

Co-Si 多层膜在稳态热退火中的 固相界面反应

顾 诠 陈维德 许振嘉

中国科学院半导体所, 北京 100083

中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080

(1992年2月26日收到; 1992年5月22日收到修改稿)

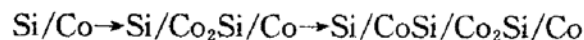
超高真空条件下, 采用电子束蒸发工艺在 Si(111) 衬底上交替蒸镀 200 Å 的 Co 和 Si 薄膜形成多层膜结构, 在恒温炉中作稳态热退火, 然后用 XRD、RBS 及 AES 等技术作分析, 研究了 Co-Si 多层膜固相反应的相序, 用四探针测量了反应生成的钴硅化物的电阻率. 结果表明, 随着退火温度的升高, 淀积在 Si(111) 上的 Co 膜逐步转化为 Co_2Si 、CoSi 和 CoSi_2 , 最后完全转化为 CoSi_2 . 在比单层膜低得多的温度下退火获得了电阻率较低、表面形态良好、晶粒很大的 CoSi_2 薄膜材料.

PACC: 7570, 6855; EEACC: 0520

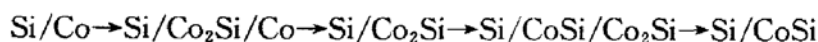
一、引 言

由于大规模集成电路发展的要求, 过渡金属硅化物的研究一直受到很大重视, 它具有基础和应用工艺研究两方面的重要意义^[1]. 钴的硅化物 (CoSi_2) 除了有很低的电阻率和很好的高温稳定性外^[2], 由于在 CoSi_2 中 Co 是移动物质^[3], 因而在自对准 MOS 工艺中可以避免横向生长而导致邻近栅与源和漏区短路的可能性, 而且 CoSi_2 与 Si 的晶格失配很小 (1.2%), 可实现固相外延, 并可制造出一种新的金属硅化物基区晶体管, 因此近年来钴硅化物的研究十分活跃.

采用稳态热退火形成硅钴化物的研究已有很多报道, 但有关 Si/Co 界面反应的相序仍有争论. G. J. Van Gurp^[4]、Van den Hove^[5] 和 Morgan^[6] 观察到的相序是 $\text{Si/Co} \rightarrow \text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$. Lau 等指出开始生成 Co_2Si , 其后在 Co 未耗尽时 Co_2Si 和 CoSi 可同时生长^[7], 这时 Co_2Si 、CoSi 和 Co 三相共存:



但 Tu 等则报道了不同的结果^[8], 认为开始生成 Co_2Si , 其后只有当 Co 耗尽了 Co_2Si 才逐渐转化为 CoSi, 即:



Lau 和 Tu 等都是在 Si(100) 衬底上蒸发 Co 膜经稳态热退火形成钴硅化物, 却得出上述

不同的相序. 陈维德等^[2]和张世表等^[9]与 Lau 的结论相同.

多层膜的研究近年来很受重视^[10], 由于它包含许多界面, 有利于研究界面反应、新物相的形成和反应动力学等, 从而揭示出固相反应详细而可靠的结果, 此外它又是一个双源扩散的夹心结构, 可望在较低温度下形成硅化物. 利用多层膜的物理特性还可以制备一些特殊元件如软 X 射线反射镜等. 过去对 Co-Si 体系的研究仅限于单层膜, 而多层膜的工作报道很少.

我们利用 X 射线衍射(XRD)、罗瑟福背散射(RBS)和俄歇电子谱(AES)以及四探针等技术, 对不同温度稳态热退火的 Co-Si 多层膜固相反应的反应相序和反应层的形貌进行了较详细的研究; 同时在较低的温度下退火, 获得了电阻率较低、表面形态良好、晶粒很大的 CoSi_2 薄膜材料.

二、实验方法

实验用衬底为 8—14 Ωcm 的 *p* 型直拉 Si(111) 单晶片, 经严格的化学清洗后在淀积 Co 膜前用氢氟酸稀液去除自然氧化层. Co 膜是在 Balzer 500 UMS 或 UTT 400 超高真空(1.3×10^{-5} — 1.3×10^{-6} Pa) 镀膜机中用电子束蒸发形成的, 蒸发前真空室压力为 1.3×10^{-6} Pa 或 5.3×10^{-7} Pa, 蒸发时增加到 6.7×10^{-5} Pa 或 8.0×10^{-5} Pa. 在室温下淀积, 衬底温升为 40 或 50 $^{\circ}\text{C}$, 蒸发速率为 2 \AA /秒. Co 源纯度 99.9%. 在衬底上交替蒸镀 200 \AA 的 Co 膜和 Si 膜, 样品结构如图 1 所示. 镀膜后在真空炉中(1.3×10^{-3} — 1.3×10^{-4} Pa) 退火, 温度范围为 310—810 $^{\circ}\text{C}$, 退火时间皆为 30 分钟.

