

Co/Ti/Si 三元固相反应形成自对准 TiN/CoSi₂ 复合薄膜

刘 平 李炳宗 顾志光 孙 臻 黄维宁 姜国宝 卢 焯

复旦大学电子工程系, 上海 200433

(1991年11月26日收到; 1992年1月7日收到修改稿)

采用离子束溅射技术在Si片上先后连续淀积Ti膜和Co膜, 对Co/Ti/Si三元体系固相反应特性进行了研究. 在氮气气氛下对Co/Ti/Si样品进行热处理, 结果表明, 样品薄层电阻及薄膜结构随热处理温度的升高发生显著变化. 原来处于样品表面的Co穿过Ti膜与Si发生反应在薄膜内部形成钴硅化合物, 在薄膜表面Ti与气氛中的N结合形成TiN. 实验在有SiO₂图形的Si片上溅射Co/Ti, 通过两步退火和选择腐蚀可在硅区域表面获得线条整齐的自对准TiN/CoSi₂复合薄膜.

PACC: 7360, 7360D, 6855; EEACC: 0520

一、引 言

在半导体微电子器件材料和工艺的研制中, CoSi₂ 是一种新型优良导电薄膜($\rho=15-20\mu\Omega\cdot\text{cm}$), 近年来国际上对它的研究十分活跃, 尤其是在自对准硅化物 MOS 器件技术中, 为了减小栅和漏源区薄层电阻, 缩短 RC 延迟时间, 在多晶硅栅和源漏区, 可以通过 Co/Si 固相反应同时形成互连和接触用的 CoSi₂ 薄膜^[1-2]. Co/Si 固相反应前 Si 表面的清洁状况是影响 Co/Si 固相反应至关重要的因素, 硅表面的自然氧化层对 Co/Si 反应起着阻碍作用, 而在实验中, Si 表面的一层很薄的自然氧化层是很难避免的. 而 Ti 与 Co 不同, 它可以分解 Si 表面的薄氧化层, 与 Si 发生反应形成 TiSi₂. 随着微电子技术对发展高可靠、低电阻多层金属化体系的需求, 近年来对金属/金属/硅三元固相反应研究有了进一步发展^[3-5]. TiN 薄膜是目前半导体集成电路工艺中应用较多的一种扩散阻挡层. 在以 TiSi₂ 为接触和互连材料的工艺中, Ti/Si 发生固相反应形成 TiSi₂ 的同时, 在薄膜表面 Ti 与气氛中的 N 反应形成 TiN, 但 Co 与 N 不能形成 Co-N 化合物. Bell 实验室的研究人员曾在以 CoSi₂ 为接触和互连材料的 CMOS 工艺中, 用反应离子溅射和光刻腐蚀的办法在 CoSi₂ 薄膜表面形成 TiN 薄膜, 以阻挡 Al 和 CoSi₂ 之间的扩散与反应^[6]. 本工作在 Si 片上淀积 Co/Ti 双层金属薄膜, 对 Co/Ti/Si 三元固体反应特性进行了研究, 试验了通过两步退火和选择腐蚀的方法, 在 Si 表面形成自对准 TiN/CoSi₂ 复合薄膜. 实验采用四探针薄层电阻、俄歇电子能谱(AES)、扫描电子显微镜(SEM)等方法分别对 Co/Ti/Si 固相反应薄膜的薄层电阻、薄膜组分、形貌等进行了测试和分析.

