

Pt 层对 Ni/Si(100) 固相反应 NiSi 薄膜 高温稳定性的增强效应*

韩永召 李炳宗 屈新萍 茹国平

(复旦大学电子工程系, 上海 200433)

摘要: 研究了顺次淀积在 Si(100) 衬底上的 Ni/Pt 和 Pt/Ni 的固相硅化反应。研究发现, 当 1nm Pt 作为中间层或覆盖层加入 Ni/Si 体系中时, 延缓了 NiSi 向 NiSi₂ 的转变, 相变温度提高。对于这种双层薄膜体系, 800℃退火后, XRD 测试未检测到 NiSi₂ 相存在; 850℃退火后的薄膜仍有一些 NiSi 衍射峰存在。800℃退火后的薄膜呈现较低的电阻率, 在 23—25 μΩ·cm 范围。上述薄膜较 Ni/Si 直接反应生成膜的热稳定性提高了 100℃以上。这有利于 NiSi 薄膜材料在 Si 基器件制造中的应用。

关键词: 热稳定性; 金属硅化物; 相变

PACC: 4450; 6855; 8115N **EEACC:** 0510D; 0520

中图分类号: TN 304.54 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2001)04-0451-05

1 引言

金属硅化物在单元器件尺寸不断缩小的集成电路接触和局部互连技术中起着重要的作用。至今在超大规模和甚大规模集成电路(VLSI 和 ULSI)制造技术中, 应用最广泛的是 WSi₂ 和 TiSi₂ 两种硅化物。TiSi₂ 存在多形性相 C49 和 C54, C49 相能在较低的温度下形成, 但其电阻率较高(60—100 μΩ·cm), 不适宜于集成电路的应用; C54 具有低电阻率(15—25 μΩ·cm), 但需要在较高的温度下退火生成, 这与目前集成电路工艺的低温化趋向不相适应。且在亚微米和深亚微米领域, 随着线宽减小, 膜厚减薄, 掺杂浓度提高, 压应力增大等, 使得 C54-TiSi₂ 形成温度升高和时间加长^[1—4], 甚至在细线条上不能完成 C49 向 C54 的转变^[5]。但若退火时间太长或温度过高, 可能在相变之前出现膜的凝聚现象, 使电

阻率升高, 膜质量退化, 甚至栅氧化层遭到破坏。除此之外, 固相反应形成的 TiSi₂ 应用中还存在扩散区和栅线条接触的横向桥连而造成的漏电流增大等问题。

为发展深亚微米 ULSI 器件技术, 一方面正在研究和应用多种促进 C49 向 C54 相变的方法^[6,7], 另一方面, 研究者们正在致力于寻求替代 C54-TiSi₂ 的新型硅化物材料。目前新一代集成电路接触和互连的替代材料的研究热点有两个。其一, 主要集中在如 CoSi₂^[8—10] 和 (Co, Ni)Si₂^[11] 等可外延的材料上。但这些化合物形成时耗硅量比较大, 且通过自对准硅化反应难于生长非常薄的均匀薄膜, 这对结深小于 0.1 μm 的亚微米器件会造成可靠性等问题。另一种研究集中在非外延硅化物的生长技术上。其中有望在新一代集成电路中得到应用的是 Ni 的一硅化物——NiSi。NiSi 薄膜具有小于 30 μΩ·cm 的电阻率, 不易与退火气氛 N₂ 和 O₂ 反应, 也不和衬底

* 国家自然科学基金资助项目(69776005)。

韩永召 男, 1971 年出生, 博士研究生, 从事微电子薄膜研究。Email: fudan980196@fudan.edu.cn

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。

屈新萍 女, 1972 年出生, 理学博士, 从事微电子薄膜研究。

茹国平 男, 1968 年出生, 理学博士, 副教授, 从事微电子薄膜研究。

2000-03-03 收到, 2000-06-19 定稿

©2001 中国电子学会

中的杂质反应, 没有桥连问题, 可以精确控制反应生成膜的厚度^[12].

