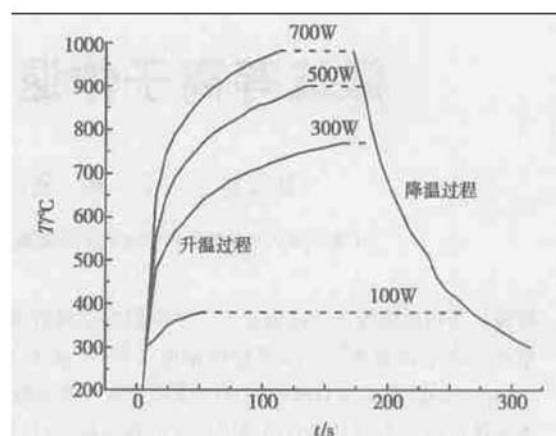


图 1 不同功率下等离子区中试样升温和降温过程的温度曲线

Fig 1 Temperature profiles of samples in the plasma under the different power values

在 610°C 和 750°C 下分别退火 3min, 此时对应的输入功率分别稳定在 225W 和 300W 左右。关闭微波源后, 继续通入 H₂ 直到试样冷却到室温。

采用四探针法测量试样退火前后的电阻变化; 在 Rigaku Dmax-rc 型 X 射线衍射仪上测量其退火前后的物相组成, 靶型为 Cu; 用 LEO 1550VP 场发射扫描电镜观察试样的截面形貌。

3 结果和讨论

退火前后的方块电阻出现了明显的变化, 退火前的方块电阻为 $10\Omega/\square$, 在 610°C 和 750°C 下分别退火 3min 后, 试样的电阻降为 $2.8\Omega/\square$ 和 $2.4\Omega/\square$, 可见在退火过程中新相形成, 导致电阻急剧下降。

将两样品做 XRD 分析, 并对比未经过热处理的样品, 如图 2 所示。XRD 谱显示, 在 610°C 已经出现了明显的 CoSi₂(111) 峰, 同时还可以看到 CoSi₂(200) 峰开始出现。在 CoSi₂ 的标准粉晶 JCPDS 卡片中, 其(111)峰与(220)峰的强度之比为 90 : 100, 而该样品中二者之比高于 400 : 100。实际上, 在溅射时由于原子轰击硅表面, 造成少量非晶态的硅钴混合过渡层时, 能量起伏就可能导致 CoSi₂ 的形核。对未经微波退火处理试样所做的 XRD 检测可观察到 2θ 为 29°附近表征(111)CoSi₂ 的弱峰, 如图 2 中箭头所示。这也可能是造成 610°C 出现(111)强峰的诱因。说明在较低温度下 CoSi₂ 生长受衬底晶格影响不大, 但由于按(111)密排面方式生长可以降低表

面能,微波可提高原子运动的活性,促进原子在表面上重新排列,(111)的织构可以更加突出地表现出来。

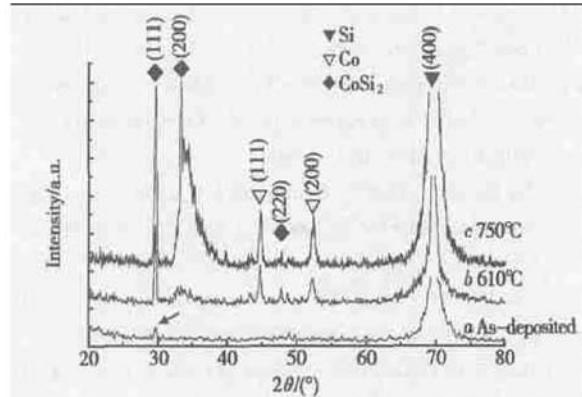


图 2 (100) Si 上淀积 80nm Co 的原试样(曲线 a)及其在 610°C(曲线 b)和 750°C(曲线 c)下经微波等离子体处理 3min 后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra for the as-deposited sample of 80nm Co film on the (100) Si (curve a), after microwave plasma annealing at 610°C (curve b), and 750°C (curve c) for 3 min, respectively

