

# CoSi<sub>2</sub> 薄膜形成过程中的反应机制\*

何杰 顾淦 陈维德 许振嘉

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

(中国科学院表面物理国家重点实验室 北京 100080)

**摘要** 利用超高真空电子束蒸发,在 Si 衬底上淀积 Co-Si 多层膜。经热处理后,发现在 600—700℃内 CoSi<sub>2</sub> 形成的过程中,成核控制、界面反应及扩散等几种因素都能起较大的作用,并因此而造成了 CoSi<sub>2</sub> 薄膜生长动力学的极其复杂性。本文还对样品进行了电阻率和扩展电阻测量,并讨论了利用常规手段来消除薄膜横、纵向非均匀性的几种途径。

**PACC:** 6822,6855

## 1 引言

由于 CoSi<sub>2</sub> 薄膜具有很低的电阻率和很好的热稳定性,它在大规模集成电路和器件制造中,成为具有广泛应用的理想材料之一。因此,Co-Si 系的薄膜反应近年来一直是人们研究的热点<sup>[1-4]</sup>。但遗憾的是,大多数工作都集中于 Co<sub>2</sub>Si 和 CoSi 的形成,对应用极广的 CoSi<sub>2</sub> 的反应动力学研究得较少。

自 70 年代薄膜固相反应的研究兴起以来,人们发现在过渡金属硅化物的薄膜系统中,薄膜反应动力学许多遵从扩散控制机理或界面化学反应控制机理。但随着研究的不断深入,人们发现这两种机理并不能概括所有的硅化物薄膜反应。一些更复杂的机理可在某些硅化物薄膜的形成过程中起作用。Heurle 等人曾对 CoSi<sub>2</sub> 的形成做过一些有益的探索<sup>[5]</sup>,发现在 CoSi<sub>2</sub> 形成过程中存在偏离扩散控制生长的现象,认为这是成核控制反应,并从机理上进行了一些探讨。

因此,无论从应用还是理论基础的角度出发,对 CoSi<sub>2</sub> 薄膜的形成进行较深入的研究,都具有十分重要的意义。本文利用多种实验手段,对 Co-Si 薄膜系统在 CoSi<sub>2</sub> 形成的温区(600—700℃)内进行了较细致的研究,发现 CoSi<sub>2</sub> 的形成过程实质是由成核、扩散和界面化学反应等多种控制因素起作用,其反应动力学是一个极其复杂的过程。

## 2 实验

硅衬底利用常规工艺清洗,装入镀膜室前,用稀 HF 漂去表面的自然氧化膜。在超

\* 国家自然科学基金和北京市中关村地区联合测试中心资助项目  
1992年12月17日收到初稿,1993年3月12日收到修改稿

高真空 ( $1.33 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ) 条件下,利用电子束蒸发,室温下,在  $\text{Si}(111)$  衬底上相间蒸镀  $\text{Co}$ 、 $\text{Si}$  薄膜,制成多层膜结构,薄膜厚度由石英振子监测。我们设计了两种样品结构: [A], 富  $\text{Co}$  结构,  $\text{Co}$  膜和  $\text{Si}$  膜均为  $200 \text{Å}$  厚,总厚度为  $2000 \text{Å}$ ,  $\text{Co}$  与  $\text{Si}$  的原子数之比为  $1.8:1$ ; [B], 富  $\text{Si}$  结构,  $\text{Co}$  膜厚  $100 \text{Å}$ ,  $\text{Si}$  膜厚  $364 \text{Å}$ ,总厚度为  $5104 \text{Å}$ ,  $\text{Co}$  与  $\text{Si}$  原子数之比为  $1:2$ 。采用多层膜的样品结构,而不是实用中的单层膜结构,主要原因: (1) 根据 Heurle 的工作,在  $500-600^\circ\text{C}$ ,单层膜中  $\text{CoSi}_2$  形成比较困难,须恒温退火 20 多小时,界面单一,原子扩散距离长,因而热扩散效应较强; (2) 多层膜中薄膜反应较易发生,反应时间短,界面多,扩散距离短,可减少热扩散的影响,可望在较低温度下获得较好的薄膜质量; (3) 多层膜是新兴的一种制备薄膜的方式,而有关  $\text{Co-Si}$  多层膜系统的研究尚很不够。而采用 A、B 两种薄膜结构的目的在于观察多层膜中化学配比对反应的影响。