Ni/Si 体系在 400℃以上热退火通过固相反应可生成 NiSi. 但 700℃以上的热处理, NiSi 薄膜将向 NiSi₂ 转变, 后者具有较高的电阻率(> 30μΩ·cm). 要使 NiSi 在集成电路中得到应用就需要解决其热稳定性问题, 即如何实现更高温度下 NiSi 相不转变成高阻 NiSi₂ 相. 最近, 有人用淀积合金膜 Ni₉₅Pt₅, 有效地提高了 NiSi 的热稳定性^[13], 引起了研究者的极大兴趣.

本工作通过溅射淀积法在 Ni/Si 结构薄膜中加入薄 Pt 中间层或覆盖层研究经固相反应形成的 Ni 的硅化物的高温稳定性. 本文介绍的实验结果表明, 通过 Ni/Pt/Si(100) 或 Pt/Ni/Si(100) 固相反应制备的 NiSi 薄膜的高温稳定性可提高 100℃以上, 而电阻率仍维持较低的值.

2 实验

实验用电阻率为 5—8Ω·cm 的 p 型 Si(100) 作衬底. 硅片经标准的 RCA 清洗, 并用 1:100 的稀 HF 漂洗去除自然氧化层, 再用去离子水冲洗, 甩干后, 立即装入基底真空度为 10⁻⁵Pa 的 Oxford 多功能溅射台中. 溅射时通入 99.999% 的高纯 Ar 气, 在 5.5×10⁻³Pa 气压下依次溅射 Pt 和 Ni 双层膜. Ni 和 Pt 总厚度为 20nm, Pt 层的厚度为 1nm 或 2nm. 以 Ni(20nm)/Si(100) 样品作比较.

在 99.999% 高纯 N₂ 下, 以两步快速热退火方式实现固相反应, 第一步退火为 200℃, 15s; 第二步是在不同温度下退火 1min. 用四探针测量薄层电阻随退火温度的变化; 用 X 射线衍射(XRD) 分析技术, 确定薄膜的晶相结构.

3 结果与讨论

Ni(19nm)/Pt(1nm)/Si(100) 和 Pt(1nm)/Ni(19nm)/Si(100) 体系经过 250—950℃快速热退火 1min 后的薄层电阻和退火温度的依赖关系分别示于图 1(a) 和(b) 中. 从曲线 a 和 b 可以看出电阻率随温度的变化有几个明显不同的区域: 在 400℃以上退火时, 薄层电阻从最大值下降, 在 500—550℃时达到最小; 然后略有上升并维持到 850℃基本不变; 当退火温度在 900℃以上时, 薄层电阻急剧上

升, 这可能是因为一些膜的形貌劣化.

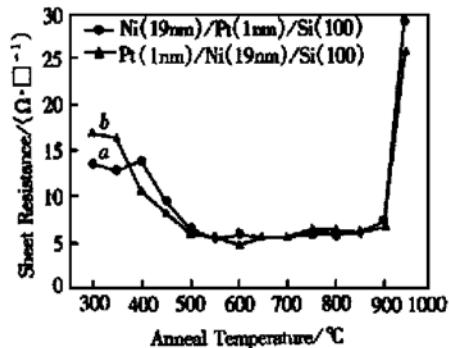


图 1 薄层电阻随退火温度的变化关系 曲线 a: Ni(19nm)/Pt(1nm)/Si(100) 样品; 曲线 b: Pt(1nm)/Ni(19nm)/Si(100) 样品

FIG. 1 Dependence of Sheet Resistance on Annealing Temperature Line a: Sample of Ni(19nm)/Pt(1nm)/Si(100); Line b: Sample of Pt(1nm)/Ni(19nm)/Si(100)

对于 400℃以上温度下退火, Ni 原子或 Pt 原子通过扩散和 Si 原子反应, 首先生成 Ni₂Si 和 Pt₂Si 相, 当 Ni 和 Pt 原子都消耗完毕之后, NiSi 相生长, 从而表现为薄层电阻的下降. 至于在达到最小电阻值以后薄层电阻有所上升, 这种现象可能是 Pt 及其硅化物在 NiSi 中的不均匀分布, 使得电阻率服从合金元素浓度的平方幂律关系^[14]. 当然 PtSi 的电阻率略大于 NiSi 的电阻率对薄层电阻的升高也有一定的贡献. 850℃以上退火后电阻率的升高和 Pt 的加入关系密切, 后面将作进一步分析.

