

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 後矽電子之增強技術--子計畫五：絕緣層上鍍錫基板之製作及應用性質之研究(第3年) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：整合型

計畫編號：NSC 97-2221-E-008-091-MY3

執行期間：99年08月01日至100年07月31日

執行單位：國立中央大學材料科學與工程研究所

計畫主持人：李勝偉

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：王秋眉

碩士班研究生-兼任助理人員：林依頻

碩士班研究生-兼任助理人員：蔡睿翰

博士班研究生-兼任助理人員：張宏臺

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中 華 民 國 100 年 08 月 29 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ☒ 成果報告  
☐ 期中進度報告

後矽電子之增強技術-子計畫五：  
絕緣層上鍍錫基板之製作及應用性質之研究

計畫類別：☐ 個別型計畫 ☒ 整合型計畫

計畫編號：NSC 97-2221-E-008-091-MY3

執行期間： 97 年 8 月 1 日至 100 年 7 月 31 日

計畫主持人：李勝偉

計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理：張宏臺

碩士班研究生-兼任助理：林依頻

碩士班研究生-兼任助理：王秋眉

碩士班研究生-兼任助理：蔡睿漢

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐ 精簡報告 ☒ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐ 赴國外出差或研習心得報告一份

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☒ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☒ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年 ☒ 二年後可公開查詢

執行單位：國立中央大學 材料科學與工程研究所

中 華 民 國 100 年 7 月 31 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 後矽電子之增強技術-子計畫五： 絕緣層上鍍錫基板之製作及應用性質之研究

計畫編號：NSC 97-2221-E-008-091-MY3

執行期限：97 年 8 月 1 日至 100 年 7 月 31 日

主持人：李勝偉 (swlee@ncu.edu.tw)

執行機構：國立中央大學 材料科學與工程研究所

### 一、摘要

在互補式金氧半電晶體元件尺寸日益縮小的趨勢下，自我對準金屬矽化物製程(self-aligned silicidation process)相關技術也日漸重要。近幾年來金氧半場效電晶體為了增加其元件效能，因此利用矽鍍磊晶( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ )或矽碳磊晶( $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ )源極/汲極所產生的通道應變來增加載子移動率。本報告針對鎳矽化物(Ni silicide)、鎳鉑矽化物(Ni(Pt) silicide)和鉑化物(Pt silicide)於矽碳磊晶層上之生成行為作一深入探討。本研究報告指出在磊晶層摻雜碳的情況下，矽化物的成長會受到延遲，因而使矽化物薄膜的熱穩定性變好。另外，於鎳矽化物中添加鉑，亦會提升矽化物薄膜的熱穩定性。另外，同時也針對矽碳磊晶層在矽化過程中之熱穩定性作深入分析。此外我們亦探討各式合金元素及預摻雜對於鎳矽化物生成行為之影響。

Strain engineering is commonly used for improving the performance of metal-oxide-semiconductor (MOS) devices. For example, n-channel MOS (NMOS) devices with silicon-carbon  $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$  grown in the source and drain (S/D) regions as uniaxial compressive stressors for the channel can achieve significant drive current improvements. However, successfully integrating  $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$  epilayers into a standard device process flow requires reliable metal-silicide contacts in the  $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$  S/D regions. In this study, the formation of Ni silicide, Ni(Pt) silicide, and Pt silicide on  $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$

were investigated. The incorporation of C atoms retarded the growth kinetics of silicide, which enhanced the thermal stability of silicide films. In addition, the Ni(Pt) layer promoted the Ni silicide thermal stability. The thermal stability of  $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$  epilayers during silicidation was studied. In addition, the effects of the third element and pre-implanting process on Ni silicidation were also investigated.

