

06

## Особенности формирования $\text{CoSi}_2$ при двухстадийном быстром термическом отжиге структур $\text{Ti/Co/Ti/Si}(100)$

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

Ярославский филиал Физико-технологического института РАН

E-mail: valeryrudakov@rambler.ru

Поступило в Редакцию 30 июля 2010 г.

Для формирования  $\text{CoSi}_2$  в качестве исходной была выбрана структура  $\text{Ti}(8 \text{ nm})/\text{Co}(10 \text{ nm})/\text{Ti}(5 \text{ nm})/\text{Si}(100)$ -подложка, полученная магнетронным распылением. После двухстадийного быстрого термического отжига (БТО) в азоте образцы структур на каждой стадии исследовались с помощью времяпролетной ВИМС, ОЭС, СЭМ и рентгеновского энергодисперсионного анализа. В результате БТО-1 ( $550^\circ\text{C}$ , 45 s) образуется поверхностный „жертвенный“ слой  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  с захватом остаточной примеси (O, C и N) из внутренних границ раздела исходной структуры. После химического удаления слоев  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  и обогащения кобальтом в результате БТО-2 ( $830^\circ\text{C}$ , 25 s) формировалась низкорезистивная фаза  $\text{CoSi}_2$ .

Формирование элементов МОП-транзисторов с латеральными размерами в десятки нанометров сопровождается широким применением различных технологий самосовмещения, например, таких как SALICIDE (Self-Align-siLICIDE). Здесь силицидные контакты к  $p$ - $n$ -переходам в областях стока/истока и к поликремниевому затвору формируются за один цикл, включающий в себя нанесение сплошной пленки металла, отжиг и избирательное удаление не прореагировавшего с подложкой материала. Подход SALICIDE достаточно универсален и может быть использован при создании различных перспективных приборных композиций, например наноструктур на основе дисилицида кобальта  $\text{CoSi}_2$  в схемах памяти [1].

Как контактный материал,  $\text{CoSi}_2$  традиционно используется в технологии SALICIDE, так как обладает высокой электропроводностью, термической стабильностью, неплохим соответствием параметров решеток  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ -подложка. В системе  $\text{Co-Si}$  при повышении темпера-

туры (до  $\sim 550^\circ\text{C}$ ) сосуществует ряд интерметаллидных фаз ( $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{CoSi}_2$ ), где только эпитаксиальный  $\text{CoSi}_2$  обладает достаточно низким удельным сопротивлением ( $10\text{--}20\ \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) для формирования эффективного контакта [2]. Критично наличие в системе даже ничтожных количеств кислорода и его соединений, которые ухудшают электропроводность контакта и препятствуют диффузии атомов  $\text{Co}$  в подложку. Следует также отметить [3], что для подложек  $\text{Si}$  с ориентацией (100), традиционно используемых в МОП-технологии, условием эпитаксиального роста являются ограничение притока атомов  $\text{Co}$  в зону реакции при высокой интенсивности (или температуре) протекания данной реакции. Эти обстоятельства определяют весьма жесткие требования к технологическому оборудованию и подготовке *in situ* атомарно-чистой поверхности подложки  $\text{Si}$  (сверхвысокий вакуум, нагрев подложки, низкие скорости нанесения пленок  $\text{Co}$ ), что не всегда может быть совместимо с требованиями к стандартному процессу создания МОП-приборов. Выходом из ситуации является помещение между пленкой  $\text{Co}$  и подложкой различных диффузионных барьеров и проведение последующих отжигов в виде так называемой эпитаксии посредством промежуточного слоя (IME, Interlayer-Mediated Epitaxy). В качестве диффузионных барьеров могут быть использованы нанесенные пленки нанометровой толщины из  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$  или  $\text{W}$  [4], т.е. материалов с температурой образования силицидов более высокой, чем у  $\text{CoSi}_2$ . Титан наиболее эффективно способен связывать остаточный кислород и растворять оксиды на границе раздела, в результате наибольшее распространение получил так называемый TIME процесс (Titanium-IME) [5]. Для предотвращения агломерации поверхности и попадания нежелательных примесей при отжиге структуру сверху покрывают слоями нитрида титана, титана [6] либо комбинацией этих слоев [7]. Термические операции над такими многослойными структурами проводят, как правило, в установках быстрого термического отжига (БТО или RTA — Rapid Thermal Annealing), что позволяет вести прецизионный контроль состава, морфологии и глубины проникновения силицида в подложку в отсутствие диффузионного „размывания“ *p-n*-переходов. Для оптимизации условий перехода к низкорезистивной фазе  $\text{CoSi}_2$  и контроля электрических параметров контактных структур [6,8] отжиг разделяют на две стадии: низкотемпературную БТО-1 ( $\sim 550^\circ\text{C}$ ) и высокотемпературную БТО-2 (свыше  $800^\circ\text{C}$ ), между которыми подложку подвергают избирательному травлению структур в