图 2(a) 和(b) 分别示出了 Ni(20nm)/Si(100) 经 700℃和 Ni(19nm)/Pt(1nm)/Si(100) 样品经 800℃退火后的 XRD 测试图谱. 从曲线 a 可以看到, 20nm Ni/Si 反应样品经 700℃退火后几乎全部转变成 NiSi₂ 相, 图中只有强度极小的 NiSi 相衍射峰; 而曲线 b 中的 Ni(19nm)/Pt(1nm)/Si(100) 样品经 800℃退火后, 还没有检测到 NiSi₂ 相的存在. 这一结果说明, 当占薄膜总厚度 5% 的 Pt 膜加入 Ni/Si 体系中时, NiSi 向 NiSi₂ 相转变的温度提高了至少 100℃. 为进一步说明 Pt 加入对相变的抑制作用, 图 3 示出了 Ni(19nm)/Pt(1nm)/Si(100) 和 Pt(1nm)/Ni(1nm)/Si(100) 样品经 850℃退火后的 XRD 图谱, 其中可见除了 NiSi₂ 相的衍射峰之外, 还有一些对应 NiSi 相的衍射峰存在. 图 3 中曲线 a、b 相似, 说明不管 Pt 作为中间层还是覆盖层对结果没有影响, 均增强了 NiSi 相的高温稳定性. 在这些

图谱中没有看到关于 Pt 和 Pt 硅化物的任何信息。仅占 Ni 和 Pt 原子总数 3.7% 左右的 Pt 原子除了替代 NiSi 中的 Ni 原子之外^[13], 还可能处于 Ni 的硅化物的晶粒间界处^[15]。

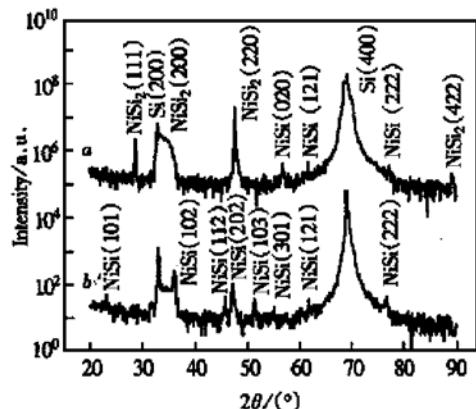


图 2 纯 Ni 和 Ni/Pt 双层膜经不同温度退火后的 XRD 图谱 曲线 a: Ni(20nm)/Si(100), 经 700℃ 退火; 曲线 b: Ni(19nm)/Pt(1nm)/Si(100), 经 800℃ 退火

FIG. 2 XRD Spectra of Pure Ni and Ni/Pt Bilayered Film Annealed at Different Temperature Line a: Ni(20nm)/Si(100) Annealed at 700°C; Line b: Ni(19nm)/Pt(1nm)/Si(100) annealed at 800°C

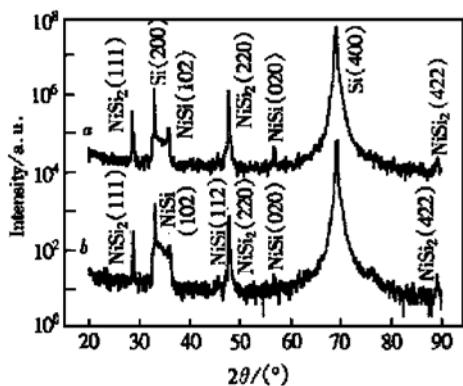


图 3 有 Pt 层的样品经 850℃ 退火的 XRD 图谱 曲线 a: Ni(19nm)/Pt(1nm)/Si(100); 曲线 b: Pt(1nm)/Ni(19nm)/Si(100)