样品退火后进行各种测量和分析以便研究 Co-Si 多层膜微结构的变化. XRD 分析在 D/max-RB X 射线衍射仪上采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射. RBS 分析由 3SDH2 \times 1MeV 串列静电加速器提供 2MeV $^4\text{He}^+$, 用 Si(Au) 探测器和 Canberra Series 80 MCA 接收和分析. AES 分析用 PHI 610 俄歇扫描微探针, 采用 3keV、0.5 μA 、45 $^{\circ}$ 入射角的电子束, 溅射深度剖面用 2.5keV、30 $^{\circ}$ 入射的 Ar^+ 束, 扫描区域为 $2 \times 2 \text{mm}^2$.

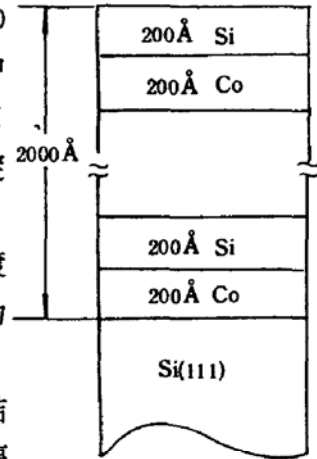


图 1 Co-Si 多层膜结构

三、实验结果

在室温下未退火样品的 RBS(图 2)和 AES 谱(图 3)清楚地显示出 5 层 Co 与 Si 的周期性结构, 而 XRD 谱(图 4a)只有 Co 和 Si 的衍射峰. 上述结果表明, Co 与 Si 在室温下未曾发生反应. AES 谱表明在超高真空中淀积, 碳和氧的含量均在分析检测限以下. 310 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 XRD 谱与未退火相同, 表明这时 Co 与 Si 仍未反应; 但其 RBS 谱与室温相比(图 2)表明, 310 $^{\circ}\text{C}$ 退火后 Co 与 Si 可能已有一定程度的扩散和混合.

340 及 370 $^{\circ}\text{C}$ 退火后的 XRD 谱(图 4(b))不仅观察到 Co 与 Co_2Si , 而且还有 CoSi 的衍射峰, 表明这时生成的硅化物薄膜是 Co_2Si 、 CoSi 和 Co 的混合物; 在 Co 耗尽前 Co_2Si 和

CoSi 能共同生长,这就证实了^[2,7,9]提出的三相共存的相序.透射电镜(TEM)的研究^[11]支持了这一结论.

当温度升到410℃时,XRD 分析表明(图4c),Co 和 Co₂Si 已消失,只剩下 CoSi 的衍射峰,这表明 Co 已耗尽,Co₂Si 已全部转化为 CoSi. RBS 分析(图5)证实了这一点. 510℃退火的 XRD 谱、RBS 和 AES 谱(未示出)均与410℃完全相似. 上述结果表明,410及510℃退火均生成了 CoSi 的唯一相.

