

Co-Si 多层膜的透射电镜研究

顾 诠 何 杰 钱 家 骏 陈 维 德 许 振 嘉

中国科学院半导体所, 北京 100083

中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080

(1992 年 3 月 12 日收到; 1992 年 4 月 20 日收到修改稿)

本文用 TEM 技术系统地研究了超高真空中在 Si(111) 衬底上交替蒸镀 Co、Si 形成的多层薄膜, 在稳态热退火过程中硅化物的生长规律, 观察生成硅化物的成分和晶粒度、薄膜的表面形态和界面特征等微结构的变化。结果表明, 随着退火温度的升高 Co 膜逐渐转化为 Co_2Si 、 CoSi 和 CoSi_2 , 硅化物晶粒的大小随退火温度的升高而增大, 340—370°C 退火后在 Co 耗尽前 Co_2Si 和 CoSi 能同时生长(三相共存), 结合 XRD 分析, 证实了上述结果的可靠性。

PACC: 7570, 6116D; EEAC: 0520

一、引言

由于大规模集成电路的应用前景^[1,2], 近年来采用稳态热退火形成钴硅化物的研究报道很多^[3—6], 但是用透射电镜(TEM)研究 Co-Si 多层膜的工作尚不多见。采用横截面透射电镜(CSTEM)技术可直接观察到退火过程中硅化物的形成和表面、界面等微结构的变化, 用这种方法研究多层薄膜体系尤为灵敏, 因其包含许多界面。

作者采用 X 射线衍射(XRD)、罗瑟福背散射(RBS)和俄歇电子谱(AES)等技术研究了 Co-Si 多层膜稳态退火后的反应相序^[7], 发现在 Co 未耗尽前 Co_2Si 和 CoSi 可同时生长。本文采用 CSTEM 研究了 Si/Co 界面反应的相序, 进一步肯定和证实了 Co_2Si 、 CoSi 和 Co 三相可以共存的结论。此外, 在比 Co-Si 单层膜低得多的温度下退火获得了表面形态良好、电阻率较低、晶粒很大的 CoSi_2 薄膜材料, 为在 Si 上外延生长 CoSi_2 的工艺摸索了条件。

二、实验方法

实验样品为 8—14Ωcm 的 p 型 Si(111) 单晶片, 抛光清洗后用氢氟酸清除氧化膜。用超高真空(1.3×10^{-5} — 1.3×10^{-6} Pa)镀膜机在室温下用电子束蒸发交替蒸镀 200 Å 的 Co 膜和 Si 膜, 蒸镀时衬底温度为 40—50°C, 蒸发速率为 2 Å/s, Co 源纯度为 99.9%, Si 源为 99.99% 以上, 样品结构如图 1 所示, 镀膜后, 在真空炉中($\sim 1.3 \times 10^{-3}$ — 1.3×10^{-4} Pa)退火 30 分钟。

* 国家自然科学基金课题。

样品退火后用 CSTEM 和 XRD 观察和分析。CSTEM 是在 JEM-1000(1000kV)、JEM-2000FX(200kV) 及 H-9000(300kV) 透射电镜上进行, 其分辨率分别为 $\sim 10\text{ \AA}$ 、 $\sim 4\text{ \AA}$ 及 1.9 \AA 。CS 样品是机械抛光后用 Ar^+ 减薄制备的。XRD 分析在 D/max-RB X 射线衍射仪上采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射。

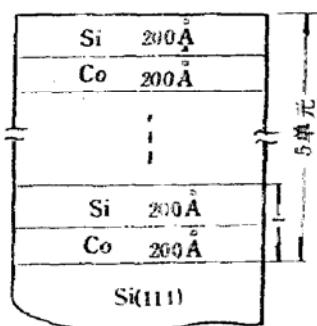


图 1 Co-Si 多层膜结构

三、实验结果和讨论

室温下未退火样品的 CSTEM 显微图(图 2, 见图版 I)清楚地显示出 5 层 Co 与 Si 的周期性结构, 而 XRD 谱(图 3a)只有 Co 和 Si 的衍射峰。上述结果表明, Co 与 Si 在室温下未曾发生反应。