对多层膜样品热处理的方式有二: (1) 真空 ( $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ) 恒温 ( $610$ 、 $710^\circ\text{C}$ ) 电阻炉退火,时间为 30 分钟; (2) 高纯氮气保护下的快速退火。

对热处理后的样品,利用背散射 (RBS) 和俄歇能谱 (AES) 深度剖面技术研究薄膜成份的深度剖面,以分析薄膜反应的情况;利用 X 射线衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 研究薄膜中的物相和结晶状况。此外,还对样品进行了电学测试,以研究不同热处理后,样品的电学特性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 反应机理

(1) 通过 XRD 和 TEM 分析,发现 A 类样品在  $340^\circ\text{C}$ , 30min 退火后,薄膜中出现了  $\text{Co}$ 、 $\text{Co}_2\text{Si}$  和  $\text{CoSi}$  三相并存的现象;在  $410^\circ\text{C}$  和  $510^\circ\text{C}$ , 30min 退火后,薄膜为单一的  $\text{CoSi}$  相;到  $610^\circ\text{C}$ , 30min 退火后,才出现  $\text{CoSi}_2$  相,且与  $\text{CoSi}$  相并存;在  $750^\circ\text{C}$ , 30min 退火后,才呈现单一的  $\text{CoSi}_2$  相 (详细结果与讨论已另文报道)<sup>[6]</sup>。

图 1 为 A 类样品分别经过  $610^\circ\text{C}$ 、 $710^\circ\text{C}$ , 30min 恒温电阻炉退火后的 RBS 深度剖面,从图中可以看出,薄膜内  $\text{Co}$ 、 $\text{Si}$  的深度剖面为渐变的斜坡分布, XRD 结果 (图 2 见图版 I) 表明,  $610^\circ\text{C}$ 、 $710^\circ\text{C}$  退火后,薄膜中含有  $\text{CoSi}$ 、 $\text{CoSi}_2$  双相。综合图 1、图 2 的结果可知,薄膜中  $\text{CoSi}$  和  $\text{CoSi}_2$  在纵向并非均匀、分层分布,而是枝蔓状分布,也就是说,  $\text{CoSi}_2$  并非均匀生长。此外,从生长机理考虑,薄膜反应机理

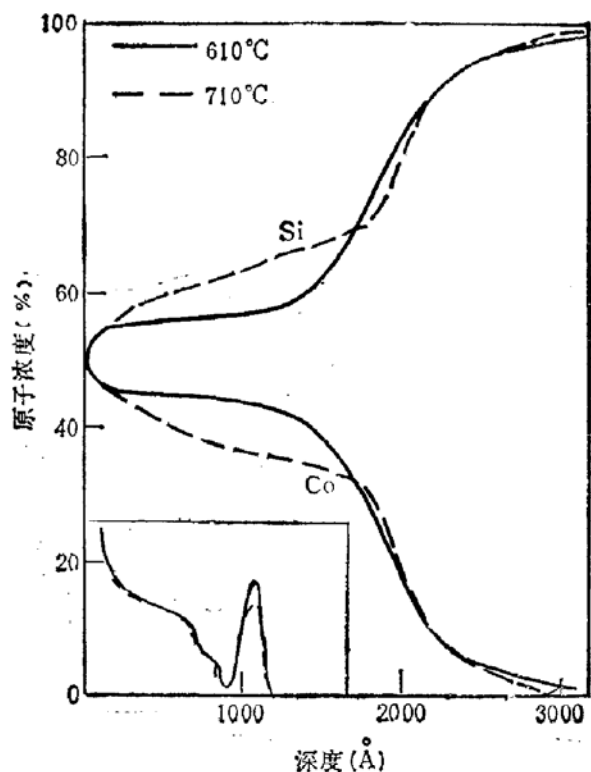
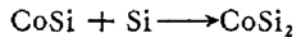


图 1 A 类样品  $610^\circ\text{C}$ 、 $710^\circ\text{C}$ , 30min 退火后的 AES 深度剖面

主要有四类：界面反应控制、扩散控制、爆发式和成核控制。前两类生长机理的特性是化学相均匀生长，分层分布，生成的化学相层厚分别与反应时间  $t$  或  $t^{1/2}$  成正比。这类反应，薄膜内成份的深度剖面应为突变的台阶型。后两类生长机理的特性是化学相不均匀生长，不分层分布，两者的反应形式相差不多。但爆发式生长反应释放的潜热很大，足以推动反应前沿迅速向前推进，因而很难观察到反应的中间过程；而成核控制反应反应潜热很小，反应速度缓慢，较容易观察到其反应特征。CoSi<sub>2</sub> 的形成过程显然与成核控制反应比较相符。所谓成核控制就是新相临界核的形成是限制生长速率的主要因素。一旦形成了临界核，以后新核的生长主要依靠扩散。核迅速纵向生长以贯穿整个薄膜厚度，形成一个岛状结构，而在横向，这些岛逐渐扩充，以二维生长方式跨越宏观间距，弥漫整个平面。因此薄膜成份的深度剖面可表现为渐变的斜坡型。

