

Co-Si 界面低温($\leq 450^\circ\text{C}$)相变的电子显微术研究

张灶利 肖治纲 杜国维

(北京科技大学 材料物理系 北京 100083)

摘要 本文用透射电镜的衍射方法,研究 Co 薄膜和衬底之间的界面的低温相变.用小角解理方法制备的室温原始样品经分析发现:室温下薄膜没有相变.在 250°C , Co_2Si 为最先形成的硅化物; 250°C 30 分钟处理后,产生大量的 CoSi 相. 450°C 1 小时处理形成单相的 CoSi. 从本实验结果与前人研究结果对比发现:观察手段、样品制备方法、镀膜方法等因素会影响低温相变结果.

PACC: 6855; **EEACC:** 0520

1 前言

近几年,过渡族金属的硅化物薄膜,由于具有高导电率和高温热稳定性等优点,在微电子学技术上已得到应用.从 Co-Si 系相图可以知道钴硅化物的室温稳定相依次为 Co_2Si 、CoSi、 CoSi_2 ^[1].随着钴硅化物在集成电路中的应用,钴硅化物的研究也日渐深入^[2-6].但是,对低温部分研究却不是很多.低温相变依然存在许多有争议的问题.问题的焦点在于: 500°C 以下 Co/Si 界面相中, Co_2Si 、CoSi 哪个先形成,室温下有否相变发生,以及镀膜方法、分析手段和膜厚对相变的影响.

鉴于以往对 Co/Si 界面的反应多采用 X-射线衍射(XRD)、卢瑟福背散射(RBS)、俄歇能谱(AES)等手段或 TEM 的形貌观察分析方法,本文在前人的研究基础上,用透射电子显微镜的衍射方法,分析在单晶硅基底上,蒸镀形成的 10nm 厚的 Co 膜,与硅的界面反应和相变的规律性.

2 实验过程

用 Si(100)单晶片,先用去离子水清洗,然后用丙酮、酒精洗,反复几次以后,烘干,用氢氟酸溶掉硅片表面的氧化膜,再清洗,甩干.放进镀膜仪蒸镀 Co 膜,膜厚在 10nm 左右.

张灶利 男,1964 年生,博士,主要从事金属硅化物薄膜研究
1993 年 6 月 3 日收到初稿,1993 年 9 月 10 日收到修改稿

样品采用真空热处理,把样品装入洁净的一端封闭的石英管内,将石英管的另一端接入机械泵、扩散泵两级真空系统.石英管插入炉内时真空度为 5.33×10^{-4} Pa,从炉内拔出的真空度为 2.66×10^{-4} Pa.热处理工艺:250℃保温 7 分钟、250℃保温 30 分钟,250℃,350℃,450℃各保温 1 小时.控温误差 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内.

电镜样品制备:室温观察样品用文献[7]报道的小角解理方法,观察刃尖部位的微观结构.对于 $\geq 250^\circ\text{C}$ 热处理的样品:先将试样背面粗磨、细磨直到 $20\text{-}30\mu\text{m}$,再进一步机械抛光,然后用 Ar 离子单枪轰击膜的背面,减薄,直到穿孔.

3 实验结果

3.1 室温原始样品

原始样品解理后,刃尖部分的形貌像如图 1(a),对应的电子衍射谱为图 1(b)(见图版 I).从计算分析衍射环确定相是 $\alpha\text{-Co}$ (见表 1),这说明在本实验条件下,室温未观察到 Co_2Si 和 CoSi 相.

表 1 原始样品的电子衍射环分析 ($L\lambda$) = 17.27(mm · Å)

环半径(R) (mm)	d 值 (Å)	$\alpha\text{-Co}$	
		$d_{\text{标}}^{[15]}$ (Å)	hkl
$R_1=7.9$	2.18	2.165	100
$R_2=9.1$	1.89	1.910	101
$R_3=13.0$	1.32	1.25	110
$R_4=15.0$	1.15	1.149	103

3.2 250℃处理样品

经过 250℃7 分钟处理以后,试样的电子衍射谱呈连续的环(图 2,见图版 I),仔细观察可以看出,接近中心的几个环是由两个环重叠组成.计算环所对应的晶面间距,对照 ASTM 卡片^[15],可以确定在此条件下,有 $\beta\text{-Co}$ 和 Co_2Si 两相同时存在(见表 2).这表明温度很低时,Co/Si 界面就有原子扩散形成硅化物. Co_2Si 为最先形成的硅化物相.

