

多晶硅/ CoSi_2 /Si 结构热稳定性研究

陈维德 金高龙 崔玉德 许振嘉

(中国科学院半导体研究所,北京,100083)

(中国科学院国家表面物理实验室,北京,100080)

1990年10月16日收到,91年1月18日修改定稿

本文利用俄歇电子谱(AES)、X射线衍射(XRD)和电学测量等方法研究了原位掺杂多晶硅/ CoSi_2 /Si_{衬底}多层结构在700—900℃的温度范围内在惰性气体和真空中进行热处理的稳定性。结果表明,当退火温度低于850℃,这种结构有良好的热稳定性。当温度高于850℃,多晶硅与硅化物间将发生互扩散和界面反应。随着退火温度升高,在惰性气体的气氛中, CoSi_2 迁移到表面层,而硅外延生长在硅衬底上,形成 CoSi_2 /Si双层结构;在真空中热处理仍可保持poly-Si/ CoSi_2 /Si三层结构。

一、引 言

随着大规模集成电路不断地向小尺寸、浅结发展,接触金属化系统已成为人们十分关注的研究课题。过渡金属硅化物,尤其是 CoSi_2 ,由于具有较低的电阻率和较好的高温稳定性等优点,近来引起人们广泛的兴趣和研究^[1,2]。据报道, CoSi_2 /多晶硅复合栅结构在LSI中已得到实际应用。

为了获得电学特性良好的接触金属化系统,在硅化物和其上层铝间增加一扩散势垒是必要的。为了研究掺杂多晶硅作为扩散势垒的可能性,必须考察掺杂多晶硅与铝和 CoSi_2 接触的热稳定性。改进Al/Si接触的工作一直在进行中。本文着重研究原位掺杂多晶硅与 CoSi_2 接触的热稳定性。研究表明,无论在惰性气体的退火气氛或在真空中进行热处理,也不管是原位掺B或掺P多晶硅/ CoSi_2 结构,当温度低于850℃时,这种多层结构都具有良好的热稳定性。当温度高于850℃时,掺B或掺P多晶硅均与 CoSi_2 发生相互扩散或界面反应,但在真空中热处理的结果远好于在Ar气氛中。最后,本文对不同的掺杂种类和热处理条件对这种多层结构的热稳定性产生不同影响进行了讨论。

二、实 验

实验采用电阻率为6—8 Ωcm , (100)晶向的P型硅片作为衬底。在淀积钴膜之前,样品经严格的化学清洗,并用HF溶液漂洗,以便除去表面自然氧化层。钴膜是在Balzers UMP 500超高真空系统中用电子束蒸发淀积在硅衬底。蒸发前本底真空约为 $1 \times 10^{-6}\text{Pa}$,蒸发时压力增加到大约 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。钴蒸发源纯度99.9%。室温淀积,淀积速率为2 $\text{\AA}/\text{秒}$ 。钴膜厚度约500 \AA 。样品在KST-2型快速热退火设备氮气气氛中进行

热处理,形成大约 1700 Å 厚的 CoSi₂。快速热处理温度 900°C,时间 10 秒。

LPCVD 多晶硅直接淀积在 CoSi₂ 上。掺杂是在 LPCVD 反应炉中淀积多晶硅同时利用硼烷和磷烷作为杂质气体原位进行。淀积温度 700°C。掺 P 和掺 B 多晶硅的厚度分别为 2500 Å 和 4000 Å。然后将这两类不同掺杂的多晶硅/CoSi₂/Si 结构的样品在 Ar 气氛和真空 (2.5×10^{-4} Pa) 中进行炉热处理。温度范围为 700—900°C,退火时间为 30 分钟。

多晶硅/CoSi₂ 界面的热稳定性利用俄歇电子谱结合氩离子溅射方法进行分析。X 射线衍射技术用来检验样品中晶体结构和硅化物相的演变。

三、结果和讨论

1. 在 Ar 气氛中热处理

图 1 为经 800°C、Ar 气氛中炉子退火 30 分钟后原位掺 B 多晶硅/CoSi₂/Si 多层结构的俄歇深度分布,其分布与刚淀积的和经 700°C 退火的样品的结果完全相同,清楚地表示 poly-Si/CoSi₂/Si 三层结构。poly-Si/CoSi₂ 界面没有发现可检测到的移动,也没有发现 CoSi₂ 分解和向表面多晶硅层或硅衬底扩散和迁移的任何迹象。但在多晶硅与 CoSi₂ 界面处可检测到少量氧的存在,这是由于 CoSi₂/Si 样品在淀积多晶硅前表面氧沾污所致。值得注意的是当退火温度低于 850°C,这一界面处的氧既不向表面也不向衬底方向移动,它可以看作 CoSi₂/Si 界面的一种标记。至于表面处的氧,只要样品一旦暴露到大气中,这一氧沾污往往不可避免。