我们对样品进行了 TEM 截面分析。图 3 (见图版 I) 示出了 A 类样品经 610°C, 30min 退火后的 TEM 结果。由此确实观察到在 CoSi 膜尚有一定厚度的时候，已有 CoSi<sub>2</sub> 岛贯穿了整个薄膜。图中各区经选区衍射指标化，结合电镜上 X 光能谱仪的辨认 (结果未列出)，定出了各区的化学相。图 3 形象地展示了 CoSi<sub>2</sub> 成核生长的特征。

(2) 从热力学考虑，由于薄膜要先生成 CoSi 才生成 CoSi<sub>2</sub>，而 CoSi 的形成热为 -12.0 千卡/克原子，CoSi<sub>2</sub> 的形成热为 -8.2 千卡/克原子，所以化学反应：



所释放的潜热为： $\Delta H = 0.6$  千卡/克分子，数值很小，不足以推动反应前沿迅速向前推进，形成爆发式生长，而反应热极小正是成核控制生长的一个必要条件。因此，从热力学考虑，CoSi<sub>2</sub> 的形成遵循成核控制机理也是合理的。

(3) Heurle 等人的结果<sup>[5]</sup>表明，CoSi<sub>2</sub> 在 500—550°C 形成时偏离扩散控制反应关系： $x \propto t^{1/2}$  (式中  $x$  为 CoSi<sub>2</sub> 厚度， $t$  为退火时间)，认为是成核控制反应。当退火温度提高至 550—575°C 时，生长动力学满足  $x \propto t^{1/2}$ ，认为是扩散控制反应。但我们的结果显示，CoSi<sub>2</sub> 在 600—700°C 形成时仍为明显的成核控制特征。我们经仔细研究两者的不同之处后，认为这主要是由于判据不同造成的。Heurle 等人以薄膜生长是否违背扩散生长关系式  $x \propto t^{1/2}$  为判据；我们则以薄膜内成份的深度剖面是否渐变，水平方向是否存在化学相的不均匀性为判据。两者出发点不同，所得结论也不同。另外，单凭  $x \propto t^{1/2}$ ，还不足以确定反应是扩散控制的。实际上，由于成核控制是岛状生长的，岛的形状是靠近衬底处粗，远离衬底处细，不很规则，故在 RBS 原谱上表现出的不是一个明显突变的台阶，使 CoSi<sub>2</sub> 的厚度不易取准；当温度较高时，成核密度较大，而岛的生长又确实是依靠扩散，故而尽管此时薄膜在纵向及横向均表现出成核控制所造成的不均匀性，但从 RBS 测得的 CoSi<sub>2</sub> 厚度 ( $x$ ) 与退火时间 ( $t$ ) 仍可能满足  $x \propto t^{1/2}$  的扩散生长关系式。这说明以此关系式作为扩散控制生长的定义或判据是不够的。同时这也说明，在此温区内扩散和成核都对 CoSi<sub>2</sub> 的形成起着很重要的作用。

### 3.2 样品均匀化

(1) 从图 1 和图 3 我们可以看出，薄膜在纵向表现为成份渐变，在横向上化学相不均匀。这两种不均匀性显然是相辅相成的。它们都直接与成核控制机理相关联，是成核反应的基本特征。但这种不均匀性对材料的应用显然很不利。因此，设法消除这种不均匀

性当然也是非常必要的。

一般说,延长反应时间,核充分长大,使反应进行得更彻底,有可能削弱这种非均匀性。为此,我们对A类样品进行了  $610^\circ\text{C}$ , 300min 的退火处理。AES 和 XRD 的分析结果(未列出)表明,效果不明显。薄膜深度剖面变化不大,  $\text{CoSi}$  并没有明显减少。由此可见,在  $\text{CoSi}_2$  的形成过程中,不仅存在着成核、扩散等作用,在反应中还存在着相当难克服的界面反应势垒。因此,可以认为  $\text{CoSi}_2$  的形成过程是一个有成核、扩散、界面反应等多种控制因素同时起作用的极其复杂的过程。