**關鍵字：**鎳矽化物，鎳鉑矽化物，鉑矽化物，矽碳磊晶層，熱穩定性

### 二、計劃緣由與目的

近幾年來，因為矽鍍碳( $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ )磊晶在高速電子或光電元件的大量運用，已經引起十分廣泛的興趣<sup>[1-2]</sup>。其中，矽碳磊晶層被認為是未來極具潛力的金氧半電晶體汲極/源極(Source/Drain)材料。因為藉由矽碳磊晶源極/汲極在矽通道產生的單軸拉伸應變，可提升矽通道的電子遷移率。因此要成功的整合矽碳磊晶源極/汲極到標準元件製程中，可靠的金屬接觸是有其必要性。

理想中的金屬矽化物須在線寬小時仍具備低的片電阻值、熱穩定性佳、低的矽化物生成所需消耗矽量、足夠大的製程溫度窗等等。早期所使用的金屬矽化物為二矽化鈦( $\text{TiSi}_2$ )，然而在生成過程中主要擴散原子為矽，因此易造成橋接效應。此外，鈦矽化物也具有窄線寬效應，對後續的製程元件有不良的影響<sup>[3]</sup>。之後所使用的金屬矽化物為二矽化鈷( $\text{CoSi}_2$ )，雖然沒有上述缺點，但鈷矽化物生成所需消耗的矽較多，對於超淺接

面的製程則有很大的問題<sup>[4]</sup>。

現今，金屬矽化物大都採用矽化鎳(NiSi)，其除了具有在線寬小的優點之外，亦無上述金屬矽化物的缺點。然而，目前矽化鎳所面臨到的最大問題為熱穩定性不佳。矽化鎳到高溫時(約750°C)會相變化成電阻率較高的二矽化鎳(NiSi<sub>2</sub>)，除此之外，矽化鎳到高溫時也易產生結塊(agglomeration)，這些缺點對於先進電子元件製程有不良的影響<sup>[5]</sup>，因此就有許多學者針對鎳矽化物的熱穩定性提出改善的方法。

藉由添加不同添加物來改善鎳矽化物的熱穩定性是目前最常使用的方法。常用來添加使用的元素包括鉑<sup>[6-7]</sup>、鈷<sup>[8]</sup>、鋁<sup>[9,10]</sup>、鈦<sup>[11,12]</sup>和鉕<sup>[13,14]</sup>等元素。其中鉑(Pt)是目前最普遍研究的題材，因Mangelinck已經證實添加少量的鉑於鎳矽化物中，可以有效的提高二矽化鎳的形成溫度進而使得矽化鎳薄膜更加穩定<sup>[15]</sup>。Detavernier亦證實經由添加鉑，可以有效延遲矽化鎳高溫結塊現象<sup>[16]</sup>。另外，將矽化物形成於矽碳磊晶層上也是一種提高矽化物熱穩定性的方法之一。Nakatsuka已證實將碳離子佈值入於矽基板中可以有效改善矽化鎳/矽接觸的電性質<sup>[17]</sup>。Machkaoutsan亦證實若將鎳矽化物形成於矽碳磊晶層上，在高溫時則可有效減緩鎳化矽發生結塊的現象<sup>[18]</sup>。

由於鉑矽化物具有較高的蕭特基能障高度(Schottky barrier height)，因此常被當作蕭特基接觸(Schottky contact)和歐姆接觸(Ohmic contact)的材料。然而，若在沉積鉑時有氧化層存在於鉑薄膜與矽基板界面或是在熱退火中有氧的汙染，則氧化層則容易形成擴散阻障層，使鉑不能擴散通過氧化層與矽進行反應，進而延遲鉑矽化物的反應<sup>[19,20]</sup>。

本研究報告統整了鎳、鎳鉑和鉑矽化物於矽碳磊晶層上生成反應之研究，同時並探討碳對於矽化物生成行為之影響，本文另外也針對矽碳磊晶層的熱穩定性進行探討，此外我們亦探討各種合金元素及預摻雜製程對於鎳矽化物生成行為之影響。

