

FORMAÇÃO DE CoSi_2 A PARTIR DE Co DEPOSITADO EM AMBIENTE OXIDANTE

Wilson J. Freitas

LSI - DEE - EPUSP, C.P. 8174, São Paulo, SP, CEP 01051

Jacobus W. Swart

DSIF - FEE - UNICAMP, C.P. 6101, Campinas, SP, CEP 13081

RESUMO

A presença de oxigênio no filme de cobalto durante o recozimento para formação do siliceto, teve diferentes influências sobre essa reação. Para pequenas quantidades de oxigênio no ambiente de deposição de cobalto, toda a camada metálica foi consumida na reação, resultando num filme de siliceto uniforme e de baixa resistividade. Com quantidade intermediária de oxigênio no ambiente de deposição a silicetização ocorreu de maneira mais rápida em relação a um processo padrão (deposição de cobalto em ambiente de argônio puro). Para altas concentrações de oxigênio houve a formação de uma barreira de difusão entre o siliceto em formação e o metal ainda não reagido, que inibiu a continuação da reação entre cobalto e silício.

1. INTRODUÇÃO

O siliceto de Cobalto (CoSi_2) já foi apontado como um dos materiais mais adequados para a realização de contatos em transistores MOS, através da técnica SALICIDE ("self-aligned silicide") [1]. A constatação da ocorrência de crescimento lateral durante o processamento térmico, entretanto, eliminou o que seria a principal vantagem desse siliceto sobre o siliceto de titânio (TiSi_2) [2], atualmente o material mais utilizado para esse tipo de contato. Mesmo assim, o CoSi_2 continua a ser um material interessante para a realização de contatos em transistores bipolares, e para a obtenção de junções rasas através da implantação iônica sobre o metal [3].

Vários autores têm estudado a influência de impurezas no mecanismo de formação dos silicetos [4, 5, 6], tendo sido mostrado recentemente que um "óxido nativo" relativamente espesso na interface Co-Si pode retardar ou mesmo inibir a reação entre esses materiais, dependendo da qualidade do filme de Co [7].

Neste trabalho foi estudada a influência

do oxigênio na formação de CoSi_2 , através da deposição de Co em ambiente oxidante.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como substratos foram utilizadas lâminas de Si tipo P com orientação (100) e resistividade entre 4 e 20 Ωcm . Essas lâminas foram submetidas a uma limpeza RCA padrão, e imersas por 1 minuto em uma solução de HF 2 % imediatamente antes de serem carregadas no equipamento de deposição.

A deposição de Co foi feita por "DC magnetron sputtering" (pressão base < 4×10^{-7} mbar, potência de 500 W), com espessuras nominais de 38, 100 e 300 nm. O ambiente de deposição constituiu-se numa combinação de argônio (Ar) com diferentes quantidades de oxigênio (O_2). O oxigênio era admitido na câmara de deposição na pressão parcial correspondente à porcentagem da pressão total desejada, que variou de 0 a 10 %. O ambiente era completado com Ar até a pressão de trabalho de 5×10^{-3} mbar.

As amostras foram submetidas a processamento térmico rápido (RTP - "rapid thermal processing") em um sistema baseado em lâmpadas halogênicas e ambiente de nitrogênio. Todos os recozimentos foram feitos por 30 segundos.

Utilizou-se o método das 4 pontas para a medida da resistência de folha dos filmes antes e após recozimento, e análises por difração de raios-X (XRD - "X-ray diffraction") e espectroscopia de elétrons Auger (AES - "Auger electron spectroscopy") para identificação de fases e caracterização da composição dos filmes, respectivamente. As medidas de espessura foram realizadas com um perfilômetro sobre estruturas preparadas quimicamente.

3. RESULTADOS

Inicialmente, foram realizadas deposições de Co para obtenção de filmes com espes-

sura nominal de 300 nm, em ambientes com pressão parcial de O_2 variando de 0 a 10 %. A ausência de uma variação abrupta na espessura do metal indicou não haver oxidação do alvo de Co nessa faixa de concentração de O_2 [8, 9]. O recozimento de amostras com 100 nm de Co (espessura nominal) permitiu situar o limite de influência do O_2 no processo de silicetização entre 1 e 5 % da pressão de trabalho total.