(2) 若设法使退火温度远远高于成核温度,从而使成核控制在反应中的作用大大减少,界面反应势垒也无法阻碍反应的彻底进行,才有可能获得横、纵向均匀性较好的  $\text{CoSi}_2$  薄膜。达到这一目的的途径主要有两类,一是提高反应温度,二是降低成核温度和界面反应势垒。首先,我们提高退火温度。对A类样品在  $750^\circ\text{C}$ , 30min 恒温退火后,我们得到了比较好的  $\text{CoSi}_2$  薄膜(已另文报道)<sup>[6]</sup>。其次,我们采用B类样品结构,利用多层膜的界面能和非晶硅的自由能来降低成核温度和反应势垒。值得一提的是,虽然我们采用的A类样品也是多层膜结构,但薄膜内  $\text{Co}$ 、 $\text{Si}$  原子数之比为 1.8:1,由于薄膜先生成  $\text{CoSi}$ ,后生成  $\text{CoSi}_2$ ,则在多层膜完全转化为  $\text{CoSi}$  的过程中,多层膜中的非晶硅很快耗尽,此时薄膜多层结构亦已消失,必须有衬底硅原子的参与才能完成反应。而衬底是单晶结构,其自由能比非晶硅小一倍,即非晶硅的自由能和多层膜的界面能不足以支持反应进行到底;而对于B类样品,由于多层膜化学配比与  $\text{CoSi}_2$  相同,故一直到反应完全结束也无需衬底的参与,界面能与非晶硅的自由能可支持反应进行到底。因此,B类样品比A类样品的能态高,它应该可以在较低的温度下完成反应。我们对B类样品进行了  $610^\circ\text{C}$ , 30min 的恒温退火。AES 和 XRD 结果(示于图4)表明,薄膜纵向成份分布成水平形式,  $\text{CoSi}$  相已基本消失。由此,证明B类样品的结构可改善薄膜的均匀性。由于单层膜结构完全靠单晶硅衬底与钴膜反应,故其完成反应的温度不低于A类样品完成反应的温度。

此外,对比图4和A类样品  $610^\circ\text{C}$ , 30min 退火后的 AES 深度剖面,经过粗略定量分析,可以标定图4中的化学配比是  $\text{CoSi}_2$ ,而A类样品的化学配比介于  $\text{CoSi}$  和  $\text{CoSi}_2$  之间。这从另一角度说明,此时薄膜中间同时存在  $\text{CoSi}$  和  $\text{CoSi}_2$  相,且两者并非分层分布。从纵向看,  $\text{Co}$ 、 $\text{Si}$  的浓度分布不表现为均匀生长的突变台阶型;从横向看,同一水平面内既有  $\text{CoSi}$  也有  $\text{CoSi}_2$ 。因此我们认为,这类反应模式“改善”了纵向均匀性,但牺牲了横向均匀性。

(3) 根据我们过去的研究,快速退火处理后的样品,其薄膜形貌较好<sup>[7]</sup>。因此,对样品进行了  $610^\circ\text{C}$  和  $810^\circ\text{C}$ , 15s 的快速退火, AES 和 XRD 的结果表明(未列出),  $\text{CoSi}_2$  与  $\text{Si}$  衬底间的界面要比恒温退火样品的陡得多。

### 3.3 电学性质

我们测量了薄膜的电学性质,表1列出了用 Van De Pauw 法测得的电阻率的结果。对于A类样品,由于薄膜中存在  $\text{CoSi}$ ,所以电阻率较高。1、2号样品电阻率的差别可能是结晶度造成的。B类样品的电阻率要低得多,主要是由于薄膜已基本转化为  $\text{CoSi}_2$ 。这里的电阻率数值只反映了薄膜的整体贡献,为详细研究薄膜的电阻率分布,我们还对样品进行了扩展电阻测量,结果示于图5。由图可见,薄膜中间电阻率平稳地段的数值只有