FIG. 3 XRD Spectra of Samples with Pt Layer Annealed at 850°C Line a: Ni(19nm)/Pt(1nm)/Si(100); Line b: Pt(1nm)/Ni(19nm)/Si(100)

1nm Ni 可生成 2.01nm 的 NiSi, 1nm Pt 可生成 1.98nm 的 PtSi. 从图 1 中的最小薄层电阻值计算得到, 对于 Ni/Pt/Si 和 Pt/Ni/Si 体系固相反应薄膜的最小电阻率分别为 21.6 和 19.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. 在 800℃

下, 计算所得的 Ni/Pt/Si 及 Pt/Ni/Si 体系的电阻率分别为 23.5 和 25.3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$; 而此温度下, 20nm 纯 Ni 与 Si 反应生成的 NiSi₂(1nm Ni 与 Si 反应生成 3.59nm 的 NiSi₂, 在此温度下测得的薄层电阻 5.05 Ω/\square) 膜电阻率计算所得值约为 36 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$.

加入 Pt 提高相变温度, 即能够抑制相变, 其机制可以解释如下:

已有的研究结果认为, NiSi 向 NiSi₂ 转变属成核控制机制. 对于纯 Ni/Si(100) 体系, 400℃ 以下退火生成 NiSi; 高于 700℃ 退火, 则生成 NiSi₂, 这可从对比样品的 XRD 上反映出来, 如图 2 中曲线 a 所示, 在 2θ 角分别为 28.76° 和 47.86° 处分别有极强的(111) 和(220) NiSi₂ 峰出现.

我们知道, 受成核控制的相变过程, 其成核势垒高度由界面能和自由能两者决定, 即 $\Delta\sigma^3/\Delta G^2$, $\Delta\sigma$ 为新相和母相间的界面能的改变量. 当新相生成时, 其界面能总是呈增大趋势. ΔG 则是由前体相 NiSi 向 NiSi₂ 相转变时体系的自由能减小值. 而要生长 NiSi₂, 其成核势垒高度由生长新相而增加的界面能和两相间的自由能变化所决定.

NiSi 和 PtSi 都具有 MnP 型正交结构, 它们的晶格常数差值约为 15%, 因此 PtSi 在 NiSi 中有一定溶解度. 在双层膜^[16] 和合金膜^[17] 中的确观察到这种固溶现象. 然而 NiSi₂ 属于 CaF₂ 型立方结构, 而 Pt 或其硅化物不溶于 NiSi₂ 中^[18]. 当可溶杂质元素加入时, NiSi 的吉布斯自由能降低量要大于 NiSi₂ 的变化, 因此 ΔG 的值变小.

从图 3 中曲线 b 的 XRD 图谱可以看到, NiSi(102) 晶向的衍射峰最强, 这可能是因为 Pt 加入而产生的择优取向. 有研究者在 7 at % Au-Ni^[19] 和 5 at % Pt-Ni^[13] 合金膜与 Si(100) 固相反应中观察到 NiSi 的外延倾向. 这说明, 这种择优取向降低了 NiSi/Si 的界面能. 图 3 中更高温度(850℃) 退火 NiSi(102) 峰依然存在也证明了 Pt 的加入而导致有一定结构的 NiSi 膜. 对于受成核势垒控制的相变, 新相在母相的三晶粒交界处非均匀成核, 以大量消失的晶界来提供成核所需要的必要能量, 从而减小热激活所给予的能量. 在相变界面上, 晶界处的 Pt 将成为相变的累赘, 因此使相变界面的移动更加困难, 亦即稳定了前体相 NiSi 的晶界, 使 $\Delta\sigma_{\text{NiSi}}$ 减小; Pt 元素的加入并没有改变 NiSi₂/Si 的界面能^[18]. 因此, 加入 Pt 增加了 NiSi 向 NiSi₂ 转变时的界面能改变量 $\Delta\sigma$.