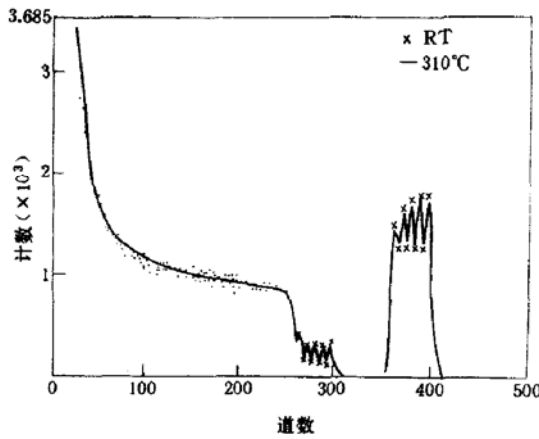


图2 室温下未退火及310℃30分退火,Co-Si 多层膜的 RBS 谱 入射角0°,3.8keV/道

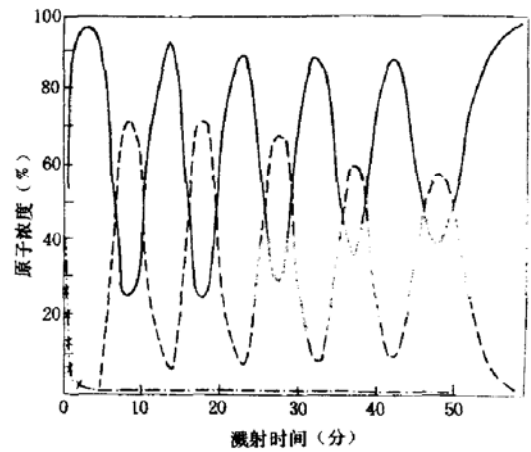


图3 室温下未退火 Co-Si 多层膜的 AES 谱
—Si, ---Co, -·-·-C, -×-×- O

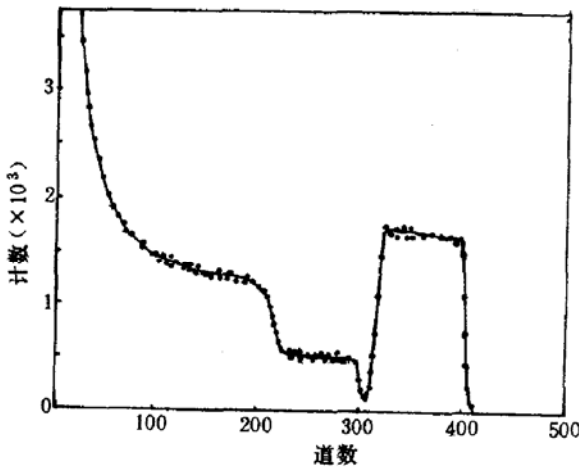


图5 410℃30分退火后 Co-Si 多层膜的 RBS 谱 入射角45°,3.9keV/道

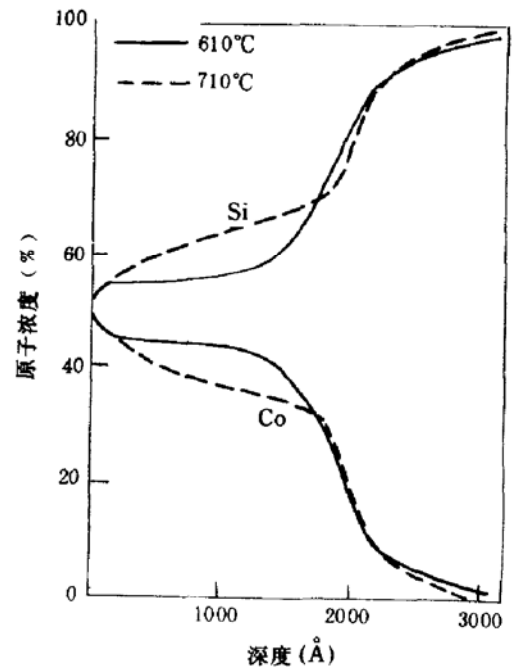


图6 610及710℃30分退火 Co-Si 多层膜的 RBS 分析原子浓度%的深度分布

610℃退火的 XRD 谱(图4d)除 CoSi 外出现了 CoSi₂的衍射峰,这表明 CoSi 已部分转化为 CoSi₂,而后者有明显的择优取向. RBS 分析(图6)表明,样品由表及里生成了 CoSi 与 CoSi₂的混晶层,越到内层生成的 CoSi₂越多. 710℃退火的 RBS 谱与610℃相似,可以看出随着温度的升高生成 CoSi₂的量相对增多.

