

用离子束辅助淀积多层薄膜技术合成 Co-Si 化合物薄膜的研究*

杨杰** 阎忻水 陶琨 范玉殿

(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

摘要 本文通过离子束辅助淀积 (IBAD) 与真空淀积多层膜技术相结合, 淀积合成 Co-Si 薄膜, RBS 和 XRD 分析表明: 在无离子束轰击条件下利用电子束蒸镀 Co/Si 多层膜, 得到的是由 α -Co 与非晶 Si 组成的薄膜. 薄膜与 Si(111) 基底及多层膜各层之间没有明显的相互扩散, 而用复合方法镀制的薄膜与 Si 基底以及各层之间都产生了混合和扩散, 并已有 Co_2Si 、CoSi 相生成. 750℃退火 30 分钟后, 无轰击样品只在硅基底与薄膜界面处产生明显的反应和扩散, 而复合方法镀制的样品则形成均匀的 CoSi_2 薄膜.

PACC: 7360, 6855

1 引言

由于低的电阻率和优良的化学和热学性质, 过渡金属硅化物得到重视^[1], 它们可以被用作肖脱基势垒和硅器件的欧姆接触, 用作互连和电极材料. CoSi_2 的下面几个突出特点使其在集成电路中得到应用: 1, 电阻率在金属硅化物中是较低的. 2, Co 不易与 SiO_2 反应, 从而有利于 CoSi_2 薄膜的自对准接触和互连技术. 3, 它的晶格常数及晶体结构与 Si 非常接近, 这有利于单晶硅上外延 CoSi_2 薄膜, 可用来制造金属基晶体管^[2].

获得金属硅化物的常规方法是先在硅基底上淀积(如:用真空镀膜等)一层金属膜, 再进行加热退火. 这种方法简单易行, 但形成所需要的金属硅化物(例如 CoSi_2) 需要较高的退火温度. 而且它对硅基片的预处理有严格的要求, 因为 Co 不能去除金属 Co 膜与基体 Si 界面处残余氧对形成 CoSi_2 相的不利影响^[3]. 另一种近年来发展起来的形成金属硅化物的方法是离子束混合. 它是在 Si 基体上镀几百 Å 的金属薄膜后, 再在相对于热退火方法而言较低的温度条件下利用低能加速器产生的离子轰击样品表面, 使金属膜与硅基体界面处发生原子间的混合、扩散, 并生成硅化物. 这种方法得到金属硅化物的生成温度低、且离子束混合作用可降低对 Si 基片预处理的要求, 但它必须使用离子加速器, 成本高. 上面两种方法都是靠金属层与 Si 基底的扩散和混合来达到形成所需金属硅化物的成份要求, 所以都不适合于较厚的均匀金属硅化物薄膜的制备. 其它一些新技术, 如: 固相外延 (SPE)、分子束外延 (MBE)、反应淀积外延 (RDE)、离子束合成技术 (IBS) 等

* 国家自然科学基金和中关村分析测试基金资助项目

** 现在中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室北京 100080

1992 年 11 月 18 日收到初稿, 1993 年 1 月 31 日收到修改稿

虽然可以获得高质量的金属硅化物薄膜,但它们都需要大型仪器的支持和较高的成本^[4].离子束辅助淀积 (IBAD) 技术是在真空镀膜的同时用离子束轰击形成薄膜的方法^[5].离子束的产生利用离子枪,它的成本低.由于 IBAD 是在淀积粒子淀积和成膜过程中进行离子束轰击,从而它有比通常的离子束混合方法更高的混合效率.这种方法兼有真空镀膜和离子束混合的主要优点^[6].然而,直接用 IBAD 在 Si 基底上镀金属膜方法形成金属硅化物同样也要受到原子扩散能力的限制,本文将 IBAD 技术与真空镀制多层膜技术结合起来,在更大范围内获得了 Co 和 Si 原子的离子束混合.这一方法为在较低温度条件下合成较厚的均匀 CoSi_2 薄膜提供了新的技术路线.

2 实验

图 1 是实验中所用的 IBAD 系统的示意图.

IBAD 系统采用冷凝泵机组,本底真空 $4.5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 有 Ar^+ 离子束辅助轰击镀膜时真空为 $3.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$.离子束加速电压 20keV ,束流密度 $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.用电子束蒸镀 Co 和 Si (纯度大于 99.99%),可在真空下切换镀料.

基片选用 Si(111) 抛光片,用 HF 水溶液浸蚀并用丙酮、酒精清洗,镀膜速率 $0.15 \sim 0.2 \text{nm/s}$,由石英晶体振荡膜厚测量仪监控,在室温下镀膜,由于离子束轰击造成的基片温度升高小于 60°C .