Na figura 1 observa-se uma alteração sistemática da resistência de fôlha do filme de Co em função da quantidade de O_2 presente no ambiente de deposição, para uma espessura nominal de 38 nm. Numa amostra com Co depositado em ambiente com 6 % de O_2 , obteve-se uma incorporação de 16 % (porcentagem atômica), medida por AES. Apesar das dificuldades de calibração dos equipamentos de análise Auger em termos quantitativos, percebe-se que a porcentagem de O_2 incorporada ao filme de Co não guarda relação direta com a quantidade de O_2 presente no ambiente de deposição.

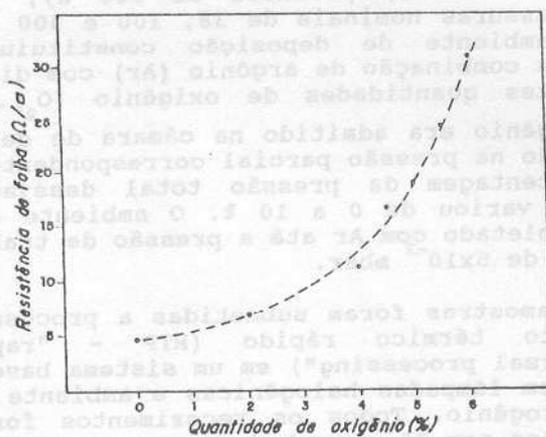


Fig. 1. Resistência de fôlha do filme de Co (espessura nominal 38 nm), em função da quantidade de O_2 presente no ambiente de deposição.

Na figura 2 são apresentados os valores de resistência de fôlha em função da temperatura de recozimento das amostras preparadas em ambiente com 0, 2 ou 4 % de O_2 . A variação da resistência de fôlha está associada com as transformações de fase do siliceto (Co_2Si , $CoSi$ e $CoSi_2$), conforme já descrito anteriormente [10].

Com O_2 equivalente a 2 % da pressão total, praticamente não houve alteração da

formação do siliceto em relação a um processo "padrão" (0 % de O_2). 4 % de O_2 causou um pequeno atraso no início da formação do siliceto, mas também permitiu a obtenção de $CoSi_2$ de baixa resistividade: $19 \mu\Omega cm$ ($1,4 \Omega/\square$).

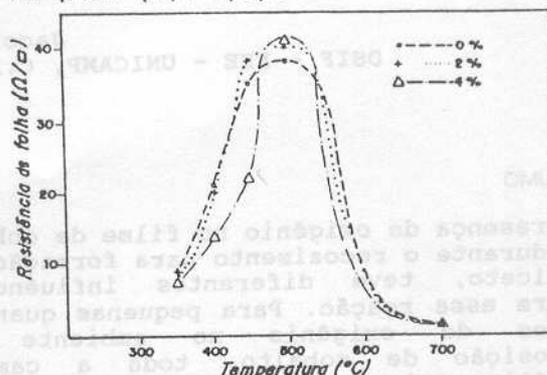


Fig. 2. Resistência de fôlha em função da temperatura de recozimento para filmes de Co (espessura nominal 38 nm) depositados em ambiente com 0, 2 ou 4 % de O_2 .

Através de um ataque químico seletivo, foi possível remover das amostras apenas o Co não reagido durante os recozimentos. A figura 3 mostra os novos valores de resistência de fôlha após esse ataque químico. Os maiores valores de resistência de fôlha para as amostras com 4 % de O_2 recozidas entre 350 e 500 °C confirmam o atraso no início da reação para essa condição. Para os recozimentos em temperaturas superiores a 500 °C, entretanto, todas as amostras apresentaram os mesmos valores de resistência de fôlha anteriores ao ataque químico seletivo, indicando que todo o filme de Co havia sido consumido para a formação de alguma fase do siliceto.