综上所述,因为 Pt 的加入而使得由 NiSi 向 NiSi₂ 相变的成核势垒升高,使相变的温度升高, NiSi₂ 生成受到抑制,也就是说,增强了 NiSi 的高温稳定性.

为了得到 Pt 掺入量在多少范围内可以增加高温稳定性, 我们淀积了 2.5 nm 和 2 nm 的 Pt 样品作为参考. 其薄层电阻随温度变化的关系示于图 4. 因为有更多的金属 Pt 存在于晶界处, 而从 Pt-Si 的二元相图^[20] 上可以看出, Pt 的浓度约为 73 at% 时, 有最低的共熔点 830°C, 因此在高于此温度下退火, 薄层电阻上升的现象, 可以归因于 Pt 及其硅化物的凝聚. 当 Pt 的厚度再增大时, 对应的相变温度并没有提高, 热稳定性反而下降, 除了上面原因之外, 还可能因为形成了 PtSi 的畴, 或者造成相分离, 因此对 NiSi 的热稳定性不能起到增强作用.

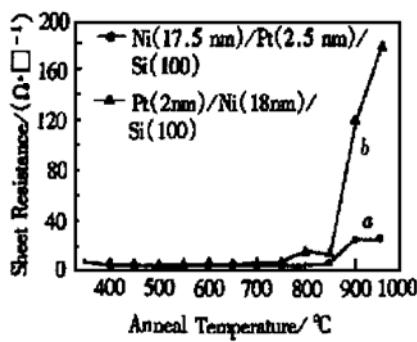


图 4 样品薄层电阻随退火温度变化的关系
曲线 a: Ni(17.5 nm)/Pt(2.5 nm)/Si(100) 样品; 曲线 b: Pt(2 nm)/Ni(18 nm)/Si(100) 样品

FIG. 4 Dependence of Sheet Resistance on Annealing Temperature Line a: Ni(17.5nm)/Pt(2.5nm)/Si(100); Line b: Pt(2nm)/Ni(18nm)/Si(100)

4 结论

本文研究了 Ni/Pt/Si(100) 和 Pt/Ni/Si(100) 双层薄膜体系的固相反应过程. 研究发现对于 Pt 以杂质的形式加入时, 经过适当的温度退火后, 可以生成热稳定性较好的 NiSi 薄膜, NiSi 向 NiSi₂ 的相转变温度比纯 Ni/Si 体系的相变温度提高了 100°C 以上, 电阻率约在 23—25 μΩ·cm 范围. 因 Ni 硅化反应生成一硅化物耗硅量少和不易与退火气氛反应等优点, 加上显著提高的热稳定性, 有利于 NiSi 薄膜材料在超大规模及甚大规模集成电路接触与互连中的应用.

