

# CoSi<sub>2</sub> 薄膜内应力的微观机制研究\*

刘继峰 冯嘉猷\*\* 朱 静

清华大学材料科学与工程系, 北京 100084

**摘要** 通过晶体价键理论与电子密度理论的结合, 推算出 CoSi<sub>2</sub> 的表面电子密度, 从理论上分析了 p 型 Si 衬底的掺杂浓度对 CoSi<sub>2</sub> 薄膜内应力的影响, 并从实验上给予了验证.

**关键词** CoSi<sub>2</sub> 薄膜 内应力 电子密度 价键理论

20 世纪 70 年代以来, 薄膜材料得到了广泛的应用, 如刀具表面改性、超大规模集成电路中器件的制备等等. 薄膜中的残余应力通常会对薄膜的质量产生很大影响, 是导致薄膜破坏的重要因素, 因此研究薄膜中的应力有着十分重要的意义<sup>[1]</sup>.

薄膜中的残余应力通常分为热应力和内应力两种. 热应力是由于薄膜与衬底材料的热膨胀系数不同造成的. 内应力也称本征应力 (intrinsic stress), 其起因则比较复杂, 目前存在一些不同观点, 如表面张力模型、静电效应模型、点阵错配模型等等, 但它们都只在一定范围内适用, 不能解释薄膜应力普遍存在的现象<sup>[1]</sup>. 最近, 程开甲应用改进的 TFD 理论和弹性力学方法分析了薄膜本征应力的产生机制, 指出本征应力起源于薄膜与衬底材料的表面电子密度差, 是界面电子密度连续条件的必然结果<sup>[2]</sup>. 这一理论 (以下称为界面电子密度理论) 可以很好地解释薄膜应力普遍存在的现象, 其计算结果与实测应力值符合得较好.

本文从界面电子密度理论的角度研究 CoSi<sub>2</sub> 薄膜内应力. 90 年代以来, CoSi<sub>2</sub> 薄膜由于具有优良的电学性能, 较好的热稳定性和耐蚀性, 易于在 Si 衬底上异质外延, 并且与超大规模集成电路工艺相容而受到广泛重视<sup>[3, 4]</sup>. 但目前 CoSi<sub>2</sub> 薄膜尚未在超大规模集成电路技术中得到广泛应用, 重要原因之一是 CoSi<sub>2</sub> 薄膜中通常存在直径为几十纳米的“针孔缺陷” (pinholes). 这种缺陷有可能造成较大的漏电流, 导致器件失效<sup>[4]</sup>. 一般认为, CoSi<sub>2</sub> 薄膜中的残余拉应力 (约 1~2 GPa) 是造成针孔缺陷的原因之一. CoSi<sub>2</sub> 薄膜中的残余应力是热应力和内应力综合作用的结果, 其中内应力约为 1 GPa<sup>[5]</sup>. 本文通过晶体价键理论与电子密度理论的结合, 推算出 CoSi<sub>2</sub> 的表面电子密度, 从理论上分析了掺 B 的 p 型 Si 衬底的掺杂浓度对 CoSi<sub>2</sub> 薄膜内应力的影响, 并得到实验验证, 从而初步证明了衬底与薄膜的电子浓度差对薄膜内应力的影响.

## 1 CoSi<sub>2</sub> 薄膜表面电子密度的计算

1960 年, Pauling<sup>[6]</sup> 提出了一个著名的键长公式

$$D(n) = D(1) - 0.600 \log n, \quad (1)$$

2000-03-24 收稿, 2000-06-27 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 59831040)

\*\* 联系人

式中  $n$  为一个化学键上的价键电子数(或电子对数),  $D(n)$  为该键的键长,  $D(1)$  为  $n = 1$  时的键长. 以下将利用公式(1), 结合原子表面电子密度相等的边界条件, 求出  $\text{CoSi}_2$  原子表面电子密度.