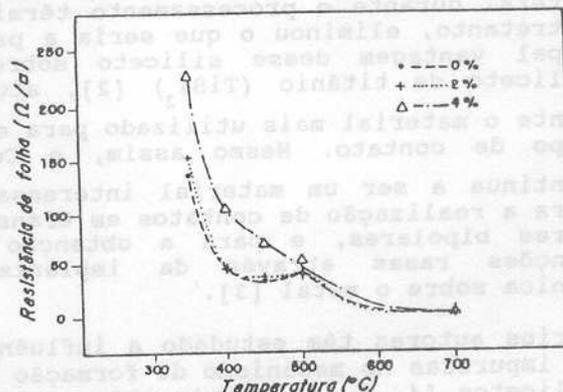


Fig. 3. Resistência de fôlha em função da temperatura de recozimento para filmes de Co (espessura nominal 38 nm) depositados em ambiente com 0, 2 ou 4 % de O_2 , após ataque químico seletivo.

Esses resultados reforçam resultados anteriores, que mostravam a expulsão do O_2 do filme de Co durante a formação do siliceto [7, 10], e permitem abrandar as condições ambientais de recozimento recomendadas inicialmente para a formação do siliceto de cobalto [11].

Aumentando-se a quantidade de O_2 no ambiente de deposição para 4,5 e 5 %, obteve-se nas amostras duas regiões com comportamentos distintos, provavelmente devido à incorporação não-uniforme de O_2 ao filme de Co e também devido à existência de gradientes de temperatura durante o recozimento. No centro das lâminas (aproximadamente 70 % da área total) ainda foi possível produzir $CoSi_2$ com resistividade de $20 \mu\Omega/cm$. Nas bordas inferior (chanfro) e superior das lâminas, havia Co não reagido mesmo após recozimento a $700 \text{ }^\circ C$.

A silicetização nas regiões centrais ocorreu numa maior velocidade em relação ao processo "padrão", como pode ser notado na figura 4. A remoção do Co não reagido dessas amostras (figura 5) confirma essa observação. Na tabela I estão apresentadas as fases identificadas por difração de raios-X. Para efeito de comparação, também são apresentadas as fases do processo considerado "padrão". Nota-se a formação de $CoSi_2$ a partir de $350^\circ C$ e a presença concomitante de Co e $CoSi_2$, nunca observada em processamentos onde todo o cuidado foi tomado para minimizar a contaminação do filme de Co.

Uma vez que a reação entre Co e Si é limitada principalmente por difusão, poder-se-ia considerar a hipótese de O_2 incorporado ao filme de Co ter ocasionado alguma alteração nas difusividades das espécies reagentes, resultando no aumento da velocidade de reação. Outra hipótese poderia considerar a formação do siliceto por nucleação. Esse fenômeno, entretanto, não pode ser explicado com base nos re-

sultados obtidos, indicando a necessidade de estudos complementares sobre o assunto.

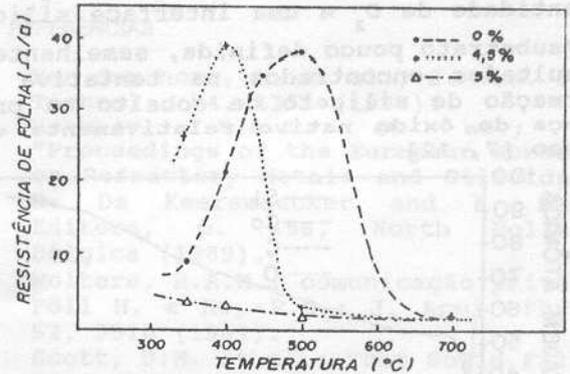


Fig. 4. Resistência de fôlha em função da temperatura de recozimento para filmes de Co (espessura nominal de 38 nm) depositados em ambiente com 0, 4,5, 5 % de O_2 .