如果退火温度升到 850°C,从深度俄歇谱可观察到 Co 已向表面多晶硅层扩散。这表明,当温度低于 850°C,掺 B 多晶硅/CoSi₂/Si 结构是热稳定。退火温度低于 850°C 的 XRD 分析如图 2 所示,只有一组多晶硅的衍射峰和单相硅化物 (CoSi₂) 存在。这一结果与俄歇分析完全一致。

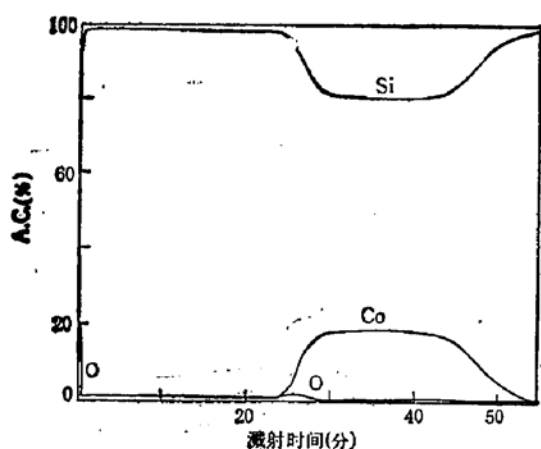


图 1 在 800°C、Ar 气氛中炉子退火 30 分钟后原位掺 B 多晶硅/CoSi₂/Si 结构的深度俄歇电子谱

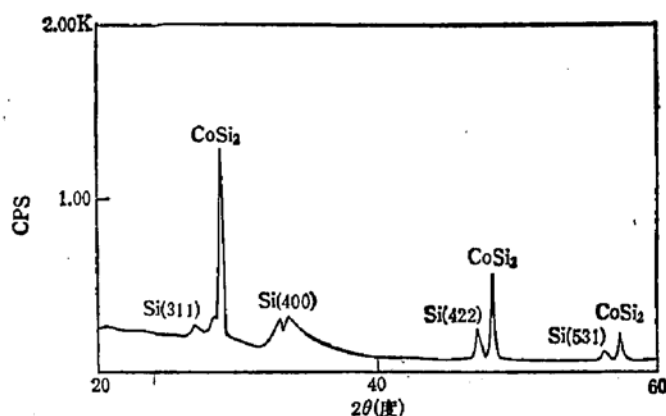


图 2 在 800°C、Ar 气氛中炉子退火 30 分钟后原位掺 B 多晶硅/CoSi₂/Si 结构的 XRD 谱

原位掺 P 多晶硅/CoSi₂/Si 样品在温度低于 850°C 的 Ar 气氛中退火的俄歇深度分

析和 X 衍射分析结果与刚淀积未退火和 700°C 退火的结果相同,也与掺 B 多晶硅样品的结果类似。这表明,只要热处理温度低于 850°C,不管是掺 B 或掺 P 多晶硅,这种多层结构都具有良好的热稳定性。

900°C、30 分钟炉子退火后,对于掺 B 多晶硅的多层结构,原先位于中间的 CoSi_2 与表面层的多晶硅完全换个位置,如图 3 俄歇深度分析所示。XRD 分析指出,原先观察到的一组多晶硅的衍射峰已不存在,完全被单晶硅的衍射峰所代替。Canali 等^[3]利用 Pa_2Si 作中介质研究硅的固相外延中发现淀积在 Pa_2Si 上的非晶硅可以在硅衬底上固相外延生长。他们认为这是由于非晶硅通过硅化物运输到硅衬底,并在那儿外延生长,使 Pa_2Si 向表面迁移。但这一运输机理无法解释我们实验中观察到的一些现象。从不同温度热处理的深度俄歇分析中,我们注意到一个非常有趣和重要的现象:当热处理温度高于 850°C,原先位于多晶硅与 CoSi_2 界面处的氧被推向硅衬底,最后堆积在 $\text{CoSi}_2/\text{Si}_{\text{衬底}}$ 界面处。这一现象与 Ti/Si 或 Co/Si 反应中氧的行为正相反^[2,6]。在 Ti/Si 或 Co/Si 反应中,原先溶于金属膜中和位于金属膜与硅界面处的氧随着硅化反应的进行被推向表面,或堆积在金属/金属硅化物界面处。这是因为硅化物中氧的固溶度很低的缘故。按照 Canali 等的解释,原先位于多晶硅/ CoSi_2 界面处的氧应当向表面推移,这是与我们观察到的实验事实相矛盾。放射性示踪实验证明^[4],非晶硅不会通过硅化的原子间隙或晶粒边界运输到硅衬底。如果硅的外延生长是由于硅的迁移,那么这一过程只能通过空位运动。然而 Co 也可能是运动物质。当硅化物中存在空位运动时,必然存在金属硅化物键的断裂和再形成过程。pretorium 等^[5]认为运输过程包含硅化物分解和新硅化物形成。根据放射性示踪实验和氧的反常行为,我们认为一种可能的运输机理是:在 $\text{CoSi}_2/\text{Si}_{\text{衬底}}$ 界面处 CoSi_2 首先分解,自由硅原子就地在硅衬底外延生长,钴原子向多晶硅扩散,并在随后冷却过程中在多晶硅与硅化物界面处形成新的钴硅化物,使原先位于此界面处氧向硅衬底推移。