参考文献

- [1] J. B. Lasky, J. S. Nakos, O. J. Cain and P. J. Giss, IEEE Trans. Electron. Dev., 1991, **38**(2): 262—269.
- [2] Z. Ma and L. H. Allen, Phys. Rev. B, 1994, **49**(19): 13501—13511.
- [3] R. Beyers, D. Coulman and P. Merchant, J. Appl. Phys., 1987, **61**(11): 5110—5117.
- [4] S. L. Cheng, H. Y. Huang, Y. C. Peng, L. J. Chen, B. Y. Tsui, C. J. Tsai and S. S. Guo, Appl. Phys. Lett., 1999, **74**(10): 1406—1408.
- [5] S. Quilici, F. Meinardi and Sabbadini, Solid Communication, 1999, **109**(3): 141—143.
- [6] K. Tai, M. Okihara, M. Kageyama, Y. Harada and H. Onoda, J. Appl. Phys., 1999, **85**(6): 3132—3138.
- [7] S.-L. Zhang, C. Lavoie, C. Cabral, Jr., J. M. E. Harper, F. M. d'heurle and J. Jordan-Sweet, J. Appl. Phys., 1999, **85**(5): 2617—2626.
- [8] LIU Ping, LI Bingzong, SUN Zhen et al., Chinese Journal of Semiconductors, 1994, **15**(4), 235—243 (in Chinese) [刘平, 李炳宗, 孙臻, 等, 半导体学报, 1994, **15**(4): 235—243].
- [9] QU Xinpeng, Li Bingzong, RU Guoping et al., Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19**(9): 641—646 (in Chinese) [屈新萍, 李炳宗, 茹国平, 等, 半导体学报, 1998, **19**(9): 641—646].
- [10] C. Detavernier, R. L. V. Meirhaeghe, F. Cardon, R. A. Donatton and K. Maex, Appl. Phys. Lett., 1999, **74**(20): 2930—2932.
- [11] B. Z. Li, X. P. Qu, H. X. Mo, G. P. Ru and J. Liu, Proceedings of VLSI Multilevel Interconnection Conference, 1998, 201—206.
- [12] D.-X. Xu, S. R. Das, C. J. Peters and L. E. Erickson, Thin Solid Films, 1998, **326**: 143—150.
- [13] D. Mangelinck, J. Y. Dai, J. S. Pan and S. K. Lahiri, Appl. Phys. Lett., 1999, **75**(12): 1736—1738.
- [14] F. J. Blatt, Physics of Electronic Conduction in Solids, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [15] T. G. Finstad, Thin Solid Films, 1978, **51**: 411—424.
- [16] S. Mantovani, F. Nava, C. Nobili, G. Queirolo and G. Celotti, J. Appl. Phys., 1984, **55**(4): 899—908.
- [17] F. Corni, B. G. Gregorio, G. Ottaviani, G. Queirolo and J. P. Follegot, Appl. Surf. Sci., 1993, **73**: 197—202.
- [18] D. Mangelinck, P. Gas, J. M. Gay, B. Pichaud and O. Thomas, J. Appl. Phys., 1998, **84**(5): 2583—2590.
- [19] D. Mangelinck, A. Correia, P. Gas, A. Grob and B. Pichaud, J. Appl. Phys., 1995, **78**(3): 1638—1642.
- [20] VLSI Electronics Microstructure Science, Vol. 6, Materials and Process Characterization, edited by N. G. Einspruch and G. B. Larrabee, Academic Press, New York, London, 1983, 336.

Enhanced Effects of Pt Layer on Thermal Stability of NiSi Thin Film by Solid Phase Reaction of Ni/Si(100) System*

HAN Yong-zhao, LI Bing-zong, QU Xin-ping and RU Guo-ping

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

Abstract: The solid phase silicidation has been studied, which occurs in the thin films of Ni/Pt and Pt/Ni sputtered sequentially on Si(100) substrate. The results show that the phase transformation from NiSi to Ni₃Si is delayed by the addition of 1nm Pt to the Ni/Si system as a capping-or an inter-layer, and the phase transformation temperature has increased. As to the bilayered thin film system, XRD spectra indicate that there exists no Ni₃Si phase after annealing at 800°C, but some diffraction peaks corresponding to NiSi after annealing at 850°C. Annealed at 800°C the film has a relative low resistance of 23—25μΩ·cm. Compared with the NiSi film obtained by direct reaction of Ni with Si substrate, the thermal stability of the above-mentioned film is increased by about 100°C above, which favors the application of NiSi in the fabrication of Si-based devices.

Key words: thermal stability; metal silicide; phase transformation

PACC: 4450; 6855; 8115N EEACC: 0510D; 0520

Article ID: 0253-4177(2001)04-0451-05

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China(69776005).

HAN Yong-zhao male, was born in 1971, doctor candidate. He is engaged in the research on microelectronic film materials.

LI Bing-zong male, was born in 1936, professor, tutor of doctor candidate, who is engaged in the teaching and research on microelectronics.

QU Xin-ping female, born in 1972, doctor of science. She is researching on the microelectronic film materials.

Ru Guo-ping male, was born in 1968, doctor, associate professor. He is engaged in the research on electronic film materials.

Received 3 March 2000, revised manuscript received 19 June 2000

© 2001 The Chinese Institute of Electronics