

Ni/Pd/Si 固相反应及 NiSi 热稳定性增强研究*

屈新萍¹ 茹国平¹ 李炳宗¹ C. Detavernier² and R. Van Meirhaeghe²

(1 复旦大学微电子学系 ASIC 和系统国家重点实验室, 上海 200433)

(2 Department of Solid State Science, Gent University, B-9000 Belgium)

摘要: 研究了 Ni/Pd 双层薄膜在硅衬底上的硅化物形成过程。结果表明, 加入 Pd 层后, 退火形成 $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Si}$ 固熔体, 该固熔体比 NiSi 的热稳定性好, 使得 NiSi 向 NiSi_2 的转变温度升高。加入 Pd 的量越多, NiSi_2 的成核温度越高, 并用经典成核理论解释了该现象。

关键词: NiSi; 成核; 固熔体; 热稳定性

PACC: 4450; 6855; 8115N

中图分类号: TN 304.54

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)11-1173-05

1 引言

自对准硅化物技术(self aligned silicide, SALICIDE)已经广泛应用在集成电路制造中, 用来降低多晶硅互连的电阻和源漏接触电阻。目前应用最多的硅化物是 TiSi_2 和 CoSi_2 。最近, 硅化镍(NiSi)的研究备受重视, 被认为是最有希望在深亚微米技术中得到应用的硅化物材料^[1]。NiSi 具有低电阻率($15\sim 18 \mu\Omega \cdot \text{cm}$), 且在线宽减小到 $0.1 \mu\text{m}$ 时仍然保持不变。它的另一突出优点, 就是形成 NiSi 时耗硅量明显小于 CoSi_2 和 TiSi_2 , 这满足超浅结的要求。但是 NiSi 在较高温度时呈现热力学不稳定性, 一旦工艺温度超过 750°C , NiSi 将转变为高阻相的 NiSi_2 。NiSi 向 NiSi_2 的转变是由成核控制的^[2], 如何提高这一成核温度, 是一个既具有科学意义, 又具有实用价值的研究课题。已经有报道, 改变衬底硅的应力^[3]、对 Ni 进行掺杂^[4\sim 8]等可以改变其 NiSi_2 的成核温度。研究表明, 在 NiSi 中加入 Pt 可以增加 NiSi 的热稳定性, 使 NiSi_2 的形成温度升高到

850°C ^[4\sim 7]; 而在 NiSi 中加入 Co 则可以降低 NiSi_2 的成核温度^[2, 6]。人们还研究了别的一些杂质, 如 Au^[6]、Ti^[8] 等。本文首次系统研究了 Pd 加入对 Ni/Si 固相反应形成硅化物的影响。

2 实验

实验采用 100mm p 型 Si(100) 硅片作为衬底。硅片经标准化学清洗后, 在稀释的 HF 溶液中漂去自然氧化层, 然后放入真空室。本底真空约为 10^{-5}Pa 。Ni 采用电子束蒸发方法淀积, 而 Pd 采用直流磁控方法淀积。Ni 和 Pd 在不破坏真空的条件下连续淀积。Ni 的淀积速率约为 0.05nm/s , Pd 的淀积速率约为 0.2nm/s 。Ni 的厚度固定为 10nm , 而 Pd 的厚度在 $0.1\sim 10\text{nm}$ 之间变化。

淀积好的样品切割成 1cm^2 左右的小片后, 在高纯 N_2 保护下进行快速热退火。退火温度在 $200\sim 950^\circ\text{C}$ 之间, 退火时间为 30s 。用四探针测量薄膜的薄层电阻; 用掠角 X 射线衍射(Glancing XRD, $\text{Cu K}\alpha, \theta = 1^\circ$) 测量形成薄膜中的晶相; 用 $\theta-2\theta$ X 射线

* 国家自然科学基金(批准号: 60106002), 上海市教委和上海教育发展基金会曙光计划, 中国教育部博士点基金, 国家科委-比利时弗兰德合作资助项目

屈新萍 女, 1972 年出生, 理学博士, 副教授, 从事微电子薄膜研究。

茹国平 男, 1966 年出生, 理学博士, 副教授, 从事微电子薄膜研究。

2002-02-11 收到, 2002-05-01 定稿

©2002 中国电子学会

衍射(XRD)测量薄膜的择优取向;用X射线光电子能谱深度分布(XPS)来测量固相反应过程的原子扩散,两者都采用CuK α .

