

Co、Ti/Si_{1-x}Ge_x 薄膜快速退火固相反应结构和组分研究*

元文杰 李炳宗 黄维宁 顾志光

(复旦大学电子工程系 上海 200433)

张翔九 盛 麓 胡际璜 吕宏强 卫 星

(复旦大学表面物理实验室 上海 200433)

沈 孝 良

(复旦大学测试分析中心 上海 200433)

摘要 本文首次研究金属 Co 与分子束外延 Si_{1-x}Ge_x 单晶薄膜快速热退火 (RTA) 固相反应, 并对比了 Co、Ti 与 SiGe 固相反应时不同的反应规律。实验采用 RBS、AES、XRD、SEM 等分析和测试手段对样品的组分和结构等薄膜特性进行检测。实验发现, Co/Si_{0.8}Ge_{0.2} 在 650℃ 热退火后形成组分为 Co(Si_{0.8}Ge_{0.2}) 的立方晶系结构, 薄膜具有强烈择优取向; 900℃ 处理温度, 有 CoSi₂ 形成, 同时 Ge 明显地向表面分凝。TiN/Ti/Si_{0.8}Ge_{0.2} 固相反应时, 850℃ 处理可以形成 Ti(Si_{1-x}Ge_x)₃ 三元结构, 并以 (004) 晶面为择优取向, 薄膜均匀平整, 电阻率达到 TiSi₂ 最低值范围, 高温处理未发生组分分凝。从生成物的晶体结构和形成热差异上对实验结果进行了分析。

PACC: 6822, 6855, 6860, 7340L, 7340N; **EEACC:** 2550F

1 引言

七十年代末以来对金属与硅固相反应制备高性能硅化物导电薄膜的研究非常活跃, 金属硅化物在超大规模和甚大规模集成电路 (VLSI/ULSI) 中正获得越来越广泛的应用^[1]。最近几年随着分子束外延 (MBE) 等单晶薄膜生长技术的迅速发展, Si/SiGe 异质结构新型器件成为人们竞相研究的一个热点^[2]。发展 SiGe 异质结构器件, 需要研究金属与 SiGe 层相互作用的规律, 为器件提供良好的金属化接触。然而, 目前对金属与 SiGe 合金层相互作用规律的了解还比较少, 这是一项新课题。

最近, Cornell 大学的 Q. Z. Hong^[3,4] 等人对 Pt 金属与 SiGe 合金固相反应的研究表明, Pt/SiGe 固相反应将形成 PtSi 和 PtGe 的合金, 并且在 400—650℃ 温度范围内发生分凝现象。IBM 公司的 O. Thomas^[5-7] 等人对 Ti 与 SiGe 固相反应进行过研究, 其研究结果表明 Ti/SiGe 反应将形成 Ti(Si, Ge) 三元化合物, 并与 Ti/Si 互作用情况进

* 国家自然科学基金资助项目

1992 年 11 月 21 日收到初稿, 1993 年 2 月 23 日收到修改稿

行了对照。另外有人研究 Pd/SiGe^[8] 固相反应规律, Liou^[9] 等人报道了对 Pt、Pd 与 SiGe 外延层界面反应和肖特基接触特性的研究结果。他们对金属/SiGe 合金固相反应的研究都是采用长时间常规扩散炉退火, 本文采用快速热退火首次对 Co 与分子束外延 Si_{1-x}Ge_x 薄膜快速退火固相反应情况进行研究, 而且与 TiN/Ti/Si_{1-x}Ge_x 固相反应进行了比较。实验结果显示, 由于 Co、Ti 与 SiGe 固相反应时生成物的晶体结构等方面的差异, Co/SiGe 与 TiN/Ti/SiGe 的固相反应呈现不同的反应规律。

2 实验

衬底材料为电阻率 7—12Ωcm 的 n 型 (100) 硅片。经化学清洗后, 用分子束外延 (MBE) 方法生长 Si_{1-x}Ge_x 应变单晶层, 其中 $x = 0.2$, SiGe 层不掺杂。外延生长时真空度为 $2.66\text{—}6.65 \times 10^{-7}\text{Pa}$, 生长速率为 0.1nm/s, 生长温度一般在 450℃ 左右。SiGe/Si 样品经 RCA 清洗, HF 酸 (1:40) 腐蚀 30 秒, 去离子水冲洗十分钟后甩干, 装入溅射台。金属薄膜淀积采用 Oxford 多功能溅射台, 用离子束溅射方法淀积厚度不同的 Co、Ti 金属膜。工作真空保持 $5.98\text{—}7.31 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 溅射速率约为 0.08nm/s。样品热处理采用卤素钨灯辐照快速退火, 在国产 KST-2 型快速热处理设备上, 退火时用 N₂ 气体保护, 流量为 2L/min。快速退火升温速率快, 反应时间短, 可减少 SiGe 外延层经受高温的时间, 以保持其晶格完整。

