

SiO_x 调制的三元硅化物(Co_{1-x}Ni_x)Si₂ 外延*

韩永召¹ 李炳宗¹ 茹国平¹ 屈新萍¹ 曹永峰¹ 徐蓓蕾¹ 蒋玉龙¹ 王连卫² 张荣耀³ 朱剑豪⁴

(1 复旦大学电子工程系, 上海 200433)

(2 中国科学院上海冶金研究所功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

(3 香港中文大学电子工程和材料科学与技术研究中心, 香港)

(4 香港城市大学物理和材料科学系, 香港)

摘要: 报道了通过 Co/Ni/SiO_x/Si(100) 体系固相反应, 实现三元硅化物(Co_{1-x}Ni_x)Si₂ 薄膜外延生长及薄膜特性的表征. 测试结果表明, 中间氧化硅层对原子扩散起到阻挡作用. XRD 和 RBS 图谱显示, 有中间层的样品所形成的硅化物膜和硅衬底有良好的外延关系. 而 Co/Ni/Si(100) 体系, 则形成多晶硅化物膜, 和硅衬底没有外延关系. 外延三元硅化物(Co_{1-x}Ni_x)Si₂ 膜的晶格常数介于 CoSi₂ 和 NiSi₂ 之间, 从而可以降低生成膜的应力. 薄膜的厚度约为 110nm; 最小沟道产额(X_{\min}) 为 22%. 外延三元硅化物膜的电阻率约为 $17\mu\Omega \cdot \text{cm}$; 高温稳定性达 1000°C, 与 CoSi₂ 膜相当.

关键词: 三元硅化物; 固相反应; 外延

PACC: 4450; 6855; 8115N **EEACC:** 0510D; 0520

中图分类号: TN 304. 054 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2001)10-1269-05

1 引言

金属硅化物在集成电路接触和局部互连中起着重要的作用. 多年来 TiSi₂ 应用广泛, 但不可持续缩小性使得其在 0.2 μm 以下器件应用中受到局限, 且自对准固相反应所造成桥连现象越来越严重. 最近, 除了促进 TiSi₂ C49 向 C54 相转变的研究^[1] 之外, 寻求新型硅化物替代材料的研究甚为活跃, 其中 CoSi₂ 自对准硅化物制备和器件技术受到广泛重视. CoSi₂ 不仅与 TiSi₂ 有相近的电阻率, 且在硅衬底上可能实现外延生长. 近年, 用中间层调制固相外延(IM-SPE, Interlayer Mediated Solid Phase Epitaxy) 方法在 Si 衬底上生长 CoSi₂ 薄膜的研究受到重视. 其中以 Ti 为中间层的 TIME^[2,3] (Ti Mediated Epitaxy) 方法研究开展最早. 后来发现的以超薄氧化层为中间层的 OME^[4] (Oxide Mediated Epitaxy) 方法

受到研究者关注. 但 OME 方法通常需要超高真空条件, 并只能生长约 10nm 的薄 CoSi₂ 外延层. 如果要生长更厚的硅化物层, 就需要不能脱离真空的多次淀积和反应, 过程极为复杂. 因此, 有研究者尝试了 Ti 覆盖的 OME 技术^[5].

接触和互连中所用的硅化物薄膜, 要求电阻率低, 高温特性好, 与集成电路工艺兼容. 外延硅化物薄膜能够满足这些要求, 因此, 无论从基础材料方面还是从应用方面研究硅化物外延生长都有一定的意义. NiSi₂ 和 CoSi₂ 有相同的 CaF₂ 型晶体结构, 它们和硅衬底有极相近的晶格常数, 两者不仅可以通过自对准方法在硅衬底上外延生长, 而且在生长的温度下与 CoSi₂ 形成任意比例互溶的三元硅化物(Co_{1-x}Ni_x)Si₂^[6] (以下凡是 Co 和 Ni 不需要区分的, 用 M 来表示). 然而, NiSi₂ 电阻率较高, 不宜于作集成电路接触材料. 但是一定比例范围的三元化合物却具有如同 CoSi₂ 一样的低电阻率^[7]. 至今, 对这种

* 国家自然科学基金资助项目(69776005).