表 2 250℃7 分钟处理后的电子衍射环分析 ($L\lambda$) = 17.75(mm · Å)

环半径(R) (mm)	d 值 (Å)	$\beta\text{-Co}$		Co_2Si	
		$d_{\text{标}}^{[15]}$ (Å)	hkl	$d_{\text{标}}^{[15]}$ (Å)	hkl
$R_1=8.5$	2.08	2.0467	111	2.05	021
$R_2=9.7$	1.82			1.85	311
$R_3=9.9$	1.79	200			
$R_4=13.7$	1.29	1.2532	220	1.26	322
$R_5=16.1$	1.10	1.0688	311	1.11	023,241
$R_6=16.8$	1.05	1.0233	222	1.03	523

图 3(a)给出经 250℃30 分钟处理的电子衍射谱(见图版 II),计算发现,Co 已完全转变

为硅化物. 除 Co_2Si 外, CoSi 相已大量形成. 衍射环分析见表 3. 图 3(b) 为 $\text{Co}_2\text{Si}/\text{CoSi}$ 的暗场像(见图版 I). 从这也可看出 CoSi 相形成, 是在 Co_2Si 完全消耗掉 Co 之后.

分析 250°C 1 小时的电子衍射谱, 它表明薄膜同样由 Co_2Si 、 CoSi 两相组成.

表 3 250°C 30 分钟处理后的电子衍射环分析 ($L\lambda=17.85(\text{mm}\cdot\text{\AA})$)

环半径(R) (mm)	d 值 (\AA)	Co_2Si		CoSi	
		$d_{\text{标}}^{[15]}$ (\AA)	hkl	d	hkl
$R_1=5.6$	3.18			3.18	110
$R_2=6.9$	2.58			2.57	111
$R_3=7.9$	2.24			2.21	200
$R_4=8.5$	2.10	2.05	021		
$R_5=8.9$	2.00	1.97	121	1.97	210
$R_6=9.7$	1.83	1.85	311	1.807	211
$R_7=11.7$	1.51	1.53	411	1.474	300, 221
$R_8=12.5$	1.42			1.399	310
$R_9=13.1$	1.36			1.331	311
$R_{10}=13.9$	1.28	1.26	322	1.275	222
$R_{11}=14.5$	1.23			1.225	320
$R_{12}=15.0$	1.19	1.19	600	1.183	321

3.3 350°C 、 450°C 处理的样品

从 350°C 1 小时处理样品的电子衍射谱分析, 有 Co_2Si 和 CoSi 两相, 如图 4(见图版 I). 到 450°C 处理时, Co_2Si 已基本转变为 CoSi , 形成单相. 如图 5(见图版 I). 这里可以看到, 在 $250\text{--}450^\circ\text{C}$ 范围内 Co_2Si 、 CoSi 两相共存. 450°C 保温 1 小时, 能长成单相均匀的膜而不形成 CoSi_2 .

4 结果讨论

由以上的观察结果看到, 在很低温度(250°C), Si 原子就能脱离点阵, 在 Co/Si 界面产生硅化物. 我们知道, Si 原子之间是以共价键结合, 在低温下 Si 原子脱离点阵扩散到界面上, 是比较困难的. 根据 Tu^[17]的工作, Co 原子扩散到界面 Si 原子的点阵位置, 引起 Si 的价键调整, 削弱了 Si 原子之间的共价束缚力, 使 Si 原子成为自由的原子. 由于有 Co 原子的不断作用, 在低温 Si 原子就能不断地从点阵中释放出来, 因此, 在 Co/Si 界面上, Co、Si 原子相遇, 反应生成硅化物.