图 4(a)为 340°C 退火后的 CSTEM 显微图(见图版 I), 因温度较低, 生成的 Co_2Si 和 CoSi 晶粒较小, 因而看不到明显的分层界线, 其选区衍射图 4b 中包含许多衍射点和衍射环(见图版 I)。测量其面间距、对照 ASTM 标准卡(表 1)即可判断, 340°C 退火生成的硅化物薄膜是 Co_2Si 、 CoSi 和 Co 的混合物。340 及 370°C 退火后的 XRD 谱(图 3b)不仅观察到 Co 与 Co_2Si , 而且还有 CoSi 的衍射峰。上述结果表明, 在 Co 耗尽前 Co_2Si 和 CoSi 能共同生长, 这就证实了^[4,6,8]提出的三相共存的相序。共存与否是诸家文献争论的热点, XRD 能作出较准确的宏观分析, 而 TEM 电子衍射虽误差较大, 但能作

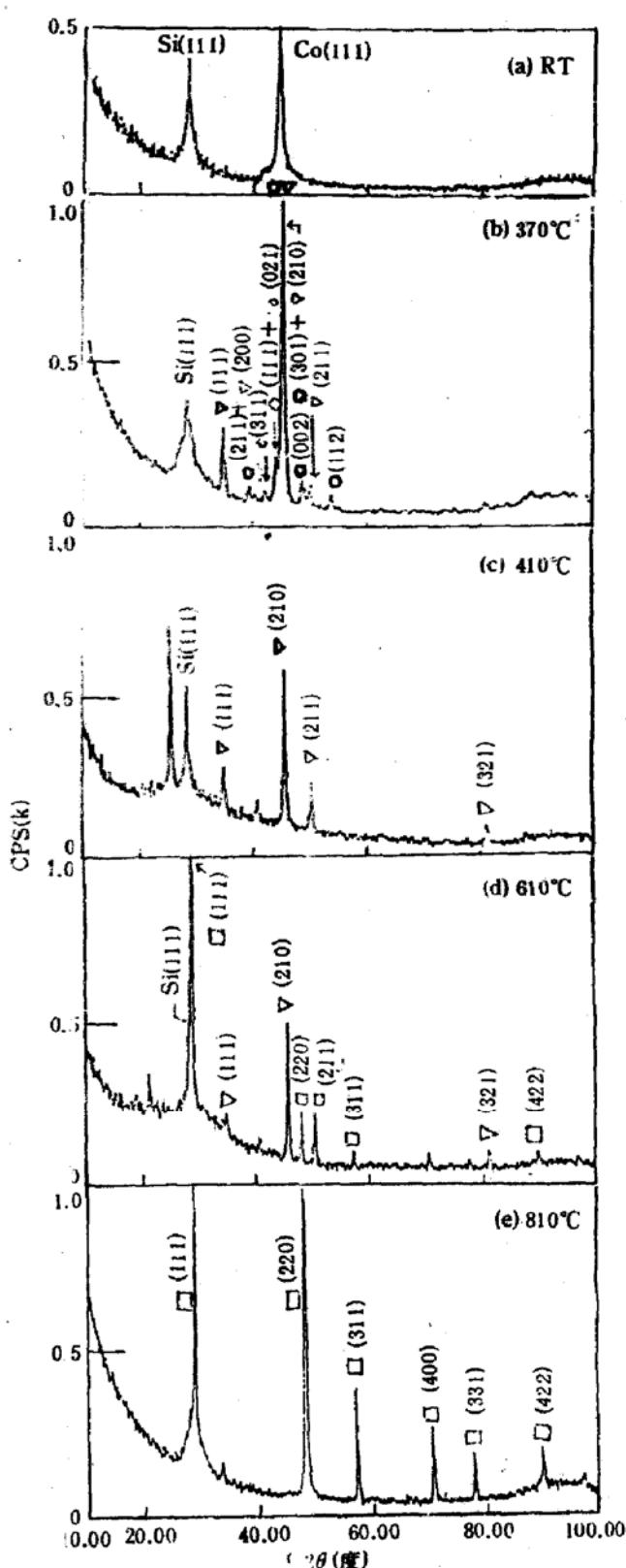


图 3 Co-Si 多层膜的 XRD 谱

(a) 室温未退火 (b) 370°C 30 分退火 (c) 410°C

30 分退火 (d) 610°C 30 分退火 (e) 810°C 30 分退火

◇ Co ○ Co_2Si ▽ CoSi □ CoSi_2

微区微量分析,二者结合鉴定物相即可得出较可靠的结论。我们分析文献中此分歧的根源有两种可能性:(1)某种物相生成量太少,若采用单层膜又仅用 XRD 和 RBS 分析不易检测,而我们采用多层膜又结合较灵敏的电子衍射分析则必然有利。(2)也可能由于各家实验条件的差异,影响硅化物形成除退火温度、时间外还有很多因素:如 Co 层厚度、沉积 Co 时衬底的清洁度和温度、沉积的方法和速率及退火气氛等诸多因素,无疑弄清这些因素的影响对进一步认识固相反应的生长规律是很有意义的。