韩永召 男, 1971 年出生, 博士研究生, 从事微电子薄膜研究.

李炳宗 男, 1936 年出生, 教授, 博士生导师, 从事微电子专业教学和科研.

茹国平 男, 1968 年出生, 理学博士, 副教授, 从事微电子薄膜研究.

2000-11-03 收到, 2001-03-05 定稿

三元硅化物特性的研究还比较少, 尚未见用 OME 方法实现三元硅化物外延生长的报道.

本实验用 OME 方法固相反应生长三元硅化物, 结果发现, 这种三元硅化物薄膜和硅衬底有良好的外延特性, 晶格常数比 CoSi_2 略大, 同时保持如同 CoSi_2 薄膜的低电阻率和高温稳定性. 本研究中采用离子束溅射和快速热退火固相反应方法, 而非通常所用的超高真空蒸发或分子束外延方法, 在 Si 衬底上获得厚度约 110nm 的外延三元硅化物薄膜. 据我们所知, 这是首次报道用 OME 方法实现 $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Si}_2/\text{Si}$ 固相异质外延.

2 实验

实验用电阻率为 $5\text{--}8\Omega\cdot\text{cm}$ 的 n 型 Si(100) 作衬底. 硅片用 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=3:1:1$ 化学清洗方法生长一超薄 SiO_x 层. 去离子水冲洗、甩干后, 立即装入基底真空度为 $9\times 10^{-5}\text{Pa}$ 的 Oxfoxd 多功能溅射台中. 溅射时通入 99.999% 的高纯 Ar 气, 在 $6\times 10^{-3}\text{Pa}$ 气压下依次溅射淀积 Ni 和 Co 双层膜. 用石英振荡器监控淀积膜厚度, Ni 层厚度为 10nm, Co 层厚度为 20nm. 以没有氧化层的硅衬底片作参考. 在 99.999% 高纯 N_2 气保护下, 以两段快速热退火方式实现固相反应, 第一段退火为 200°C , 15s; 第二段是在不同温度下退火 1min. 用四探针测量薄层电阻随退火温度的变化; 用 X 射线衍射 (XRD) 分析技术确定薄膜晶相结构; 用 RBS 测试确定薄膜结构和组分以及沟道产额.

3 结果分析

经等时快速热退火处理, 生成膜的薄层电阻随温度变化的关系示于图 1 中. 从图中我们可以看出有 SiO_x 层和没有 SiO_x 层的样品的薄层电阻随退火温度的变化规律有两处明显不同. 其一, 在 $400\text{--}500^\circ\text{C}$ 的温度下, 纯金属膜和硅反应生成膜薄层电阻显著升高, 这是由于在此温度范围会生成 CoSi 高阻相, 导致图 1 曲线 *b* 中 500°C 的峰值薄层电阻. 而图 1 曲线 *a* 中, 样品在低温区域退火后薄层电阻只呈现下降趋势. 这表明金属层与硅衬底之间由于 SiO_x 层的阻挡作用, 没有明显可观反应, 金属膜薄层电阻因热处理而降低. 有氧化层的样品, 700°C 以上退火会使中间层分解, 几种元素开始混合, 反应开始, 所以薄层电阻继

续降低. 其二, 在低于 800°C 时, 有 SiO_x 样品反应温度提高了 100°C 左右, 这说明初始的 SiO_x 层和随后分解出来的氧起到阻挡扩散作用, 延缓硅化反应. 这是中间层促进外延的一个必要条件. 从图 1 中的曲线 *b* 我们看到, $500\text{--}700^\circ\text{C}$ 间其薄层电阻迅速下降, 而曲线 *a* 中对应于同一相变阶段的 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ 之间, 曲线的斜率却小得多, 从这里也可以看出膜中氧对相变的阻抑作用. 两种体系硅化反应所生成的三元二硅化物都具有相对低的薄层电阻.