3 结果和讨论

3.1 Ni/Pd/Si 的固相反应顺序

图1显示了Ni(10nm)/Pd(1nm)/Si在340、550以及750℃温度下退火30s后的XPS深度分布谱。样品经过340℃退火后,Ni和Si出现了明显的扩散,Ni向界面扩散,Si向表面扩散,薄膜中可以分为这样几个相:顶层是未完全反应的富Ni层;其下是Pd-Ni-Si层,Pd的含量最高;然后在硅界面是Ni-Si层,Ni的硅化物已经形成。样品经550℃退火后,Ni和Si的原子分布变得更加均匀,NiSi已经形成,原先的富Pd层现在已经富Ni和Si,Pd扩散至整个薄膜中。经过750℃退火后,在硅衬底上形成了均匀的Ni-Pd-Si薄膜。我们注意到经过550℃和750℃退火后,表面的Si原子浓度比较高,这可能是由于在退火气氛中还含有氧,造成表面硅化物氧化变成SiO₂,从而使硅浓度增大。

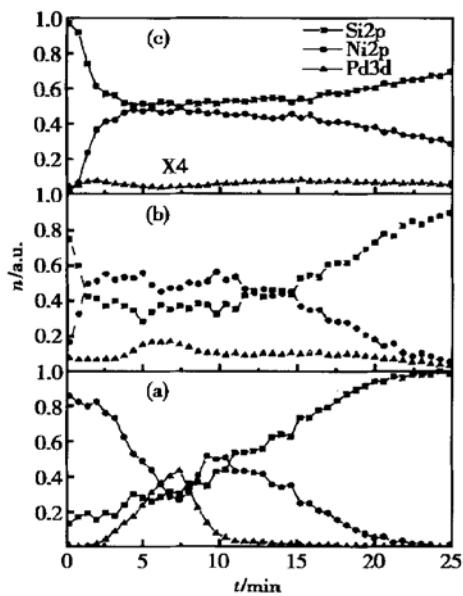


图1 Ni(10nm)/Pd(1nm)/Si(100) 样品在340℃(a)、550℃(b)以及750℃(c)温度下退火30s后的XPS深度分布

Fig. 1 XPS depth profiling spectra for Ni(10nm)/Pd(1nm)/Si(100) after annealing at 340℃, 550℃ and 750℃ for 30s, respectively

图2显示了这些样品的XRD谱。对于Ni/Si反应,一般经过350℃退火时,NiSi开始形成,图2(a)显示,用分辨率很高的掠角XRD方法也只观察到Ni₂Si相,NiSi相尚未形成。由于该样品所加入Pd层太薄,XRD谱上未能观察到Pd₂Si峰。但是,我们对加入Pd层较厚的样品在低温下退火做了XRD测试,发现有Pd₂Si峰形成,直到550℃该峰才消失。因此,图1(a)XPS结果中富Pd层正是Pd₂Si层,但是Ni、Si已经扩散进来。经过550℃退火后,图2(b)显示,Ni₂Si相消失,NiSi相形成。经过750℃退火后,图2(c)XRD谱中仍然只显示NiSi相对应的XRD峰,但是其晶格常数比NiSi的晶格常数稍大。由于NiSi和PdSi都具有MnP型正交结构,NiSi的晶格常数为 $a = 0.562\text{ nm}$, $b = 0.518\text{ nm}$, $c = 0.334\text{ nm}$;PdSi的晶格常数为 $a = 0.6133\text{ nm}$, $b = 0.5599\text{ nm}$, $c = 0.3381\text{ nm}$,晶格常数相差小于10%,因此两者可以互溶,形成Ni_{1-x}Pd_xSi固熔体。对加入Pd层厚度不同样品经退火后做了XRD测试,发现Ni_{1-x}Pd_xSi的晶格常数的确随加入Pd的量增大而增大,增大的比例基本上符合维加定律(Vegard's law)。对应于图1(c)的XPS结果,表明样品在经过750℃退火后,在衬底上形成了均匀的Ni_{1-x}Pd_xSi固熔体。

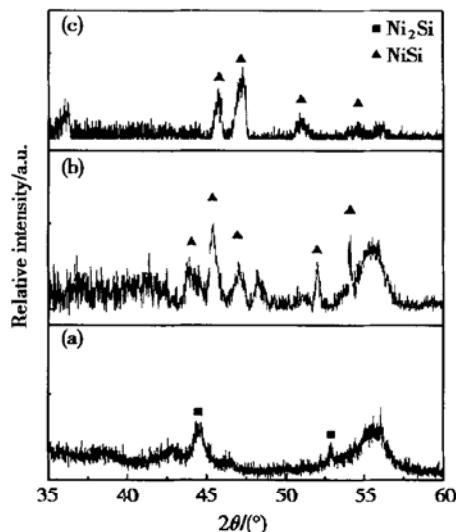


图2 Ni(10nm)/Pd(1nm)/Si(100) 样品在340℃(a)、550℃(b)以及750℃(c)温度下退火30s后的掠射XRD谱

Fig. 2 Glancing XRD spectra for Ni(10nm)/Pd(1nm)/Si(100) after annealing at 340℃, 550℃ and 750℃ for 30s, respectively