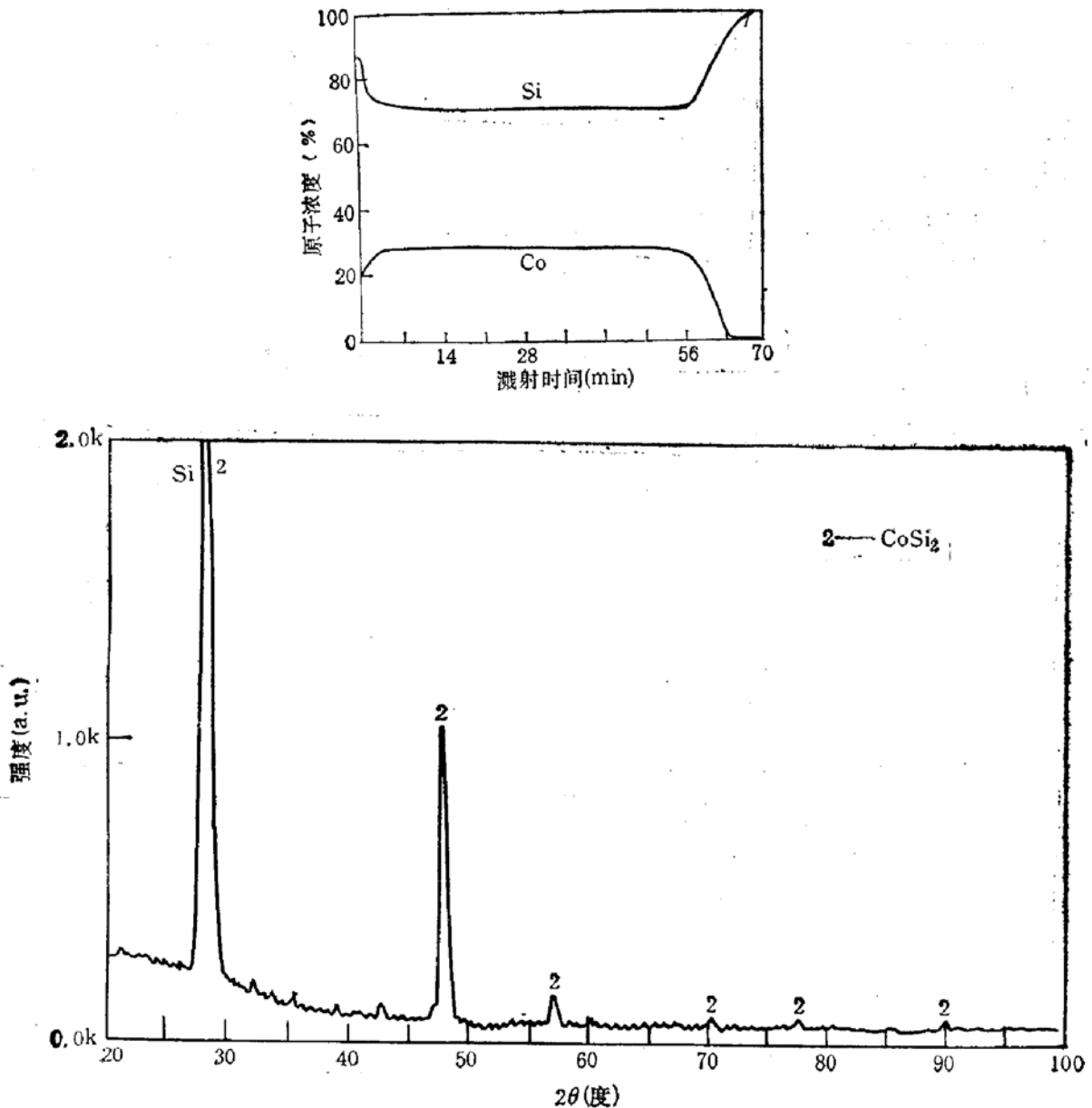


图 4 B 类样品 610°C, 30min 退火后的 AES 深度剖面 and XRD 谱

表 1 四点式 Van De Pauw 法测得的电阻率结果

| 样 品 类 | 样 品 号 | 退 火 条 件      | 电 阻 率 ( $\mu\Omega\text{cm}$ ) |
|-------|-------|--------------|--------------------------------|
| A     | 1     | 610°C 30min  | 70.0                           |
| A     | 2     | 610°C 300min | 54.1                           |
| B     | 3     | 610°C 30min  | 18.3                           |
| B     | 4     | 610°C 15s    | 24.6                           |
| B     | 5     | 810°C 15s    | 17.6                           |

11~13 $\mu\Omega\text{cm}$ , 而表面则有一高阻薄层。结合 AES 分析, 知道这是由于表层有  $\text{SiO}_2$  引起的。由于退火气氛中总有氧的存在, 退火中会导致 Si 向表面偏析, 因而制备样品时要注意限制多层膜中 Si 的量, 不要使其超出  $\text{CoSi}_2$  的化学配比; 同时, 退火时要尽量提高真空度, 降低氧成份。 $\text{CoSi}_2$  薄膜制备好后, 如能除去最表面这一氧化层(采用腐蚀、抛光