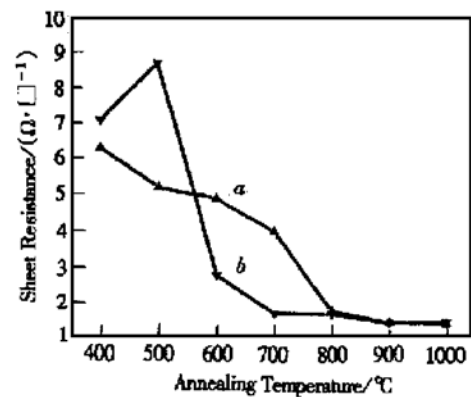


图 1 $\text{Co}(20\text{nm})/\text{Ni}(10\text{nm})\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ 和对比样品薄层电阻随退火温度的变化关系 曲线 *a*: $\text{Co}/\text{Ni}/\text{SiO}_x/\text{Si}$ 样品; 曲线 *b*: $\text{Co}/\text{Ni}/\text{Si}$ 样品 (参考样品)

FIG. 1 Dependence of Sheet Resistance on Annealing Temperature of $\text{Co}(20\text{nm})/\text{Ni}(10\text{nm})\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ Samples and Its Reference Samples Curve *a*: $\text{Co}/\text{Ni}/\text{SiO}_x/\text{Si}$ Samples; Curve *b*: $\text{Co}/\text{Ni}/\text{Si}$ Samples (Reference Samples)

为了确定高温退火后反应物相和晶体晶粒取向, 我们测定了上述两种不同结构样品的 XRD 图谱. 图 2(a) 为有 SiO_x 中间调制层经 900°C 退火的样品, (b) 是参考样品. 图 2(a) 所示有氧化中间层样品图谱只出现 (100) 系列衍射峰, 说明反应膜和 Si(100) 衬底有良好的外延关系. 这与参考样品形成明显对比. 从图 2(b) 看出, 参考样品衍射峰以 MSi_2 (220) 和 (111) 最强, 还伴有其它晶面衍射峰存在, 而 (100) 系列衍射峰却没有检测到. 这充分说明, SiO_x 中间层起到了明显的调制作用, 从而导致外延薄膜生长; 而无中间层体系的固相反应如同通常的纯金属/硅体系的一样, 生成多晶膜. 因为 (100) 面的自由能比较大, 所以既便是在 Si(100) 衬底上实现的固相反应, 这个取向有时也较少出现. 从图 2(a) 计算所得三元硅化物的晶格常数为 0.538nm , 介于

CoSi_2 和 NiSi_2 的晶格常数数值之间. 这也从另一方面说明, Ni 和 Co 硅化物形成互溶三元相.