### 三、研究方法

利用減壓化學氣相沉積(RPCVD)在p型(001)矽基板上沉積75奈米厚的矽碳磊晶層(Si<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub>, y<sub>1</sub>=0.015, y<sub>2</sub>=0.024)，利用高解析X光繞射儀(high resolution X-ray diffractometer)分析碳原子濃度。將基板經過標準RCA清洗及浸泡氫氟酸後，利用電子槍蒸鍍與濺鍍方式分別將鎳、鉑及鎳鉑(5% Pt)或其他鎳合金沉積在矽碳磊晶基板上，之後將試片在氫氣氣氛下進行快速熱退火，退火溫度由300°C至900°C，持溫時間為60秒。接著，利用線性四點探針法(linear four-point probe method)量測薄膜的片電阻；利用低角度入射X光繞射儀(grazing incidence x-ray diffractometer)進行相鑑定分析；穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy)用來觀察金屬矽化物薄膜的剖面顯微結構；元素縱深分佈則使用二次離子質譜儀(Secondary Ion Mass Spectrometer)分析。

### 四、結果與討論

#### 鎳鉑矽化物於矽碳磊晶上之生成行為

矽化鎳在即使線寬小於90奈米的情況下，仍具有低的片電阻、低的的矽消耗，使得矽化鎳被認為是最適當的金屬接觸材料，然而目前面臨最大的問題就是熱穩定性不佳。因此，目前最廣泛用來改善矽化鎳熱穩定性的方法為在鎳裡面添加鉑形成鎳鉑合金，鎳鉑合金之所以可以增加矽化鎳的熱穩定性是由於當鉑添加至鎳中，矽化鉑與矽化鎳會形成矽化鎳鉑(Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>Si)固溶體，降低矽化鎳轉變成二矽化鎳的自由能絕對值，因而使得矽化鎳轉變成二矽化鎳的成核活化能提高，延緩二矽化鎳的生成，進而使得矽化鎳的製程溫度窗變大進而提高矽化鎳之熱穩定性<sup>[21]</sup>。

我們之前的研究中發現在鎳/矽系統中，片電阻值在300°C-450°C均維持一穩定的低值，然而當溫度升高時，片電阻值就會開始往上升，甚至到600°C之後片電阻值就急遽的升高，顯示鎳/矽的熱穩定性不佳。當添加鉑之後，如圖1所示，可以