采用 RBS、AES、XRD、SEM 及四探针薄层电阻测试等手段对样品进行测试分析。RBS 测试采用 2MeV He⁺ 离子测量薄膜经不同温度退火后的组分变化, AES 测试用 PHI-590 型扫描俄歇微探针, 以 Ar⁺ 离子对样品进行刻蚀; XRD 观测反应生成物的晶相, SEM 和四探针测试分别观测薄膜的形貌和电导性能。

3 结果和讨论

3.1 Co/Si_{0.8}Ge_{0.2} 薄膜固相反应

图 1 所示为 Co(30nm)/SiGe(500nm)/Si 样品经不同温度退火处理后的 RBS 谱。箭头指出各种元素的表面背散射能量位置。由于 Ge、Co 原子序数接近, 它们的背散射谱在一定能量范围内交叠。结果表明, 经 650℃, 1 分钟退火, Co/SiGe 发生明显反应; 经 800℃ 处理, Co 峰进一步降低, 表面 Ge 含量增加; 900℃ 处理, 表面 Ge 分凝现象显著。因此, 随退火温度升高, Ge 向薄膜表面偏析。同时, Co 逐步向薄膜内部扩散, 经 900℃ 退火, Co 信号前沿已经明显偏离表面背散射能量位置, 表明表面一薄层内不含 Co 成分。

Co/SiGe 固相反应组分变化情况进一步由 AES 深度分布给出, 图 2(a) 为经 650℃, 1 分钟处理后的 AES 深度分布, 表面形成 Co、Si、Ge 组分均匀的区域, 表明在该退火温度, Co/SiGe 反应较均匀, 薄膜中硅化钴和锗化钴可能同时生成, 也可以认为是锗取代部分硅化钴中的硅形成准稳态的硅锗化钴。(b) 所示为 900℃, 1 分钟处理样品深度分布变化情况, 正如 RBS 结果显示, 表面有 Ge 聚集, Co 向薄膜内部扩散显著, 最表面层不含 Co 成分; 考虑到 Si、Ge、Co 的 AES 灵敏度因子 [Si-LMM(92eV): 0.35; Co-LMM (775eV):

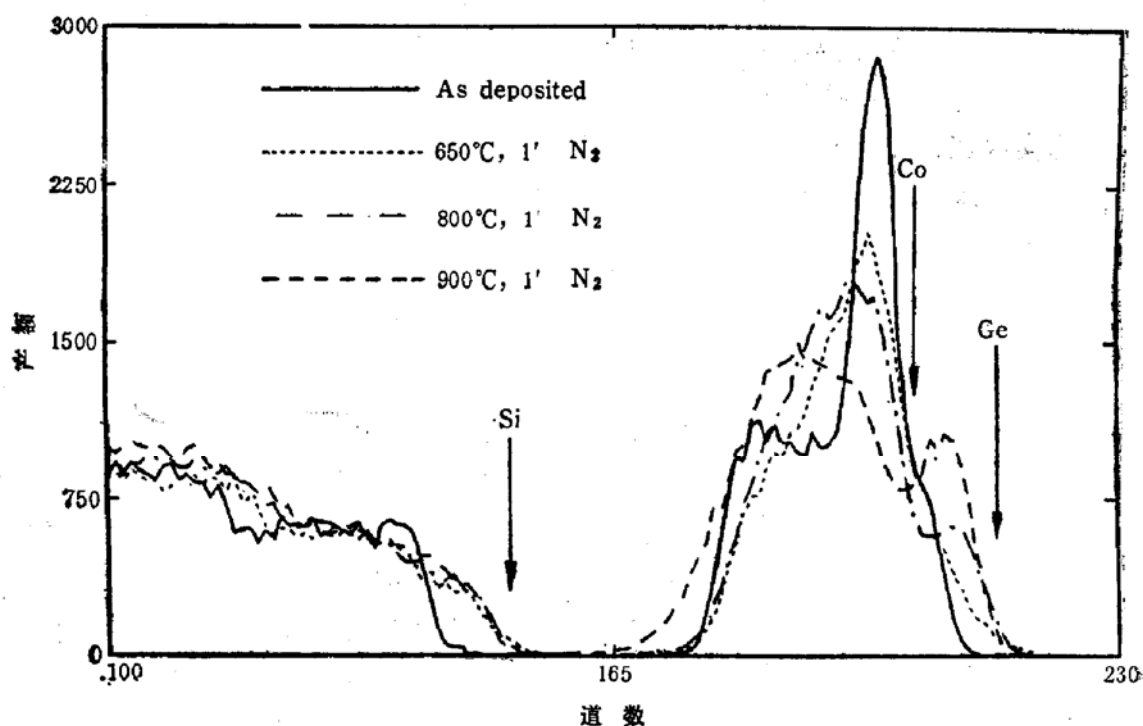


图1 Co/SiGe 样品经不同温度快速退火处理后的 RBS 谱 (2MeV, He^+ 入射)

0.27; Ge-LMM (1147eV): 0.1], 薄膜中 Co/Si 的原子百分比接近 1:2, 并有一定 Ge 成分存在. AES 深度分布结果表明, 不同处理温度形成的薄膜中氧含量都下降到噪声水平.