在 750°C 下微波等离子体加热 3min 后,从图 2 可以看到明显的 CoSi₂(200) 峰,而 JCPDS 卡片中 CoSi₂(200) 峰与(220)峰的计数值之比为 2:100,而这里(220)峰的衍射强度对比(200)峰几乎可以忽略,在高温下 CoSi₂ 按[100]晶向择优生长。对于 CoSi₂(111)峰,可以认为它是在低温下生成的。这种形式的衍射峰和某种在(100)Si 上通过中间层诱导固相外延方法生长的 CoSi₂ 图谱很相似^[17]。

一般认为在厚膜条件下,常规热处理时,CoSi₂ 的形核温度在 550°C 左右,但即使在此温度以上,硅化物的生长仍需经过 CoSi 阶段才能最终得到 CoSi₂,如在 600°C 以上退火 10min 后,仍有 CoSi 的存在^[11]。另外,Co-Si 的互扩散体系中 Si 的扩散系数大^[12],扩散到反应界面的 Co 会延缓进入到 Si 的深层而在混合层中积累,而大量进入到 Co 层中的 Si 则是少数原子。在浓度控制机制作用下,低温相 Co₂Si 和 CoSi 较容易形成,而要得到最终相 CoSi₂ 就必须降低 Co 原子在混合层的积累。常规的方法就是延长退火时间,使硅充分扩散,完成表面 CoSi → CoSi₂ 的转化,或者在部分扩散反应后,通过选择腐蚀的方法去除表层金属 Co,只留下硅钴混合层,然后再次进行热处理完成最终转化,这就是实际 IC 工艺上常用的两次退火方法。促进 CoSi₂ 生长的另

一种思路是限制扩散反应中 Co 原子的供应,也就是引言中提到的各种外延生长 CoSi₂ 方法的共同机理,因为外延中形成单晶,要避免先形成 Co₂Si 和 CoSi。若 Co 供应不足,如 Co 膜薄到临界厚度(大约 1nm 左右)以下时,甚至在室温下也可形成 CoSi₂^[13]。

实验中采用微波等离子体加热进行硅化反应的方式,直接生成了 CoSi₂。从 XRD 谱图上看,分辨不出其他两种硅化物衍射峰的存在,而此时却仍存在高温所致的晶态 Co 峰,说明在 Co 和 Si 直接接触的互扩散反应中 Co 原子可以充分供应。因此,在讨论降低混合层中 Co 含量的机制上,可以认为微波增加了 Co 在 Si 中的扩散能力,Co 不会在反应界面上聚积,而能快速进入到富 Si 层并形核产生 CoSi₂。CoSi₂ 的萤石结构(空间群为 $Fm\bar{3}m$)与单晶 Si 的金刚石结构(空间群为 $Fd\bar{3}m$)在界面上可以匹配得比较好;Si 的晶格常数为 $a = 0.5431\text{nm}$, CoSi₂ 的晶格常数为 $a = 0.5364\text{nm}$,二者极为相近,而且 CoSi₂ 晶胞中的 Co 原子也是按面心方式排列,这样(100)/(100)界面结构可以降低 Si-CoSi₂ 界面能,在(100)Si 衬底上容易实现(100)CoSi₂ 的择优生长。

下面分析微波在金属 Co 膜中的传输。

根据经典电磁场理论,电磁波在导电膜中传输,透射率 t 的表达式为

$$t = E/E_0 = e^{-\alpha z} \quad (1)$$

其中 E_0 和 E 分别表示入射和出射电磁波的电场强度,膜厚 z 为 $80 \times 10^{-9}\text{m}$, α 为衰减常数,它可表示为

$$\alpha = \sqrt{\pi f \mu \sigma} \quad (2)$$

把微波频率 f 为 2.45GHz,Co 的常温电导率 σ 为 $1.6 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,磁导率 μ 为 $245\mu_0$ 代入(2)式,得到微波在 Co 膜中的衰减常数 α 为 4.81×10^6 (NP/m),再将它和膜厚 z 的数值代入(1)式,并考虑高温下电导率和磁导率下降,计算出透射率 $t > 0.68$,可见电磁波是大部分穿透的,即通常情况下金属对微波的反射在纳米范围内不明显^[14],微波可以穿过超薄的金属 Co 层对界面反应产生影响。

