

快速退火 Co/Si 固相反应及 CoSi_2 薄膜特性研究

刘 平 李炳宗 姜国宝 黄维宁
(复旦大学电子工程系, 上海, 200433)

沈 孝 良
(复旦大学分析测试中心)

R. Aitken and K. Daneshvar
(University of North Carolina, Charlotte, NC 28223, USA)
1991年3月14日收到, 91年6月6日修改定稿

本文研究了利用离子束溅射、快速退火等技术, 通过 Co/Si 固相反应, 形成高电导均匀 CoSi_2 薄膜。对 Co/Si 固相反应过程, 氧在其中的行为等进行了分析。制备的 CoSi_2 薄膜电阻率达 $15 \mu\Omega\text{cm}$ 。在快速退火条件下, Co/(111)Si 固相反应形成的薄膜具有择优晶向, 表明存在固相外延机制。在 4—300 K 范围内, 对 CoSi_2 薄膜的电学输运性质进行了系统研究, CoSi_2 具有正值霍尔系数, 表明其具有空穴导电机制。低温载流子霍尔迁移率达到 $56 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

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

一、引言

随着集成电路制造技术的发展, 接触和互连材料及其工艺已成为提高器件集成度、可靠性和信号传输速度的关键因素之一。金属硅化物因具有低电阻率和高温稳定性而受到广泛重视。在所有金属硅化物中, TiSi_2 和 CoSi_2 的电阻率最低。 TiSi_2 在自对准形成 MOS 器件栅极和源漏区接触工艺中已得到较多的研究和应用, 但 Ti 易与 SiO_2 反应, 不利于自对准 TiSi_2 图形的形成。早在七十年代中期, G. J. Van Gurp, S. S. Lau, J. W. Mayer 和 K. N. Tu 等人曾对 Co/Si 固相反应机理等问题进行了研究^[1]。为了适应集成电路技术的要求, 在八十年代早期, 人们对接触和互连材料的研究重点主要放在难熔金属硅化物上, 如 MoSi_2 、 WSi_2 、 TaSi_2 和 TiSi_2 。 CoSi_2 作为高电导薄膜在集成电路中的应用研究是最近几年活跃起来的^[2~4]。由于 Co 不易与 SiO_2 反应, 这有利于 CoSi_2 薄膜的自对准接触和互连技术。近年来, 随着低温器件技术的发展, 研究接触和互连薄膜的低温性质也是有意义的。 CoSi_2 另一个显著特性是, 其晶体结构和晶格常数与 Si 非常接近。在单晶硅上可以外延生长 CoSi_2 薄膜, 这方面的研究十分活跃^[5~6]。 CoSi_2

这一特性使它可以制造金属基极晶体管 (MBT)^[7]。

本工作采用快速退火对 Co/Si 进行热处理来获得 CoSi₂ 薄膜, 对薄膜的特性以及 Co/Si 固相反应中的一些问题进行了研究。

二、实 验

实验所用的基片为 5—8 Ωcm P型硅和 7—12 Ωcm N型硅。在本实验中, 曾先后用电阻加热蒸发和离子束溅射两种方法淀积 Co 薄膜。在淀积 Co 膜之前, 硅片表面的清洁状况是影响 CoSi₂ 形成至关重要的因素, 如果硅片表面存在一层很薄的氧化层, 它将阻止 Co/Si 之间的固相反应。因此, 在硅片经过严格的化学清洗之后, 用强氧化剂 HNO₃, 煮沸数分钟, 在硅片表面形成一层薄氧化层, 然后用稀氢氟酸溶液将氧化层漂去, 使硅片露出新鲜表面。随后将硅片置入真空系统, 进行蒸发或溅射。