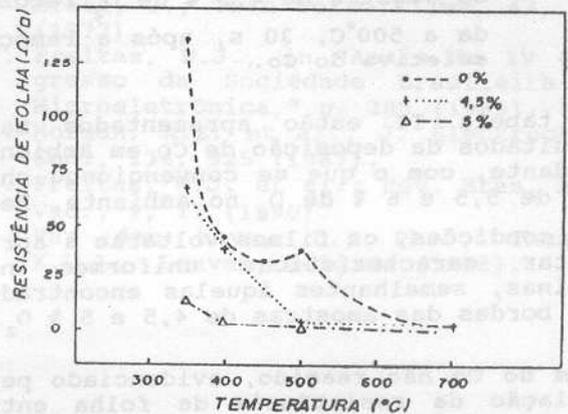


Fig. 5. Resistência de fôlha em função da temperatura de recozimento para filmes de Co (espessura nominal de 38 nm) depositados em ambiente com 0, 4,5 ou 5 % de O_2 , após ataque químico seletivo.

Tabela I: Fases identificadas por XRD após recozimento das amostras com Co depositado em ambiente com 0, 4,5 ou 5 % de O_2 .

Temp. [°C]	0%	4,5%	5%
350	Co / Co_2Si	Co / $CoSi$ / $CoSi_2$	Co / $CoSi$ / $CoSi_2$
400	Co / Co_2Si	$CoSi$ / $CoSi_2$	$CoSi$ / $CoSi_2$
450	Co_2Si / $CoSi$	-	-
500	$CoSi$	$CoSi$ / $CoSi_2$	$CoSi$ / $CoSi_2$
700	$CoSi_2$	$CoSi_2$	$CoSi_2$

A análise AES realizada numa das bordas da amostra de 4,5 % de O₂ recozida a 500°C, 30 s, após a remoção seletiva do Co (figura 6), mostra um filme com grande quantidade de O₂ e uma interface siliceto/substrato pouco definida, semelhante a resultados encontrados na tentativa de formação de siliceto de cobalto na presença de óxido nativo relativamente espesso [7, 12].

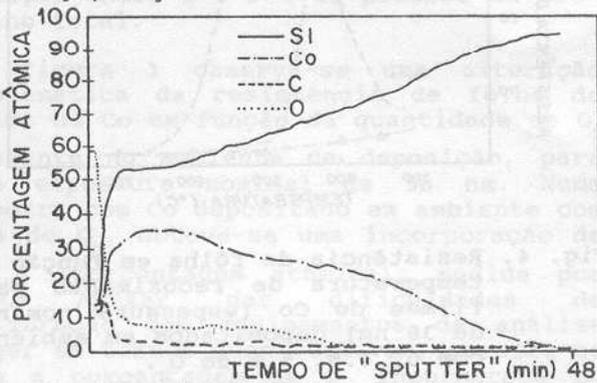


Fig. 6. Espectro AES da região da borda da amostra de 4,5 % de O₂ recozida a 500°C, 30 s, após a remoção seletiva do Co.

Na tabela II estão apresentados mais resultados da deposição de Co em ambiente oxidante, com o que se convencionou chamar de 5,5 e 6 % de O₂ no ambiente. Nessas condições, os filmes voltaram a apresentar características uniformes nas lâminas, semelhantes àsquelas encontradas nas bordas das amostras de 4,5 e 5 % O₂.

Além do Co não reagido, evidenciado pela variação da resistência de folha entre antes e depois do ataque químico seletivo, todas as amostras apresentaram somen-

te a fase CoSi₂. Na amostra de 5,5 % O₂ preparada a 700°C, 30 s, foi detectada a transformação halotrópica do Co, já mencionada ocorrer quando do recozimento de filmes de Co sobre óxido de Si (SiO₂) [13]. Após o recozimento a 500°C, 30 s, de uma amostra de 5,5 % O₂, foi possível detectar uma pequena quantidade de CoO.

Esses resultados levaram à elaboração do seguinte modelo: durante a formação do siliceto, o oxigênio presente no filme de Co é expulso para a interface metal/siliceto, permitindo que a reação ocorra segundo o "padrão". A existência de O₂ além de uma concentração crítica, entretanto, causa a saturação da solubilidade sólida desse elemento, levando-o a reagir com o material à sua volta para a formação de um óxido. Após atingir uma espessura crítica, essa camada de óxido passa a agir como uma barreira de difusão para os átomos de Co e/ou Si, interrompendo o crescimento do filme de siliceto.

