

Co/Ti/Si 三元固相反应外延生长 CoSi_2 薄膜

刘平 李炳宗 孙臻 顾志光 黄维宁

(复旦大学电子工程系 上海 200433)

周祖尧 倪如山

(中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室 上海 200050)

摘要 研究采用 Co/Ti/Si 三元固相反应的方法生长外延 CoSi_2 薄膜。通过选择适当的热处理条件,采用多步退火,在 Si(100) 和 Si(111) 衬底上均成功获得外延 CoSi_2 薄膜。实验用 XRD、TEM、RBS/channeling 等测试技术分析 CoSi_2 薄膜外延特性,得到的 CoSi_2 薄膜的 RBS/channeling 最低产额 $\chi_{\min}$ 达到 10—14%。实验对 $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ 样品,分别沿 Si 衬底的 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 11\bar{4} \rangle$ 晶向进行背散射沟道测量。结果发现,沿 Si $\langle 110 \rangle$ 晶向得到的 CoSi_2 背散射沟道产额显著高于沿 Si $\langle 11\bar{4} \rangle$ 晶向的产额,这表明在 Si(111) 衬底上生长的 CoSi_2 外延薄膜晶体具有 B 型结构。

PACC: 6855, 6860; **EEACC:** 0510D, 0520

1 引言

外延金属硅化物薄膜由于具有缺陷密度低、硅化物/硅界面平整等优越性能,而使其具有更好的应用前景。 CoSi_2 除了具备低电阻率、稳定性好等优良性质外,它的另一个重要特征就是其晶体结构与晶格常数与 Si 非常接近,晶格失配为 1.2%,因此,在 Si 衬底上外延生长 CoSi_2 薄膜成为可能。在 Si 衬底上制备单晶 CoSi_2 外延层,国际上大多是采用分子束外延(MBE)和超高真空(UHV)下淀积 Co 膜和 Co/Si 热处理的方法^[1,2]。外延 CoSi_2 薄膜已正在用于研制新型微电子器件^[3]。

Co/Ti/Si 三元体系经两步退火和两步选择腐蚀可形成自对准 TiN/CoSi₂ 复合薄膜^[4]。本工作在此基础上,改进热处理条件,研究通过 Co/Ti/Si 三元体系固相反应分别在 Si(100) 和 Si(111) 衬底上生长外延 CoSi_2 薄膜。这项研究在国外也是刚刚起步,1991 年美国 Intel 公司 D. B. Fraser 等研究人员首次报道了采用类似的方法,在 Si(100) 衬底上生长外延 CoSi_2 薄膜的研究结果^[5]。之后,这方面的研究开始受到更多的重视^[6-9]。本文将本研究工作的结果与国外的报道相比较,并对三元固相反应中界面 Ti 的影响、 CoSi_2 外延生长过程、 CoSi_2 薄膜外延类型等一些问题进行探讨。