离子束溅射具有淀积均匀、沾污少、淀积速率易控制、薄膜与衬底粘附性好以及不受靶材料的限制等优点。本工作是在英国 OXFORD 公司制造的多功能溅射仪上进行离子束溅射 Co 膜。Co 靶为国内加工制作。工作室真空中抽至 5.2×10^{-4} Pa 通入 Ar 至离子枪, Ar⁺ 离子束能量为 1000 eV, 束流为 70 mA, 溅射过程中工作室真空中度为 2.6×10^{-2} Pa, 溅射速率一般控制在 3—4 nm/分。蒸发 Co 膜是用 W 舟进行的, 蒸发源为英国 Johnson Matthey Chemicals 公司制造的高纯 Co 粉。采用国产 KST-2 型快速热处理设备, 在高纯氮气气氛中对 Co/Si 样品进行快速热退火 (RTA), 退火温度控制在 400—1100°C 范围。在真空中条件下, 用通以大电流的石墨基座加热, 也可以对 Co/Si 样品进行快速退火。

实验中采用四探针薄层电阻仪、台阶轮廓测厚仪、X-射线衍射 (XRD)、俄歇电子能谱 (AES) 和扫描电子显微镜 (SEM) 等测试方法对 Co/Si 固相反应及反应形成的薄膜晶体结构、组分和导电特性等进行了研究。

CoSi₂ 薄膜低温电学性质采用 Van der Pauw (VDP) 图形进行测试。通过 Co/Si 固相反应和选择腐蚀 (HCl/H₂O₂) 形成自对准 CoSi₂ 的 VDP 图形, 样品用一个计算机控制电流磁效应数据采集系统进行测试^[8]。由于导电材料的霍尔效应信号微弱, 要求测试系统具有较高的电压灵敏度。测试样品置于恒温杜瓦瓶内, 其温度可在液 He 至室温自动控制。

三、结 果 与 讨 论

1. Co/Si 固相反应形成的薄膜结构及薄层电阻

实验用 XRD 和 AES 观测了 Co/Si 经不同温度的快速退火之后, 薄膜中晶相和组分的变化, 退火时间均为 1 分钟。结果表明, 随着退火温度的升高, 晶相变化顺序依次是 Co₂Si、CoSi 和 CoSi₂。Co/Si 反应在较低的温度下首先形成 Co₂Si, 温度升高后开始形成 Co₂Si 和 CoSi 并存状态, 当温度升高到 575°C 时, 固相反应的产物全部是 CoSi。600°C 时, 薄膜内部从 CoSi/Si 界面开始形成 CoSi₂, 随着退火温度进一步升高, CoSi₂

区域逐步向表面扩展至整个薄膜范围。图1是30 nm Co/Si 随退火温度升高, AES 深度分布测试结果, 图中很清楚地显示上述变化。实验对 Co/Si 在 550°C 和 600°C 下分别经不同时间退火形成的薄膜结构进行了 AES 测试, 结果表明, 在较低的温度下, 通过延长 Co/Si 固相反应的时间也可使薄膜的组分完全达到 CoSi_2 。从图1中 AES 深度分布的变化也可观察到氧在 Co/Si 固相反应过程中的行为, 在较低的温度下, 气氛中少量的氧向薄膜内扩散, 但随着温度的升高和 Co/Si 反应的进行, 薄膜中的氧被逐渐向外排斥, 并从表面逸出。经高温退火后形成的 CoSi_2 薄膜, 只在表面层存在少量的氧, 氧的这一行为与 Ti/Si 固相反应的情形相似。用扫描电子显微镜对样品观察表明, 用上述方法形成的 CoSi_2 薄膜具有均匀、平整的面貌。

在 400—1100°C 温度下, 对 Co/Si 快速退火固相反应进行了四探针薄层电阻测试, 结果表明, Co/Si 经快速退火后, 薄层电阻发生显著变化, 刚溅射的 60 nm Co/Si 薄层电阻为 $3.8 \Omega/\square$, 相应的 Co 膜电阻率约为 $23 \mu\Omega\text{cm}$ 。Co 与多晶硅固相反应的情形和单晶硅基本一致。图2是 60 nm Co 与单晶硅和重掺杂多晶硅反应的薄层电阻随退火温度变化的曲线, 退火时间为 1 分钟。在 800°C 薄层电阻降到最低值 $0.7 \Omega/\square$, 此时反应完全形成 CoSi_2 , 用台阶轮廓仪测量腐蚀后形成的台阶厚度为 220 nm, 得到相应的