Co、Si 原子在界面相遇发生相变, 是一个复杂的过程. 标识实验已证明^[18]在界面处 Co_2Si 、 CoSi 的形成是通过扩散控制的相变过程. 从热力学角度分析, Co_2Si 、 CoSi 的生成热分别为 $-9\text{kcal}/\text{g}\cdot\text{atm}$ 、 $-12\text{kcal}/\text{g}\cdot\text{atm}$, 生成热反映了相的稳定性, 故 CoSi 相最稳定. 热力学上有利于 CoSi 的形成. 但是对于扩散控制的相变, 动力学因素可能起主要作用. 本实验在 250°C 7 分钟退火样品中, 最先观察到 Co_2Si 形成. 250°C 保温 30 分钟后, CoSi 才大量产

生. Lau^[2], Tu^[16]的实验中观察到 Co_2Si 是最先形成的硅化物. 从相长大的激活能 (Co_2Si 为 1.5eV, CoSi 为 1.9eV), 可以初步说明 Co_2Si 最先形成的动力学原因.

对 Co/Si 的界面反应、硅化物的形成温度、室温下薄膜的相变等问题已进行了大量的研究, 但观点各异. 有人认为硅化物产生于 350°C^[2,3], 也有人认为室温下有硅化物产生^[9-12]. 而我们的结果, 在 250°C 有 Co_2Si 形成, 随后依次为 CoSi 、 CoSi_2 .

这里我们对一些实验结果进行比较分析.

4.1 不同的分析手段、膜厚对比(表 4)

表 4

研究者	膜厚	分析手段	实验结果(°C)			
			室温	250—300	350	450
Lau, Tu(ref. 2, 3)	200	XRD RBS	无反应	Si 原子在 表面聚集	Co_2Si	Co_2Si CoSi
本实验	10	TEM	$\alpha\text{-Co}$	$\beta\text{-Co}$ CoSi	Co_2Si CoSi	Co_2Si CoSi
Veullen (ref. 9)	4.5	AES LEED	室温 CoSi_2	依次为 Co_2Si , CoSi , CoSi_2		
Gibson (ref. 10)	2	TEM	畸变 Co_2Si	Co_2Si	CoSi	CoSi_2

从表 4 可见, 相同的方法(蒸镀)形成的薄膜, 膜厚及分析手段对其低温相变的观察结果有影响. 从照射束斑的大小看, 一般地, XRD、RBS 等分析手段反映的是样品较大范围内的(微米级)信息, 而 TEM、LEED、HREM 等分析手段反映的是样品小范围内(纳米级)信息, 因此, 在应用这些手段分析相变时, 就有可能得出不同的结果.

膜厚, 对 Co/Si 界面反应有重要影响. 膜较薄时(几个 nm), 室温就有硅化物; 膜较厚时, 室温一般没有反应.

另外, 离子减薄过程也会影响样品的微观结构^[13]. 有文献报道减薄过程中温度能升高 140°C, 这样高的温度足以引起微细结构的变化^[14]. 液氮冷却也不能保证中心减薄区的温度与用热偶测定的温度相同. 在我们的实验中, 室温样品用解理方法制备, 而对高于 250°C 处理的样品用离子减薄方法制备, 这就消除或减少了温度升高对结构的影响.

4.2 不同的镀膜方法比较(表 5)

从表 5 对比看到, 在相同的膜厚、分析手段下, 镀膜方法也影响低温相变的观察结果. 室温下, Co、Si 原子以化学当量比共淀积形成 Co、Si 原子混合的薄膜, 这对扩散控制的相变的过程, 对形成硅化物是有利的. 因 Co、Si 原子周围有异类原子存在, 在形成硅化物时, 原子间扩散是短程的, 只须较小的激活能, 因而, 在室温或很低的温度就能观到 CoSi_2 的生长. 而对于蒸镀形成的 Co 膜, Co、Si 原子的扩散是长程的, 激活能较高. 室温下就难以观到硅化物的形成. 从 Nieh^[11]等测定的共淀积下 CoSi_2 的长大激活能为 $0.8 \pm 0.1\text{eV}$, 比 Lien^[8]等测定的蒸镀下 CoSi_2 长大激活能 $2.3 \pm 0.1\text{eV}$ 低很多便能很好的说明这点.