2 实验

实验所用硅片为 8—13 Ωcm 的 p-Si(111) 和 5—8 Ωcm 的 p-Si(100)。Si 片经标

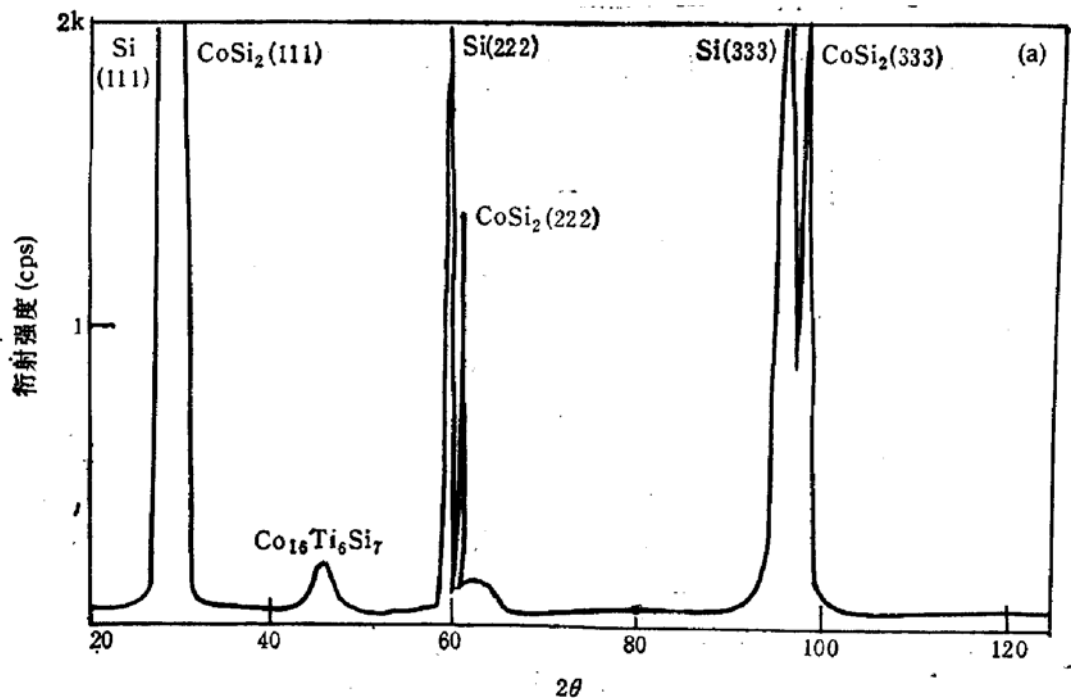
准 RCA 清洗工序后,装入 OXFORD 多功能溅射仪真空系统。在不破坏真空的条件下采用 Ar 离子束溅射先后连续淀积 20nmTi 膜和 36nmCo 膜。本底真空度高于 1×10^{-4} Pa, 溅射时氩气真空度为 1×10^{-2} Pa。采用氮气氛卤素钨灯加热退火对 Co/Ti/Si 样品进行热处理。对 Co/Ti/Si 样品的热处理分为两个阶段。第一阶段为低温退火,在 550—700℃ 之间进行,这个阶段包括 550℃、2 分钟和 700℃、5 分钟两步退火;第二阶段为高温退火,在 750—900℃ 之间进行,在这个阶段中,退火温度从 750℃ 逐步上升到 900℃,时间控制在 4—5 分钟。用 X 射线衍射 (XRD)、剖面透射电子显微像 (XTEM)、选区透射电子衍射 (SAD)、背散射沟道分析技术 (RBS/Channeling) 和俄歇电子能谱 (AES) 等方法对 Co/Ti/Si 经热处理形成的薄膜的晶体结构进行了测试和分析。

3 结果与讨论

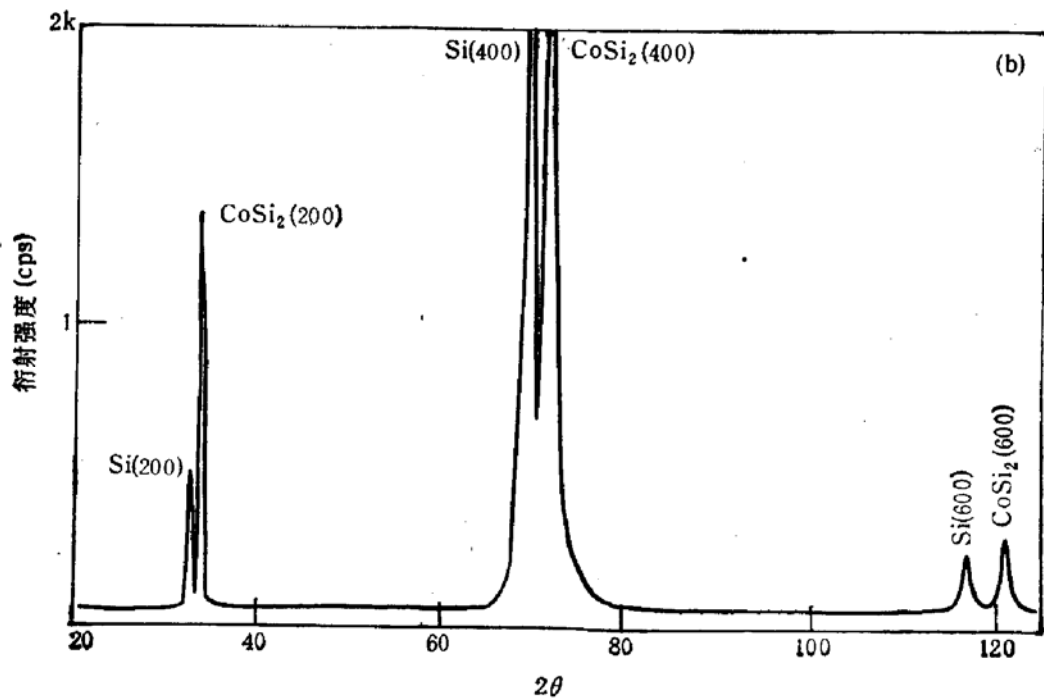