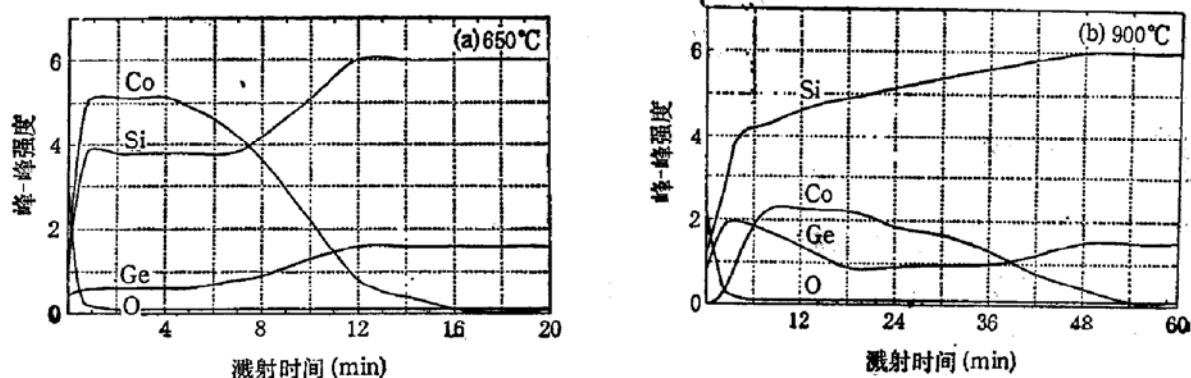


图2 Co/SiGe 样品经不同温度快速退火后的 AES 深度分布

图 3(a) 给出 Co/SiGe 650°C, 1 分钟固相反应生成物的 X 射线衍射(XRD)谱. 除了对应 Si 和外延层 SiGe(400) 晶面的衍射峰最强以外, 晶面间距 $d = 0.1409\text{nm}$ 的晶面衍射峰强度超过其它峰一个数量级, 表明薄膜中存在强烈择优取向. 七十年代初, F. Wald^[10] 等人曾研究用冶炼方法制备 Co-Si-Ge 三元合金性质. 结果表明, 对 Co-Si-Ge 三元体系, 存在两个固相共熔区: 一个是 Ge 取代 CoSi 中的 Si 形成 (Co, Si, Ge) 三元固溶体, 在某些组分下呈单相晶体结构; 另一个是以富 Co 的 Co_2Ge 为基础, Si 取代 Ge 形成固溶体. 在 Co-Si-Ge 三元体系中, 可以由一种晶体组成的单相结构, 也可以是几

种物质的固相共熔体。CoSi 和 CoGe 均为立方晶系结构,其晶格常数分别为 0.443nm 和 0.4637nm;由于 CoSi 和 CoGe 的晶体结构相同,晶格常数也比较接近,有可能形成准稳态三元化合物 Co(Si_yGe_{1-y})。AES 深度分布表明,薄膜中含有 Co、Si、Ge 三种组分,因此该衍射峰应来自 Co(Si_yGe_{1-y}) 的贡献。如果采用一个简单模型,以 CoSi 和 CoGe 的相对含量来估算 Co(Si_yGe_{1-y}) 晶面的面间距,如下式:

$$d_{\text{Co(Si}_y\text{Ge}_{1-y})} = d_{\text{CoSi}} \times y + d_{\text{CoGe}} \times (1 - y), \quad (1)$$

y 的取值可从图 2(a) AES 剖面中 Si_{0.8}Ge_{0.2} 层及表面 Si/Ge 比例推算为 0.884。CoSi (310) 晶面的面间距为 0.1399nm, CoGe(310) 晶面的面间距为 0.1465nm; 这样可以得到, $d_{\text{Co(Si}_y\text{Ge}_{1-y})}(310) = 0.1407\text{nm}$, 与实验测得的数值基本相符。F. Wald^[10] 等人的固熔体研究表明,在组分为 (CoSi)_{0.9}(CoGe)_{0.1} 时,Co-Si-Ge 三元固熔体呈单相立方晶体结构,本工作薄膜固相反应结果与其一致。按 (CoSi)_{0.9}(CoGe)_{0.1} 的立方晶系结构(晶格常数 $a_0 = 0.4467 \pm 0.0005\text{nm}$) 计算(310)晶面的面间距为 0.1413nm, 与实验所测值相符较好。基于以上分析,可认为 650°C, 1 分钟退火形成了 Co(Si_{0.9}Ge_{0.1}) 立方晶系结构,择优取向为(310)。其它衍射峰经同样分析表明属于 Co(Si_{0.9}Ge_{0.1}) 结构。

