

УДК 620.187

КОНТРОЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ УЛЬТРАТОНКИХ СЛОЕВ CoSi_2 ПРИ БЫСТРОМ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ СТРУКТУР Ti/Co/Ti/Si(100)

© 2011 г. В. И. Рудаков, Ю. И. Денисенко, В. В. Наумов, С. Г. Симакин

*Ярославский филиал физико-технологического института Российской АН**E-mail: valeryrudakov@rambler.ru*

Поступила в редакцию 30.09.2010 г.

Исходные структуры $\text{Ti}(8 \text{ нм})/\text{Co}(10 \text{ нм})/\text{Ti}(5 \text{ нм})$, сформированные на подложке $\text{Si}(100)$ магнетронным распылением, подвергались двухстадийному быстрому термическому отжигу (БТО) в атмосфере азота. Образцы структур на каждой стадии отжига контролировались с помощью время-пролетной ВИМС, оже-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгено-дисперсионного микроанализа, измерений слоевого сопротивления. На стадии БТО-1 (550°C , 45 с) происходило образование на поверхности “жертвенного” слоя. Последний включал в себя покрытие из (окси)нитрида титана, в которое отеснялись остаточные примеси (O, C и N), и переходный слой состава $\text{Co-Si-Ti}(\text{TiO}, \text{TiN})$ с высоким содержанием кобальта и малым (следовым) содержанием титана. После селективного удаления данного “жертвенного” слоя состав поверхности соответствовал моносилциду CoSi , который на стадии БТО-2 (830°C , 25 с) трансформировался в высокопроводящую фазу CoSi_2 .

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к процессам взаимодействия металла на межфазной границе с кремнием определяется в значительной степени необходимостью формирования в приборных структурах омических или барьерных контактов, в том числе при использовании самосовмещенного процесса SALICIDE (Self-Aligned-siLICIDE). Данный процесс весьма широко представлен в кремниевой МОП-технологии, так как при этом не требует проводить литографию для создания топологического рисунка контактной системы транзистора с критически малыми топологическими размерами. Здесь силицидные контакты к стоку/истоку (в контактных окнах на диэлектрике) и к поликремниевому электроду затвора формируют одновременно и за один технологический цикл, включающий нанесение сплошной пленки металла, отжиг и селективное удаление не прореагировавшей части пленки металла. При этом с диэлектрика пленка удаляется полностью, не затронув слой силицида, сформировавшегося при отжиге в области контактного окна. Как технологический подход, SALICIDE достаточно универсален и вне рамок МОП-технологии может быть использован при создании приборных композиций SAN (Self-Aligned-Nanostructures), например, на основе CoSi_2 , образованного поверх островков кремния на тонком диэлектрике [1].

Преимущество эпитаксиального дисилицида кобальта CoSi_2 связано с оптимальным сочетанием его следующих свойств: высокая электропроводность, термическая стабильность, хорошее соответ-

ствие параметров решеток $\text{CoSi}_2/\text{моноSi}$ –подложка. Одной из ключевых проблем при получении CoSi_2 – контролирование соединений, сформированных реакцией металла с кремниевой подложкой. При повышении температуры в системе Co-Si возникают стабильные фазы (Co_2Si , CoSi , CoSi_2), из которых только эпитаксиальный CoSi_2 обладает низким удельным сопротивлением (10–20 мкОм·см) и годен для формирования эффективного контакта [2]. Кроме того, как химический элемент кобальт легко связывается с кислородом, образуя стабильный оксид CoO . Поэтому проблемой является присутствие в системе даже небольших количеств кислорода, ухудшающих электропроводность контакта и препятствующих эпитаксиальному росту CoSi_2 . Отметим кинетическое условие для обеспечения такого роста на подложках Si с ориентацией (100): это ограничение притока атомов Co в зону реакции при достаточно высокой интенсивности протекания самой данной реакции [3]. Все указанные обстоятельства определяют жесткие требования к технологическому оборудованию и подготовке атомарно-чистой поверхности подложки Si (согласно [4]: сверхвысокий вакуум $\sim 7 \times 10^{-9}$ мм рт. ст., высокий нагрев подложки $\sim 950^\circ\text{C}$, а также низкие скорости нанесения пленок Co). Однако не все эти требования могут быть приемлемы как с точки зрения сохранения мелкозалегающих легированных слоев и тонкого диэлектрика, так для обеспечения необходимой производительности процесса.