Si 晶体为金刚石立方结构, 晶格常数  $a = 5.4282 \text{ \AA}$  (见图 1(a))<sup>[7]</sup>, 由此可以计算出 Si—Si 单键键长为

$$D^{\text{Si}}(1) = 2.351 \text{ \AA}. \quad (2)$$

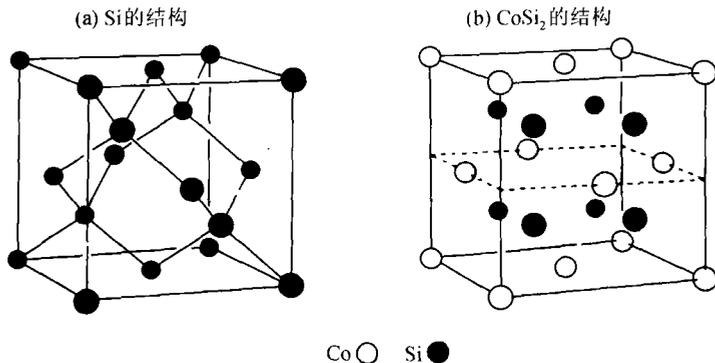


图 1 Si 和  $\text{CoSi}_2$  的晶体结构

$\text{CoSi}_2$  为  $\text{CaF}_2$  型立方结构, 晶格常数  $a = 5.364 \text{ \AA}$  (见图 1(b))<sup>[7]</sup>.  $\text{CoSi}_2$  中 Si 原子之间最近邻和次近邻距离分别为  $2.682 \text{ \AA}$  和  $3.793 \text{ \AA}$ , 根据(1), (2)两式可以计算出 Si 在这两类键上的价电子数分别为 0.28 和 0.0041. 由于每个 Si 原子有 4 个价电子, 而  $\text{CoSi}_2$  晶格中 1 个 Si 原子有 6 个最近邻 Si 原子和 12 个次近邻 Si 原子, 因此每个 Si 原子提供  $4 - 6 \times 0.28 - 12 \times 0.0041 = 2.27$  个价电子与近邻的 4 个 Co 原子成键, Si 在每个 Co—Si 键上的价电子数为  $2.27/4 = 0.57$  个.

根据 Pauling 的价键理论<sup>[6]</sup>, Co—Co 单键键长为

$$D^{\text{Co}}(1) = 2.324 \text{ \AA}. \quad (3)$$

$\text{CoSi}_2$  晶格中 Co 原子之间的最近邻距离为  $3.793 \text{ \AA}$ , 根据(1), (3)两式可知 Co 在该键上的价电子数为 0.00356, 这表明 Co 原子之间的键合很弱, Co 原子主要与近邻的 8 个 Si 原子成键. 根据 Hall 效应的测量结果,  $\text{CoSi}_2$  中的载流子为空穴, 浓度为  $2.6 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ , 相当于每个  $\text{CoSi}_2$  晶胞内有 4 个空穴<sup>[8]</sup>. 从价键的角度来看, 在一个完全填满的杂化键中的所有电子构成一个满带<sup>[9]</sup>, 因此空穴是由于杂化键未填满造成的. 以 Si 中掺 B 的 p 型半导体为例, B 原子与近邻的 4 个 Si 原子成键, 而 B 只有 3 个价电子, 因此每个 Si—B 键上 B 原子只能提供  $3/4 = 0.75$  个价电子, 而 Si 却可以提供 1 个价电子, 因此该键还需要 0.25 个电子才能填满, 即为满带上提供了 0.25 个空穴. 由此可见, 从价键的角度来看, 空穴是两种原子成键时各自提供的价电子数不同, 使得杂化键未填满而造成的. 根据 Pauling 价键理论<sup>[6]</sup>, Co 形成金属时价电子数为 6. 用这个值进行估算, 可知每个 Co—Si 键上 Co 原子提供的价电子数约为  $6/8 = 0.75$  个, 而根据上文的计算, Si 原子提供的价电子数只有 0.57 个, 这样 Co—Si 键上还需要  $0.75 - 0.57 = 0.18$  个价电子才能达到饱和, 即产生了 0.18 个空穴. 这就解释了  $\text{CoSi}_2$  中空穴载流子的来源. 事实上根据 Hall 效应的实验结果, 由于每个  $\text{CoSi}_2$  晶胞内有 32 个 Co—Si 键, 共产生 4 个空穴, 因

此每个 Co—Si 键贡献  $4/32 = 0.125$  个空穴, Co 原子在一个 Co—Si 键上的价电子数应为  $0.57 + 0.125 = 0.695$  个. Co 有 12 个近邻 Co 原子和 8 个近邻 Si 原子, 因此其价电子总数为  $12 \times 0.00356 + 8 \times 0.695 = 5.6$  个.