900°C, 1 分钟退火处理样品的 XRD 谱如图 3(b) 所示,有一系列 CoSi₂ 衍射峰出现。由于 CoSi₂ 与 Si 的晶格常数很接近(晶格失配 1.2%), 所以 CoSi₂(400) 峰有可能被强 Si(400) 峰掩盖。CoSi₂ 与 Si 单晶体晶格常数分别为 0.537nm 和 0.543nm, 而 CoGe₂ 属正交晶系结构($a_0 = b_0 = 0.5661\text{nm}$, $c_0 = 1.0822\text{nm}$), 两者晶体结构和晶格常数都相差比较大,因此可能难以形成 Co(Si_{1-y}Ge_y)₂ 三元化合物,F. Wald 等也没有发现 Co(Si_{1-y}Ge_y)₂ 结构,本实验表明 900°C, 1 分钟处理,Co/SiGe 反应形成的薄膜中有 CoSi₂ 结构,但

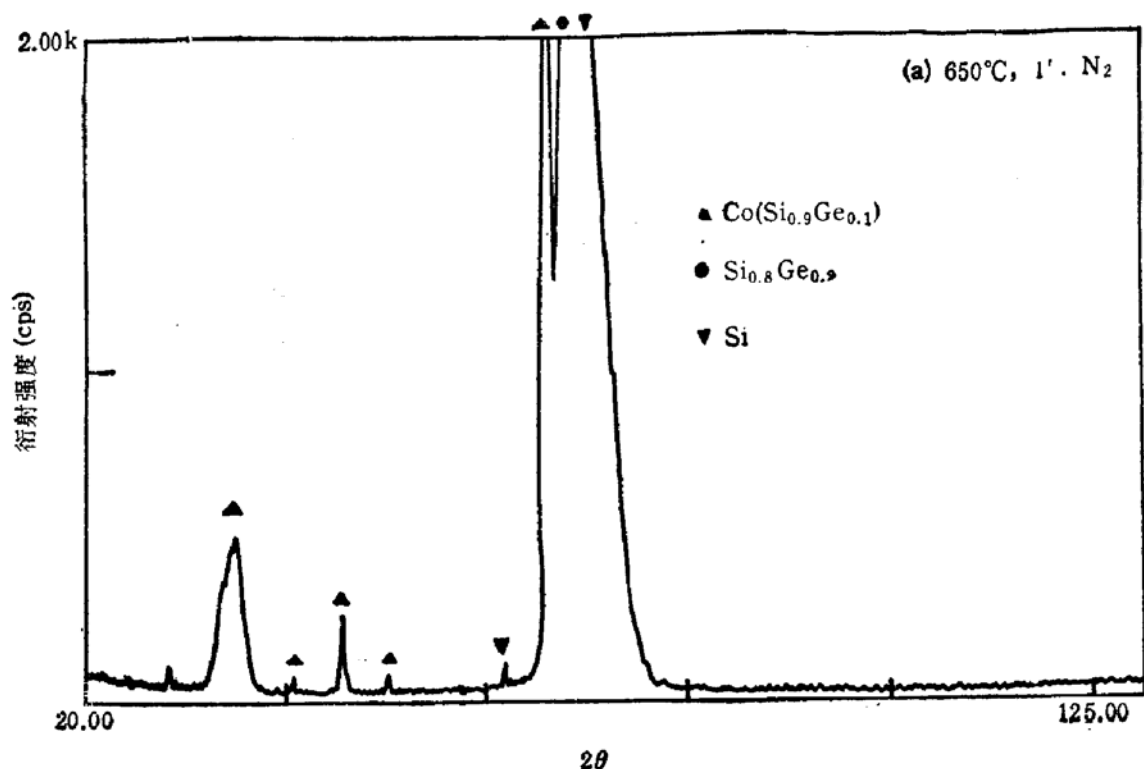


图3 Co/SiGe 样品经不同温度处理后的 XRD 谱

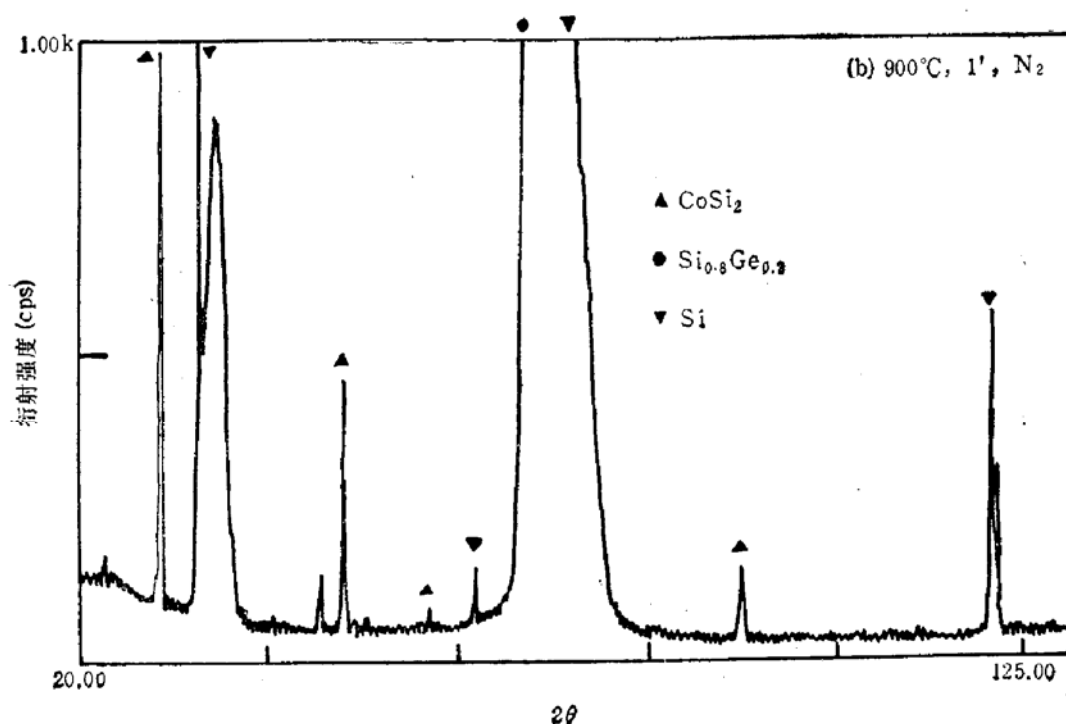


图3 Co/SiGe 样品经不同温度处理后的 XRD 谱

没有 $\text{Co}(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$ 。