图 1 为 Co/Ti/Si (111) 和 Co/Ti/Si (100) 经热处理后的 XRD 谱。图中显示 CoSi_2 的强衍射峰,而且非常显著的一点是, XRD 谱只检测到分别与 (100) 和 (111) Si 衬底晶向一致的 CoSi_2 (100) 和 CoSi_2 (111) 系列衍射峰。与 Co/Si 直接反应得到的包含多晶面衍射的 CoSi_2 薄膜 XRD 谱比较可知,采用此方法得到的 CoSi_2 薄膜具有较好的外延单晶衍射性质。图 1(a) 除了 CoSi_2 (111) 系列的衍射峰外,图中还能看到 $\text{Co}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ 三元硅化物和 TiN 的弱衍射峰,这与 Co/Ti/Si 经过两步退火后形成的薄膜结构的 AES 谱相附^[4]。图 1(b) 中没有看到明显的 Co-Ti-Si 和 TiN 的衍射峰,可能是由于它们信号太弱,在仪器的灵敏度范围内有时很难检测到它们的衍射信号。图 1 与 Co/Si 直接固相反应形成 CoSi_2 薄膜的 XRD 结果^[10]显著不同,尽管 Co/Si (111) 固相反应具有较强的择优晶向,但仍然可以检测到其它晶面的衍射峰;而 Co/Si (100) 反应形成的 CoSi_2 (400) 衍射较弱,以致与往往被邻近的 Si (400) 强衍射峰所掩盖。然而本实验在 Si (100) 衬底上形成可完全区分于 Si (400) 的 CoSi_2 (400) 强衍射峰,这正是由于 CoSi_2 在 Si (100) 衬底上外延生长而使其衍射信号显著增强。