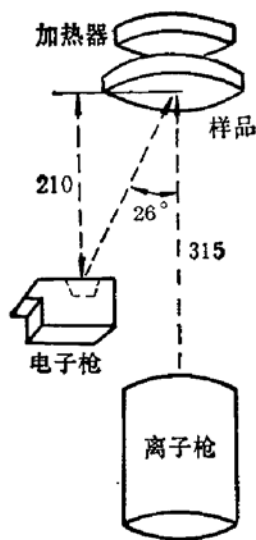


图 1 IBAD 系统示意图(单位: mm)

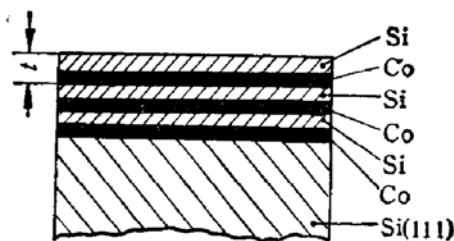


图 2 多层 Co/Si 薄膜示意图图中 t 为调制周期

图 2 为镀制薄膜的示意图, t 为调制周期,实验中选择 t 为 80nm ,其中 $\text{Co} 30 \text{nm}$, $\text{Si} 50 \text{nm}$.共镀三个周期.两组样品镀膜参数相同,其中一组不受离子束轰击、另一组受 Ar^+ 离子束轰击,即 IBAD 镀膜.

退火实验在真空退火炉中完成,加热至 750°C 保温 30min .

样品的纵向成份分布由卢瑟夫背散射 (RBS) 分析得到,在 3SDH 串列式离子加速器上完成, 2.1MeV He^+ 垂直入射样品表面,在 165° 位置由 Au/Si 面垒探测器接收背散射

离子。

X射线衍射 (XRD) 分析在 D/max-RB X射线衍射仪上完成, 为了得到更多的薄膜信息, 降低信噪比, 采用平行光束法^[7]测试样品。θ 固定在 2° (Cu 靶 Kα, 40keV)。

3 实验结果与讨论

3.1 未退火样品

图 3 是电子束蒸镀 Co-Si 多层薄膜的 RBS 谱和相应的成份分析图。由谱图可以看到整齐的周期结构, 薄膜与 Si(111) 基体及多层膜各层之间没有明显的扩散。XRD 分析表明仅有 α-Co 衍射峰。收集用作遮挡的玻璃片上的 Co/Si 膜, 研成粉末, 作 XRD 分析, 也只得到 α-Co 的衍射峰。因此可以认为多层膜由 α-Co 和非晶态 Si 组成。

20keV Ar⁺ 离子束辅助轰击镀制的“多层膜”的 RBS 谱和相应的成份分析如图 4 所示。从图中可以看到离子束轰击作用下, 镀制的薄膜与 Si(111) 基体及 Co-Si 膜各层之