Co/SiGe 固相反应时,由于 Ge 偏析并分布于 CoSi_2 中,薄膜薄层电阻显著高于典型 Co/Si 反应;但对于 SiGe 层较薄 (100nm) 情况, $\text{Co}(35\text{nm})/\text{SiGe}(100\text{nm})$ 固相反应可以消耗掉全部 SiGe 层,其薄层电阻在较高温度可以得到明显降低。图 4 示出了其薄层电阻随退火温度的变化曲线。

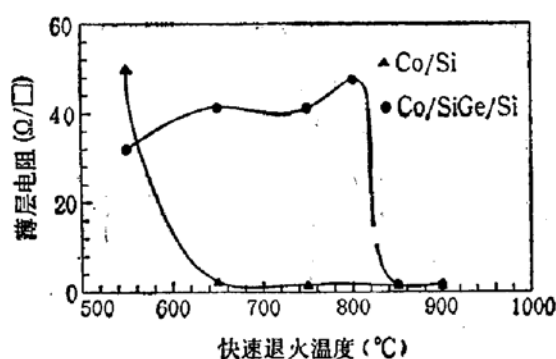


图4 Co/SiGe 样品经不同温度快速退火后薄层电阻随退火温度的变化

3.2 TiN/Ti/Si_{0.8}Ge_{0.2} 薄膜固相反应

由于 Ti 极易吸氧,淀积 Ti 膜后在不破坏真空的条件下连续反应溅射 TiN 保护层不仅可以有效减少淀积 Ti 膜时的氧沾污,还可以克服热处理时气氛氧的影响。图 5 给出 TiN(20nm)/Ti(40nm)/Si_{0.8}Ge_{0.2}(300nm)/Si 样品经不同温度退火处理后的 RBS 能谱。Ti、Ge 的背散射能谱在一定能量范围内也有所交迭。该图表明,700°C,1 分钟退火,薄膜已有所反应,更高温度的处理使反应更加完全,没有发生组分偏析。