综合 XRD 和 XPS 结果, 整个反应过程描述如下: 当低温 240℃时 Pd₂Si 在硅界面形成, 因此 Ni/Pd/Si 固相反应中, Pd₂Si 是在界面形成的第一个相。Pd₂Si 的形成阻碍了 Ni₂Si 的形成, 从而也阻碍了 NiSi 的形成。当退火温度升高时, Ni 扩散至界面, Ni₂Si 形成, 使得 Pd₂Si 向外扩散。当温度继续升高时, Ni₂Si 和 Si 反应形成 NiSi, 而 Pd₂Si 在 550℃ 左右开始分解。分解出的 Pd 扩散至 NiSi 中, 和 NiSi 薄膜形成三元硅化物 Ni_xPd_{1-x}Si。进一步高温退火后, 整个硅化物薄膜变得比较均匀。

3.2 Pd 对 NiSi₂ 成核温度的影响

对于 Ni/Si(100), 一般经过 750℃以上高温退火后, 将在 Si(100) 衬底上形成有择优取向的 NiSi₂, 在 XRD 谱上会出现位于 Si(400) 一侧 NiSi₂(400) 峰, 对于 CuK α 衍射, 该峰落在 2 θ 为 69~71° 之间。在本实验中, 我们未探测到 NiSi₂ 的其他面相应的峰, 因此本文用 θ-2θ XRD 谱上的 NiSi₂(400) 峰来表征 NiSi₂ 的成核。当 Si(400) 一侧出现 NiSi₂(400) 时, 表明 NiSi₂ 已经成核; 当 Si(400) 一侧未出现 NiSi₂(400) 峰时, 表明此时 NiSi₂ 还未成核。但是, 由于当 NiSi₂ 晶粒到达一定浓度时才能被 XRD 方法所探测, 所以实际的成核温度应该略低于 XRD 谱对应的温度。

图 3 显示了 Ni(10nm)/Pd(0.3nm)/Si 经过 750℃和 800℃退火后的 Si(400) 右侧的 XRD 谱。为了比较, 同时给出了纯 Ni/Si 经 750℃退火后的 XRD 谱。对于 Ni/Si 反应样品, 经过 750℃退火已经在 Si 衬底上形成 NiSi₂; 而对于加入了 0.3nm Pd 层的样品, Pd 的含量小于 3 at. %, 经 750℃退火后 XRD 谱上无 NiSi₂(400) 峰, 经 800℃退火后才出现 NiSi₂(400) 峰。这个结果表明, 加入少量的 Pd(3 at. %) 已经阻碍了 NiSi₂ 从 NiSi 中的成核。

增厚参与反应 Pd 层时, 这个现象则更加明显。图 4 显示了 Ni(10nm)/Pd(5nm)/Si 经过 750℃、800℃以及 850℃退火的 Si(400) 峰右侧区域的 XRD 谱。从谱上可以看到, Ni(10nm)/Pd(5nm)/Si 样品直到 850℃退火后, 才出现 NiSi₂(400) 峰。对于 Ni(10nm)/Pd(7nm)/Si 以及 Ni(10nm)/Pd(10nm)/Si 样品, 经 900℃退火后仍然观察不到 NiSi₂(400) 峰。这个结果表明, 在 Ni/Si 系统中, 加入越多的 Pd, NiSi₂ 的成核温度越高。

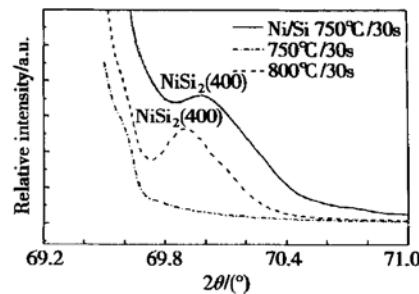


图 3 Ni(10nm)/Pd(0.3nm)/Si(100) 样品经 750℃和 800℃退火后的 XRD 谱。为了比较, 同时给出了 Ni/Si(100) 经 750℃退火后的 XRD 谱。

Fig. 3 XRD spectra for Ni(10nm)/Pd(0.3nm)/Si(100) samples after annealing at 750°C and 800°C. For comparison, the upper curve shows the XRD spectra for a Ni/Si(100) sample after annealing at 750°C.