表 5

研究者	膜厚 nm	镀膜方法	分析手段	实验结果		
				室温	$\leq 250^\circ\text{C}$	$\geq 250^\circ\text{C}$
Nieh (ref. 11)	10	RTC(Co : Si=1 : 2)	TEM	CoSi ₂	柱状 CoSi ₂ 侧向生长	
D. Anterroch (ref. 12)	10	RTC(Co : Si=1 : 2)	TEM	CoSi ₂ + 非晶层	CoSi ₂ 晶粒长大无中间相	
本实验	10	蒸镀	TEM	α -Co	β -Co Co ₂ Si CoSi	Co ₂ Si CoSi CoSi ₂

RTC, room temperature codeposition

Co-Si 界面反应受众多因素影响, 在分析界面相变时必须考虑各种可能的因素.

5 结论

1. 室温下在 Si 衬底上蒸镀 Co 膜, 此时薄膜不发生反应, 250°C 处理时在 Co/Si 界面开始形成硅化物.

2. 在 Co/Si 系中, Co₂Si 相是最先形成相. 250°C 保温半小时, 产生大量的 CoSi 相.

致谢 本实验的电镜工作是在中国科学院北京电子显微镜实验室完成的, 在实验过程中, 得到电镜室的各位老师和同学们的热情帮助, 在此表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] Thaddeus. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 1986, 1:801.
- [2] S. S. Lau, J. Mayer and K. N. Tu, J. Appl. Phys., 1978, 49:4005.
- [3] G. J. Van Gorp and C. Langeris., J. Appl. Phys., 1975, 46:4301.
- [4] R. Madar, C. D' Anterrosches, F. Arnaud, d' Avitaya, D. Boursier and J. P. Senater, J. Appl. Phys., 1988, 64:3014.
- [5] C. D' Anterrosches, Meneau and P. Perrt, Philosophical Magazine., 1991, A63:1239.
- [6] C. W. T. Bulle-Leuwma, A. H. Van Ommen, J. Hornstra and C. N. A. M. Aussems, J. Appl. Phys., 1992, 71:2211.
- [7] J. P. McCaffrey, Ultramicroscopy., 1991, 4:2.
- [8] C. C. Lien, Appl. Phys., 1984, A34:249.
- [9] J. Y. Veailen and J. Perrien, D. A. Badoz, E. Rosencher and C. D' Anterrosches, Appl. Phys. Lett., 1987, 51:1448.
- [10] J. M. Gibosn, J. L. Batstone and R. T. Tung, Appl. Phys. Lett., 1987, 51:45.
- [11] C. W. Nieh, T. L. Lin, J. Appl. Phys., 1989, 66:3402.
- [12] C. D' Anterrosches, Hejat Yakupoglu, T. L. Lin, R. W. Fathauer and P. J. Grunthaner, Appl. Phys. Lett., 1988, 52:434.
- [13] M. J. Kim and R. W. Carpenter, Ultramicroscopy, 1987, 21:327.
- [14] D. Bahnck and R. Hull, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1990, 199:327.
- [15] ASTM 卡 15-806, 8-362, 9-402, 4-0847, 8-344, 9-418.
- [16] K. N. Tu, G. Ottaviani and R. D. Thompson, J. Appl. Phys., 1982, 53:4406.
- [17] K. N. Tu, Appl. Phys. Lett., 1975, 27:221.
- [18] G. J. Van Gorp and W. F. Van der Weg, J. Appl. Phys., 1978, 49:4011.

Transmission Electron Microscopy Study of Co/Si Interface below 450°C

Zhang Zaoli, Xiao Zhigang and Du Guowei

(Department of Material Physics, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Received 3 June 1993, revised manuscript received 10 september 1993

Abstract The reaction between Co film and Si substrate below 450°C at Co/Si interface has been studied by using diffraction. The as-grown samples were prepared by small-angle cleavage. The results show no reaction was revealed at room temperature. However, Co₂Si was the first phase formed at 250°C for 30 minutes annealing period. After one hour annealing at 450°C, only CoSi phase can be observed. Comparing with previous results, it has been found out that the deposition technique, the specimen preparation and the method of analysis of the films have important effect on the low-temperature reaction at Co/Si interface.