二、快速退火中 Co/Ti/Si 三元固相反应

本工作所用基片为在 5—8 Ω cm 的 P 型 Si, 经严格 RCA 化学清洗后, 在 OXFORD 多功能溅射仪上采用离子束溅射在 Si 片表面连续淀积 Ti 膜和 Co 膜, 系统的本底真空度抽至 1.33×10^{-4} Pa 以上, 充入 Ar 气, 溅射时真空度为 1.33×10^{-2} Pa, Ar 离子束能量和束流分别为 1 000 eV 和 75 mA. 用国产 KST-2 型快速热处理设备、在氮气气氛下对样品进行快速热退火 (RTA), 退火温度在 400—900 $^{\circ}$ C 范围内, 时间为 1 分钟, 氮气流量为 1.5 升/秒. 图 1 为 30nmCo/10nmTi/Si 样品的薄层电阻随快速退火温度的变化曲线. 由图可见, 随着退火温度的升高, Co/Ti/Si 薄层电阻发生显著变化. 刚淀积的样品薄层电阻为 5 $\Omega/\square$, 从 550 $^{\circ}$ C 开始, 薄层电阻迅速上升, 600 $^{\circ}$ C 时达到最高值. 随着退火温度进一步升高, 薄层电阻逐步下降, 在 850 $^{\circ}$ C 时达到最低值 1.7 $\Omega/\square$. 这一变化趋势与 Co/Si 快速退火固相反应薄层电阻随退火温度的变化趋势非常相似.

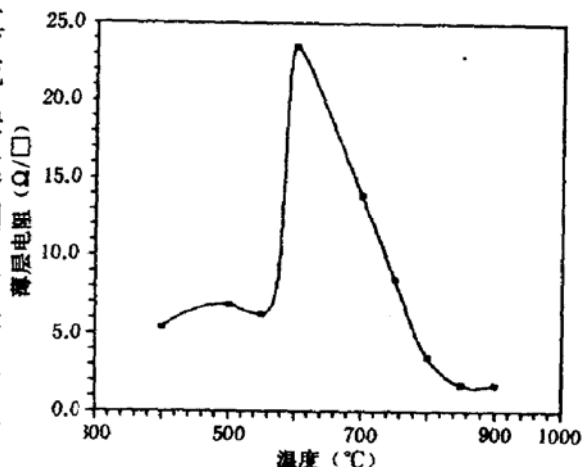


图 1 Co/Ti/Si 薄层电阻随快速退火温度的变化
30nmCo/10nmTi/Si RTA, N₂, t=1min

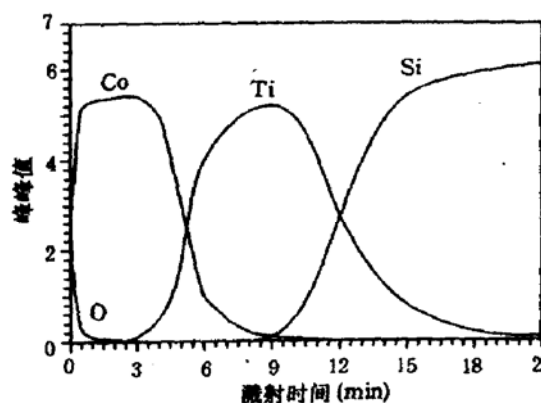


图 2 刚溅射 30nmCo/60nmTi/Si 样品的 AES 原子深度分布

AES 测试是在 PHI-550 型电子能谱仪上进行的, 分析用电子束能量为 3keV, 束流为 5 μ A, 刻蚀用 Ar 离子束能量为 2keV. 由 Si-LMM (92eV)、N-KLL (381eV)、Ti-LMM (387eV, 418eV)、O-KLL (510eV)、Co-LMM (775eV) 等俄歇信号峰峰值和它们的灵敏度因子, 计算得到相应元素的原子百分比浓度. 图 2 为刚溅射的 30nmCo/60nmTi/Si 样品的 AES 原子深度分布.

图 3 为 30nmCo/10nmTi/Si 经 700 $^{\circ}$ C、1 分钟 (a) 和 850 $^{\circ}$ C、1 分钟 (b) 快速退火后, AES 原子深度分布. 它表明 经热处理后, Co 穿过 Ti 膜与 Si 反应在薄膜内部形成钴硅化合物, 由于位于 381eV 的 N 原子 KLL 俄歇电子峰与位于 387eV 的 Ti 原子 LMM 俄歇电子峰相互交叠, 这给退火后的薄膜样品中的 Ti、N 元素的深度分析带来了困难. 因此, 在进行原子深度分布测量时 以 418eV 处的俄歇峰峰高表示 Ti 原子信号, 以 N-KLL 和 Ti-LMM 相叠加的俄歇峰峰高 (位于 385eV 处) 减去相应的无 N 元素的 Ti-LMM 俄歇峰峰高来近似表示 N 原子信号. 从图中可见, 在薄膜表面 Ti 与气氛中的 N 结合形成 TiN, 样品表面呈金黄色. 实验还发现, 经 500 $^{\circ}$ C、1 分钟退火后, 样品表面呈现淡黄色, 这表明此时 Co/Ti 之间已有扩散, 在表面开始形成 TiN.