采用 400kV 电子加速电压对热处理后的样品进行 TEM 测试,图 2 (见图版 I) 为 Co/Ti/Si (111) 经热处理后形成薄膜的 XTEM 照片,照片清楚地显示经 Co/Ti/Si 固相反应形成的薄膜结构: TiN/Co-Ti-Si/ CoSi_2 /Si。在整个 CoSi_2 薄膜区域内均匀、无 CoSi_2 晶粒边界,尤其显著的是, CoSi_2 薄膜与 Si 衬底之间有着非常平整的界面,这明显优于 Co/Si 直接固相反应形成多晶 CoSi_2 薄膜与 Si 衬底之间的界面。图中显示了 CoSi_2 /Si 界面处得到的选区透射电子衍射花样,它是典型的面心立方单晶体 {112} 晶带轴的衍射图。它实际上包括 CoSi_2 和 Si 两者的衍射信号,但由于 CoSi_2 和 Si 都是面心立方晶体结构,而且晶格常数非常接近,因此它们的衍射斑点基本上重合在一起,这反映了 CoSi_2 薄膜单晶外延性质。

为了对 CoSi_2 薄膜进行 RBS/Channeling 分析,用 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 溶液将热处理后的薄膜样品表面的 TiN 腐蚀掉。分析所用 He^+ 束能量为 2MeV, 散射角度为 165° 。图 3 为采用本实验方法分别在 Si (111) 和 Si (100) 衬底上形成的 CoSi_2 薄膜随机谱和沿衬底晶向的定向谱。由图可见,本实验获得的 RBS 定向谱显示出明显的沟道效应,沟道



(a) Co/Ti/Si(111)



(b) Co/Ti/Si(100)

图1 Co/Ti/Si 经热处理后的 XRD 谱

谱中在 Si(111) 衬底上形成的 CoSi_2 薄膜分别对应于以 Si 和 Co 的背散射信号的最低产额 $\chi_{\min}$ 分别为 10% 和 11%; 在 Si(100) 衬底上形成的 CoSi_2 薄膜的 $\chi_{\min}$ 分别为 13% 和 14%; 这些数值均明显低于国外最近用类似方法得到的最低产额 17—18%^[5]. RBS/Channeling 结果表明了采用本实验方法形成的 CoSi_2 薄膜具有较好的外延性质.

从图 3 中的沟道谱可以看出, 在 180—190 道范围内存在明显的位于薄膜表面的 Ti 背散射信号, 这部分 Ti 信号来自于 TiN 和 CoSi_2 之间的一层较薄的 Co-Ti-Si 三元硅化物过渡层. 在表面 TiN 被腐蚀去以后, 这层三元硅化物仍然存在于 CoSi_2 表面.