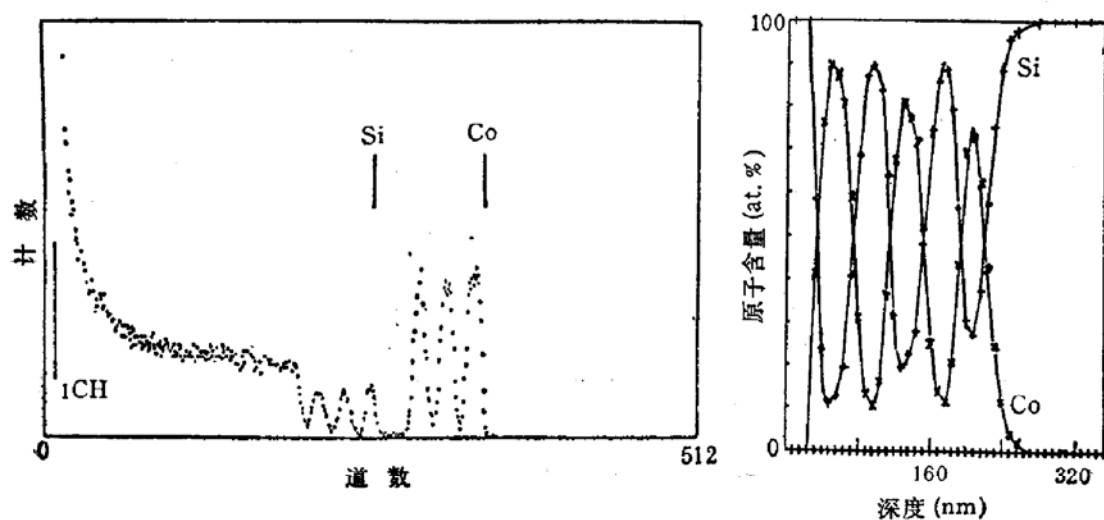


图 3 多层 Co/Si 膜 RBS 谱与由 RBS 分析得到的纵向成份分布

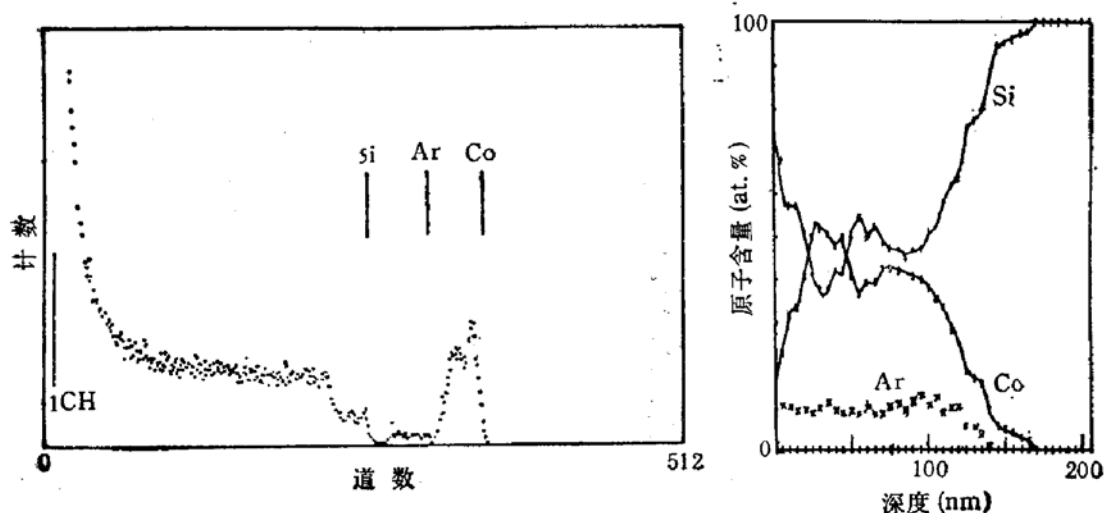


图 4 IBAD 样品的 RBS 谱与由 RBS 分析得到的纵向成份分布

间产生了混合和扩散。薄膜厚度仅为未轰击样品薄膜厚度的一半左右,这一方面是由于 IBAD 镀膜,薄膜密度高,另一方面由于离子束轰击会产生溅射效应。从图 4 还可以看到在样品表面混合效果较差,仍能看到与镀制周期相对应的 Co 和 Si 成份变化的周期性起伏。这可以从离子注入的角度来理解^[8]。因为载能离子束的注入将在样品内产生一定的离子浓度分布,最高的离子浓度处于样品表面一定深度处,而且离子能量越高,离子的最高浓度位置离样品表面越远。虽然 IBAD 过程不能完全用离子注入原理来解释,但从定性上可以解释为什么 IBAD 样品表面的离子束混合作用相对较小。

表 1 是 IBAD 样品的 XRD 结构分析结果 (2θ 从 40° 到 60°)。结果表明这时的薄膜由 α -Co、 Co_2Si 和 CoSi 相组成。其中 CoSi 相的衍射峰强度较高。这说明:离子束辅助轰击不仅引起了 Co、Si 的混合,而且促进了 Co-Si 化合物的生成。

表 1 IBAD 样品 XRD 分析结果

	实验结果 (2θ)	可能的 Co-Si 相 (JCPDS 2θ)		
		Co(5—727)	Co_2Si (4—847)	CoSi(8—362)
1	41.5	41.68	—	—
2	44.1	(44.76)	44.14	—
3	45.9	—	46.05	45.88
4	47.2	47.56	—	—
5	48.4	—	48.65	—
6	50.55	—	—	50.46
7	53.05	—	53.54	—
8	55.1	—	54.94	—

3.2 退火实验分析

经 750°C 30 分钟真空退火后,未轰击镀膜样品的 RBS 谱及成份分析如图 5 所示。对比图 3 可以看到退火使多层膜与 Si(111) 基体之间发生了明显的扩散,而且多层膜各层之间也有一定的相互扩散,但仍保持明显的周期结构。表 2 是 XRD 分析结果。可以看