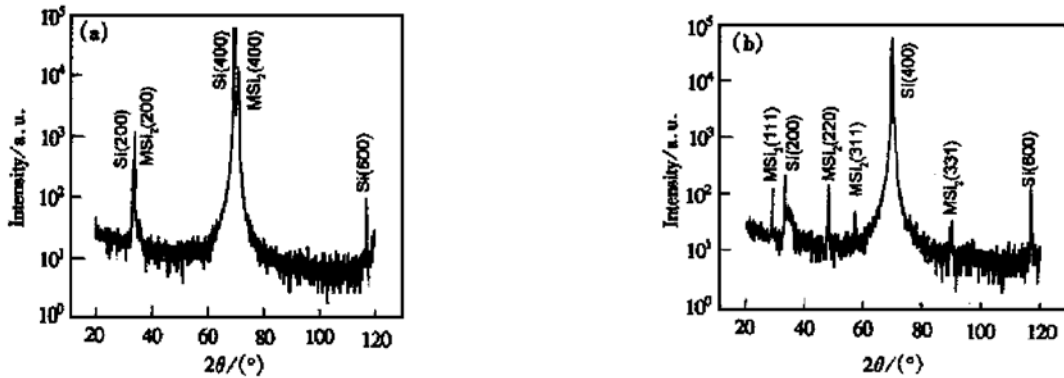


图2 900°C 1min 退火的 Co(20nm)/Ni(10nm) 淀积膜的 XRD 图谱 (a) 有 SiO_x 的样品; (b) 没有 SiO_x 的样品(对比样品)
FIG. 2 XRD Spectra of Co(20nm)/Ni(10nm) Samples Annealed at 900°C for 1min (a) with SiO_x ; (b) Without SiO_x (Reference Sample)

为分析膜的结构和组分, 我们对有 SiO_x 中间层经 700、800 和 900°C 退火后的样品做了卢瑟福背散射(RBS) 随机和沟道谱测试, 分别示于图 3(a)、(b) 和(c) 中. 用 Rump 程序模拟发现, 经过 700、800 和 900°C 退火的样品, 起初位于金属/硅界面处的氧, 逐渐向外扩散, 溶于金属膜中, 游离出来的硅原子和金属原子作用, 生成硅化物. 膜中氧含量随着退火温度升高而减少. 反应膜结构和厚度随退火温度变化而变化.

700°C 退火样品的随机谱和沟道谱模拟结果表明, 表面有一极薄金属氧化物层, 内层化合物 M_xSi_y 中 Si 的比例逐渐增大. 在这个温度下, 氧化硅开始分解, 硅原子和氧原子不断进入金属膜中; 界面硅原子部分键断裂, 扩散增强. 硅原子浓度从界面向自由表面减小, 除了表面氧化层之外, 膜层中硅原子比在 60%—80% 之间. 结合薄层电阻的测试结果(图 1 曲线 a), 说明在低于此温度下退火, SiO_x 中间层的扩散阻挡作用减小了硅原子和金属原子输运. 因为氧不断溶解, 所以金属的扩散受到一定的抑制, 硅扩散占有很大的比重. 随着退火过程的进行, 溶解的氧不断向表面扩散. 图 3(a) 所示样品膜层的沟道谱和随机谱几乎相同, 说明形成膜和衬底没有结晶学关系.

由图 3(b) 看出, 沟道谱中金属原子产额比随机谱小, 这说明经 800°C 短时间退火的薄膜已经有一定的外延取向. 根据实验结果推测, 在热退火初期, 界面氧化层的分解和几种原子互扩散, 可能导致

MSi_2 非晶膜形成, 随着退火过程, 非晶相会向单晶相转变. 由有效生成热模型可知^[8], 生成 MSi_2 有更大的自由能降低; 非晶膜的晶化也额外提供了外延生长所需能量; 前体相(M_2Si 和 MSi) 并没有完全生成, 故基本上符合 MSi_2 化学计量比体系, 原子只需短程扩散, 生成的新物相能够按照衬底的晶向外生长. 这明显不同于纯金属/Si(100) 体系形成多晶膜的反应(参见 XRD 谱图 2(b)). RBS 谱上沟道产额的变化表明, 越接近 Si 界面单晶性越好. 可见, MSi_2 首先在界面生成, 已形成的 MSi_2 作为模板, 薄膜从内向外以层状方式生长. 从图谱中可以看出, 膜层的沟道产额从内向外逐渐增大, 转折处沟道产额约为 53%.