现在我们已经知道 CoSi<sub>2</sub> 中 Co, Si 原子的价电子数分别为 5.6 和 4. 为了利用“原子作用体积”的概念计算出 CoSi<sub>2</sub> 的原子表面电子密度, 还应当求出 Co, Si 两种原子的密堆半径  $R_m$  和 Wigner-Seitz 半径  $R_{ws}^{[10]}$ . 原子作用体积就是这两种原子半径所描述的原子体积的差, 可表示为

$$V_s = (4\pi/3)(R_{ws}^3 - R_m^3), \quad (4)$$

而原子表面电子密度为

$$\rho = (1/2\pi) \cdot (N/V_s), \quad (5)$$

其中  $N$  为原子的价电子数,  $V_s$  为该原子的作用体积<sup>[10]</sup>. 由密堆半径的意义知

$$R_m(\text{Co}) + R_m(\text{Si}) = D_{\text{Co-Si}} = 2.323 \text{ \AA}. \quad (6)$$

无论如何定义原子半径(密堆半径或 Wigner-Seitz 半径), CoSi<sub>2</sub> 中 Co 原子与 Si 原子半径之比在客观上应当是一个确定的值, 因此应当有

$$\frac{R_m(\text{Co})}{R_m(\text{Si})} = \frac{R_{ws}(\text{Co})}{R_{ws}(\text{Si})}. \quad (7)$$

每个 CoSi<sub>2</sub> 晶胞内有 4 个 Co 原子和 8 个 Si 原子, 晶胞体积为  $154.34 \text{ \AA}^3$ . 根据 W-S 半径的意义, 4 个 Co 原子与 8 个 Si 原子的体积和应等于晶胞体积, 故有

$$4 \times [(4\pi/3) R_{ws}^3(\text{Co})] + 8 \times [(4\pi/3) R_{ws}^3(\text{Si})] = 154.34 \quad (8)$$

又由原子表面电子密度相等的边界条件及(4), (5)两式可得

$$\frac{5.6}{\frac{4\pi}{3}[R_{ws}^3(\text{Co}) - R_m^3(\text{Co})]} = \frac{4}{\frac{4\pi}{3}[R_{ws}^3(\text{Si}) - R_m^3(\text{Si})]}. \quad (9)$$

由(6)~(9)式可解得

$$\begin{aligned} R_m(\text{Co}) &= 1.227 \text{ \AA}, R_m(\text{Si}) = 1.096 \text{ \AA}, \\ R_{ws}(\text{Co}) &= 1.560 \text{ \AA}, R_{ws}(\text{Si}) = 1.394 \text{ \AA}. \end{aligned} \quad (10)$$

将(10)式回代入(4), (5)两式, 即可得到 CoSi<sub>2</sub> 的原子表面电子密度为  $1.09 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ .

根据程氏理论的计算<sup>[11]</sup>, Si 的表面电子密度为  $0.85 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ , 低于 CoSi<sub>2</sub> 表面电子密度, 因此 Si 衬底上的 CoSi<sub>2</sub> 薄膜中存在拉应力, 符合实验结果. CoSi<sub>2</sub> 薄膜与 Si 衬底的表面电子密度差约为  $0.24 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ . 这样只要通过适当的掺杂, 使得 Si 的表面电子密度提高约 5%, 达到  $0.89 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ , 薄膜与衬底的表面电子密度差就可以降低约 20%. 而根据程氏理论<sup>[2]</sup>, 薄膜内应力

$$P \cong \left( \frac{dp}{dn} \right)_1 (n_{20} - n_{10}), \quad (11)$$

式中  $(dp/dn)_1$  是薄膜材料的内压力对电子密度的微分,  $n_{10}$  和  $n_{20}$  分别是薄膜和衬底的原子表面电子密度. 对于同一种薄膜材料  $(dp/dn)_1$  为定值, 因此薄膜应力正比于薄膜与衬底的表面电子密度差. 当薄膜与衬底的表面电子密度差降低 20% 时, 薄膜内应力也会相应降低 20%, 这个应力上的差别可以实验测量. 由于 B 的表面电子密度比 Si 高(为  $2.1 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ )<sup>[11]</sup>, 因