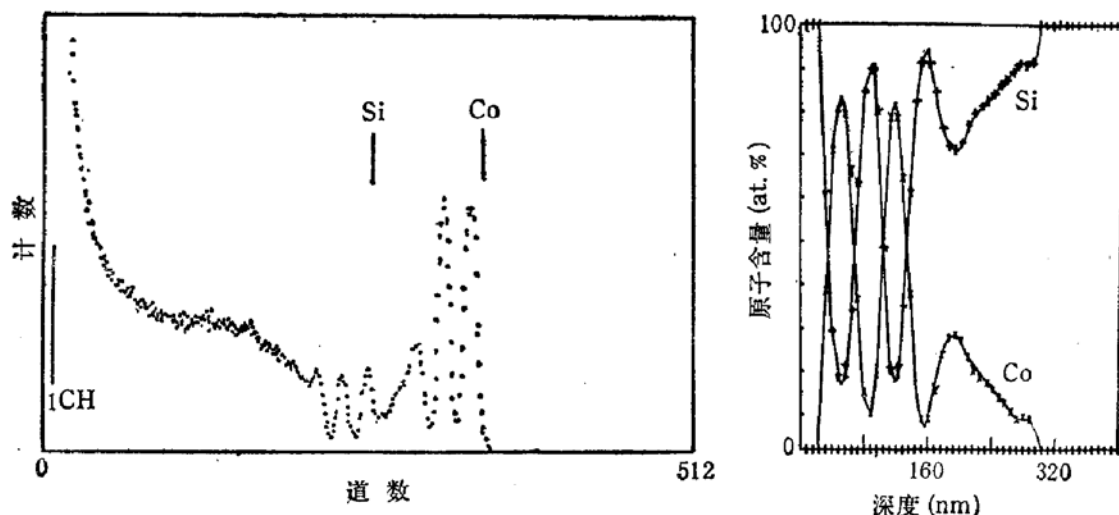


图 5 无轰击退火样品的 RBS 谱与成份分析图

到这时已经反应生成了 Co-Si 化合物,但 α -Co 的衍射峰仍为最强。一般认为 Co-Si 界面反应的相序是 $\text{Co} \rightarrow \text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$ ^[9], 对于较薄的膜,热退火或快速热退火可以比较容易地获得成份均匀的 Co-Si 化合物薄膜。而对于蒸镀较厚的 α -Co 与非晶 Si 组成的多层膜,均匀的 Co-Si 化合物形成受到以扩散达到形成化合物所需成份要求的限

表 2 无轰击退火样品 XRD 分析

	实验结果 (2θ)	可能的 Co-Si 相 (JCPDS 2θ)			
		Co(5-727)	Co ₂ Si(4-847)	CoSi(8-362)	CoSi ₂ (8-344)
1	42.05	41.68	42.36	—	—
2	44.45	44.76	(44.14)	—	—
3	45.75	—	(45.30)	45.88	—
4	47.15	47.56	—	—	—
5	48.1	—	48.65	—	48.19
6	52.1	—	(53.54)	(50.46)	—
7	57.2	—	(57.56)	—	57.26
8	59.95	—	60.46	—	—

表 3 IBAD 退火样品的 XRD 分析

	实验结果 (dA)	JCPDS card No 8-344:CoSi ₂	
		(dA)	hkl
1	3.086	3.08	111
2	1.89	1.888	220
3	1.611	1.607	311
4	1.333	1.336	400
5	1.223	1.227	331
6	1.092	1.091	422
7	1.041	1.031	511