图 3(c) RBS 图谱显示, 经 900°C 1min 退火固相反应, 在 Si 衬底上生成了均匀的 MSi_2 外延层, 其沟道产额为 22%. 虽然 RBS 仪器的灵敏度并不足以区分分别来自于 Co 和 Ni 的信号, 但通过模拟发现从自由表面到 MSi_2 /Si 界面处 Ni:Co 的原子比偏离起始淀积膜的原子比, 逐渐变大, 这种现象和文献[6]报道的 Ni/Co/Si 和 Co/Ni/Si 体系固相反应的俄歇电子谱(AES) 测试结果基本相同. NiSi_2 和 Si 的晶格更加匹配, 因此 Ni 的加入降低界面能, 易于外延膜的生长. 计算所得外延 MSi_2 膜厚约 110nm, 结合薄层电阻算得电阻率大约为 $17\mu\Omega \cdot \text{cm}$, 和相近厚度 CoSi_2 的电阻率相似. 综观三个图谱我们认为, 中间相不按次序生成, 也没有完全生成, 而是和低阻相 MSi_2 共存, 所以, 在整个退火的温度

范围内,有氧化层样品的薄层电阻单调下降.

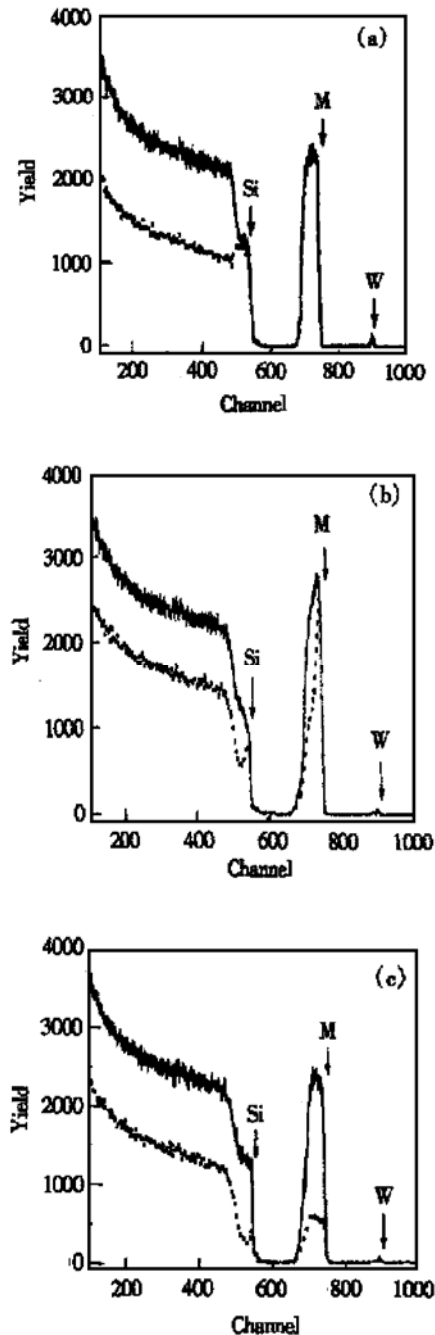


图3 Co(20nm)/Ni(10nm)/SiO_x/Si(100) 经历(a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C 1min 退火后的RBS图谱
FIG. 3 RBS Spectra of Co(20nm)/Ni(10nm)/SiO_x/Si(100) Samples Annealed at (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C for 1min

4 结论

研究表明,以化学方法生长的超薄均匀SiO_x层,作为Co/Ni双层金属膜和(100)Si衬底异

质固相反应调制层,通过快速热退火生长的三元硅化物膜晶向和硅衬底有很好的外延关系.多种测试及分析结果表明,SiO_x层起到扩散阻挡作用,抑制了前体相的生成,使反应推延到更高的温度进行.较低温度下或高温退火初期生成基本满足(Co_{1-x}Ni_x)Si₂化学计量比的微晶或非晶膜,对三元硅化物的外延生长起到促进作用.NiSi₂的晶格常数比起CoSi₂与Si更接近,加入Ni可以减小和硅衬底的晶格失配率,有益于生长更厚的膜.实验中制备的(Co_{1-x}Ni_x)Si₂外延膜的厚度约110nm,电阻率为17μΩ·cm,高温稳定性达1000°C.用OME方法生长的硅化物,和TIME方法中Ti和Si会起反应不同,不容易造成桥连.这种通过OME方法生长三元硅化物薄膜和集成电路技术工艺兼容,值得进一步深入研究.