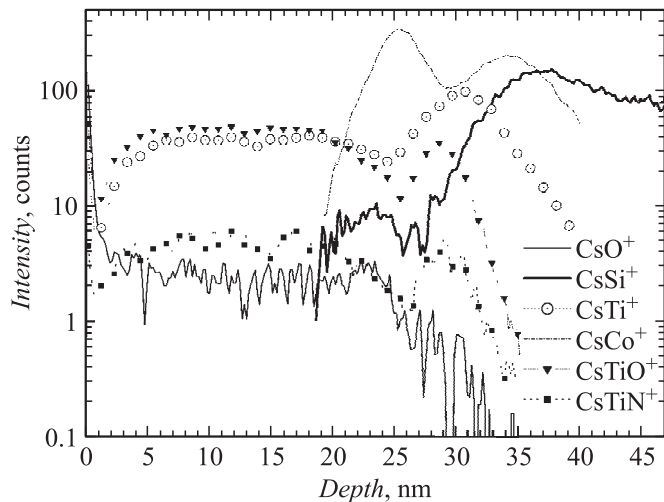
смесях АРМ (Ammonium Peroxide Mixture,  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ ) и SPM (Sulfure Peroxide Mixture,  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ ). При травлении в этих смесях удаляются так называемые „жертвенные“ (sacrificial) слои, включая соединения титана с адсорбированной примесью и избыток (не прореагировавшего) свободного кобальта, при этом скорость травления моносилцида  $\text{CoSi}$ , образовавшегося на стадии БТО-1, пренебрежимо мала.

В настоящей работе при формировании  $\text{CoSi}_2$  (согласно вышеуказанному маршруту SALICIDE) впервые как объект научного исследования была представлена в качестве исходной трехслойная структура типа Ti/Co/Ti на подложке Si(100). Предварительная очистка поверхности подложки КДБ-20 производилась в смесях АРМ и SPM, а удаление остаточных оксидов — в буферном травителе. Пленочная структура формировалась с помощью магнетронного нанесения в высокочастотной плазме на установке SCR-651 „Tetra“ (Alcatel) в одном вакуумном цикле. В качестве мишеней использовались диски соответствующих металлов диаметром 100 mm, остаточный вакуум и рабочее давление аргона в камере составляли  $5 \cdot 10^{-7}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr соответственно. Скорости нанесения титана и кобальта составляли 0.2 и 0.075 nm/s соответственно. Перед нанесением каждого слоя применялась ионная очистка подложки путем подачи на водоохлаждаемый держатель ВЧ-смещения с постоянной составляющей. Затем сформированная исходная структура Ti(8 nm)/Co(10 nm)/Ti(5 nm) на подложке Si(100) подвергалась БТО на установке SHS 100 (AST) в атмосфере азота при режимах: для БТО-1 550°C, 45 s, для БТО-2 830°C, 25 s. Между БТО-1 и БТО-2 образцы обрабатывались в технологических смесях АРМ (5 min) и SPM (10 min).

Для прецизионного контроля процессов формирования силицидов на атомном уровне требуется информация об изменении элементного и химического состава по глубине структуры, включающей в себя нанометровые слои металла, фазы переменного состава, оксидные слои, остаточные примеси (С, N, O). Основным средством получения такой информации является послойный анализ (ПА) с помощью метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Интерпретация результатов ПА для сложных многослойных структур вызывает известные трудности, определяемые изменением коэффициентов распыления и выхода вторичных ионов по толщине структуры при изменении содержания основных компонентов (так называемые