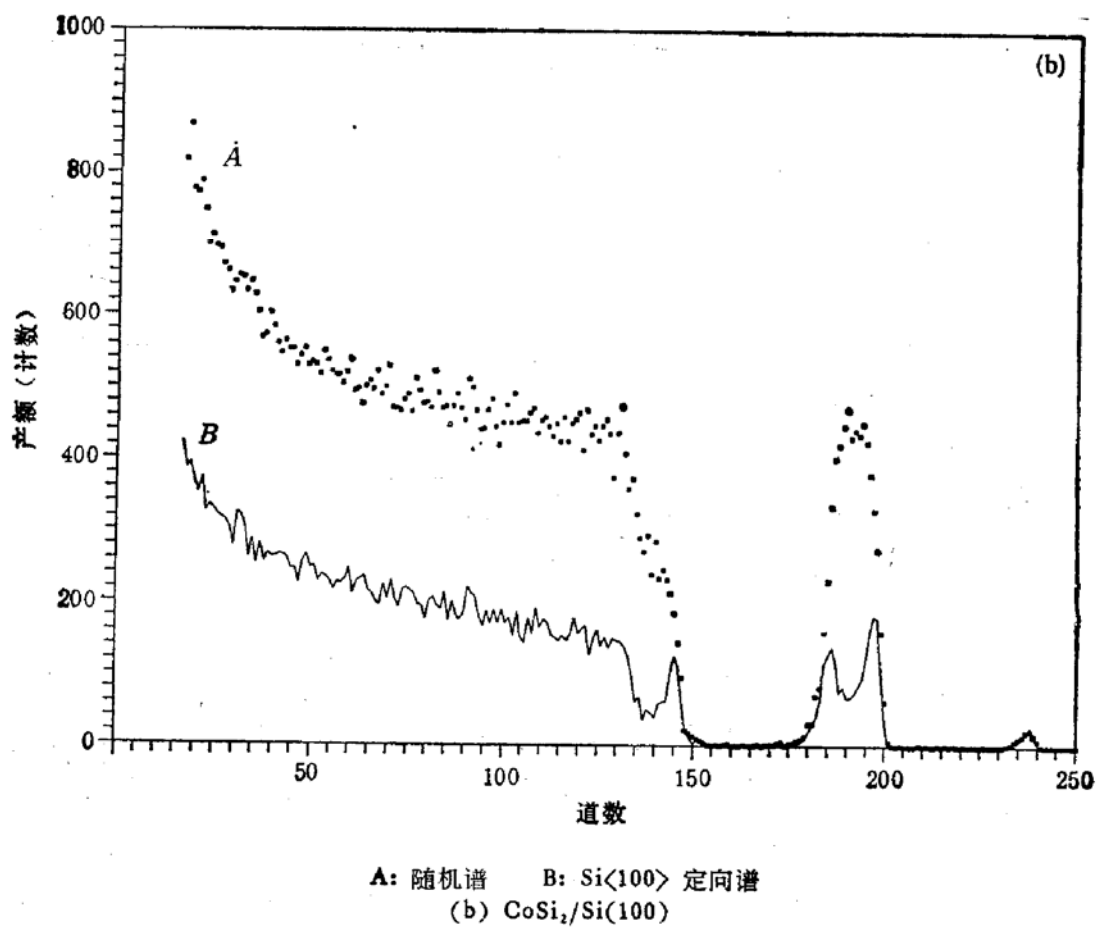
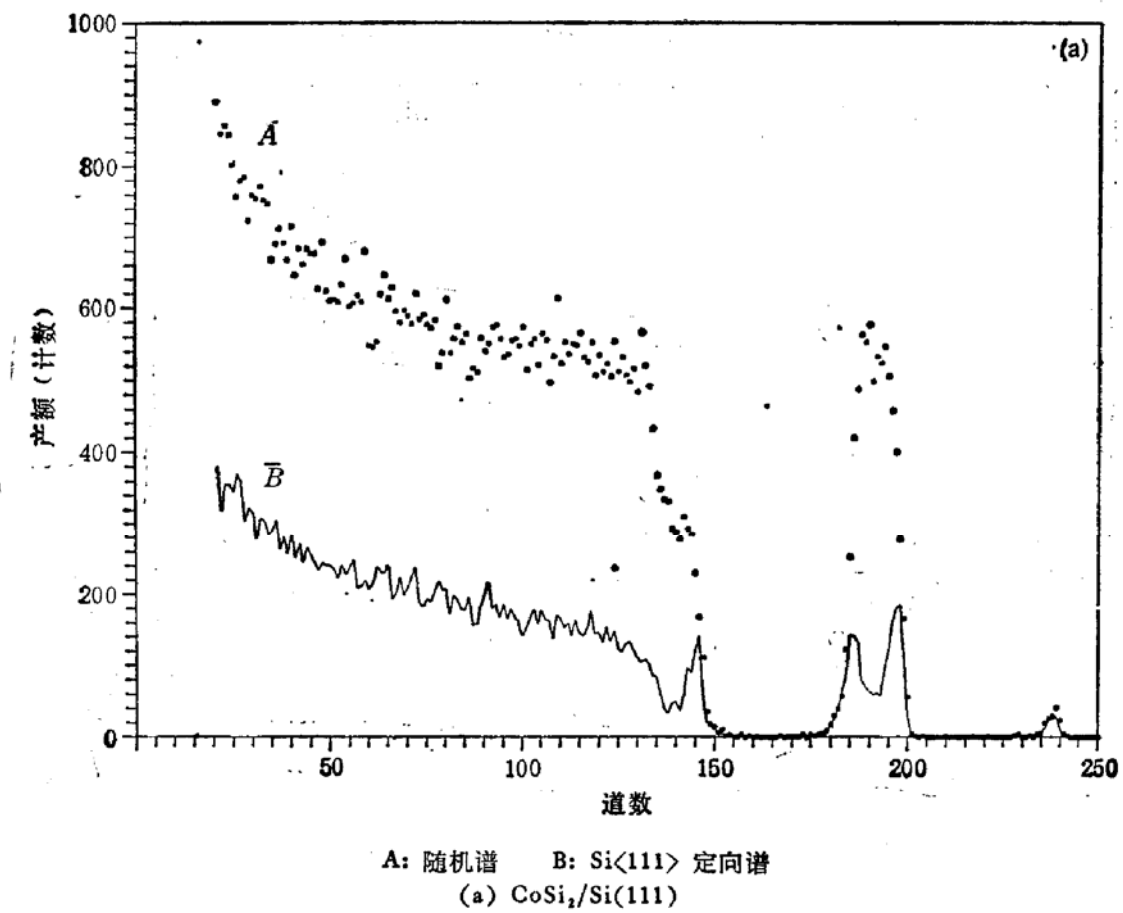