致谢 特别感谢复旦大学分析测试中心的沈孝良、施国顺老师所作XRD测试图谱.

参考文献

- [1] K. Tai, M. Okihara, M. Kageyama, Y. Harada and H. Onoda, *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(6): 3132—3138.
- [2] LIU Ping, LI Bingzong, SUN Zhen *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1994, **15**(4): 235—243 (in Chinese) [刘平, 李炳宗, 孙臻, 等, *半导体学报*, 1994, **15**(4): 235—243].
- [3] Qu Xinping, Li Bingzong, Ru Guoping *et al.*, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, **19**(9): 641—646 (in Chinese) [屈新萍, 李炳宗, 茹国平, 等, *半导体学报*, 1998, **19**(9): 641—646].
- [4] R. T. Tung, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(24): 3461—3463.
- [5] C. Detavernier, R. L. van Meirhaeghe, F. Cardon, R. A. Donaton and K. Maex, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(20): 2930—2932.
- [6] T. G. Finstad, D. D. Anfiteatro, V. R. Deline, F. M. D'Heurle, P. Gas, V. L. Moruzzi, K. Schwarz and J. Tersoff, *Thin Solid Films*, 1986, **135**: 229—243.
- [7] B. Z. Li, X. P. Qu, H. X. Mo, G. P. Ru and J. Liu, *Proceedings of VLSI Multilevel Interconnection Conference (VMIC)*, 1998, 201—206.
- [8] R. Pretorius, Christiaan C. Theron, A. Vantomme and J. W. Mayer, *Crit. Reviews in Solid State and Materials Science*, 1999, **24**(1): 1—62.

SiO_x Mediated Epitaxial Ternary Silicide (Co_{1-x}Ni_x)Si₂*

HAN Yong-zhao¹, LI Bing-zong¹, RU Guo-ping¹, QU Xin-ping¹, CAO Yong-feng¹, XU Bei-lei¹,
JIANG Yu-long¹, WANG Lian-wei², ZHANG Rong-yao³ and P. K. Chu⁴

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

(2 State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy,
The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(3 Department of Electronic Engineering and Materials Science & Technology Research Centre,
the Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China)

(4 Department of Physics & Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract: A ternary epitaxial (Co_{1-x}Ni_x)Si₂ thin film is grown by the solid state reaction of Co/Ni/SiO_x/Si(100) system and characterized by using various techniques, such as XRD, RBS and four-point probe. The results show that the oxide interlayer can act as a diffusion barrier. XRD and RBS spectra show that the (Co_{1-x}Ni_x)Si₂ film formed from Co/Ni/SiO_x/Si(100) system has the crystal orientation parallel to the substrate. In contrast, the film formed from Co/Ni/Si(100) system is polycrystalline, without any epitaxial relations with the substrate. The lattice constant of the ternary (Co_{1-x}Ni_x)Si₂ film is between that of CoSi₂ and NiSi₂ and therefore, the strain in a silicide film is lowered. The present film is about 110nm in thickness and its minimum channel yield (X_{min}) is 22%. The resistance of the epitaxial film is about 17μΩ • cm, with the thermal stability as high as 1000°C. Thus, the epitaxial film is comparable with a high quality CoSi₂ film.

Key words: ternary silicide; solid state reaction; epitaxy

PACC: 4450; 6855; 8115N **EEACC:** 0510D; 0520

Article ID: 0253-4177(2001)10-1269-05

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China(69776005).

HAN Yong-zhao male, was born in 1971, doctor candidate, majoring in microelectronic film materials.

LI Bing-zong male, was born in 1936, professor, tutor of doctor candidate, who is engaged in the education and study on microelectronic speciality.

RU Guo-ping male, was born in 1968, doctor, associate professor, who is engaged in the research on microelectronic film materials.

Received 3 November 2000, revised manuscript received 5 March 2001

©2001 The Chinese Institute of Electronics