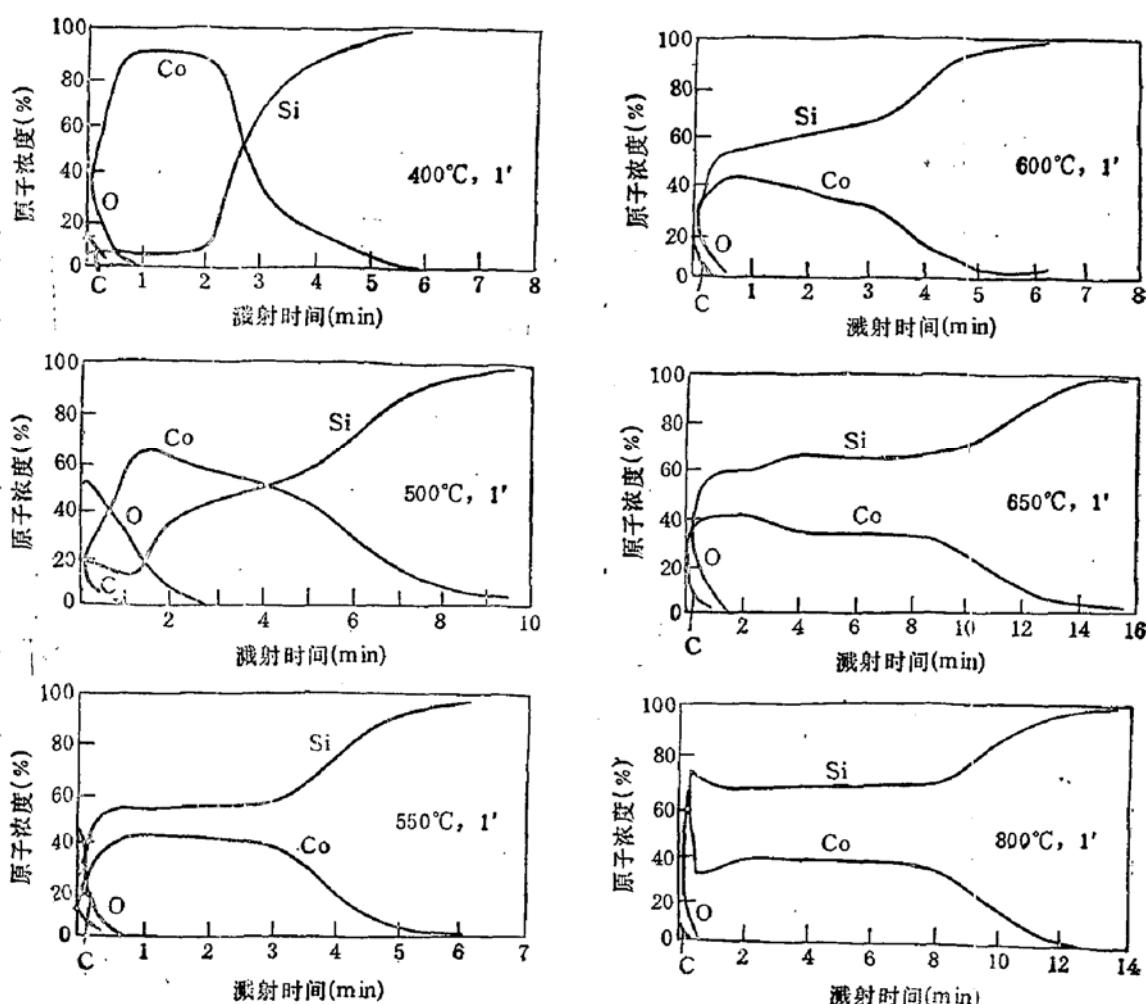


图1 30 nm Co/Si 经不同温度 RTA 处理后的 AES 深度分布

CoSi₂ 薄膜电阻率约为 $15 \mu\Omega\text{cm}$ 。当温度继续升高, 在 1000°C 以下, 薄层电阻保持稳定。当热处理温度高到 1100°C 时, 薄层电阻上升。SEM 观察发现, 这种薄膜样品的表面形貌明显变差, 有“团聚”现象。这说明 CoSi₂ 薄膜不能经受高于 1000°C 的热处理。