表 1 340℃、30 分退火的样品,由 TEM SAD 图测得的面间距与 ASTM 标准卡相比较,单位:Å

SAD 图面间距的观察值	ASTM 的面间距及其晶向		
	Co	Co ₂ Si	CoSi
2.96		2.88(210)	
2.51			2.57(111)
2.29			2.21(200)
2.11		2.13(310)	
2.03	2.05(111)	2.05 / 2.00 / 1.97 (021) / (301) / (121)	
1.97			1.98(210)
1.83		1.87(002)	1.81(211)
1.76	1.77(200)		
1.48		1.71(320) 1.49(022)	
1.34			1.33(311)
1.25	1.25(220)		
1.20			1.18(321)
1.12		1.11(023/241)	
1.10		1.10(512)	
1.07	1.07(311)		
1.03	1.02(222)		

当温度升到 410℃时,XRD 分析表明(图 3c)只剩下 CoSi 衍射峰,说明 Co 已耗尽、Co₂Si 已全部转化为 CoSi。CSTEM 显微图(图 5,见图版 I)清楚地显现出 5 个 Co-Si 单元平直的分层亮线,每层间距 400 Å 与生成 CoSi 厚度的预期值吻合^[2]。上述亮线可能是多层膜中 Co 与 Si 界面反应开始生成的互混层,在更高温度下退火仍可见到(见后)。510℃退火后的 CSTEM 显微图和 XRD 谱与 410℃完全相似,用 TEM 分析附设的 X 射线能谱仪 EDAX 测知其成份为 CoSi。上述结果表明,410 及 510℃退火生成了 CoSi 的唯一相。

610℃退火的 XRD 谱(图 3d)中除 CoSi 外出现了 CoSi₂ 的衍射峰,表明 CoSi 已部分转化为 CoSi₂,这时的 CSTEM 显微图(图 6a)示出多层膜中的分层亮线清晰而平直(见图版 I)。薄膜(含衬底)的选区衍射(图 6b)表明,它是由 Si 衬底(如晶格示意图 6c 中竖直实线所示)和 CoSi₂(如图 6c 中竖直虚线所示)两套晶格(水平实线为公共边)叠加而成的,二者夹角为 70°32'。这是因为 Si 和 CoSi₂ 的晶体结构相近,晶格常数只相差 1.2%(分别为 5.4309 和 5.365 Å),用 TEM 电子衍射(误差~2—3%)不能分辨。衍射图中的杂散点经鉴定都是 CoSi 或 CoSi₂ 的衍射点,这表明 CoSi 与 CoSi₂ 共存,CoSi₂ 有明显的择优取向表明其固相外延的生长机制(图 3d XRD 谱也证实了这一点),但混有少量的多晶。由此可见,TEM 结合 XRD 分析判断,610℃退火后 CoSi 与 CoSi₂ 二相共存。710℃的 CSTEM 显

微图表明,这时的分层亮线已不很平直且层数减少。

前已述及,410℃退火的CSTEM显微图(图5)有5个Co-Si单元平直的分层亮线,610℃退火亦清晰可见(图6a),但710℃退火已逐渐消失(图7,见图版I)。我们推测这种亮线可能是Co-Si多层膜界面反应开始形成的无定形互混层。据报道,Holloway等^[9]即使在未退火的Co-Si(100)四层膜中也观察到这种结构,经快速退火(300℃、10秒)后结晶而消失。在未退火的Ni-Si(100)四层膜中也看到类似现象,但经快速退火后并不消失(且能生长)。他在Mo-Si(100)多层膜^[10]和Ti-Si(100)多层膜^[11]中也看到这种结构。我们在未退火样品中未观察到这种细微的结构(图2中的亮区则是未经混合和反应的Si而有别于这种互混层)。

当温度升到750和810℃时,XRD分析(图3e)和RBS(罗瑟福背散射)^[7]表明CoSi已全部转化为CoSi₂而形成均匀的CoSi₂薄膜。750℃的CSTEM显微图表明其表面形态良好,薄膜中最厚处大于3000Å,因1ÅCo生成3.52Å的CoSi₂^[2],多层膜中共有1000Å的Co,能生成大于3000Å的CoSi₂。其选区衍射图(图8a)与610℃(图6b)不同,它只包含Si(图8b)和CoSi₂两套晶格的衍射,晶格间没有任何杂散的衍射点,这表明在Si(111)衬底上经750℃退火后,在选区范围内(~1μm)生长了CoSi₂(111)的单晶。此1μm的选区是随机任选的,CoSi₂单晶的范围有多大尚需进一步鉴定。