Выход в более технологичной плоскости может быть найден с помощью проведения эпитак-

сии посредством промежуточного слоя (IME, *Interlayer-Mediated Epitaxy*) для исходной структуры с многослойной металлизацией. Здесь в качестве промежуточного слоя (между слоем кобальта и подложкой кремния) помещают ультратонкие барьерные слои металлов с температурой образования силицида более высокой, чем у кобальта (Ti, Ta, W [5]). Такая структура может быть сформирована технологическими методами, сочетающими умеренные требования к вакууму и высокую скорость роста слоев (например, методами ионно-плазменной технологии, парового осаждения). Из указанных материалов для барьерных слоев [5] титан наиболее способен эффективно связывать остаточные кислород и другие примеси, а также расточать оксиды на границе раздела (TIME-процесс, *Titanium-IME*) [6]. В качестве верхней металлизации часто используют капсулирующие покрытия из нитрида титана, титана либо из комбинации этих слоев [7, 8]; это позволяет при последующем отжиге избежать агломерации поверхностных слоев и попадания в них нежелательных примесей. Для прецизионного контроля состава, морфологии и глубины проникновения силицида в подложку и предотвращения “размывания” мелкозалегающих слоев в подложке отжиг исходных структур производят в установках быстрого термического отжига (БТО). С целью оптимизации технологии получения низкорезистивного контактного слоя CoSi_2 , БТО осуществляют в нейтральной атмосфере и в две стадии: низкотемпературной ($\sim 550^\circ\text{C}$) БТО-1 и высокотемпературной (свыше 800°C) БТО-2 [7, 9]. В интервале между БТО-1 и БТО-2 удаляют т.н. “жертвенные” (*sacrificial*) слои, для чего структура подвергается селективному травлению в смесях АРМ (*Ammonium Peroxide Mixture*, $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$) и СПМ (*Sulfure Peroxide Mixture*, $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$). После удаления этих слоев в процессе БТО-2 возможна трансформация CoSi в высокопроводящую фазу CoSi_2 .

Для прецизионного контроля процесса формирования ультратонких силицидных (и промежуточных “жертвенных”) слоев требуется информация о перераспределении основных компонентов и примесей по глубине структуры и о химическом составе слоев на разных стадиях процесса SALICIDE. Объектом исследования здесь могут являться: нанометровые слои металлов, фазы переменного состава, оксидные и нитридные слои, остаточные примеси (углерод, азот, кислород). В рамках настоящей работы предложена методика такого исследования на примере исходной структуры Ti(8 нм)/Co(10 нм)/Ti(5 нм)/Si(100), выбор которой обусловлен возможностью геттерирования остаточных примесей и их удаления в составе “жертвенных” слоев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительная очистка поверхности кремниевой подложки с ориентацией (100) производилась в технологических смесях АРМ и СПМ, удаление остаточных оксидов – в водном растворе плавиковой кислоты. Трехслойная металлизация формировалась с помощью магнетронного распыления в высокочастотной плазме на установке SCR-651 “Tetra” (Alcatel) в одном вакуумном цикле. В качестве мишеней использовались диски соответствующих металлов диаметром 100 мм, остаточный вакуум и рабочее давление аргона в камере составляли 5×10^{-7} и 2×10^{-3} мм рт. ст., соответственно. Скорости нанесения титана и кобальта составляли 0.2 и 0.075 нм/с, соответственно. Перед нанесением структуры применялась ионная очистка подложки путем подачи на водоохлаждаемый подложкодержатель ВЧ смещения с постоянной составляющей – 10 В; такая же ионная стимуляция применялась непосредственно перед нанесением каждого слоя. Все последующие отжиги проводились на установке БТО SHS 100 (AST) в атмосфере азота. Режимы для БТО-1: 550°C , 45 с, для БТО-2: 830°C , 25 с. После отжига БТО-1 образцы подвергались обработке в смесях АРМ (75°C , 5 мин) и СПМ (85°C , 10 мин).