2. 快速退火 Co/Si 固相反应中

CoSi₂ 薄膜的择优晶向

实验用 XRD 研究了通过热蒸发沉积的 Co/Si 在真空快速退火条件下, CoSi₂ 薄膜晶体生长的择优取向。XRD 测试是在 D/MAX-rB 型多晶 X 射线衍射仪上进行的, X 射线波长为 Cu-K α 。选用两种晶向的硅衬底 (100) 和 (111)。分析结果表明, 在 (111) Si 上形成的 CoSi₂ 薄膜存在强烈的择优晶向, 从衍射峰强度来看, CoSi₂ (111) 占有绝对优势, 其强度比其它的衍射峰强度高出几个数量级, 可与 Si 衬底衍射峰强度相比拟。由于 CoSi₂ (111) 衍射峰与 Si (111) 衍射峰靠得很近, 且部分重叠, 如图 3(a)

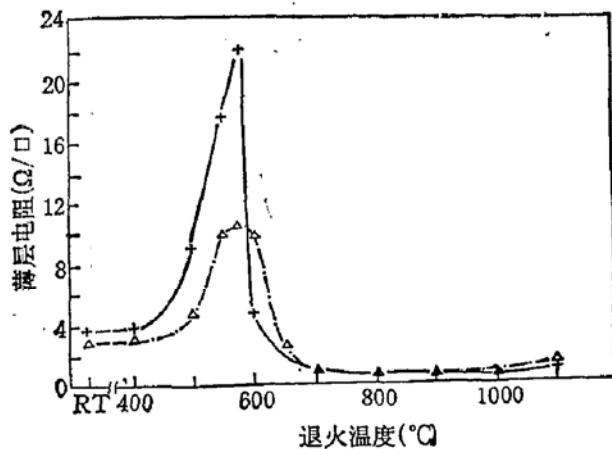
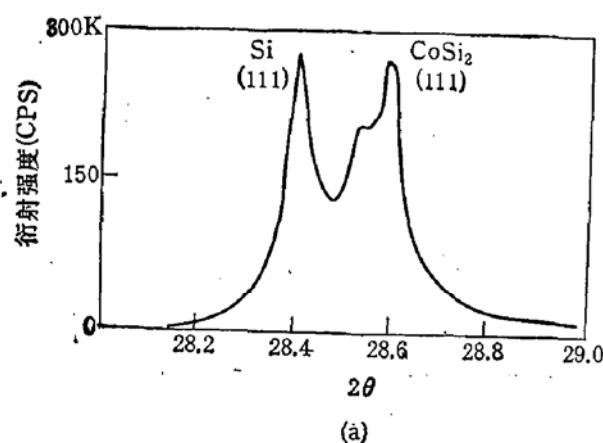


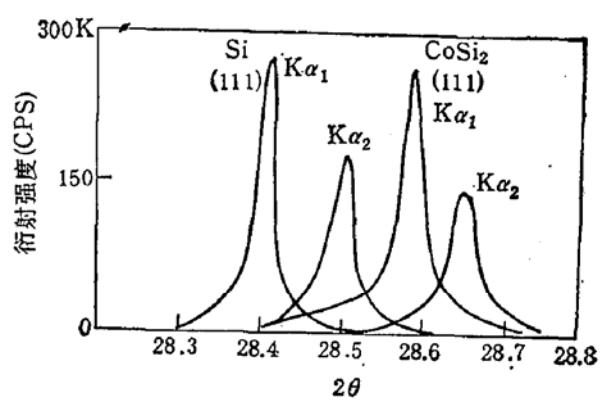
图 2 60nmCo/Si 薄层电阻随 RTA 温度的变化

+: Co 与单晶硅; △: Co 与重掺杂多晶硅
RTA, N₂, t = 1 min

所示。利用计算机模拟可得到图 3(b) 所示的被分离的对应 CoSi₂ (111) 和 Si (111) 面的 K α_1 和 K α_2 的衍射峰。



(a)