图3 在 $\text{Si}(111)$ 和 $\text{Si}(100)$ 衬底上形成的 CoSi_2 薄膜 RBS 随机谱和定向谱

AES 测试也表明在腐蚀后的薄膜样品表层一定的深度内可以看到明显的 Ti 元素的俄歇信号,但在内部只有 Co、Si 俄歇信号,如图 4 的 AES 原子深度分布所示。从 RBS 谱还可发现在热处理后样品表面存在少量的 W,这是由于离子束溅射过程中,从离子枪出射的 Ar^+ 束经过中和灯丝,灯丝中的 W 少量地混杂在被淀积的金属膜内,并随固相反应分凝到 CoSi_2 薄膜表面。

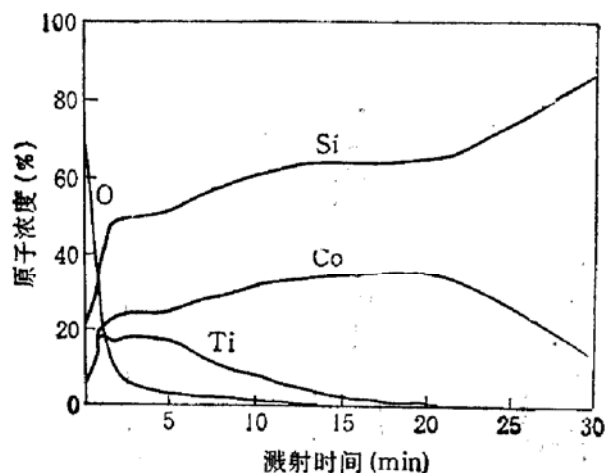


图 4 图 3 样品的 AES 原子深度分布

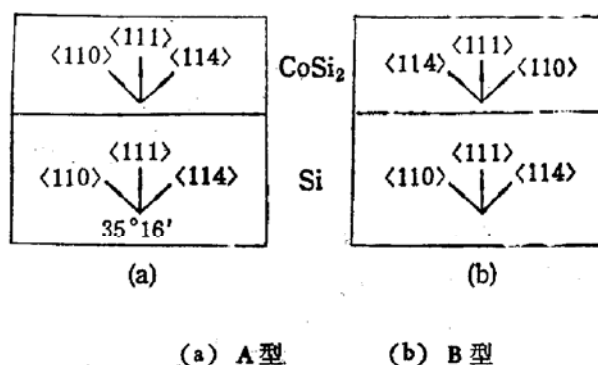


图 5 在 Si(111) 衬底上生长的外延硅化物薄膜晶体的两种类型结构示意图

在 Si(111) 衬底上生长的外延薄膜一般可分为 A 型和 B 型两种不同的外延结构。A 型结构指外延薄膜晶体中的各个晶向完全与 Si 一致。而晶体的各个晶向往往存在较好的对称性, B 型结构就是指外延薄膜晶体中以 $\langle 111 \rangle$ 晶向为转轴, 将原来的 A 型结构旋转 180° 所对应的另一种外延结构。立方晶体(110)和(114)两个晶面与(111)晶面之间的夹角均为 $35^\circ 16'$, 在 Si(111) 衬底上生长的 CoSi_2 薄膜晶体存在图 5 所示的两种可能的结构。实验对 $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ 样品, 分别沿 Si 衬底的 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 114 \rangle$ 晶向进行 RBS/Channeling 测量。结果发现, 沿 Si $\langle 110 \rangle$ 晶向得到的 CoSi_2 背散射沟道产额显著高于沿 Si $\langle 114 \rangle$ 晶向的产额, 如图 6 所示。这表明, CoSi_2 外延薄膜晶体是 B 型结构。

Co/Si 固相反应对反应前 Si 表面的自然氧化层非常敏感。由于自然氧化层是很难避免的, 反应形成的 CoSi_2 薄膜一般为多晶。由于晶粒边界的存在, 往往使 CoSi_2/Si 界面呈现程度不一起伏。L. Van den Hove^[11] 曾报道了 Si 表面暴露大气时间越长, CoSi_2/Si 界面起伏程度越大, 而 Ti 对氧是有较强的吸附作用。在 Co/Ti/Si 三元固相反应的初始阶段, Ti 可分解 Si 表面的自然氧化层, 起到“清洁” Si 表面的作用, 为下一步的 Co-Si 固相反应提供了一个原子级清洁的 Si 表面。这是 CoSi_2 的外延生长极为重要的条件。在整个 CoSi_2 的外延生长过程中, Co-Ti-Si 三元硅化物起着 Co 扩散源作用, 为它下面的 CoSi_2 外延生长提供 Co 原子, 同时也使 Co-Si 反应的速率受到控制, 这使得 Co 原子有机会寻找能量最低的晶格位置, 形成原子排列整齐的外延薄膜。这也是有益于 CoSi_2 的外延生长的重要因素之一。实验发现选择适当的热处理工艺, 对 Co/Ti/Si 三元固相反应形成的 CoSi_2 外延质量有着密切的关系。

在以往报道中, 由于 $\text{CoSi}_2(111)/\text{Si}(111)$ 界面能较低, 通过分子束外延或超高真空条件下 Co/Si 固相反应一般可在 Si(111) 衬底上生长外延 CoSi_2 薄膜, 而在 Si(100) 衬底上却很难获得外延的 CoSi_2 薄膜。本实验在非超高真空条件下, 通过 Co/Ti/Si 三