从已有的研究结果可知, Co/Si 固相反应形成的物相的顺序是 $\text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$,

在不同的温度下退火形成的物相也不同. 由图 3 可见, 经 700°C 退火, Co 与 Si 反应形成 CoSi_x ($1 < x < 2$), 薄层电阻值正处于图 1 中的下降趋势范围; 经 850°C 退火后, Co 与 Si 反应完全形成 CoSi_2 , 得到 TiN/CoSi_2 复合薄膜结构, 薄层电阻值也降至最低. 图 1 中 Co/Ti/Si 薄层电阻随快速退火温度的变化是由于 Co 扩散至薄膜内部与 Si 反应所致. 在本项研究工作进行过程中, 发现 Intel 公司的研究人员在一次国际会议上报道, 采用 Co/Ti/Si 结构, 经退火亦得到类似的 $\text{TiN}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 研究结果^[7].

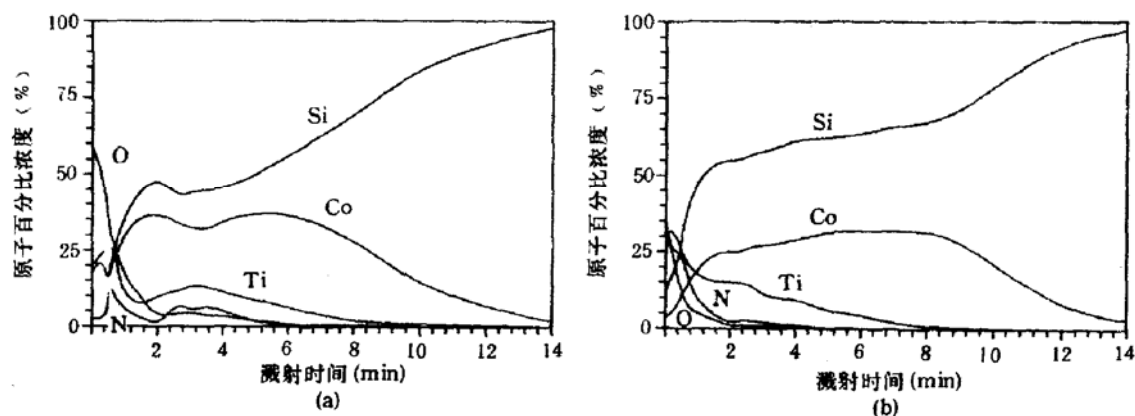


图 3 30nmCo/10nmTi/Si 经快速退火后的 AES 原子深度分布

(a), 700°C 、1 分钟

(b), 850°C 、1 分钟

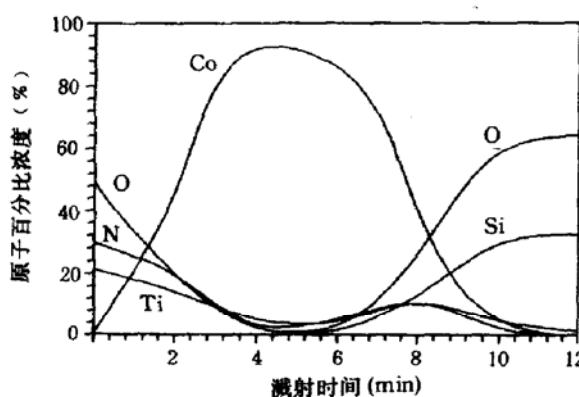


图 4 30nmCo/10nmTi/SiO₂ 经 600°C 、5 分钟退火后的 AES 原子深度分布

三、Co/Ti/SiO₂ 结构

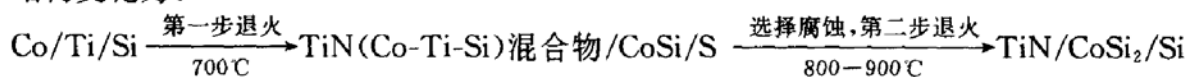
实验将 30nmCo/20nmTi/SiO₂ 样品在氮气下进行 600°C 、5 分钟退火, 样品表面呈金黄色. 图 4 为经 600°C 、5 分钟退火的退火后的 AES 原子深度分布. 由图可知, Co/Ti/SiO₂ 在低温退火过程中, Ti 向薄膜表面扩散, 与气氛中的 N 反应在表面形成 TiN, 而 Co 膜不与 SiO₂ 反应, 形成的结构为 $\text{TiN}/\text{Co}/\text{SiO}_2$. 但在 Co 膜和 SiO₂ 之间有少量的 Ti 及 N 的俄歇信号, 表明在该条件下退火, Ti 膜没有完全扩散到表面, 气氛中有少量的 N 穿过 Co 膜, 与 Ti 结合.

四、自对准 TiN/CoSi₂ 复合薄膜的形成