PACC: 6855; **EEACC:** 0520

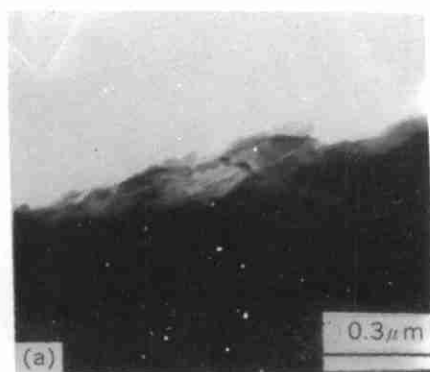


图 1(a) 原始样品形貌像

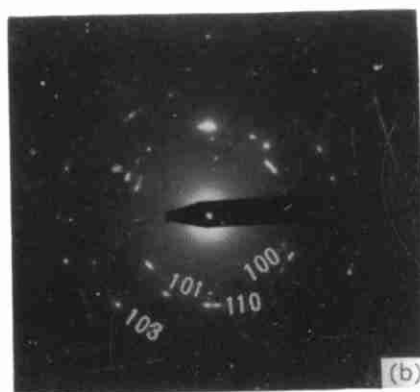


图 1(b) 原始样品的电子衍射谱

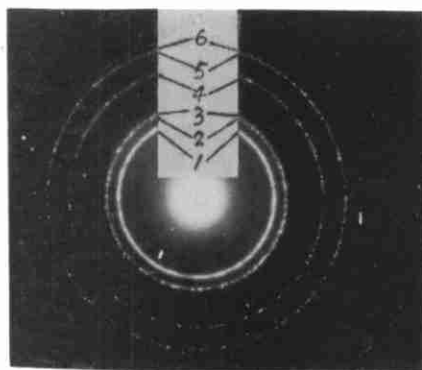


图 2 250°C 7 分钟处理电子衍射谱

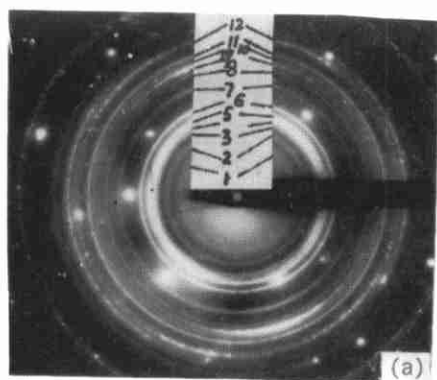


图 3(a) 250 C 30 分钟处理电子衍射谱

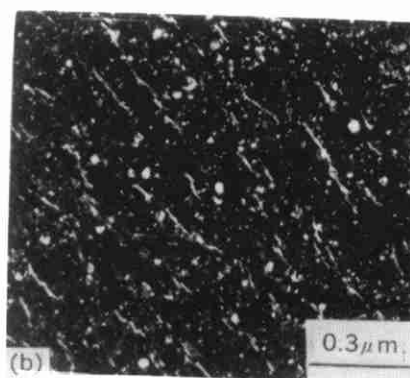


图 3(b) Co_2Si 、 CoSi 暗场像

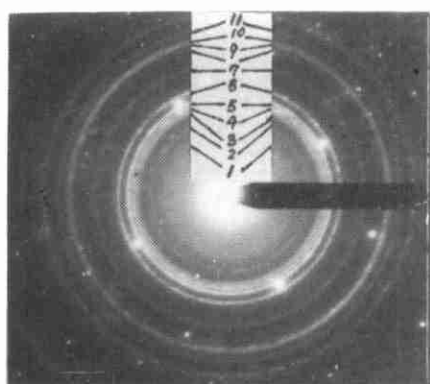


图 4 350 C 1 小时处理电子衍射谱

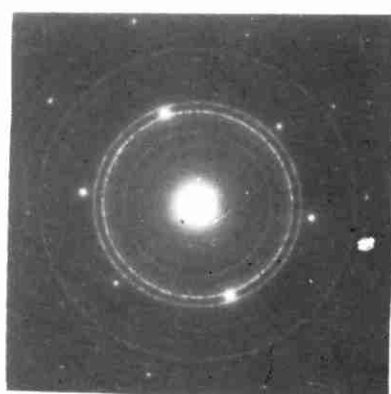


图 5 450 C 1 小时处理电子衍射谱