此重掺杂 B 的 p 型 Si 衬底表面电子密度有可能提高百分之几, 根据上面的理论分析, 可以预测在这样的衬底上形成的  $\text{CoSi}_2$  薄膜的应力有可能低于低掺杂 Si 衬底上  $\text{CoSi}_2$  薄膜的应力。

## 2 Si 衬底掺杂浓度对 $\text{CoSi}_2$ 薄膜内应力影响的实验研究

为了验证以上的理论分析, 证实薄膜与衬底的电子密度差对薄膜内应力的影响, 我们在不同掺杂浓度的掺 B 的 p 型 Si 衬底上制备了多晶  $\text{CoSi}_2$  薄膜, 分析 Si 衬底掺杂浓度对  $\text{CoSi}_2$  薄膜内应力影响。

选用电阻率分别为  $40\Omega\cdot\text{cm}$  (掺杂浓度约  $10^{16}/\text{cm}^3$ ) 和  $0.005\Omega\cdot\text{cm}$  (掺杂浓度约  $10^{20}/\text{cm}^3$ ) 的 p 型掺 B 的 Si(100) 衬底, 采用电子束蒸镀的方法在衬底表面镀一层 150 nm 的 Co 膜。以下分别称以上两种高、低阻样品为样品 1 和样品 2。Si 衬底在放入真空室之前经过丙酮超声清洗和 HF 去表面氧化层的处理。镀膜前的本底真空为  $1.5 \times 10^{-6}\text{Pa}$ , 镀膜时真空度为  $5 \times 10^{-6}\text{Pa}$ , 蒸发速率为 0.2 nm/s。蒸镀上 Co 膜的两种样品均在  $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$  的高真空中  $700^\circ\text{C}$  快速退火 (RTA)<sup>[12]</sup> 3 min, 通过 Co—Si 固相反应生成  $\text{CoSi}_2$  薄膜。

利用 X 射线衍射的方法测量  $\text{CoSi}_2$  薄膜中的应力 (Cu  $K\alpha$  辐射, 波长  $\lambda = 0.15418\text{ nm}$ )。选取样品倾角  $\psi = 0^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 20^\circ, 25^\circ$  和  $30^\circ$ , 测定  $\text{CoSi}_2(422)$  衍射峰的峰位  $2\theta_\psi$  随  $\sin^2\psi$  变化的曲线, 由  $2\theta_\psi - \sin^2\psi$  曲线的斜率即可计算出薄膜内应力  $\sigma$  的大小<sup>[13]</sup>

$$\sigma = -\frac{E \text{ctg}\theta_0}{2(1+\nu)} \times \frac{\pi}{180} \times \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial(\sin^2\psi)}, \quad (12)$$

其中  $E$ 、 $\nu$  分别为  $\text{CoSi}_2$  薄膜的弹性模量和 Poisson 比, 其值分别为 187 GPa 和 0.369<sup>[14]</sup>;  $\theta_0$  为无应力时  $\text{CoSi}_2(422)$  峰的 Bragg 衍射角, 为  $44.75^\circ$ 。  $\sigma > 0$  表示薄膜中存在拉应力,  $\sigma < 0$  表示薄膜中存在压应力。测定  $\text{CoSi}_2(422)$  衍射峰的峰位  $2\theta_\psi$  时采用步进单峰扫描, 步长为  $0.01^\circ$ , 停留时间为 3 s。为降低随机噪音的影响, 对原始谱线进行了 5 点平滑处理, 并以衍射峰的重心作为其峰位。