元固相反应成功地在 Si(100) 衬底上生长外延 CoSi_2 。

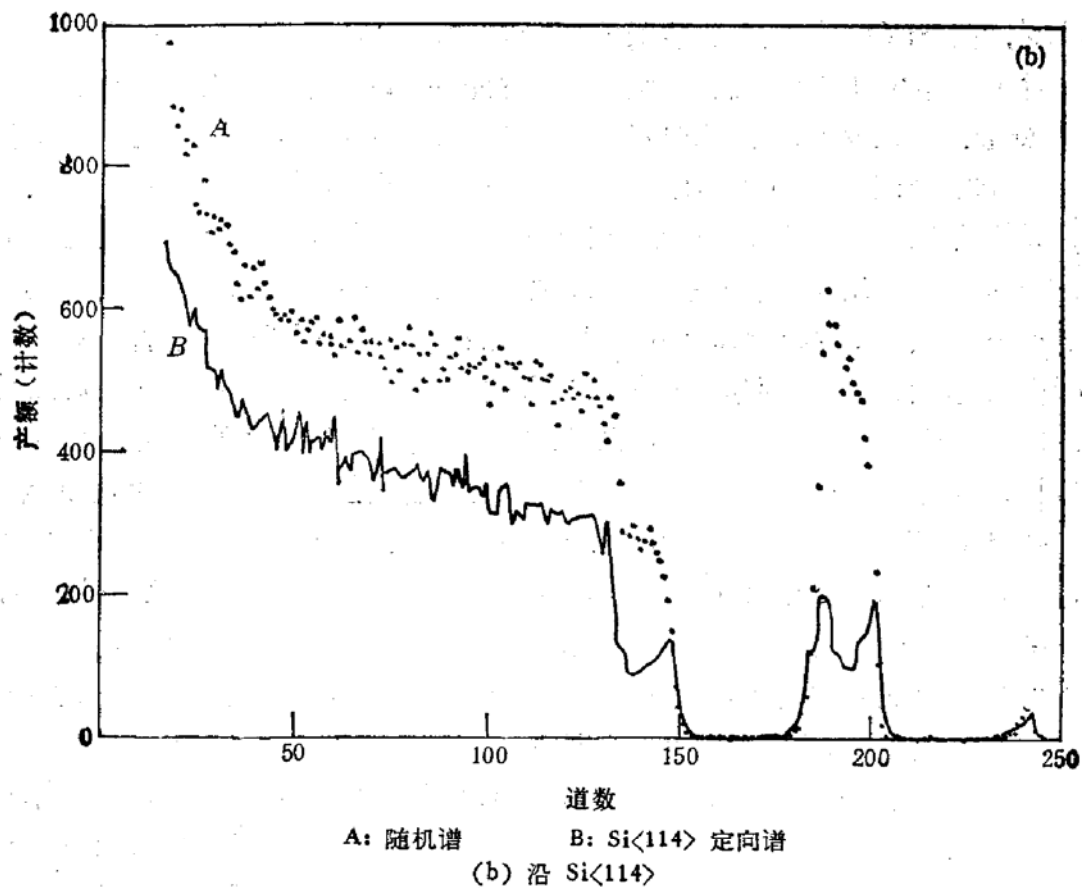
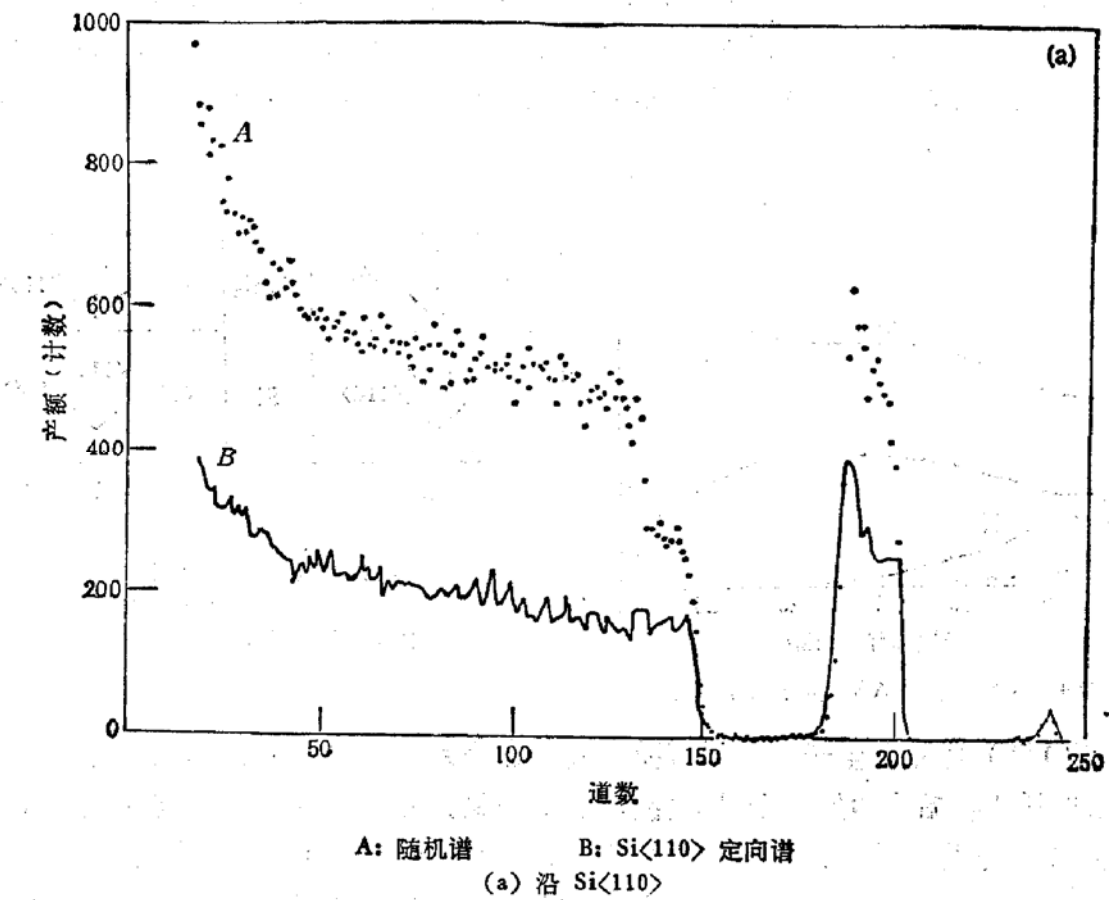