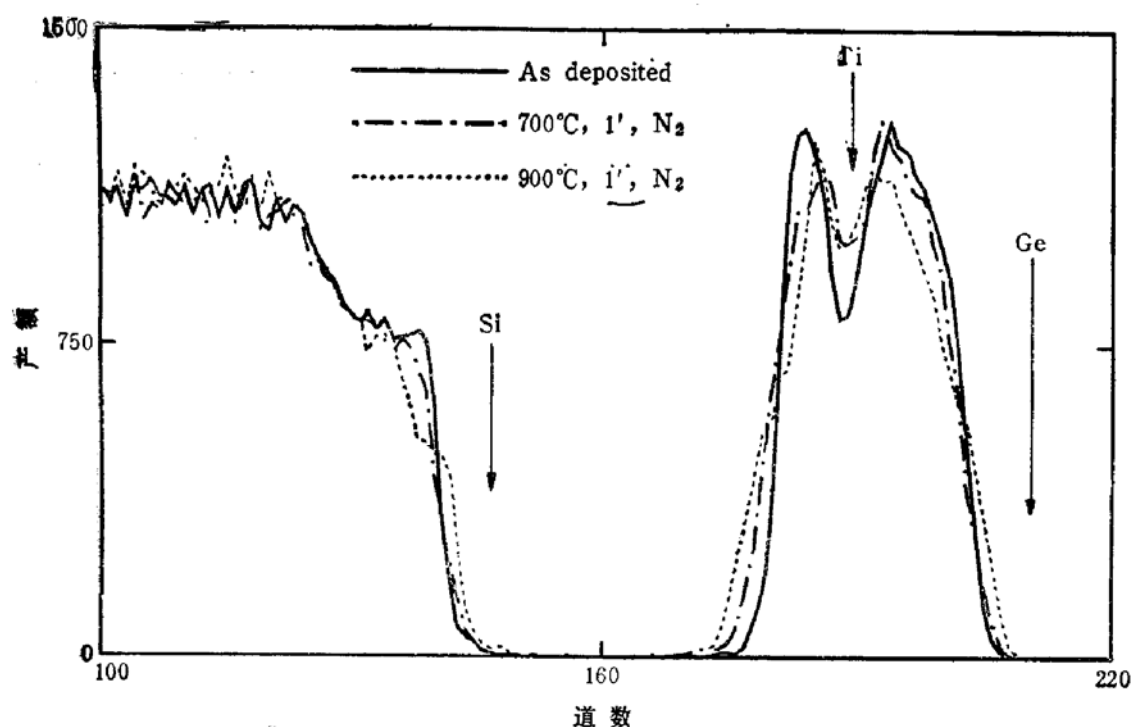


图5 $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{SiGe}/\text{Si}$ 样品经不同温度快速退火后的 RBS 谱

经不同温度快速退火后样品的 AES 深度分析表明,经 600°C , 1 分钟快速退火, 并选择腐蚀 TiN 和未反应 Ti 膜后($\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=5:1:1$, 65°C , 3 分钟)样品中大部分 Ti 没有与 SiGe 发生反应; 700°C , 1 分钟退火并选择腐蚀后, 与 RBS 结果相符, 薄膜有相互反应, 但仍有相当多 Ti 成分被腐蚀掉, Si/Ti 的原子比接近 1:1 [$\text{Ti-LMM}(418\text{eV})$ 灵敏度因子 0.44], 这时形成的可能是 TiSi 。图 6 示出了 850°C , 1 分钟退火处理后样品的 AES 深度分布, 可计算薄膜中 Si/Ti 原子百分比接近 2:1, 并且含有均匀 Ge 成分。

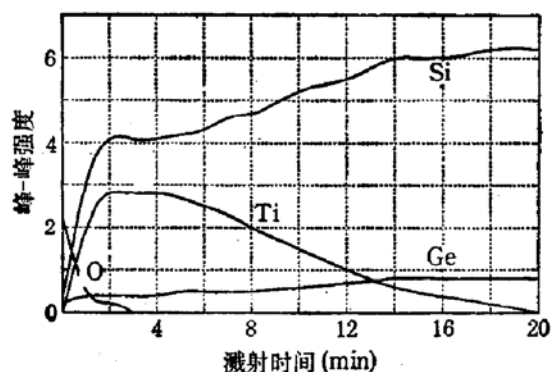


图6 $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{SiGe}$ 样品经 850°C , 1 分钟 N_2 退火并选择腐蚀后的 AES 深度分布

图 7 所示为 850°C , 1 分钟, 退火样品的 XRD 测试结果. 由于 TiSi_2 和 TiGe_2 具有相同的晶体结构和较小的晶格失配, 可形成三元化合物 $\text{Ti}(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$ ^[9]. 图 7 中出现一系列正交晶系结构 $\text{Ti}(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$ 的衍射峰, 其中以 (004) 晶面的衍射峰为最强, 这说明薄膜中存在明显择优取向. 因此, 薄膜经 850°C 处理已经形成了 $\text{TiN}/\text{Ti}(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2/\text{SiGe}/\text{Si}$