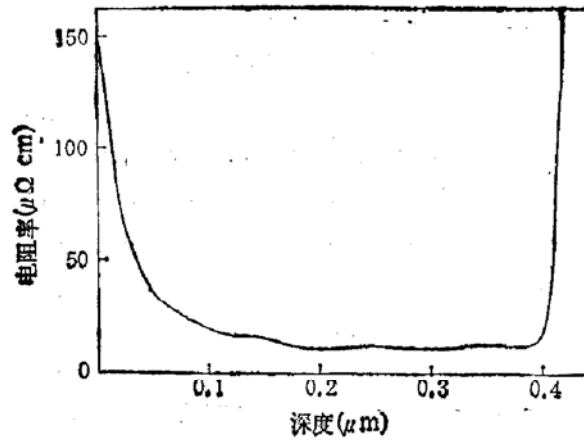


图 5 B 类样品  $810^{\circ}\text{C}$ ,  $15\text{s}$  快速退火后的扩展电阻测量结果

等手段), 将可能得到电阻率约为  $11\text{--}13\mu\Omega\text{cm}$  的  $\text{CoSi}_2$  薄膜, 这是一种很有用的低电阻率材料。

#### 4 结论

1. 在  $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$  温区内, 发现  $\text{CoSi}_2$  薄膜形成过程中, 薄膜组份在纵向呈渐变的斜坡分布; 在横向同时存在  $\text{CoSi}$  和  $\text{CoSi}_2$  化学相。经过分析, 将这种不均匀性归结为成核控制反应的结果, 可以将其作为判断  $\text{CoSi}_2$  形成过程中成核控制反应的判据。

2. 在  $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$  温区内,  $\text{CoSi}_2$  的形成过程是一个由成核、扩散和界面反应等多种因素同时起作用的极其复杂的过程。

3. 采用延长退火时间的方式, 不能有效地改善由此造成的  $\text{CoSi}_2$  薄膜的不均匀性。但提高退火温度或采用化学配比为  $\text{CoSi}_2$  的多层膜结构, 可以有效地改善  $\text{CoSi}_2$  薄膜的不均匀性。

4. 采用有效措施, 得到了电阻率为  $17.6\mu\Omega\text{cm}$  的  $\text{CoSi}_2$  薄膜, 并可望使电阻率进一步降低至  $13\mu\Omega\text{cm}$  左右。

**致谢** TEM 测试工作得到了中国科学院半导体研究所钱家骏同志和北京有色金属研究总院尤利平同志的帮助, 在此致以深深的谢意!

#### 参 考 文 献

- [1] A. E. Morgan, E. K. Broadbent, M. Delfino, B. Coulman and D. K. Sadana, *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, 1987, **134**:925.
- [2] S. S. Lau and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**:4005.
- [3] K.N. Tu, *et al.*, *J Appl. Phys.*, 1982, **53**:4406.
- [4] 陈维德, 陶江, 崔玉德, 许振嘉, *半导体学报*, 1990, **11**(11): 859.
- [5] F. M. D. Heurle and C. S. Petersson, *Thin Solid Films*, 1985, **123**:283—297.
- [6] 顾诠, 何杰, 钱家骏, 陈维德, 许振嘉, *半导体学报*, 1993, **14**(12): 738.
- [7] C. C. Hsu, Y. X. Wang, J. Hu, J. Ho and J. J. Qian, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1989, **A7**(5): 3016—3022.

## Formation of Thin Films of $\text{CoSi}_2$ : Reaction and Mechanism

He Jie, Gu Quan, Chen Weide and Xu Zhenjia (C. C. Hsu)

*(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100083)*

*(Laboratory for Surface Physics The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)*

**Abstract** Alternating layers of Co and Si were deposited on Si (111) substrate by electron evaporation under ultrahigh vacuum condition. Isothermal, rapid thermal annealing has been used to react the multilayer films in the temperature range of 610—710°C. With these multilayer films, clear evidence indicating a nucleation mechanism during  $\text{CoSi}_2$  formation has been observed. It is believed that a very complex kinetics involving the nucleation, diffusion and interface reaction exists in the formation of  $\text{CoSi}_2$ . Attempts are made to improve the homogeneity of  $\text{CoSi}_2$  film.

**PACC:** 6822,6855