对于掺 P 多晶硅,900°C 高温热处理后,从深度俄歇分析可以看到,钴已向多晶硅扩散,甚至在表面处也可检测到钴,如图 4 所示。与掺 B 多晶硅相比较,掺 P 多晶硅/ CoSi_2 热

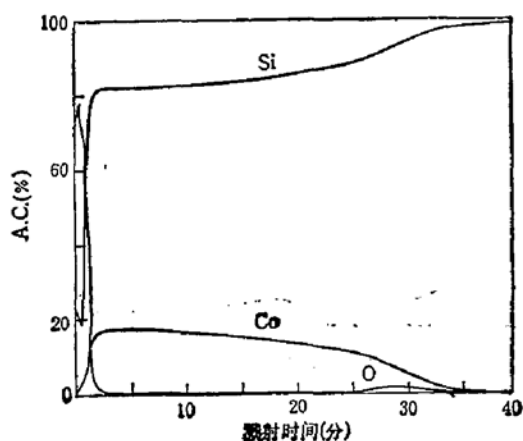


图 3 900°C、30 分钟、Ar 气氛中炉子退火后掺 B 多晶硅/ CoSi_2/Si 结构的深度俄歇谱

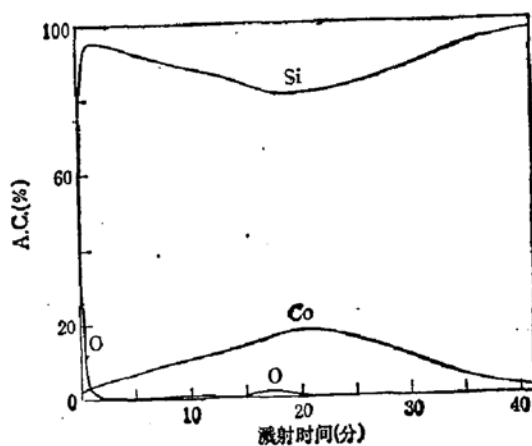


图 4 经 900°C、30 分钟、Ar 气氛中退火的掺 P poly-Si/ CoSi_2/Si 的深度俄歇分布

稳定性要好些。不同掺杂的多晶硅其热稳定性行为不同,可能与多晶硅晶粒边界杂质分凝现象有关。多晶硅和硅化物中的晶粒边界的存在,无疑是有利于多晶硅和硅化物的相互扩散。但是,当这些晶粒边界一旦充填掺杂质后,就会大大妨碍钴和硅原子的扩散,硅化物的分解也受到影响。在 400—700°C 间的温度范围,钴与掺 P 多晶硅反应速率大大减少^[7]。对于 n 型杂质磷和砷,晶粒边界分凝是个很重要的现象。但杂质 B 并不具有这种行为。因此,掺 P 多晶硅/硅化物比掺 B 多晶硅/硅化物有较好的热稳定性是不难理解。

2. 真空中热处理

在 700°C 或 800°C 真空炉子退火 30 分钟后原位掺 P 或掺 B 多晶硅/CoSi₂/Si 结构的深度俄歇谱与刚淀积未经热处理的样品没有多大差别,其典型的深度分布与图 1 相似。未发现界面处有互扩散或反应的任何证据。