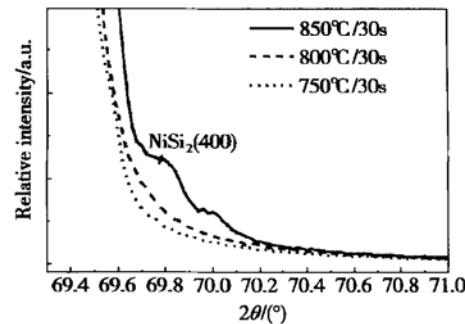


图 4 Ni(10nm)/Pd(5nm)/Si 经过 750、800 以及 850℃退火后的 XRD 谱。

Fig. 4 XRD spectra for Ni(10nm)/Pd(5nm)/Si after annealing at 750, 800 and 850°C

3.3 Pd 加入增强 NiSi 相稳定性的原因

经典成核理论中, 对于成核控制的反应, 其成核势垒 ΔG^* 可以写为^[2]:

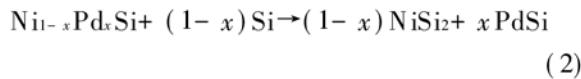
$$\Delta G^* = (\Delta\sigma)^3 / (\Delta G)^2 = (\Delta\sigma)^3 / (\Delta H - T\Delta S)^2 \quad (1)$$

其中 $\Delta\sigma$ 是由于核的形成而造成的界面能之差; ΔG 为系统的自由能改变; ΔH 为焓变; ΔS 为熵变, 该项在固相反应中通常被忽略。但是对于成核控制的反应, 如 NiSi + Si → NiSi₂, 从 NiSi 转变为 NiSi₂ 的形成热 H^f 仅为 [(-20.7) - (-20.4)] 为 -0.3 kcal, 因此系统的焓变 ΔH 仅为 0.3 kcal/mol, 这时, 熵变项 ΔS 对成核势垒的贡献将显得十分重。可以通过在系统中加入合金元素来改变系统的

熵变,从而改变成核势垒.

NiSi 和 PdSi 结构相同,可以互溶形成 NiPdSi 固熔体;而 PdSi 和 NiSi₂ 的结构不同,Pd 不溶于 NiSi₂ 中.随着退火温度升高,NiSi₂ 不断从 Ni_{1-x}-Pd_xSi 中成核,反应的最终产物为 NiSi₂ 和 PdSi.

对于 NiSi₂ 的形成过程,反应可以写成:



反应的自由能变化为

$$\Delta G = (1-x)H^f(\text{NiSi}_2) + xH^f(\text{PdSi}) - \Delta G(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Si}) < 0 \quad (3)$$

而

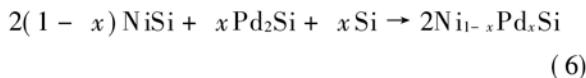
$$\Delta G(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Si}) = (1-x)H^f_{\text{NiSi}} + xH^f_{\text{PdSi}} - TS_{\text{mixing}} \quad (4)$$

由于形成热的改变非常小,这里仅考虑熵变的影响.假设单质、化合物的熵变都为 0,该反应的熵变为

$$\Delta S = -S_{\text{mixing}}(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Si}) = R(x\ln x + (1-x)\ln(1-x)) < 0 \quad (5)$$

从(2)和(5)式中看到,由于 PdSi 将从 Ni_{1-x}Pd_xSi 中偏析出来,使得反应的熵变为负,并使得系统的自由能变化(3)式的结果(为负值)增大,从而自由能变化的绝对值减小.这样,成核势垒 ΔG^* 增大,造成了 NiSi₂ 的成核延缓.用该理论同样可以解释 Pt 加入对 NiSi 热稳定性增强的影响^[7].应用该理论,我们还可以预言 Ni 对 PdSi 成核的影响.

Pd₂Si 到 PdSi 的转变也是成核控制,该转变温度约在 735°C.当加入 Ni 后,反应可以写成:



这个反应的熵变为

$$\Delta S = -2R(x\ln x + (1-x)\ln(1-x)) > 0 \quad (7)$$

由于 Ni 溶于 PdSi 而不溶于 Pd₂Si 中,因此 Ni 的加入造成反应的熵变增加,使得系统的自由能变化(为负值)减小,而其绝对值增大,造成 PdSi 的成核势垒降低,因此 PdSi 将可以在较低温度下成核.