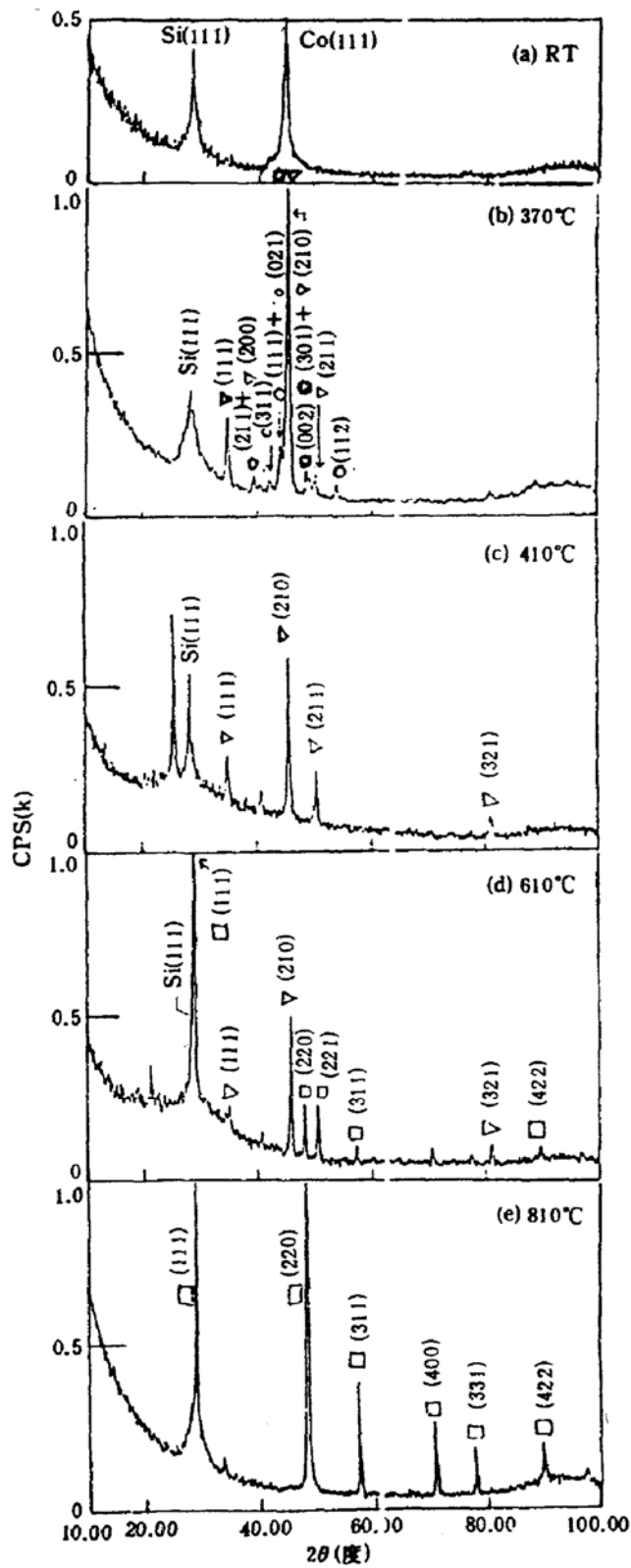


图4 Co-Si 多层膜的 XRD 谱 \diamond Co \circ Co₂Si ∇ CoSi
 \square CoSi₂ (a)室温未退火 (b)370°C 30分退火 (c)410°C 30分退火 (d)610°C 30分退火 (e)810°C 30分退火

当温度升到750和810°C时 XRD(图4(e))和 RBS(图7)分析表明(750°C和810°C的

RBS 谱完全相同), CoSi 已全部转化为 CoSi_2 而形成均匀的 CoSi_2 单层膜.

我们用四探针测量室温下方块电阻 R_{\square} 随退火温度的变化, 也证实了上述物相的变化, 750 和 810 $^{\circ}\text{C}$ 退火后电阻率分别为 27.5 和 19.7 $\mu\Omega\text{cm}$.