900°C 热处理 30 分钟后,大部分的掺 B 多晶硅已与钴发生反应,只有大约 500 Å 左右多晶硅仍处于热稳定状态,如图 5 所示。对于掺 P 多晶硅也有大约 500 Å 多晶硅保持热稳定状态。但必须指出的是,在热处理前,掺 P 多晶硅与掺 B 多晶硅的厚度不同:掺 B 多晶硅约厚 4000 Å,而掺 P 多晶硅只有 2500 Å 厚。这表明,在真空中热处理,掺 P 多晶硅比掺 B 多晶硅也有较好的稳定性。

与 Ar 气氛中热处理相比较,在真空中高温退火,虽然多晶硅与 CoSi₂ 发生反应,但无论是掺 P 或掺 B 多晶硅,都有一部分多晶硅处于良好的热稳定状态,保持多晶硅/CoSi₂/Si 结构。这可能是由于热处理条件不同,多晶硅晶粒生长速度不同所致。在惰性气氛中进行高温热处理,晶粒生长速度要慢得多^[8]。我们知道,多晶硅中晶界的存在大大增强多晶硅/CoSi₂ 界面互扩散,因而不利于多晶硅/CoSi₂ 结构的热稳定。

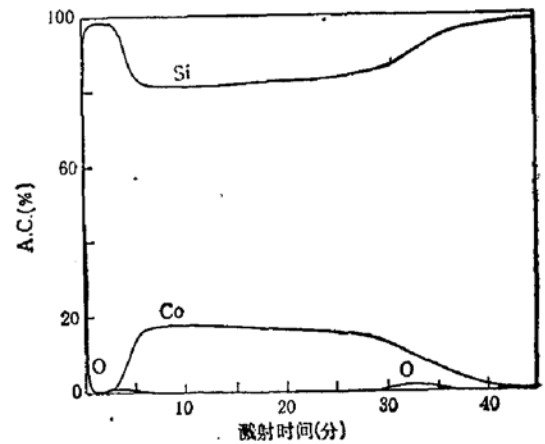


图 5 经 900°C、30 分钟真空热处理后掺 B 多晶硅/CoSi₂/Si 结构的深度俄歇谱

四、结 论

1. 当热处理温度低于 850°C,无论在惰性气体或真空中,掺 P 和掺 B 多晶硅/CoSi₂/Si 结构都有良好的热稳定性。
2. 当温度高于 850°C。在惰性气体中,无论是掺 P 或掺 B 多晶硅,都可观察到界面发生反应,掺 B 多晶硅比掺 P 多晶硅严重。多晶硅/CoSi₂/Si 结构是不稳定。
3. 掺杂多晶硅/CoSi₂/Si 结构在真空中热处理比惰性气体中有较好的稳定性。即使在 900°C 高温下,仍有一部分多晶硅处于良好的热稳定状态。

参 考 文 献

- [1] A. E. Morgan, E. K. Broadbent, M. Delfino, B. Coulman, and D. K. Sadana, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 925(1987).
- [2] 陈维德,陶江,崔玉德,许振嘉,半导体学报,**11**,859(1990).
- [3] C. Canali, S. U. Campisano, S. S. Lau, Z. L. Liou and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **46**, 2831(1975).
- [4] S. S. Lau, Z. L. Liou and M. A. Nicolet, *Thin Solid Films*, **47**, 313(1977).
- [5] R. Petorius, Z. L. Liou, S. S. Lau and M.-A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 598(1976).
- [6] H. Bender, W. D. Chen, J. Portillo, L. Van den hove and W. Vandervorst, *Applied Surf. Sci.*, **38**, 37 (1989).
- [7] S. P. Murarka, in *Silicides for VLSI Applications* (Academic, New York, 1983), p. 112.
- [8] S. P. Murarka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B2**, 693(1984).

Stability of Polycrystalline Silicon/CoSi₂/Si Structures

Chen Weide, Jin Gaolong, Cui Yude and Hsu Chenchia

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Peking, 100083 and
Laboratory for Surface Physics, Academia Sinica, Peking, 100080)

Abstract

Stability of the phosphorous or boron (in situ)-doped polycrystalline silicon/CoSi₂/Si sandwich structure at temperatures ranging from 700°C to 900°C in Ar and vacuum ambient has been investigated using AES, XRD and electrical measurements. The results show that when temperatures are lower than 850°C, the structure has excellent thermal stability. When temperatures are higher than 850°C, interdiffusion at the polysilicon/silicide interface is observed, and resulting a structure of CoSi₂/Si in Ar ambient and polysilicon/CoSi₂/Si in vacuum.