的多层结构,而且组分上没有发生分凝。

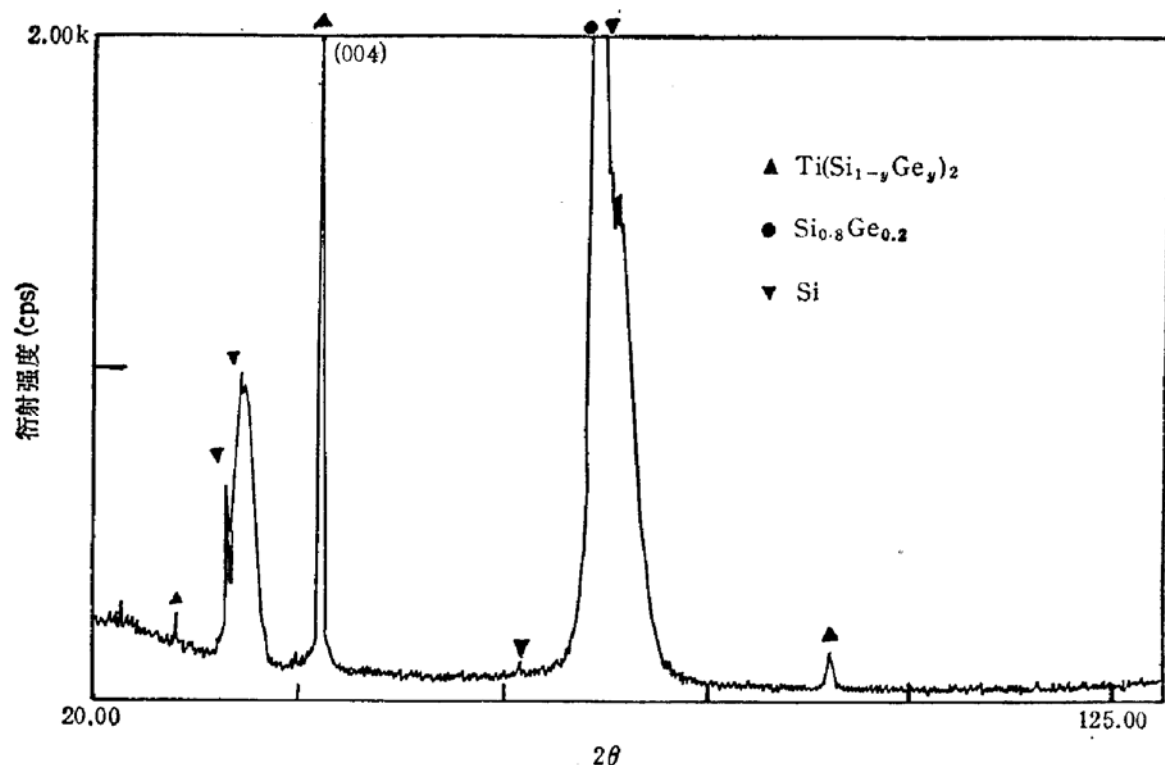


图7 TiN/Ti/SiGe 样品经 850°C, 1 分钟 N_2 处理后的 XRD 谱

图 8 所示为 TiN/Ti/SiGe/Si 样品经不同温度快速退火后薄层电阻随温度的变化关系。图中还示出了 TiN/Ti/Si 固相反应的结果。该图显示 Ti/SiGe 固相反应能像 Ti/Si 那样形成低电阻率的导电薄膜,其最低电阻率达到 $TiSi_2$ 的最低值范围。

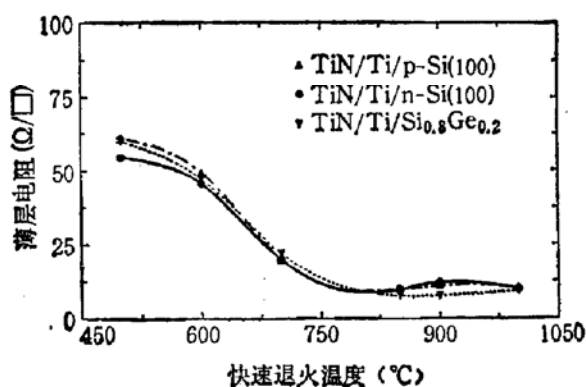


图8 TiN/Ti/SiGe/Si 样品经不同温度快速退火后薄层电阻随退火温度的关系

扫描电镜 (SEM) 的观察结果也表明, TiN/Ti/SiGe 固相反应后薄膜表面均匀平整,这些结果表明,TiN/Ti/SiGe 固相反应是比较均匀的。

3.3 Co, Ti/SiGe 固相反应的比较

Co/SiGe 固相反应的显著特点是表面 Ge 的富集,和 Co/SiGe 反应生成物电阻率难以降低;而 Ti/SiGe 固相反应则能形成低电阻率的均匀 $Ti(Si_{1-y}Ge_y)_2$ 薄膜。

三元反应过程中,生成物的不同晶体结构往往是决定能否形成准稳态三元化合物的关键.Co/SiGe 固相反应时,因 CoSi 和 CoGe 晶体结构相同,而且晶格常数相近,在处理

温度比较低($\sim 650^\circ\text{C}$)时,有可能形成一种准稳定的单相结构。CoSi₂ 和 CoGe₂ 具有不同的晶体结构,在热处理温度高到 CoSi₂ 形成时,不能形成 Co(Si_{1-y}Ge_y)₂ 结构,而且出现明显分凝现象。TiSi₂ 和 TiGe₂ 的晶体结构相同,晶格常数非常接近,因而在高温处理时能形成并保持稳定的 Ti(Si_{1-y}Ge_y)₂ 结构,而不发生组分上的偏析。另一个决定生成物稳定性的因素是金属-硅和金属-锗化合时形成热的差别,如果两者相差较大,则硅、锗中将有一种元素被排斥。热力学数据表明^[12], Co-Si 结合的形成热要明显高于 Co-Ge (Co-Si: -7kcal/g-at. , Co-Ge: -4kcal/g-at.), 因此 Co 更易与 Si 结合而排斥锗,而 CoSi₂ 具有与 Si 很接近的晶格常数,因而在 SiGe 上有外延生长的趋势,CoSi₂ 会首先在 SiGe 界面形成并随热处理进行进一步生长,Ge 则被逐步排斥到薄膜的表面。Co/SiGe 的这种反应规律类似于 SiGe 层氧化时的组分变化情况^[11]。Ti/SiGe 的情况不同, Ti-Si、Ti-Ge 结合的形成热相差不大 (Ti-Si: -19kcal/g-at. , Ti-Ge: -18kcal/g-at.), Ti 与 Si、Ge 结合的可能性是一样的,这从另一方面给出了 Ti(Si_{1-y}Ge_y)₂ 在高温处理时能保持稳定而不分凝的原因。