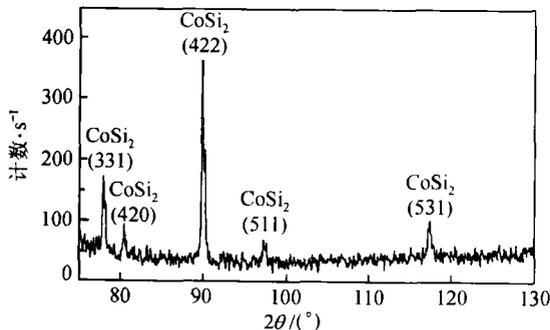


图 2 700°C 快速退火 3 min 后样品的 X 射线衍射谱

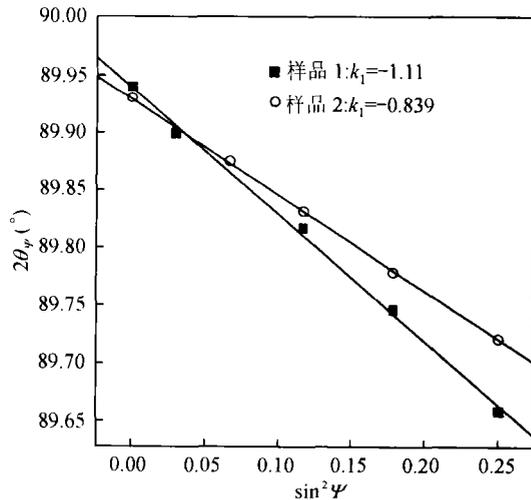


图 3 两种衬底上  $\text{CoSi}_2$  薄膜的  $2\theta_\psi - \sin^2\psi$  曲线

图2为退火后样品的X射线衍射谱,可以看出反应生成了多晶CoSi<sub>2</sub>薄膜。

实验测得的 $2\theta_\psi - \sin^2\psi$ 曲线如图3所示。样品1的 $2\theta_\psi - \sin^2\psi$ 曲线斜率为 $k_1 = -1.11$ ,样品2的曲线斜率为 $k_2 = -0.839$ ,根据(13)式可以计算出高、低阻衬底上CoSi<sub>2</sub>薄膜的应力值分别为1.33 GPa和1.00 GPa,后者比前者低约25%,基本符合上文的理论估算。实验结果证实了薄膜与衬底的表面电子浓度差对薄膜应力的影响。

### 3 结论

本文通过晶体价键理论与电子密度理论相结合,推算出CoSi<sub>2</sub>的表面电子密度,从理论上分析了掺B的p型Si衬底的掺杂浓度对CoSi<sub>2</sub>薄膜内应力的影响,并从实验上给予了验证,从而证实了薄膜与衬底的表面电子浓度差对薄膜应力的影响。

### 参 考 文 献

- 1 Milton Ohring. The Materials Science of Thin Films. San Diego: Academic Press, Inc 1992
- 2 Cheng K J, et al. Analysis and computation of the internal stress in thin films. Progress in Natural Science, 1998, 8(6): 679
- 3 Tung R T. Epitaxial CoSi<sub>2</sub> and NiSi<sub>2</sub> thin films. Mater Chem Phys, 1992, 32: 107
- 4 Ruan L, Chen D M. Pinhole formation in solid phase epitaxial film of CoSi<sub>2</sub> on Si(111). Appl Phys Lett, 1998, 72(26): 3464
- 5 Ommen A H V, Bulle-Lieuwma C W T and Langereis C. J Appl Phys, 1988, 64(5): 2706
- 6 Pauling L. The Nature of The Chemical Bond, 3rd ed, NewYork: Cornell University Press, 1960
- 7 Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1988
- 8 Mattheiss L F, et al. Electronic structure and properties of CoSi<sub>2</sub>. Phys. Rev, 1988, B37(18): 10 623
- 9 程开甲,等. TFD模型和余氏理论在材料设计中的应用. 自然科学进展, 1993, 3(5): 417
- 10 李世春. 晶体价键理论和电子密度理论的沟通. 自然科学进展, 1999, 9(3): 229
- 11 Cheng K J, et al. Theoretical foundations of condensed materials. Progress in Natural Science, 1996, 6(1):12
- 12 Reader A H, et al. Transition-metal silicides in silicon technology. Rep Prog Phys. 1993, 56: 1397
- 13 王英华. 《X光衍射技术基础》. 北京:原子能出版社,第2版,1993
- 14 Ito T, et al. Internal stress of CoSi<sub>2</sub> films formed by rapid thermal annealing. Jpn J Appl Phys, 1994, 33: 5681