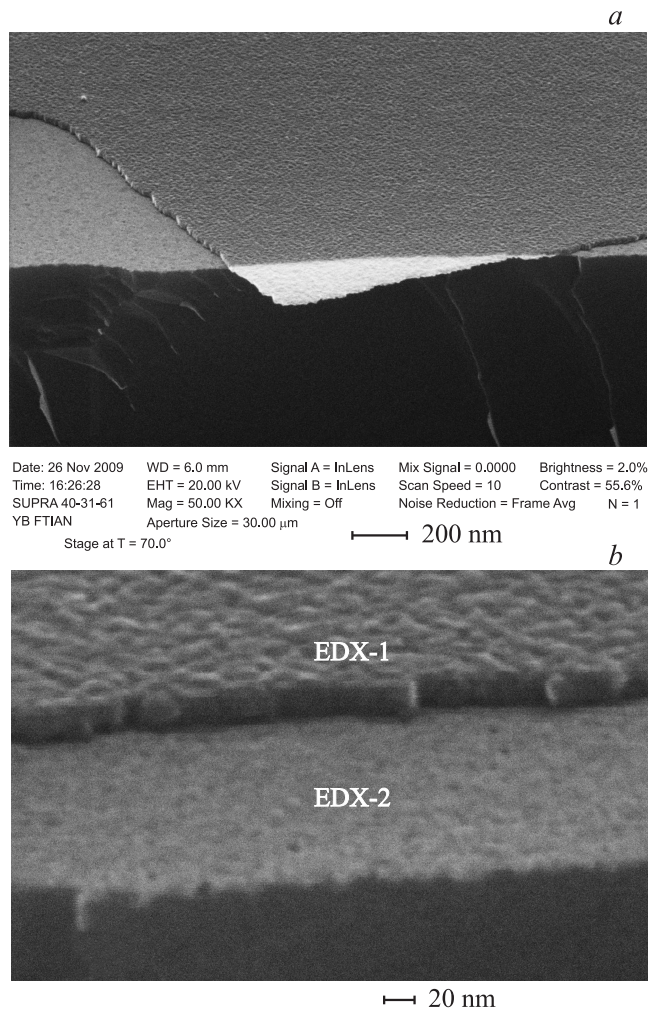
матричные эффе́ты). Данная проблема в значительной мере решается надлежащим выбором условий анализа, где приходится принимать во внимание предрасположенность поликристаллических пленок металлов или их силицидов к развитию рельефа поверхности в условиях ионной бомбардировки. Оптимальным в этом случае является использование „катионной ВИМС“ (Cation SIMS) [9,10], при которой поверхность образца бомбардируется первичными ионами цезия, а регистрируются молекулярные вторичные ионы вида  $\text{MCs}^+$ . Последние формируются по механизму рекомбинации положительных ионов  $\text{Cs}^+$  и нейтральных атомов (молекул)  $M$ -матрицы (примеси) над поверхностью образца [10]. ПА образцов выполнялся на вторично-ионном масс-спектрометре с времяпролетным масс-анализатором TOF.SIMS<sup>5</sup>. В качестве зондирующих ионов использовались одноатомные однозарядные ионы  $\text{Bi}^+$  с энергией 25 kV и интенсивностью постоянного тока 17 nA; ширина зондирующего импульса в момент его достижения поверхности образца равнялась 0.6 ns. Для распыления поверхности использовался пучок первичных ионов  $\text{Cs}^+$  с энергией 500 eV и интенсивностью тока 70 nA. Пучок фокусировался на поверхности образца в пятно диаметром 75  $\mu\text{m}$  и разворачивался в растр  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ . Зондирующий пучок ионов  $\text{Bi}^+$  разворачивался в растр  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  в центре области, перекрываемой распыляющим пучком. Дискретизация развертки зондирующего пучка составляла  $128 \times 128$  pixels. Время анализа изменялось для различных образцов в диапазоне 6–15 min. Интенсивности токов вторичных ионов  $\text{CsO}^+$ ,  $\text{CsSi}^+$ ,  $\text{CsTi}^+$ ,  $\text{CsCo}^+$ ,  $\text{CsTiO}^+$ ,  $\text{CsTiN}^+$  нормировались относительно опорного сигнала ионов  $\text{Cs}^+$  и использовались при построении профилей ПА. Шкала времен профилей интенсивностей токов преобразовывалась в шкалу глубин на основании прямых измерений глубины кратера травления на профилометре Talystep с погрешностью не более 2%. Топография поверхности у скола структуры и химический состав покрытий контролировались сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) на приборе SUPRA-40 (Zeiss) со встроенным рентгеновским энергодисперсионным анализатором (EDX, Energy-Dispersive X-ray) INCA-X-Act (Oxford Instruments). Химический состав поверхности образцов контролировался методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на установке РНІ-660 при энергии пучка первичных электронов 10 keV.