Основным средством получения информации о перераспределении основных компонентов и примесей являлся послойный анализ (ПА) с помощью метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Однако интерпретация результатов ПА для сложных многослойных структур вызывает известные трудности, определяемые изменением коэффициентов распыления и выхода вторичных ионов (ВИ) по толщине структуры при изменении содержания основных компонентов (т.н. “матричные” эффекты). Данная проблема в значительной мере может быть решена путем надлежащего выбора условий анализа, где приходится принимать во внимание предрасположенность поликристаллических пленок металлов или их силицидов к развитию рельефа поверхности в условиях ионной бомбардировки. Оптимальным решением в этом случае оказывается использование так называемой “катионной ВИМС” (Cation SIMS) [10, 11], при которой поверхность образца бомбардируется первичными ионами цезия и регистрируются молекулярные ВИ вида MCs^+ . Данные ВИ формируются по механизму рекомбинации положительных ионов Cs^+ и нейтральных атомов или молекул матрицы (примеси) М над поверхностью образца [11]. Интенсивность ВИ MCs^+ после нормировки на интенсивность Cs^+ оказывается прямо пропорциональной концентрации C_M компоненты М. Следует отметить, что для объектов, исследуемых в настоящей работе, вариации скорости распыления с глубиной для ионов Cs^+ были гораздо меньше, чем при распы-

лении ионами O_2^+ ввиду особенностей инкорпорирования различными материалами атомов кислорода при ионной бомбардировке.

Анализ образцов структур Ti/Co/Ti/Si до и после отжига БТО-1, БТО-2 был выполнен на вторично-ионном масс-спектрометре с времяпролетным масс-анализатором TOFSIMS⁵. В качестве зондирующих ионов использовались одноатомные однозарядные ионы Vi^+ с энергией 25 кэВ и интенсивностью постоянного тока 17 нА. Ширина зондирующего импульса в момент его достижения поверхности образца равнялась 0.6 нс, при этом разрешение по массам в данном случае составило $M/\Delta M \approx 7000$ (ΔM – полная ширина на полувысоте) для пика ВИ Cs^+ . Для распыления поверхности использовался пучок первичных ионов Cs^+ с энергией 500 эВ и интенсивностью тока 70 нА. Пучок фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром 75 мкм и разворачивался в растр 300×300 мкм². Зондирующий пучок ионов Vi^+ разворачивался в растр 100×100 мкм² в центре области перекрываемой распыляющим пучком, при этом дискретизация развертки пучка составляла 128×128 точек. Время анализа изменялось для различных образцов в диапазоне 6–15 мин. Интенсивности токов ВИ CsO^+ , $CsSi^+$, $CsSiO^+$, $CsTi^+$, $CsCo^+$, $CsTiO^+$, $CsTiN^+$ нормировались относительно опорного сигнала ВИ Cs^+ и использовались при построении профилей ПА. Шкала времен профиля ПА преобразовывалась в шкалу глубин на основании прямых измерений глубины кратера травления, произведенных на профилометре Talystep с погрешностью не более 2%. Топография поверхности на сколе образцов структур и химический состав покрытий контролировались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе SUPRA-40 (Zeiss), снабженном рентгеновским энерго-дисперсионным анализатором (EDX, Energy-Dispersive X-ray) INCA-X-Act (Oxford Instruments). Состав поверхности образцов также контролировался методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на установке РНІ-660 при энергии пучка первичных электронов 10 кэВ. Ионная очистка поверхности и ПА проводились в пучке ионов азота N_2^+ с энергией 1 кэВ, падающих под углом 42° от нормали к поверхности образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты ПА ВИМС для исходной структуры после магнетронного нанесения, приведенные на рис. 1а, указывают на изменение интенсивностей ионных токов $CsTiO^+$ и $CsTiN^+$ в исходной структуре, которое пространственно совпадает с изменением интенсивности ионов $CsTi^+$. Очевидно, это совпадение отражает про-

цесс хемосорбции примеси кислорода и азота из атмосферы остаточных газов в камере установки при распылении титановой мишени. Отмечено также увеличение выхода ионов $CsSiO^+$ на границе раздела с подложкой, указывающее на присутствие естественного оксида.