XRD 结果证实了该理论的正确性.当在 Pd(10nm)/Si 中加入 5nm 的 Pd 层时,经 700°C 退火后可以观察到 PdSi 的形成.

从以上讨论可以看到,应用经典成核理论可以很好地解释实验现象,并且可以预言硅化物成核的

一些规律.

4 结论

本文研究了 Ni/Pd 双层薄膜在硅衬底上的固相反应以及 Pd 加入对 NiSi 热稳定性的增强效应.结果表明,Ni/Pd/Si 是研究成核现象的一个非常有趣的系统.当在 Ni/Si 中加入 Pd 时,退火后,形成 Ni_{1-x}Pd_xSi 固溶体,该固溶体的热稳定性比 NiSi 要好得多,使得 NiSi₂ 的成核推迟.加入的 Pd 含量越高,NiSi₂ 的成核温度越高.而在 Pd/Si 中加入 Ni 时,促进了 PdSi 的成核,成核温度降低.用经典成核理论很好地解释了该现象.

参考文献

- [1] Deng F, Johnson R A, Asbeck P M, et al. Silicidation process using NiSi and its device application. *J Appl Phys*, 1997, 81: 8047
- [2] D'heurle F M. Nucleation of new phase from the interaction of two adjacent phases: some silicides. *J Mater Res*, 1988, 3: 167
- [3] Maillard-Schaller E, Boyanov B I, English S, et al. Role of the substrate strain in the sheet resistance stability of NiSi deposited on Si(100). *J Appl Phys*, 1999, 85: 3614
- [4] Mangelinck D, Dai J Y, Pan J S, et al. Enhancement of thermal stability of NiSi films on (100) Si and (111) Si by Pt addition. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 1736
- [5] Cheng L W, Cheng S L, Chen L J, et al. Formation of Ni silicides on (001) Si with a thin interposing Pt layer. *J Vac Sci Technol*, 2000, A18: 1176
- [6] Mangelinck D, Gas P, Grob A, et al. Formation of Ni silicide from Ni(Au) films on (111) Si. *J Appl Phys*, 1996, 79: 4078
- [7] Mangelinck D, Gas P, Gay J M, et al. Effect of Co, Pt and Au additions on the stability and epitaxy of NiSi₂ films on (111) Si. *J Appl Phys*, 1998, 84: 2583
- [8] Han Yongzhao, Li Bingzong, Qu Xinpeng, et al. Enhanced effects of Pt layer on thermal stability of NiSi thin film by solid phase reaction of Ni/Si(100) system. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 21: 451(in Chinese) [韩永召, 李炳宗, 屈新萍, 等. Pt 对 Ni/Si(100) 固相反应 NiSi 薄膜高温稳定性的增强效应. 半导体学报, 2001, 22: 451]
- [9] Fenske F, Schopke A, Schulze S, et al. Analytical studies of nickel silicide formation through a thin Ti layer. *Appl Surf Sci*, 1996, 104/105: 218

Solid Phase Reaction of Ni/Pd/Si(100) and Enhancement of NiSi Thermal Stability Study^{*}

Qu Xinping¹, Ru Guoping¹, Li Bingzong¹, C. Detavernier² and R. Van Meirhaeghe²

(1 Department of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(2 Departement of Solid State Science, Gent University, B-9000, Belgium)

Abstract: The silicide formation for Ni/Pd bilayers on Si substrate is investigated. The results show that, when adding Pd into Ni/Si, thermal annealing leads to formation of a solid solution $Ni_{1-x}Pd_xSi$ layer with better thermal stability than NiSi. The nucleation temperature for $NiSi_2$ is retarded due to the Pd addition. The more Pd added, the higher the $NiSi_2$ nucleation temperature is. In the mean time, the nucleation for $PdSi$ is promoted due to Ni addition. The enhancing of NiSi thermal stability is well explained by classic nucleation theory.

Key words: NiSi; nucleation; solid solution; thermal stability

PACC: 4450; 6855; 8115N

Article ID: 0253-4177(2002)11-1173-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(60106002), Shuguang Project from Shanghai Municipal Education Commission and Shanghai Education Development Foundation as well as the Bilateral Project Between the Ministry of Science and Technology of China and Flander District of Belgium.

Qu Xinping female, was born in 1972, PhD, associated professor. Her current interests are contact and interconnect thin film.

Ru Guoping male, was born in 1966. PhD, associate professor. His current interest is microelectronic thin film research.

Received 11 February 2002, revised manuscript received 1 May 2002

© 2002 The Chinese Institute of Electronics