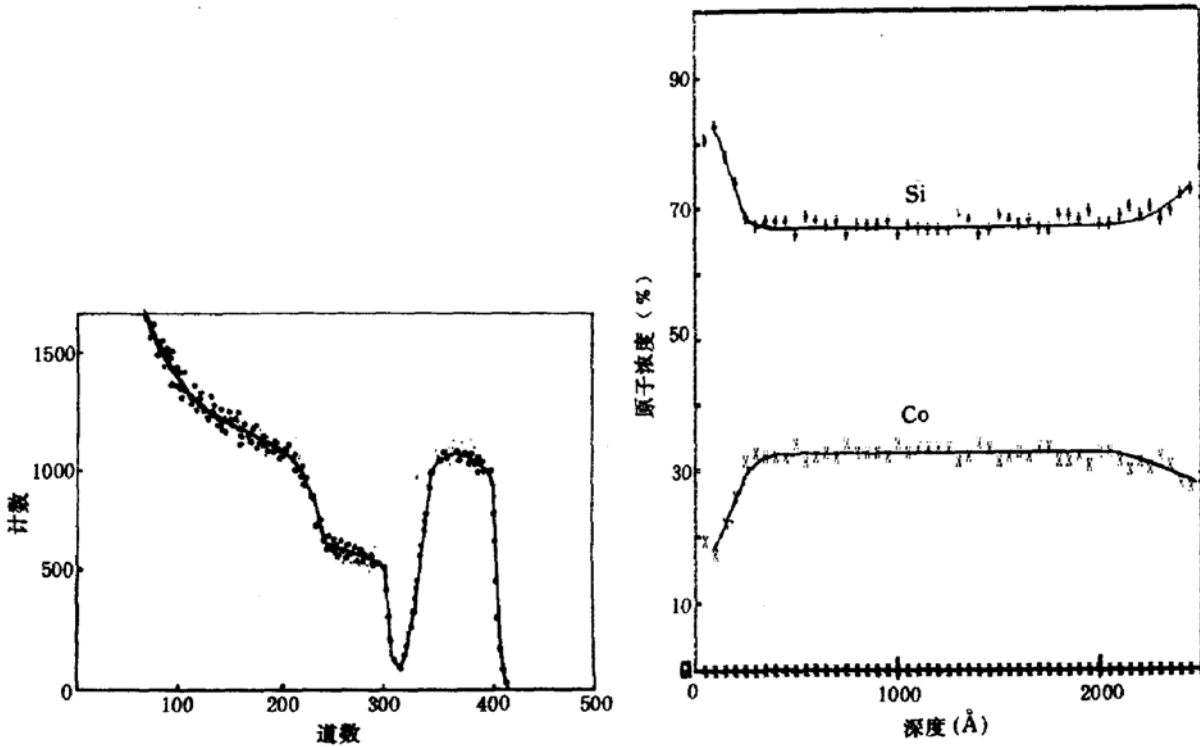


图7 750/810 $^{\circ}\text{C}$ 30分退火 Co-Si 多层膜的 RBS 谱 (a) RBS 谱: 入射角 0° , 3.8keV/道 (b) 原子浓度% 的深度分布

四、讨 论

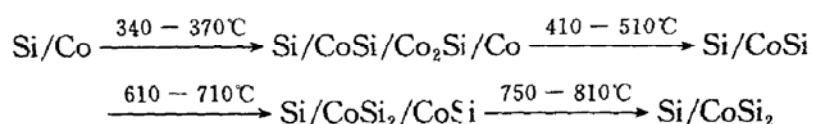
多层膜在不同温度下退火形成不同硅化物相的机理是一个涉及多种化学反应、多相平衡和双源扩散(多层膜是两面有扩散源的夹心结构)的很复杂的问题, 它不仅取决于热力学因素, 而且决定于动力学过程. 固相界面反应形成硅化物的主要驱动力, 有人认为是体系自由能的降低; 有人则强调输运过程、势垒等动力学因素才是主要驱动力. 如何辩证统一地作出较完善的理论处理仍是一个悬而未决的问题. Co-Si 体系在 310 至 340 $^{\circ}\text{C}$ 间首先形成何种硅化物可近似地用室温下标准状态化合物形成的热焓变化值 ΔH_f° 的大小来预测, 但不能以 $\text{KCal/g}\cdot\text{atm}$ 为单位作比较 (Co_2Si 和 CoSi 分别为 -9.2 及 -12.0 $\text{KCal/g}\cdot\text{atm}$) 而误认为“ CoSi 的形成自由能比 Co_2Si 大”, 从而预言“Co 与 Si 反应首先生成 CoSi ”^[8]. 应该用 KCal/mol 为单位作比较 (Co_2Si 和 CoSi 分别为 -27.6 及 -24.0 KCal/mol), 认定“ Co_2Si 的形成自由能比 CoSi 大”, 因而预言 Co 与 Si 反应将首先生成 Co_2Si , 这才与实验结果相符. XRD 分析表明, 340—370 $^{\circ}\text{C}$ 退火后 Co 未耗尽, Co_2Si 与 CoSi 能共同生长. 我们的 TEM 研究进一步证实了这一点, 因此我们确认了“三相共存”的现象. 在考虑相的形成及其变化时, 相图无疑是重要的依据之一, 但相图描述的只是平衡态, 用它只能预言在一定条件下可能存在的物相及其选择性生长, 却不能解释上述三相(三种固相)

共存的现象及某些体系的差异(如 Co-Si 不同于 Ni-Si). Gösele 等^[12]试图用扩散和界面势垒来解释固相界面反应的生长规律. 最近 Bene 提出了硅化物成核的动力学模型^[13],但迄今为止理论的现状仍不能令人满意.