图6 对 $\text{CoSi}_2/\text{Si}(111)$ 样品分别沿 Si<110> 和 Si<114> 晶向的 RBS 沟道谱

4 结论

在非超高真空条件下,选择适当的热处理条件,通过 Co/Ti/Si 三元体系固相反应成功地在 Si(111) 和 Si(100) 衬底上均获得外延 CoSi₂ 薄膜。实验采用 XRD、XTEM、选区电子衍射和 RBS/Channeling 等测试技术对 CoSi₂ 薄膜外延特性进行了研究。由 RBS/Channeling 结果得到的 Si(111) 和 Si(100) 衬底上生长外延 CoSi₂ 薄膜的最低产额达到 10—14%, 均明显低于国外最近用类似方法得到的最低产额。表 1 列出了本工作结果以及国外最近发表的结果。对 CoSi₂/Si(111) 薄膜样品分别沿 Si 衬底 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 114 \rangle$ 晶向的 RBS/Channeling 测试结果表明, CoSi₂ 外延薄膜晶体具有 B 型结构。

表 1 本工作获得外延 CoSi₂ 薄膜的 RBS/Channeling 最低产额值 ($\chi_{\min}$)
与国外最近研究结果比较

样品结构	Intel [5]		本 工 作	
	$\chi_{\min}(\text{Si})$	$\chi_{\min}(\text{Co})$	$\chi_{\min}(\text{Si})$	$\chi_{\min}(\text{Co})$
CoSi ₂ /Si(100)	17%	18%	13%	14%
CoSi ₂ /Si(111)	—	—	10%	11%

参 考 文 献

- [1] A. Fischer, W. Slijberman, K. Nakagawa, R. Smith, J. van der Veen, and C. Bulle-Lieuwma, J. Appl. Phys., 1988, 64: 3005.
- [2] J. R. Jimenez, L. J. Schowalter, L. M. Hsiung, K. Rajan, S. Hashimoto, R. D. Thompson and S. S. Iyer, J. Vac. Sci. Technol., 1990, A8: 3014.
- [3] T. Ohshima, N. Nakamura, K. Nakagawa, K. Yamaguchi and M. Miyao, IEDM Technical Digest, 1991, 33.
- [4] 刘平, 李炳宗, 顾志光, 孙臻, 黄维宁, 姜国宝, 卢焯, 半导体学报, 1993, 14(7): 434.
- [5] M. L. A. Dass, D. B. Fraser and C. S. Wei, Appl. Phys. Lett., 1991, 58: 1308.
- [6] K. Barmak, L. A. Clevenger, P. D. Agnello, E. Ganin, M. Copel, P. Dehaven, J. Falta, F. M. d'Heurle and C. Cabral Jr., 1991 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA.
- [7] F. Hong, B. Patnaik and G. A. Rozgonyi, 1991 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA.
- [8] B. Z. Li, P. Liu, Z. Sun, Z. G. Gu, W. N. Huang, G. B. Jiang, F. Hong and G. A. Rozgonyi, the 9th International IEEE VLSI Multilevel Interconnection Conference, June, 1992, USA.
- [9] P. Liu, B. Z. Li, Z. Sun, Z. G. Gu, W. N. Huang, Z. Y. Zhou and R. S. Ni, The 3rd International Conference on Solid State and Integrated Circuit Technology, October, 1992, Beijing, China.
- [10] 刘平, 李炳宗, 姜国宝, 黄维宁, 沈孝良, R. G. Aitken, K. Danashvar, 半导体学报, 1992, 13: 302.
- [11] L. Van den Hove, R. Wolters, K. Maex, R. Keersmaecker and G. Declerck, IEEE Trans. Electron Devices, 1987, ED34:554.

Epitaxial Growth of CoSi_2 Films by Solid State Reaction of Co/Ti/Si

Liu Ping, Li Bingzong, Sun Zhen, Gu Zhiguang and Huang Weining

(Dept. of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai, 200433)

Zhou Zuyao and Ni Rushan

(Ion Beam laboratory, Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050)

Abstract Epitaxial CoSi_2 growth from ternary solid state interaction of Co/Ti/Si was investigated. By a proper multi-step annealing procedure, it was succeeded in epitaxial growth of CoSi_2 thin films on both $\text{Si}(100)$ and $\text{Si}(111)$ substrates. AES, XRD, TEM and RBS/channeling were employed to characterize the epitaxial CoSi_2 films growth. The minimum yield obtained from RBS/channeling measurement for epitaxial CoSi_2 films was in the range of 10—14%, that is lower than the values reported in literatures very recently. RBS/channeling measurements performed along the $\langle 110 \rangle$ and $\langle 114 \rangle$ directions of the Si substrate show that the epitaxial CoSi_2 on $\text{Si}(111)$ has type B orientation.

PACC: 6855, 6860; **EEACC:** 0510D, 0520