综上所述,随着退火温度的增加,生成硅化物相的变化如表2所示。

表2 Co-Si多层膜经不同温度退火后物相和面貌的变化

退火温度(℃)		室温/310	340/370	410/510	610	710	750/810
形成的硅化物相		(Co,Si)	Co ₂ Si,CoSi (Co)	CoSi	CoSi,CoSi ₂		CoSi ₂
硅化物晶粒的大小(Å)	纵向			~400	~400	~400	≥10000
	横向			~400	≤830	≤1460	
分层亮线		有亮区*	不明显	有	有	不很明显 (逐渐消失)	无

* 图2中的亮区是未经混合和反应的Si,它有别于410、510、610℃的亮线,后者可能是界面互混层。

我们用四探针测量,750和810℃退火后的室温电阻率分别为27.5和19.7μΩcm。

四、结 论

我们用TEM结合XRD的分析方法研究了Co-Si多层膜界面反应的相序,发现随着退火温度的升高沉积在Si上的Co膜逐渐转化为Co₂Si、CoSi和CoSi₂,肯定和证实了Co₂Si、CoSi和Co三相可以共存的结论,这与作者采用RBS、AES(俄歇电子谱)等分析方法得出的结论^[7]完全一致。

我们发现随着退火温度的升高,生成硅化物晶粒的大小逐渐增大,另一方面多层膜中每对Co-Si单元的分层亮线逐渐消失,这种亮线的实质有待进一步的研究。

我们在比Co-Si单层膜低得多的温度下获得了表面形态良好、电阻率较低、晶粒很大的CoSi₂薄膜材料,可为在Si衬底上外延CoSi₂的器件工艺提供参考。

参 考 文 献

- [1] 许振嘉,“金属硅化物”,王守武主编,《半导体器件研究与进展》第二册,p. 193—292,科学出版社(1990).
- [2] S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Application*, Academic Press (1983).
- [3] A. E. Morgan, E. K. Broadbent, M. Delfino, B. Coulman and D. K. Sadana, *J. Electrochem. Soc. : Solid-state Science and Technology*, **134**, 925(1987).
- [4] S. S. Liu, J. W. Mayer and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4005(1978).
- [5] K. N. Tu, G. Ottaviani, R. D. Thompson and J. W. Mayer, *J. Appl. phys.* **53**(6), 4406(1982).
- [6] 张世表,李秀燕,李宝会,李丽维,薛召南,潘士豪,真空科学与技术, **10**(2), 104(1990).
- [7] 顾诠,陈维德,许振嘉,半导体学报, **14**(10), 22(1993).
- [8] 陈维德,崔玉德,许振嘉,陶江,半导体学报, **11**(11) 859(1990).
- [9] Karen Holloway, M. Nathan and Sinclair, *J. Vac. Sci. Technol. A7*(3) 1479(1989).
- [10] Karen Holloway, Khiem Ba Do and Robert Sinclair, *J. Appl. phys.*, **65**(2), 474(1989).
- [11] Karen Holloway and Robert Sinclair, *J. Appl. phys.*, **61**(4), 1359(1987).

Cross-Sectional Transmission Electron Microscopy on Co-Si Multilayer Films

Gu Quan, He Jie, Qian Jiajun, Chen Weide and Hsu Chenchia

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083

National Laboratory for Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 12 March 1992; revised manuscript received 20 April 1992)

Abstract

Alternating layers of Si (20 nm thick) and Co (20 nm thick) up to 10 layers were deposited by electron evaporation under ultrahigh vacuum conditions on Si(111) substrate. Furnace isothermal annealing has been used to react these Co-Si multilayer films. The growth of the silicides were investigated systematically by using TEM technique in order to observe the microstructural changes of the composition, crystalline grain size, surface morphology and interface character. With increasing annealing temperature, it was found that the Co-Si multilayer films were transformed gradually into Co_2Si , CoSi and CoSi_2 with the increase of the grain size. But in our experiment after annealing at 340—370°C, Co_2Si and CoSi grew side by side before all cobalt was consumed. The results were also confirmed by the XRD analysis.

PACC: 7570, 6116D; EEAC: 0520