前已述及,610及710℃退火的 RBS 谱(图6)表明,没有明显的分层结构. 结合 XRD 分析(图4(d))我们推断,样品由表及里生成了 CoSi 和 CoSi₂的混晶层,越到内层生成的 CoSi₂越多. Van Gorp 等^[4]在 Co-Si(100)或 Co-Si(111)中也曾见到类似现象:退火后生成了 Co₂Si 和 CoSi,但其 RBS 谱在 Co₂Si 和 CoSi 间及 CoSi 与 Si 间未形成台阶,表明没有明显的分层结构. Ziegler 等^[14]在 Hf-Si 中观察到 HfSi 和 HfSi₂的混晶分布于生长层中,他推测 Si 沿着 HfSi 的晶粒边界迅速扩散而与之作用生成 HfSi₂. HfSi₂成核很多而不局限于 Si 与 HfSi 的界面处. 我们认为,这种混晶现象与 CoSi₂的生长机制有关. D'Heurle 等^[15]称,在500℃以上 CoSi₂的生长可能是成核、扩散等机构的叠加,CoSi₂的生长机制比 Co₂Si 和 CoSi 复杂得多,尚需进一步深入研究.

五、结 论

对 Co-Si(111)多层膜作半小时的稳态热退火,随着退火温度的升高,淀积在 Si 上的 Co 膜逐步转化为 Co₂Si、CoSi 和 CoSi₂. 340—370℃退火后在 Co 耗尽前 Co₂Si 与 CoSi 能同时生长. 我们发现 Co₂Si 单相存在的温度范围很小,Co 存在时,Co₂Si 与 CoSi 同时生长的温度范围也很小,因而往往不容易观察到. 410—510℃退火后,仅有 CoSi 相存在. 610—710℃退火后,CoSi 逐渐转变为 CoSi₂,由表及里生成了深度分布缓变的 CoSi 和 CoSi₂的混晶层. 退火温度升高到750℃,CoSi 完全转变为 CoSi₂的单层膜. 由此我们确定了下列反应相序:



证实了 Lau 等人指出的相序^[2,7,9]. 应该指出,我们采用多层膜结构形成上述各种钴硅化物所需要的退火温度比文献^[2,7,8,9]要低得多,由此显示出多层膜的优越性:不仅有利于研究固相界面反应,而且将有益于器件工艺.

参 考 文 献

- [1] 许振嘉,“金属硅化物”,王守武主编,《半导体器件研究与进展》第二册 p.193—292,科学出版社(1990).
- [2] 陈维德等,半导体学报,11(11),859(1990).
- [3] C. D. Lien *et al.*, *Mater Res. Soc. Symp. Proc.*, **25**,51(1984).
- [4] G. J. Van Gorp *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **46**(10),4301(1975).
- [5] L. Van den hove *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**,1358(1986).
- [6] A. E. Morgan *et al.*, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, **134**,925(1987).
- [7] S. S. Lau *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **49**,4005(1978).
- [8] K. N. Tu *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **53**,4406(1982).
- [9] 张世表等,真空科学与技术,10(2),104(1990).
- [10] Eds. by P. Dhez and C. Weibuch, “Physics, Fabrication and Application of Multilayered Structure” Nato ASI

Series Plenum Press (1988).

- [11] 顾淦等, 半导体学报, 待发表.
- [12] U. Gösele and K. N. Tu, *J. Appl. Phys.*, **53**(4), 2252(1982).
- [13] R. W. Bene, *J. Appl. Phys.*, **61**(5), 1826(1987).
- [14] J. F. Ziegler *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **44**(9), 3851(1973).
- [15] F. M. D'Heurle *et al.*, *Thin Solid Films*, **128**, 283(1985).

Interfacial Reaction in Co-Si Multilayer Films

Gu Quan, Chen Weide and Hsu Chenchia

Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083

(Received 26 February 1992; revised manuscript received 22 May 1992)

Abstract

Alternating layers of Si (20 nm thick) and Co (20 nm thick) up to 10 layers were deposited by electron evaporation under ultrahigh vacuum conditions on Si (111) substrate. We have investigated the phase sequence of Co-Si multilayer films by XRD, RBS and AES, and determined the sheet resistance of the formed silicides by four point probe technique. With increasing annealing temperature, it was found that the Co-Si multilayer films were transformed into Co_2Si , CoSi and CoSi_2 , finally into CoSi_2 entirely. Using this technology, we made a CoSi_2 film with very large grain size, low resistivity and good surface morphology.

PACC: 7570, 6855; **EEACC:** 0520