(b)

图 3 Co/(111)Si 经 900°C , 1 分钟真空快速退火的 XRD 谱, 热蒸发 Co 膜厚度为 60 nm

(a) CoSi₂(111) 和 Si(111) XRD 测试谱 (b) 用计算机模拟技术分开后的分别对应于 K α_1 和 K α_2 的 CoSi₂(111) 和 Si(111) 衍射峰

所示。利用计算机模拟可得到图 3(b) 所示的被分离的对应 CoSi₂ (111) 和 Si (111) 面的 K α_1 和 K α_2 的衍射峰。CoSi₂ (111) K α_1 衍射峰的高度和形状与 Si(111) K α_1 衍射峰非常相近, 这表明在 (111) Si 衬底上 CoSi₂ 绝大部分是沿着 (111) 晶向生长的。用 Scherrer 公式 $t = 0.9\lambda / [(B - b_0) \cos\theta]$, 式中 $\lambda = 0.1542\text{nm}$, B 为衍射峰半高宽, b_0 为修正因子^⑨, 估算出来的 CoSi₂ (111) 晶粒纵向尺寸约等于整个薄膜厚度。

为了进一步说明 CoSi₂ (111) 的优先生长, 用一个简单的方法来计算各个晶向在整个薄膜晶体中所占的百分比, 用 P_{hkl} 表示 CoSi₂ 薄膜中 (hkl) 晶向所占的百分比, 其

表 1 Co/Si 经真空快速退火后, 在 XRD 谱中各个 CoSi_2 晶向所占的百分比 $P_{hkl}(\%)$ 。

(hkl)	(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	(422)
I/I_0 (JCPDS)	60	80	40	20	20	100
$\text{Co}/(111)\text{Si}$	800°C, 1min	99.4	0.1	0.2	0.2	<0.1
	900°C, 1min	99.5	0.1	0.1	0.2	<0.1
$\text{Co}/(100)\text{Si}$	800°C, 1min	19.7	30.2	13.7	*	22.4
	900°C, 1min	48	24.6	8.9	*	4.8
						14
						3.7

*: CoSi_2 (400) 的衍射峰可能被很强的 Si (400) 衍射峰所掩盖。

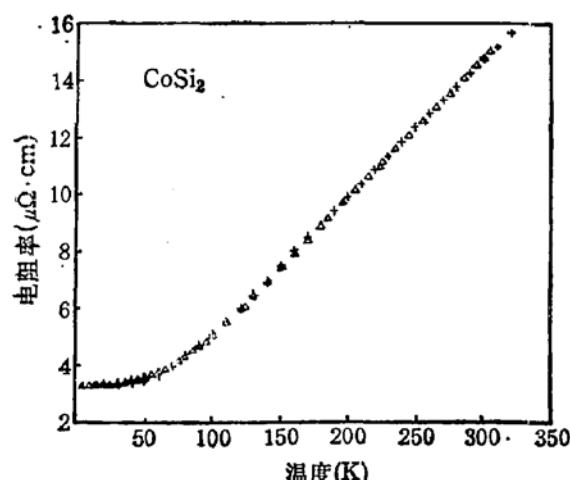


图 4 在 4—300 K 范围固相反应 CoSi_2 薄膜电阻率随温度变化的实验数据和理论模拟值

▲ 实验值 + 理论值

表达式为

$$P_{hkl} = \left[\frac{I'_{hkl}}{(I/I_0)_{hkl}} / \sum_{hkl} \frac{I'_{hkl}}{(I/I_0)_{hkl}} \right] \times 100\%, \quad (1)$$