目前关于微波促进原子扩散的机理有不同假设,对扩散系数

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (3)$$

只有两个参数的改变可以提高扩散系数,即活化能 Q 和前置因子 D_0 。石蔼如等人^[15]认为微波对固相反

应存在扩散增强作用,这种影响不能降低扩散的活化能 Q ,但使前置因子 D_0 变大,从而提高扩散速率。 D_0 与材料种类有关,由于 Co 是一种铁磁性材料,微波对金属薄膜中 Co 原子的运动产生较大影响。彭金辉等人^[16]比较 Co 矿及其几种化合物在强微波场作用下的升温速度,金属 Co 是升温较快,极限温度较高的一种。即 Co 金属在微波场作用下,将微波能转化为自身原子动能的效应较为显著。在硅钴互扩散体系中,Co 原子在 Si 中的扩散受微波影响较大,提高了 Co 扩散的 D_0 值。

图 3 为 750°C 3 min 退火样品用场发射电镜所观察到的截面形貌,可以看出经过微波等离子体热处理后表面导电膜层及其和硅衬底的界面平整明显。由此可见,虽然是强电磁场作用,微波等离子体处理对导电膜层结构不会产生破坏。

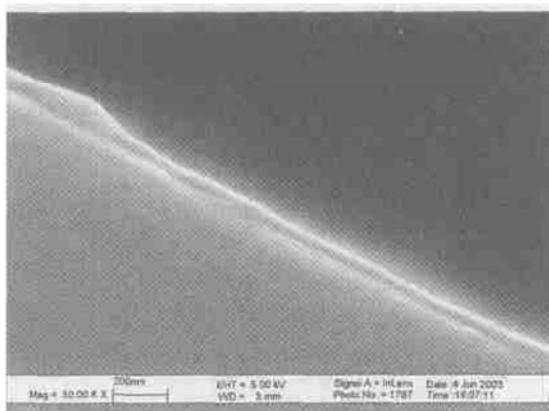


图 3 750°C 3min 退火样品场发射电镜截面形貌

Fig. 3 Cross-sectional FE-SEM image of annealed sample at 750°C for 3min

4 结论

微波等离子体加热可以使硅和金属钴发生固相反应,并在(100)面上择优生长 CoSi₂,该反应不仅是在等离子体热场作用下进行,而且微波对该反应的进行也有直接的影响。研究认为微波不仅可以促进 Co 原子在 Si 中的扩散,使受浓度控制的硅化反应有利于富 Si 的 CoSi₂ 形核,从而不必先通过中间相而直接得到最终稳定相,并且在不同温度条件下,在(100)Si 衬底上可以分别择优生长出(111)和(100)CoSi₂。