4 结论

通过 RBS, AES, XRD, SEM 等分析手段研究了 Co、Ti/Si_{0.8}Ge_{0.2} 的薄膜固相反应规律,实验结果表明: Co/SiGe 反应,经快速退火,在 650°C 可以形成 Co(Si_{0.9}Ge_{0.1}) 的立方晶系结构,薄膜具有明显择优取向; 900°C 退火,有 CoSi₂ 形成, Ge 向表面分凝形成富锗层。TiN/Ti/SiGe 固相反应,经 850°C , 1 分钟退火,可以形成具有强烈择优取向的 Ti(Si_{1-y}Ge_y)₂ 结构,电阻率降至 TiSi₂ 最低值范围,薄膜组分均匀,没有发生分凝现象。Co、Ti 的不同反应规律是由于它们与 SiGe 反应时生成物不同的晶体结构和形成热而造成的。

复旦大学材料科学系金万春、李敏等及上海材料所赵国珍老师为本工作进行了 AES 测试, RBS 谱由中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室周祖尧老师测试获得,底莉莉和孙臻同志为本实验进行了金属膜溅射,作者一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Robert E. Jones and Thomas C. Mele, IEEE Transaction on Semiconductor Manufacturing, 1991, 4(4):281.
- [2] Sophie Verdonckt-Vandebroek, Emmanuel F. Crabbe, Bernard S. Meyerson, David L. Harame, Phillip J. Restle, Johannes M. C. Stork, Andrew C. Megdanis, Carol L. Stanis, Arthur A. Bright, Gerrit M. W. Kroesen and Alan C. Warren, IEEE Electron Device Letters, 1991, 12(8): 447.
- [3] Q.Z. Hong and J. W. Mayer, J. Appl. Phys, 1989, 66(2):611.
- [4] Q.Z. Hong, J.G. Zhu, C.B. Carter and J.W. Mayer, Appl. Phys. Lett., 1991, 58(9):905.
- [5] O. Thomas, F.M. d'Heurle and S. Delage, J. Mater. Res., 1990, 5(7): 1453.
- [6] O. Thomas, F.M. d'Heurle, S. Delage and G. Scilla, Applied Surface Science, 1989, 38: 27.
- [7] O. Thomas, S. Delage, F.M. d'Heurle and G. Scilla, Appl. Phys. Lett., 1989, 54(3): 230.
- [8] A. Buxbaum, M. Eizenberg, A. Raizman and F. Schaffler, Appl. Phys. Lett., 1991, 59(6): 665.
- [9] H.K. Liou, X. Wu, U. Gennser, V.P. Kesan, S.S. Lyer, K.N. Tu, and E.S. Yang, Appl. Phys.

Lett., 1992, 60(5):577.

[10] F. Wald and S.J. Michalik, *J. Less-Common Met.*, 1971, 24: 277—289.

[11] H.K. Liou, P. Mei, U. Gennser and E.S. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 59(10):1200.

[12] A.R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, 1976, 46: 67.

Co, Ti/Si_{1-x}Ge_x Thin Film Solid State Reaction Using Rapid Thermal Annealing: Structure and Composition Properties

Qi Wenjie, Li Bingzong, Huang Weining and Gu Zhiguang
(Department of Electronic Engineering, Fudan University, Shanghai 200433)

Zhang Xiangjiu, Sheng Chi, Hu Jihuang, Lu Hongqiang and Wei Xing
(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Shen Xiaoliang
(Test & Analysis Centre, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The solid state reaction of Co with Si_{1-x}Ge_x crystalline film is investigated using rapid thermal annealing for the first time, and is compared with the solid state reaction of Ti with SiGe. The SiGe films were grown by molecular beam epitaxy. The composition and structure were characterized by RBS, AES, XRD and SEM. It is found that after a rapid thermal annealing at 650°C for 1 minute, a single phase of Co (Si_{0.9}Ge_{0.1}) with a cubic structure is formed. A strong preferential orientation is observed in the formed thin film. After annealing of 900°C, CoSi₂ is formed with the segregation of Ge toward the surface region. In the case of TiN/Ti/SiGe, the ternary phase Ti(Si_{1-y}Ge_y)₂ is formed at the temperature of 850°C. The preferential orientation of the film is (004). The film has a smoother surface and the resulted resistivity reached the lowest value of TiSi₂. No phase separation occurred in the film during the high temperature annealing. The results can be explained by the difference in crystalline structure and heat of formation between Co/SiGe and Ti/SiGe.

PACC: 6822, 6855, 6860, 7340L, 7340N; **EEACC:** 2550F