式中, I'_{hkl} 为实际测到的 (hkl) 晶向衍射峰强度, $(I/I_0)_{hkl}$ 为 JCPDS 标准谱中的相对强度, 计算结果列于表 1。很明显, 在 $(111)\text{Si}$ 上形成的 CoSi_2 , 其 (111) 晶向所占的百分比超过 99%。由此可见, 真空快速退火中, $\text{Co}/(111)\text{Si}$ 固相反应形成 CoSi_2 , 具有固相外延机制。在 $(100)\text{Si}$ 衬底上形成的 CoSi_2 薄膜没有观察到如此强烈的择优晶向, 但 (111) 和 (220) 是两个较强的衍射峰。

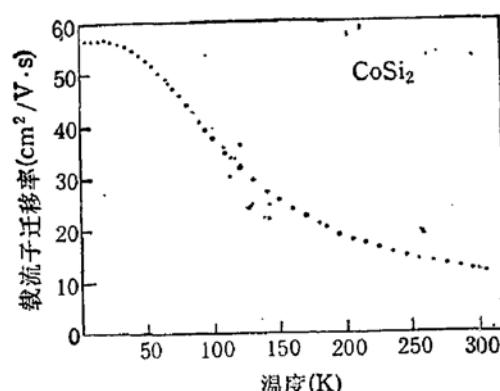


图 6 CoSi_2 薄膜的载流子霍尔迁移率随温度变化关系

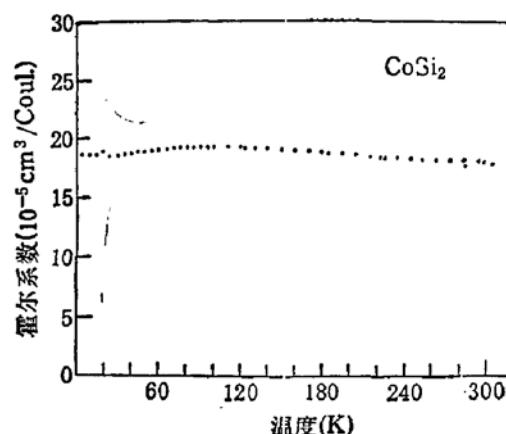


图 5 CoSi_2 薄膜的霍尔系数随温度变化关系

3. CoSi_2 薄膜的低温电学输运性质

图 4 给出了 CoSi_2 薄膜样品在 4—300 K 的电阻率-温度相互关系的实验数据和计算机模拟结果。实验数据表明, CoSi_2 在

低温下具有不变的剩余电阻率, 在高温时其电阻率呈现与温度近乎线性关系的变化规律, 这是典型的金属导电特性, 其电阻率随温度变化规律附合 Matthiessen 定则^[10]:

$$\rho(T) = \rho_r + \rho_i(T), \quad (2)$$

式中 ρ_r 为剩余电阻率, 取决于材料内杂质和缺陷散射, $\rho_i(T)$ 为材料本征电阻率, 由固体中的声子散射过程所决定。按半经典理论, 声子散射电阻率可用 Bloch-Gruneisen 公式表示:

$$\rho_i(T) = 4\rho' T^5 / \theta_D^3 \int_0^{\theta_D/T} x^3 C_E(x) dx, \quad (3)$$

式中 θ_D 是德拜温度, ρ' 是室温附近的 $d\rho/dT$, $C_E(x)$ 是表征比热的爱因斯坦函数:

$$C_E(x) = [x/2\sinh(x/2)]^2. \quad (4)$$

根据 CoSi₂ 薄膜的电阻率实验数据, 选择适当的参数, 用上述电阻率理论公式进行模拟, 得到相附甚好的结果, 如图 4 所示。由此模拟可得到 CoSi₂ 薄膜的参数:

$$\rho_r = 3.3 \mu\Omega\text{cm},$$

$$\rho' = 0.042 \mu\Omega/\text{K},$$

$$\theta_D = 433 \text{ K}.$$

其德拜温度值 (433K) 与 Co 金属的德拜温度值 (445K)^[10] 很接近。

霍尔效应测试得到, CoSi₂ 薄膜具有正值霍尔系数, 并且在 4—300 K 范围内基本上是恒定的, 如图 5 所示。这表明 CoSi₂ 具有空穴导电机制, 霍尔系数约为 $1.8 - 1.9 \times 10^{-4}$ cm³/Coul., 载流子浓度约为 $3.3 - 3.5 \times 10^{22}$ cm⁻³。载流子霍尔迁移率由室温时的 $12 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 增大到低温饱和值 $56 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 如图 6 所示。