参考文献

- [1] Gambino J P, Colgan E G. Silicides and ohmic contacts. Mater Chem Phys, 1998, 52: 99
- [2] Tung R T, Gibson J M, Poate J M, Growth of single crystal epitaxial silicides on silicon by the use of template layers. Appl Phys Lett, 1983, 42(10): 888
- [3] Van Ommen A H, Bulle-Lieuwma C W T, Langereis C. Properties of CoSi₂ formed on (001) Si. J Appl Phys, 1988, 64(5): 2706
- [4] Adams D P, Yalisove S M, Eaglesham D J. Interfacial and surface energetics of CoSi₂. J Appl Phys, 1994, 76(9): 5190
- [5] Tung R T. Oxide mediated epitaxy of CoSi₂ on silicon. Appl Phys Lett, 1996, 68(24): 3461
- [6] Dass M L A, Fraser D B, Wei C S. Growth of epitaxial CoSi₂ on (100) Si. Appl Phys Lett, 1991, 58(12): 1308
- [7] Qu Xinpeng, Xu Beilei, Ru Guoping, et al. Epitaxial growth of CoSi₂ by Co/C/Si solid phase epitaxy. Chinese Journal of Semiconductors, 2003, 24(1): 63(in Chinese) [屈新萍, 徐蓓蕾, 茹国平, 等. Co/C/Si(100)结构固相外延生长 CoSi₂. 半导体学报, 2003, 24(1): 63]
- [8] Yao Zhenyu, Zhang Guobing, Qin Fuguang, et al. Study on growth of ultra-thin CoSi₂ epitaxial films. Chinese Journal of Semiconductors, 1998, 19(3): 221(in Chinese) [姚振钰, 张国炳, 秦复光, 等. CoSi₂超薄外延膜的生长研究. 半导体学报, 1998, 19(3): 221]
- [9] Pretorius R, Mayer J W. Silicide formation by concentration controlled phase selection. J Appl Phys, 1997, 81(5): 2448
- [10] Einspruch N G. VLSI electronics: Microstructure science. Hardcover, 1988
- [11] Appelbaum A, Knoell R V, Murarke S P. Study of cobalt-disilicide formation from cobalt monosilicide. J Appl Phys, 1984, 57(6): 1880
- [12] Comrie C M, Newman R T. Dominant diffusing species during cobalt silicide formation. J Appl Phys, 1996, 79(1): 153
- [13] Veuillet J Y, Derrien J, Badoz P A, et al. Co/Si(111) interface: Formation of an initial CoSi₂ phase at room temperature. Appl Phys Lett, 1978, 31(18): 1448
- [14] Wen Lishi, Huang Rongfang, Liu Decheng, et al. Research on microscopic fundamentals for electromagnetic engineering of nanostructures. Vacuum, 2000, 4: 1(in Chinese) [闻立时, 黄荣芳, 刘得成, 等. 纳米结构电磁工程微观原理研究. 真空, 2000, 4: 1]
- [15] Shi Airu, Jia Yunfa. Mechanism of enhanced diffusion in microwave solid state reaction. Journal of Qingdao University, 1998, 11(1): 64(in Chinese) [石蔼如, 贾云发. 微波固相反应的扩散增强机理. 青岛大学学报, 1998, 11(1): 64]
- [16] Peng Jinhui, Liu Chunpeng. Temperature rising characteristics of mineral and its compound in microwave field. The Chi-

nese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(3): 50 (in Chinese) [彭金辉, 刘纯鹏. 微波场中矿物及其化合物的升温和特性. 中国有色金属学报, 1997, 7(3): 50]

Preparation of CoSi₂ Thin Film by Microwave Plasma Annealing*

Ouyang Sike, Wang Tao, Dai Yongbing, Wu Jiansheng, He Xianchang and Shen Hesheng

(Thin Film and Microfabrication Key Laboratory of State Education Ministry, Institute of Micro/Nanometer Science & Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: CoSi₂ film is prepared by solid-state reaction of sputtered Co with (100) Si substrates using microwave plasma annealing at different temperatures. The results of XRD show that the (111) and (100) strong peaks of CoSi₂ appear in turn, with the increasing temperature. It reveals the different oriented growth at different temperatures. However, the CoSi₂ form directly in the microwave field without the intermediary formation of Co₂Si and CoSi rich in cobalt although the cobalt is not completely consumed in these cases. The phenomenon is different from the cobalt silicide formation through the conventional annealing. It is suggested that the diffusion of cobalt atom in the Si substrate is enhanced by microwave, which benefits the nucleation of silicon rich phase.

Key words: silicide; cobalt; solid-state reaction; microwave plasma

PACC: 6855; 8115N EEACC: 0510; 1370

Article ID: 0253-4177(2004)08-0981-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 50131030)

Ouyang Sike male, was born in 1978, master candidate. His current interests include IC process.

Wang Tao male, was born in 1975, PhD candidate. His current interests include IC process and theory research.

Dai Yongbing male, was born in 1968. His current interests include semiconductor films and devices.