Результаты ПА ВИМС, представленные на рис. 1, отражают фазовое расслоение исходной структуры  $\text{Ti}(8 \text{ nm})/\text{Co}(10 \text{ nm})/\text{Ti}(5 \text{ nm})/$



**Рис. 1.** Профили послыоного ВИМС-анализа, иллюстрирующие фазовое расслоение в исходной системе Ti/Co/Ti/Si после отжига БТО-1 при 550°C в течение 45 s.

Si(100) после отжига БТО-1. Формировалось поверхностное покрытие визуально-золотистого цвета толщиной  $\sim 20$  nm из (окси)нитрида титана  $TiN_xO_y$ , в которое „вытеснились“ остаточные примеси кислорода и азота с внутренних границ раздела структуры, что можно заключить из смещения максимумов интенсивности ионов  $CsTiO^+$  и  $CsTiN^+$  к поверхности относительно максимума ионов  $CsTi^+$ . Передние фронты интенсивностей ионов  $CsCo^+$  и  $CsSi^+$  совпадали на глубине  $\sim 20$  nm: по-видимому, диффундирующие при БТО-1 к поверхности атомы Si вступали в химическую связь с частью атомов Co внутри образовавшегося переходного слоя с высоким содержанием кобальта. На рис. 2, *a* и *b* показаны СЭМ-изображения краев сколотого образца после проведения БТО-1, свидетельствующие о механическом отслоении верхнего покрытия  $TiN_xO_y$  от переходного слоя при скалывании. Спектры EDX-1 и EDX-2, изображенные на рис. 2, *c*, соответствовали двум участкам на рис. 2, *b*: EDX-1 был снят на поверхности покрытия  $TiN_xO_y$  (верхняя часть снимка); EDX-2 был снят с поверхности переходного слоя после



**Рис. 2.** *a, b* — СЭМ-изображения скола образцов после проведения БТО-1; *c* — спектры EDX, снятые на краю скола образца, изображенного на рис. 2, *b*.

отслоения от него покрытия (нижняя часть снимка). Отметим, что средняя глубина, с которой выходило характеристическое рентгеновское излучение, составляла в условиях нашего эксперимента  $\sim 1 \mu\text{m}$ ,

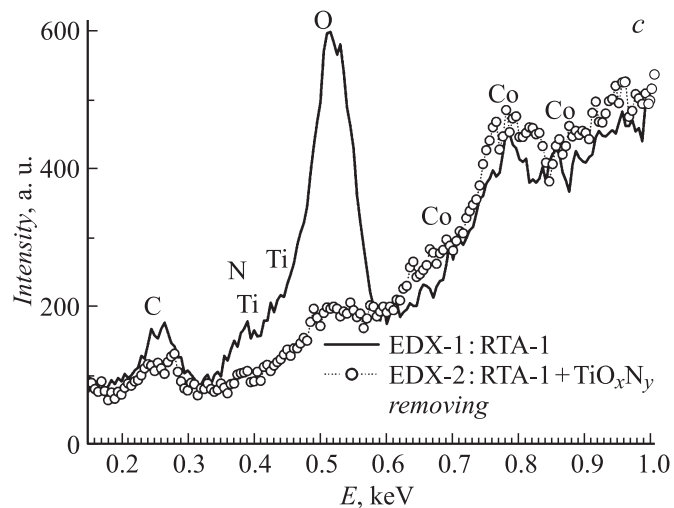
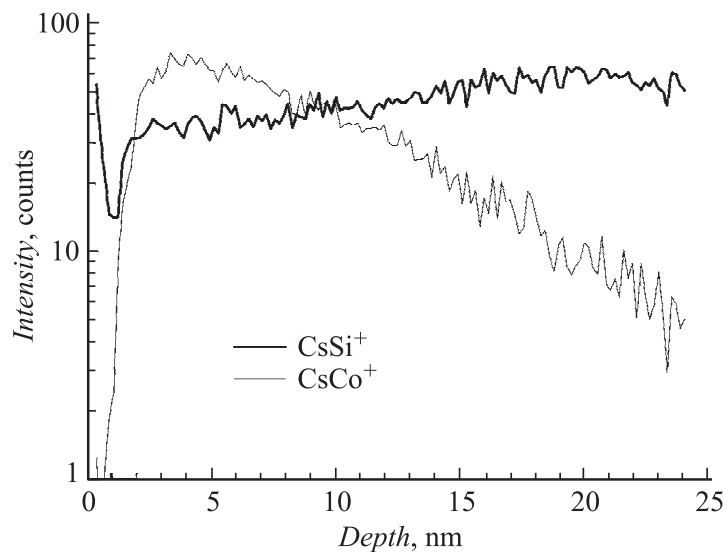


Рис. 2 (продолжение).