在光刻形成 SiO₂ 图形的 Si 片上, 淀积 Co/Ti 双层薄膜, 采用两步退火和选择腐蚀在 Si 区域上形成自对准 TiN/CoSi₂ 复合薄膜. 第一步退火控制在 700°C 左右, 以避免 Ti 与 SiO₂ 发生反应, 同时在 Si 区域使 Co 与 Si 发生反应在薄膜内部形成 CoSi_x , 在薄膜表面 Ti 与 N 结合形成 TiN. 第一步退火后, 用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 溶液分别对 SiO₂ 区域上未反应的 Co、Ti 及 TiN 进行选择腐蚀. 第二步退火在 $800-900^{\circ}\text{C}$ 高温下进

行,使 Si 区域的 CoSi 转变为低电阻率的 CoSi₂.

图 5(见图版 I)是 Si 表面淀积 30nmCo/20nmTi 经第一步退火和选择腐蚀、第二步退火后样品的 AES 原子深度分布. 第一步退火条件是 700℃、5 分钟,图 5(a)表明此时薄膜内部 Co 与 Si 反应形成 CoSi,薄膜表面形成 TiN,此时薄层电阻为 22Ω/□. 选择腐蚀后的薄膜结构和薄层电阻无明显变化. 图 5(b)显示经选择腐蚀和 850℃、10 分钟的第二步退火,薄膜结构转变为 TiN/CoSi₂,薄层电阻降至 2.1Ω/□. 比较图 3 和图 5 可知,后者由于初始淀积的 Ti 膜较厚,形成的表面 TiN 也较厚. 在实际应用中可根据扩散阻挡层厚度的需要,适当选择淀积 Ti 膜的厚度. 从图中还可以看出,经第一步低温退火后,在 TiN 和 CoSi 之间存在一层较薄的过渡区,它可能是 Co-Ti-Si 的混合物. 在第二步高温退火中,随着薄膜内部 CoSi₂ 的形成,这层过渡区厚度明显减小. Co/Ti/Si 在两步退火过程中的薄膜结构变化为:



Co/Ti/Si 经热处理后的 AES 谱显示薄膜表面形成的 TiN 含有较多的 O,这主要是由于 Ti 对 O 具有强吸附力,在反应过程中吸附了气氛中很难避免的 O. 热处理后的样品长时间暴露在空气中以及样品的测试过程也会引起 O 的沾污. 关于 O 在 TiN 扩散阻挡层中的作用, W. Sinke 曾经有过报道^[8],他试验了两种淀积 Al/TiN 的方法,一是在不打开真空系统连续淀积 TiN 和 Al;二是将刚淀积好的 TiN 有意在空气中暴露一段时间,再置回真空系统淀积 Al. 研究结果表明后者得到的 TiN 对 Al 的阻挡效果明显好于前者. TiN 暴露在空气中时,空气中的 O 填塞了 TiN 晶粒间隙,从而改善了 TiN 阻挡 Al 扩散的能力.