四、结 论

采用离子束溅射方法淀积的 Co/Si 在快速退火条件下进行固相反应, 可获得均匀的、电阻率为 $15 \mu\Omega\text{cm}$ 的 CoSi₂ 薄膜。在较低的温度下, Co/Si 反应形成 Co₂Si 和 CoSi, Co₂Si 向 CoSi 转变。从 600°C 起, 由 CoSi 开始形成 CoSi₂, 在 800°C 时, 薄膜全部形成 CoSi₂。经高温退火后, 薄膜中的氧被向外排斥, 并从表面逸出, 最终形成的 CoSi₂ 薄膜只在表面存在少量的氧。Co/(111) Si 快速退火固相反应形成 CoSi₂ 具有强烈的择优晶向生长, CoSi₂(111) 晶向 X 射线衍射峰的强度和锐度可与 Si(111) 衬底衍射峰相比拟, 这表明反应中存在固相外延机制。在 4—300 K 温度范围, 对 Co/Si 固相反应形成的 CoSi₂ 薄膜进行电学特性测试显示, CoSi₂ 薄膜具有典型的金属电阻率-温度依赖关系。霍尔效应测试获得 CoSi₂ 在 4—300 K 范围内基本恒定的正值霍尔系数, 表明 CoSi₂ 薄膜具有空穴导电机制, 低温载流子霍尔迁移率达到 $56 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

参 考 文 献

- [1] S. S. Lau, J. W. Mayer and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **49**, 4005(1978).
- [2] S. P. Murarka, D. B. Fraser, A. K. Sinha, H. J. Levinstein, E. J. Lloyd, R. Liu, D. S. Williams and S. J. Hillenius, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-34**, 2108(1987).
- [3] R. Liu, D. S. Williams and W. T. Lynch, *J. Appl. Phys.*, **63**, 1990(1988).

- [4] E. K. Broadbent, R. F. Irani, A. E. Morgan and P. Maillet, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-36, 2440 (1989).
- [5] R. T. Tung, J. C. Bean, J. M. Gibson, J. M. Poate and D. C. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.*, 40(B), 684(1982).
- [6] A. E. M. J. Fischer, W. F. J. Slijkerman, K. Nakagawa, R. T. Smith and J. F. Van der Veen, *J. Appl. Phys.*, 64(6), 3005(1988).
- [7] K. Ishibashi and S. Furukawa, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-33, 322(1986).
- [8] B. Z. Li, A. M. Zhang, G. B. Jiang, R. G. Aitken and K. Daneshvar, *J. Appl. Phys.*, 66(11), 5416 (1989).
- [9] [美]柯列迪著,冯根源译,《X射线金属学》PP. 69,中国工业出版社,1965年。
- [10] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1976).

Solid State Interaction of Co/Si by Rapid Thermal Annealing and Properties of CoSi₂ Thin Film

Liu Ping, Li Bingzong, Jiang Guobao, Huang Weining

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

Shen Xiaoliang

(Research Center of Analysis and Measurement, Fudan University)

R. Aitken and K. Daneshvar

(University of North Carolina, Charlotte, NC 28223, USA)

Abstract

The uniform and highly conductive CoSi₂ thin films are formed by solid state interaction of Co/Si using the techniques of ion beam sputtering and rapid thermal annealing. The process of Co/Si interaction and oxygen behaviour during the interaction are analysed. A low resistivity of 15 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ can be obtained for CoSi₂ film formed by this method. Under rapid thermal annealing, the CoSi₂ thin film exhibits a strongly preferential orientation growth, which demonstrates that there is a mechanism of solid phase epitaxy of CoSi₂ during the process. The electrical transport properties of CoSi₂ film are investigated in the temperature range of 4—300K. CoSi₂ has a positive Hall coefficient that indicates a hole conduction mechanism in CoSi₂. At low temperatures the Hall carrier mobility is 56 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

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