Uma vez interrompido o suprimento de Co para reagir com o Si, o siliceto formado inicialmente passa a sofrer modificações estruturais em busca da estabilidade termodinâmica e/ou cinética, levando à formação de CoSi₂.

Além de explicar a existência de Co junto dom CoSi₂, o modelo de barreira de difusão também permite explicar a formação de CoSi₂ em temperaturas bastante baixas: como apenas uma pequena parte da camada de Co é permitida reagir, tem-se a formação de um filme bastante fino de siliceto, havendo uma conversão mais rápida para CoSi₂. Esse efeito já foi observado antes para filmes com diferentes espessuras de Co [7].

Tabela II: Resistência de fôlha (antes e após remoção do cobalto não reagido) e fases após recozimento das amostras com Co depositado em ambiente com 5,5 e 6 % de O₂.

% O ₂	Temp. [°C]	Rs (1) [Ω/□]	Rs (2) [Ω/□]	Fases
5,5	350	5,4	330	CoSi ₂
	400	4,2	18,5	CoSi ₂
	500	4,0	14,4	CoSi ₂ / CoO
	700	8,9	41	CoSi ₂ / Co-fcc
6	350	4,5	32	CoSi ₂
	400	4,6	32	CoSi ₂
	500	7,4	32	CoSi ₂
	700	314	297	CoSi ₂

(1) Resistência de folha após recozimento.

(2) Resistência de folha após remoção seletiva do Co.

Ainda que somente tenham sido detectados traços de CoO , é possível que a reação do O_2 saturado leve também à formação de SiO_2 , sendo mantida, entretanto, a propriedade de barreira de difusão dessa camada.

4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que, abaixo de uma concentração crítica, todo o O_2 presente no filme de Co é espulso durante o tratamento térmico para a formação do siliceto, o que permite estabelecer limites de contaminação por O_2 mais brandos para o ambiente de recozimento.

Acima da concentração de O_2 crítica, existe a formação de uma barreira de difusão, formada por óxido de cobalto ou de silício (ou ambos), que impede o consumo completo do metal disponível para a reação. Nesse caso, foi observado também um grande aumento na velocidade de formação do siliceto, sendo necessários estudos mais detalhados para a compreensão desse fenômeno.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Karen Maex, Claus Hasenack, Amilton Sinatora e Rob Wolters pelas proveitosas discussões, ao pessoal do IMEC pela preparação das

amostras e análises XRD, e ao IPT pela utilização do equipamento de AES. Também agradecem ao CNPq, ITAUCOM e ASGA Microeletrônica pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

1. Van den hove, L. et al.; J. Vac. Sci. Technol., B4, 1358 (1986).
2. Verhaar, R.D.J. et al.; in "Proceedings of the European Workshop on Refractory Metals and Silicides," R. De Keersmaecker and K. Maex, Editors, p. 458, North Holland, Bélgica (1989).
3. Wolters, R.A.M.; comunicação privada.
4. Föll H. e Ho, P.S.; J. Appl. Phys., 52, 5510 (1981).
5. Scott, D.M. et al.; Thin Solid Films, 104, 227 (1983).
6. Lien, C.D.; Nicolet, M.-A. e Williams, P.; Thin Solid Films, 136, 69 (1986).
7. Freitas, W.J. e Swart, J.W.; J. Electrochem. Soc., 138, 3073 (1991).
8. Heller, J.; Thin Solid Films, 17, 163 (1973).
9. Hrbek, J.; Thin Solid Films, 42, 185 (1977).
10. Freitas, W.J., in "Anais do IV Congresso da Sociedade Brasileira de Microeletrônica," p. 385 (1989).
11. Morgan, A.E. et al.; J. Electrochem. Soc., 134, 925 (1987).
12. Freitas, W.J. et al.; Rev. Bras. Apl. Vac., 9, 17 (1990).
13. Van den hove, L.; Ph.D. Thesis, K.U.L., Leuven, Bélgica (1988).