Результаты ПА ВИМС, показанные на рис. 1б, указывают на фазовое расслоение исходной структуры, происшедшее при БТО-1, и образование при этом отжиге поверхностного покрытия золотисто-желтого цвета толщиной ~ 20 нм из (окси)нитрида титана TiN_xO_y . Обращают на себя внимание следующие две особенности, наблюдавшиеся в переходном слое условного состава $Co-Si-Ti(TiO, TiN)$, простиравшегося от данного покрытия вглубь подложки кремния:

1. Оттеснение примесей O и N в данное покрытие, выражающееся в опережающем смещении к поверхности максимумов интенсивности ионов $CsTiO^+$ и $CsTiN^+$ относительно $CsTi^+$.

2. Совпадение передних диффузионных фронтов у атомов Si и Co в пределах переходного слоя (или кривых интенсивностей ионов $CsCo^+$ и $CsSi^+$ на глубине ~ 20 нм). Таким образом, диффундирующие к поверхности “несвязанные” с подложкой атомы Si, по-видимому, вступают в химическую связь с частью атомов Co в пределах данного переходного слоя. В то же время, как показано ниже с помощью EDX, содержание титана в этом слое фиксируется в малых (следовых) количествах.

На рис. 2а, 2б показаны СЭМ изображения краев сколотого образца после проведения БТО-1, визуально свидетельствующие о механическом отслоении при скалывании покрытия TiO_xN_y от переходного слоя $Co-Si-Ti(TiO, TiN)$. Спектры EDX-1 и EDX-2, изображенные на рис. 2в, соответствовали двум участкам на рис. 2б. Спектр EDX-1 был снят с поверхности покрытия состава TiN_xO_y (верхняя часть снимка); спектр EDX-2 был снят с поверхности переходного слоя $Co-Si-Ti(TiO, TiN)$ после отслоения от него покрытия TiO_xN_y (нижняя часть снимка). Отметим, что средняя глубина, с которой выходило характеристическое рентгеновское излучение, составляла в условиях нашего эксперимента ~ 1 мкм, а толщина исследуемых слоев – несколько десятков нанометров (в спектрах EDX основной пик фиксировался от подложки кремния). Сравнение спектров EDX-1 и EDX-2 в диапазоне малых энергий характеристического излучения (рис. 2в), показывает, что примеси углерода (0.26 кэВ), кислорода (0.5 кэВ) практически локализованы в покрытии TiO_xN_y . Так, содержание O в образце с покрытием составляло 6.35 ат. %, а в образце без покрытия – 0.76 ат. %. Энергия K_α линии азота находится вблизи 0.392 кэВ, практически совпадая с одной из линий серии L_α титана (0.4 кэВ),