поэтому в спектрах основной пик был от подложки кремния. Сравнение данных спектров в диапазоне малых энергий (рис. 2, *c*) показывает, что примеси углерода (0.26 keV), кислорода (0.54 keV) практически полностью локализованы в покрытии  $TiN_xO_y$ . Энергия  $K_\alpha$  линии азота находится вблизи 0.392 keV, практически совпадая с одной из линий серии  $L_\alpha$  Ti (0.4 keV), поэтому определение азота не представлялось возможным. Отметим, что интенсивности основных линий  $K$ -серии кобальта с энергиями на спектрах EDX-1 и EDX-2 совпадали, что говорит об отсутствии кобальта в покрытии  $TiN_xO_y$ . С другой стороны, линии Ti практически исчезли на спектре EDX-2; это означает, что титан практически локализован в верхнем покрытии и в переходном слое присутствует в ничтожно малых количествах. После избирательного химического удаления (покрытия и переходного слоя) методом ОЭС идентифицирован химический состав поверхности, как близкий к  $CoSi$ , с небольшим превышением содержания кобальта (51 at.%) над кремнием (49 at.%). После отжига БТО-2 результаты ВИМС (рис. 3) отражают образование конечной фазы  $CoSi_2$ : данные ОЭС, взятые в области максимума интенсивности ионов  $CsCo^+$ , указывали на содер-



**Рис. 3.** Профили послойного ВИМС-анализа, иллюстрирующие образование фазы  $\text{CoSi}_2$  после отжига БТО-2 при  $830^\circ\text{C}$  в течение 25 s.

жание кобальта 33 at.%, кремния — 67 at.%. Путем четырехзондовых измерений проводилась оценка слоевого сопротивления данной фазы, составлявшего  $\sim 20 \Omega/\square$ .

Таким образом, в рамках маршрута SALICIDE изучался двухстадийный процесс БТО с целью формирования низкорезистивной фазы  $\text{CoSi}_2$  на примере тонкослойных структур типа  $\text{Ti}/\text{Co}/\text{Ti}/\text{Si}(100)$ , полученных магнетронным распылением. На основе разработанной методики прецизионного контроля путем измерения элементного состава слоев по глубине и химического состава выявлено следующее. При первом отжиге БТО-1 ( $550^\circ\text{C}$ , 45 s) в структурах происходило фазовое расслоение с „оттеснением“ примесей (O, C и N) в „жертвенное“ покрытие  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ , которое впоследствии удалялось вместе с остатками не прореагировавшего кобальта. При втором отжиге БТО-2 ( $830^\circ\text{C}$ , 25 s) происходило образование низкорезистивной фазы, по составу близкой к  $\text{CoSi}_2$ .



## Список литературы

- [1] *Bei Li, Jiandin Liu.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 084 905.
- [2] *Мьюрарка Ш.* Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
- [3] *Donaton R.A., Maex K., Vantomme A.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. N 10. P. 1266–1268.
- [4] *Detavernier C., Lavoie C., Van Meirhaeghe R.L.* // Thin Solid Films. 2004. V. 468. N 1–2. P. 174.
- [5] *Рудаков В.И., Гусев В.Н.* // Микроэлектроника. 2008. Т. 37. № 4. С. 245–257.
- [6] US Patent 6410429, H 01L21/44, field Mart. 1. 2001.
- [7] *Vulpio M., Fazio D., Bileci M.* et al. // The Electrochem. Soc. 2003. 204th meeting. Abs. 594.
- [8] *Wacquant F., Regnier C., Basco M.-T.* et al. // Advanced short-time thermal processing for Si-based CMOS devices / Eds F. Roozeboom et al. The Electrochem. Soc. 2003. P. 191–196.
- [9] *Gao Y.* // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 3760–3762.
- [10] *Magee C.W., Harrington W.L., Botnick E.M.* // Int. J. Mass Spectrosc. 1990. N 103. P. 45–46.