在采用 LOCOS 工艺形成的 SiO₂ 图形片上淀积 30nmCo/20nmTi,经上述同样条件的两步退火,在 Si 区域表面形成自对准 TiN/CoSi₂ 图形,如图 6(见图版 I)所示的扫描电镜照片. 照片显示采用该工艺形成的 Si 表面 TiN/CoSi₂ 复合薄膜具有较好的自对准性. 实验中发现 TiN/CoSi₂ 的表面平整度与金属淀积前 Si 表面的清洁状况以及退火工艺有着非常密切的关系. 为获得均匀平整的 TiN/CoSi₂ 复合薄膜,需选择恰当的清洁、淀积和热处理工艺.

三、结 论

AES 测试结果表明,Co/Ti/Si 经不同温度的热处理后,薄膜结构发生显著变化. 在 500—600℃之间退火时,Co/Ti 之间开始相互扩散,并在薄膜表面 Ti 与气氛中的 N 结合开始形成 TiN. 经更高温度的退火后,Co 进一步向薄膜内部扩散与 Si 发生反应,进而形成 TiN/CoSi₂ 复合结构. 由于 Ti 可与 SiO₂ 反应,在 Co/Ti/Si 三元固相反应的初始阶段, Ti 可起到分解 Si 表面很难避免的自然氧化层的作用,有利于后阶段 Co 与 Si 之间的固相反应.

四探针薄层电阻测试结果,Co/Ti/Si 样品在氮气气氛中进行快速热退火,随着退火温度的升高,薄层电阻发生显著变化. 这主要是因为反应前处于表面的 Co 扩散至薄膜内部与 Si 发生反应,随着退火温度升高,先后形成电阻率较高的富 Co 硅化物,最终形成电

阻率最低的 CoSi_2 .

实验在 SiO_2 和 Si 的图形片上先后淀积 Ti 膜和 Co 膜, 采用两步退火和选择腐蚀形成自对准 TiN/ CoSi_2 结构. 在 Si 区域形成的 TiN/ CoSi_2 复合薄膜具有整齐的线条. 薄膜表面形成的 TiN 可作为 Al 与 CoSi_2 之间的扩散阻挡层, 这种自对准硅化物和扩散阻挡层复合薄膜的形成方法在集成电路金属化工艺中具有较好的应用前景.

致谢: 在本项研究工作中, 底莉莉同志参与了薄膜溅射工作, 上海材料研究所赵国珍同志为样品提供了 AES 测试, 吴卫军同学为本文计算机绘图提供了帮助. 作者在此一并表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] S. P. Murarka, *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-34**, 2108(1987).
- [2] E. K. Broadbent *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-36**, 2440(1989).
- [3] M. Setton, *et al.*, *Thin Solid Films*, **156**, 351(1988).
- [4] M. Setton, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **69**, 994(1991).
- [5] E. Horache, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **69**, 7029(1991).
- [6] S. J. Hillenius, *et al.*, *IEDM-1986*, 252, 1986.
- [7] C. S. Wei, *et al.*, *Proceedings of 7th International IEEE VLSI Multilevel Interconnection Conference*, 1990, p. 233.
- [8] W. Sinke *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 471(1985).

A Self-Aligned TiN/ CoSi_2 Composite Film Formed by Ternary Solid Phase Reaction of Co/Ti/Si

Liu Ping, Li Bingzong, Gu Zhiguang, Sun Zhen,
Huang Weining, Jiang Guobao and Lu Xuan

Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 26 November 1991; revised manuscript received 7 January 1992)

Abstract

Ti and Co films were sequentially deposited on Si substrates by ion beam sputtering. The ternary Solid phase reaction of Co/Ti/Si was investigated. The thermal annealing of Co/Ti/Si samples was performed in a nitrogen ambient. The results show that the sheet resistance and structure of samples change dramatically with increasing of annealing temperature. Original Co at the surface diffuses through Ti and react with the underlying Si to form CoSi_2 , and Ti moves to the surface to form a TiN layer on top of CoSi_2 . Depositing a bilayer of Co/Ti on patterned Si wafers, a good self-aligned TiN/ CoSi_2 composite contact was formed on Si regions by a two step annealing with a two step selective etching.

PACC: 7360, 7360D, 6855; EEACC: 0520