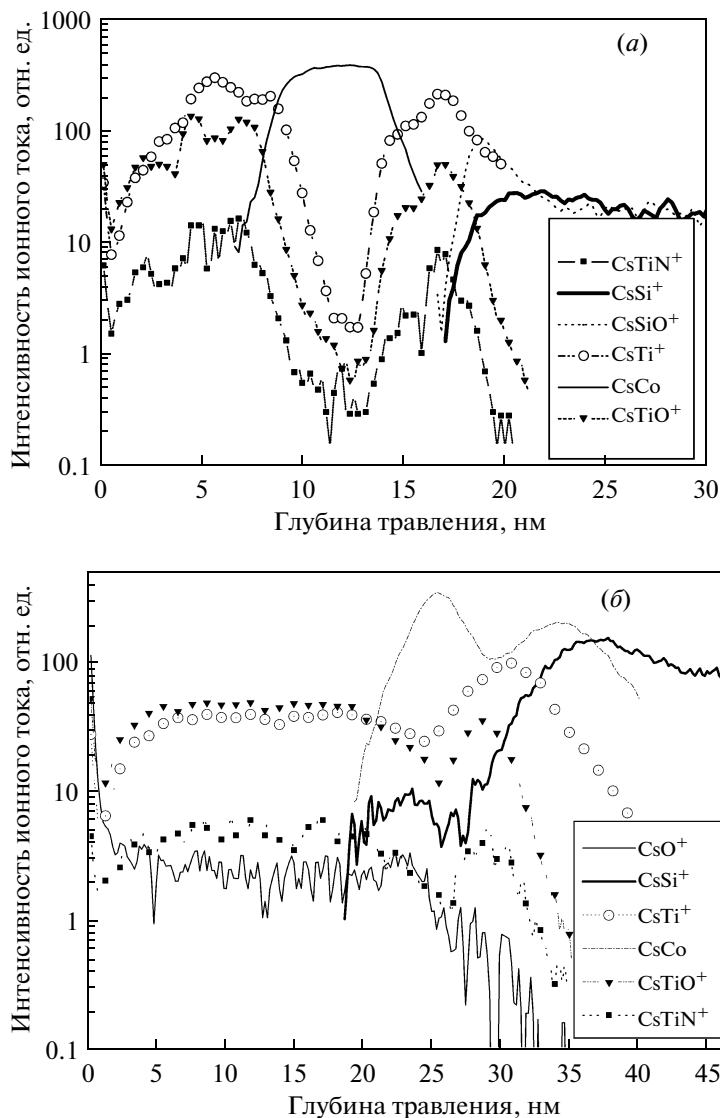


Рис. 1. Профили послойного анализа ВИМС: *a* – исходного образца Ti/Co/Ti/Si-подложка после магнетронного нанесения; *b* – после отжига БТО-1 в азоте (перед химической обработкой), иллюстрирующие фазовое расслоение.

поэтому идентификация данного элемента не представлялась возможной. Отметим, что интенсивности основной K_{α} линии кобальта с энергией 6.93 кэВ (в высокоэнергетичной части спектра, не указанной на рис. 2*б*) на спектрах EDX-1 и EDX-2 совпадали, что свидетельствует об отсутствии кобальта в (отслоившемся) покрытии TiO_xN_y . С другой стороны, линии титана на спектре EDX-2 практически исчезли, что означает: титан практически весь расходуется на формирование покрытия TiN_xO_y .

После БТО-1 и химического удаления “жертвенного” слоя, методом Оже-анализа был идентифицирован химический состав поверхности, как близкий к CoSi (с небольшим превышением содержания кобальта – 51 ат. % над кремнием – 49 ат. %). После отжига БТО-2, результаты ПА

ВИМС контактного слоя на рис. 3, отражают переход от моносилицида CoSi к дисилициду $CoSi_2$. Об этом свидетельствовали данные ОЭС взятые в области максимума интенсивности ионов $CsCo^+$: содержание Co в ней соответствовало – 33 ат. %, Si ~ 66 ат. %. Результаты электрических четырехзондовых измерений указывали на то, что фаза $CoSi_2$ является высокопроводящей со слоевым сопротивлением ~20 Ом/□.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате контролирования процесса образования ультратонких силицидных слоев на примере исходной структуры Ti(8 нм)/Co(10 нм)/Ti(5 нм)/Si(100) в условиях двухстадийного БТО в азоте в рамках процесса