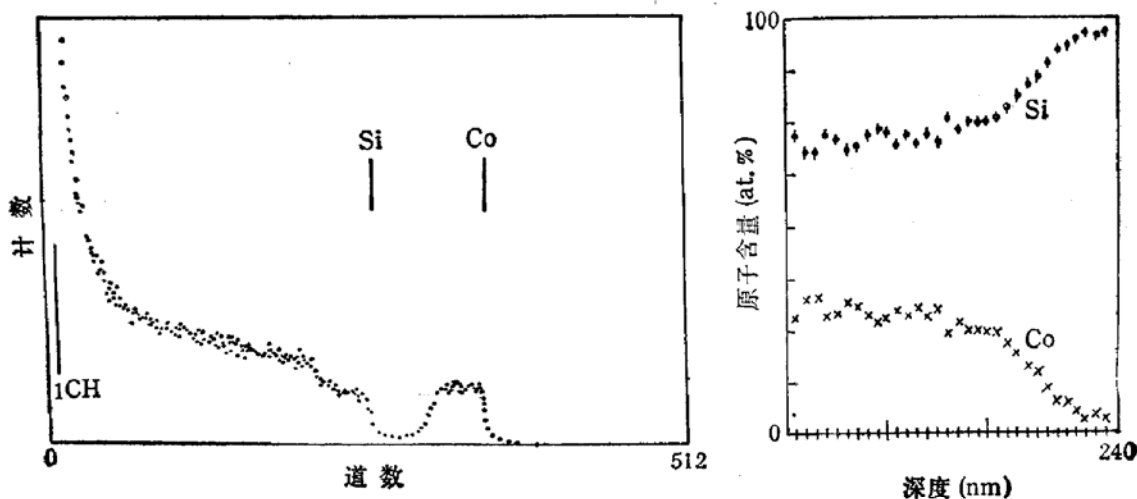


图 6 IBAD 退火样品的 RBS 谱与成份分析图

制。尽管交替镀制 Co、Si 膜缩短了两种元素之间相互扩散的距离,但从图 5 的分析可以看到 α -Co 更易于与 Si(111) 基体发生扩散。

图 6 是 IBAD 样品经退火处理后的 RBS 谱及成份分析图。表 3 是 XRD 衍射峰的分析结果。实验分析表明:在 160nm 的厚度范围内形成了均匀的 CoSi_2 薄膜。正是 IBAD 镀膜产生的混合作用及形成 CoSi 和 Co_2Si 相为 CoSi_2 的形成创造了条件。

IBAD-多层真空镀膜复合技术为合成较厚的均匀 CoSi_2 薄膜提供了新的技术路线,而且从原理上讲可以应用到其它二元甚至多元薄膜合成的实验中,因此有广阔的应用前景。各种参数的选择和更深入的分析还需要大量的工作。

4 结 论

利用 RBS、XRD 等分析手段对用 IBAD 结合真空多层镀膜的复合技术合成的 Co-Si 化合物薄膜进行实验研究,对比无离子束轰击条件下镀制的多层 Co/Si 薄膜的分析:

1. 复合方法镀制的薄膜与 Si(111) 基体之间以及周期镀制的 Co、Si 各膜层之间产生了离子束混合和扩散,生成 Co_2Si 、CoSi 相。而无离子束轰击样品得到的多层膜由 α -Co 与非晶态 Si 组成。

2. 复合方法镀制的薄膜经真空退火后生成 160nm 左右均匀的 CoSi_2 薄膜,同样退火条件下无离子束轰击样品仅得到不均匀的多相薄膜。

3. 分析认为:IBAD 中离子束轰击不仅使薄膜与基体及各膜层相互之间产生混合和扩散,也为进一步退火生成均匀的 CoSi_2 薄膜创造了条件。

参 考 文 献

- [1] L. Niewöhner and D. Depta, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res., 1991, B59/60: 523.
- [2] C. W. T. Bulle-Lieuwma, A.H. Van Ommen and L.J. Van Ijzendoorn, Appl. Phys. Lett., 1989, 3:244.
- [3] 刘平,李炳宗,姜国宝,黄维宁,沈孝良, R. Aitken and K. Daneshvar, 半导体学报, 1992, 13(5):302.
- [4] K. Kohlhof, S. Mantl, B. Stritzker and W. Jäger, Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res., 1989, B39: 276.
- [5] D. Van Vechten, G.K. Hubler, E. P. Donovan and F.D. Correll, J. Vac. Sci. Technol., 1990 A8(2):821.
- [6] R.A. Kant, B. D. Sartnell, I.L. Singer and R. G. Vardiman Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., 1987, B7/8: 915.
- [7] W. Parrish., J. Appl. Cryst., 1986, 19:92.
- [8] 李恒德主编,核技术在材料科学中的应用,北京: 科学出版社, 1986, 124.
- [9] L. Van den hove, R. Wolters, K. Maex, R. De Keersmaecker and G. Declerck, J. Vac. Sci. Technol., 1986, B4: 1358.

Study of Co-Si Compound Films Obtained by IBAD Combined with Vacuum Deposition Multilayer Technique

Yang Jie, Yan Xinshui, Tao Kun and Fan Yudian

(Dept. of Materials Science and Engineering Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: Combining the IBAD technique with vacuum deposition multilayer method, Co-Si compound films have been synthesised and analysed by RBS and XRD. Compared with multilayer Co/Si films obtained by e-gun evaporation without ion beam bombardment, the results show that the structure of multilayer Co/Si films is changed by ion beam bombardment. Annealing the films at 750°C for 30 min, the IBAD specimens form CoSi_2 that can not be obtained by annealing the vapoured films without ion beam bombardment.

PACC: 7360, 6855.