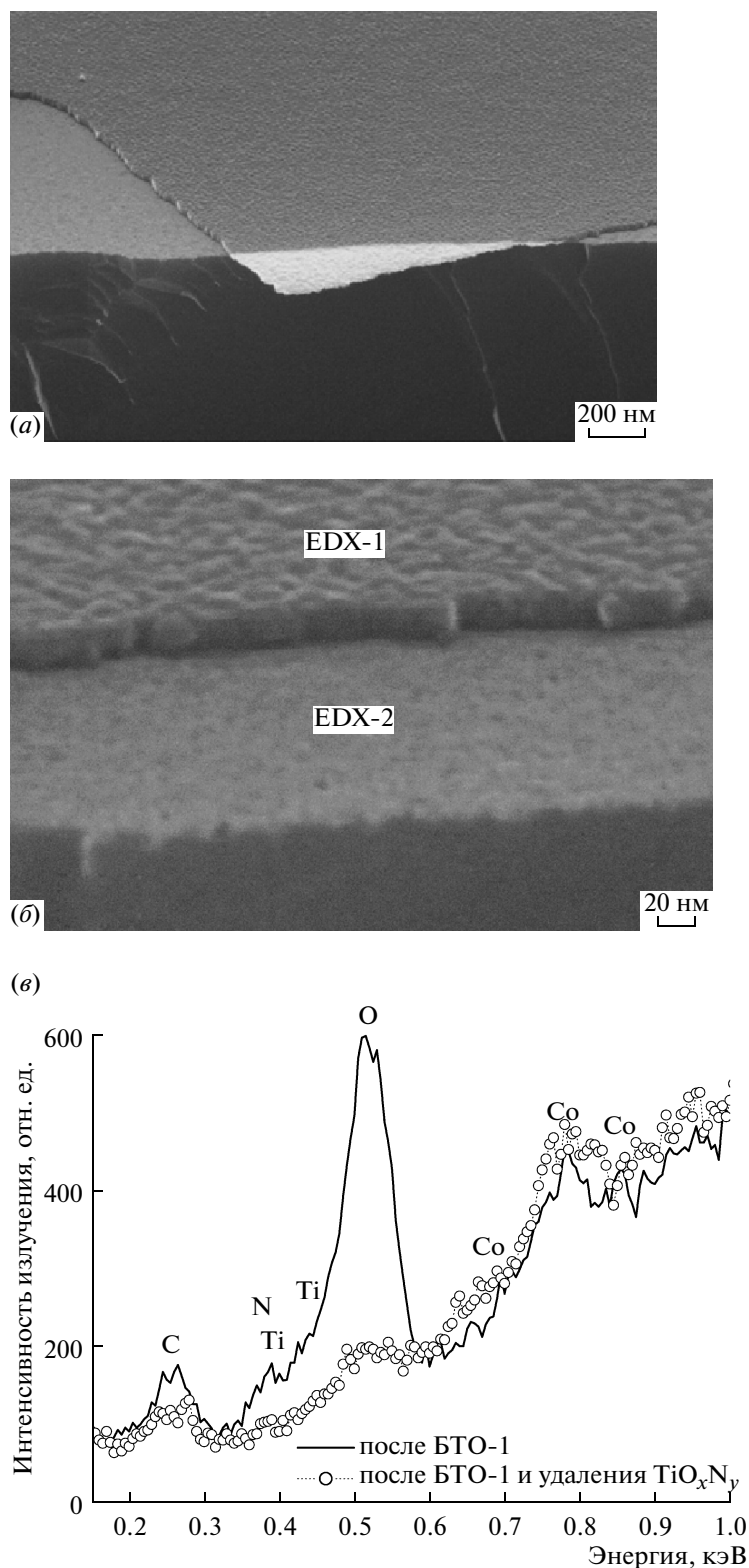


Рис. 2. Различные СЭМ изображения скола образца после проведения БТО-1 перед химической обработкой (а, б); в – спектры EDX-1 и EDX-2, снятые на краю скола образца, (изображенного на рис. 2б).

SALICIDE было выявлено следующее. На первой стадии БТО-1 (550°C, 45 с) происходило образование на поверхности “жертвенного” слоя. По-

следний включал в себя покрытие из (окси)нитрида титана, в которое “вытеснялись” нежелательные примеси (O, C и N), а также переходный

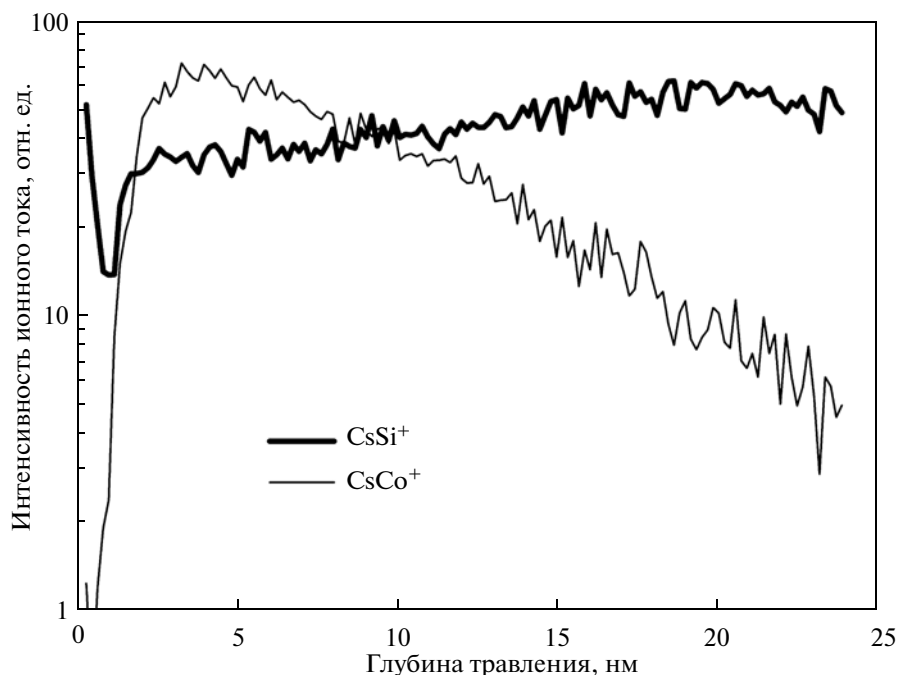


Рис. 3. Профили послойного ВИМС анализа после химической обработки и отжига БТО-2 в азоте, иллюстрирующие образование фазы CoSi_2 .

слой с высоким содержанием кобальта и малым содержанием титана условного состава $\text{Co-Si-Ti}(\text{TiO}, \text{TiN})$. После селективного удаления “жертвенного” слоя состав поверхности соответствовал моносилициду CoSi , который на стадии БТО-2 (830°C , 25 с) трансформировался в высокопроводящую фазу CoSi_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bei Li, Jianlin Liu.* CoSi_2 – coated Si nanocrystal memory // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 084905.
2. *Мьюрарка Ш.* Силициды для СБИС. М.: Мир. 1986, 176 с.
3. *Donaton R.A., Maex K., Vantomme A. et al.* Co silicide formation on SiGeC/Si and SiGe/Si layers // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 70. P. 1266.
4. *Белоусов И.В., Кузнецов Г.В., Пчеляков О.П.* Направленная латеральная кристаллизация силицидной фазы кобальта на поверхности кремния // *ФТП.* 2006. Т. 40. Вып. 3. С. 909.
5. *Detavernier C., Lavoie C., Van Meirhaeghe R.L.* CoSi_2 formation in the presence of Ti, Ta or W // *Thin Solid Films.* 2004. V. 468. № 1–2. P. 174.
6. *Рудаков В.И., Гусев В.Н.* Формирование контактной системы TiN/CoSi_2 быстрым неизотермическим отжигом исходной структуры Co/Ti/Si // *Микроэлектроника.* 2008. Т. 37. № 4. С. 245.
7. Method for fabrication void-free epitaxial CoSi_2 with ultra-shallow junctions // *US Patent 6410429, Int. Cl. H 01L 21/44, filed Mar. 1. 2001.*
8. *Vulpio M., Fazio D., Bileci M., Gerardi C.* Electrical and physical characterization of cobalt silicide growth and alternative cap layers // *The Electrochem. Soc. 204th meeting.* 2003. Abs. 594.
9. *Wacquant F., Regnier C., Basso M.-T. et al.* Design of experiment on the Co silicide process: impact of thickness and anneals on main CMOS parameters – in “Advanced short-time thermal processing for Si-based CMOS devices” // *Ed. by F. Roozeboom, E.P. Gusev, L.J. Chen, M.C. Ozturk, D.-L. Kwong, P.J. Timans.* The Electrochem. Soc. 2003. V. 14. P. 191–196.
10. *Gao Y.* A new secondary ion mass spectrometry technique for III-V semiconductor compounds using the molecular ions CsM^+ // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. P. 3760.
11. *Magee C.W., Harrington W.L., Botnick E.M.* On the use of CsX^+ cluster ions for major element depth profiling in secondary ion mass spectrometry // *Int. J. Mass Spec.* 1990. № 103. P. 45.