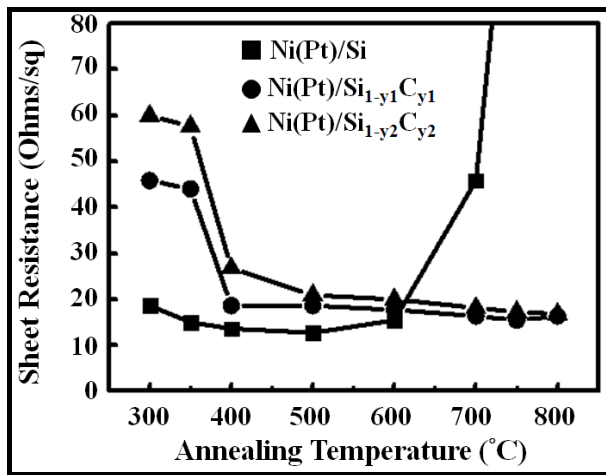


圖1 不同碳含量之鎳鉑/矽碳磊晶層( $y_1=1.5\%$ ,  $y_2=2.4\%$ )試片在不同退火溫度持溫60秒之片電阻圖。

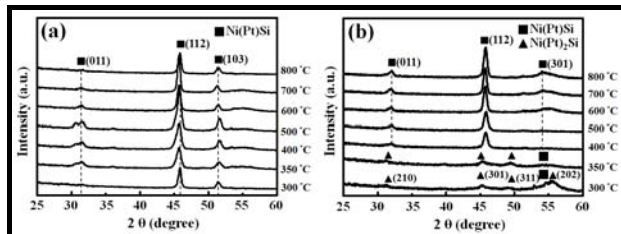


圖2 鎳鉑矽化物在不同退或溫度下之X光繞射圖。(a) 鎳鉑/矽, (b) 鎳鉑/矽碳磊晶層(碳, 2.4%)。

發現鎳鉑/矽試片到退火溫度 $600^{\circ}\text{C}$ 之後片電阻值才會開始飆升，顯示添加鉑之後的試片的確可以增加矽化鎳的熱穩定性。在此我們對鎳鉑合金於矽碳磊晶上之生成行為做一系列的研究與探討。如圖1所示，我們發現在鎳鉑/矽碳磊晶層試片存在碳情況下不僅僅大幅地提高矽化鎳的熱穩定性，至退火溫度 $800^{\circ}\text{C}$ 時片電阻值均未上升，且低片電阻值區域同時也往高溫移動，此效應隨著碳含量增加的情況下更加明顯，在鎳/矽碳磊晶層也同樣觀察到此現象。這些現象推測應是與鎳鉑矽化物的相變化與顯微結構轉變有關。

圖2為鎳鉑/矽與鎳鉑/矽碳磊晶層(碳, 2.4%)在不同退火溫度下之X光繞射圖譜。在鎳鉑/矽中退火溫度 $300^{\circ}\text{C}$ - $800^{\circ}\text{C}$ 均為矽化鎳單一相，在高溫時並未觀察到有二矽化鎳的存在，顯示 $600^{\circ}\text{C}$ 後片電阻的升高與相變化無關，與矽化鎳產生結塊有關。相反地，在鎳鉑/矽碳磊晶層退火 $300^{\circ}\text{C}$ - $350^{\circ}\text{C}$ 觀察到有矽化二鎳( $\text{Ni}_2\text{Si}$ )和矽化鎳兩相，直到

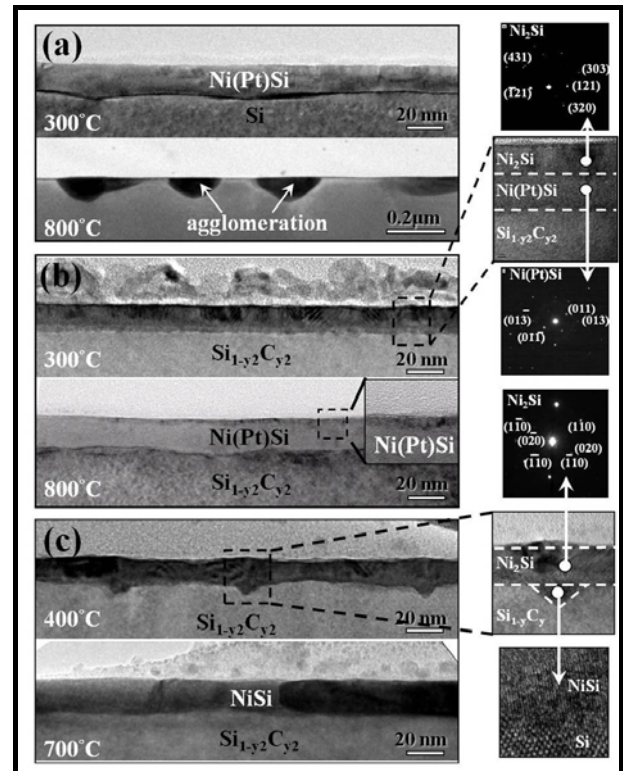


圖3 鎳鉑矽化物形成於(a)矽基板和(b)矽碳磊晶層(碳, 2.4%)上及鎳矽化物形成於矽碳磊晶層(碳, 2.4%)上之剖面穿透式電子顯微鏡影像圖。

退火溫度提高至 $400^{\circ}\text{C}$ ，才全部轉變為矽化鎳單一相，且到高溫也未有二矽化鎳的生成。在同樣相同退火溫度下比較的話，顯示了在碳存在的情況下，碳原子會延緩鎳的擴散，抑制矽化二鎳相轉變為矽化鎳，因此推測碳原子在相變化的過程中扮演了關鍵性的角色。接下來會藉由不同分析工具來觀察碳原子在矽化物中分布的情形，進而推測碳原子所扮演的角色。

由圖3(a)觀察到將鎳鉑/矽試片在 $300^{\circ}\text{C}$ 可以發現相當平整只具單一相之矽化鎳鉑薄膜，而在 $800^{\circ}\text{C}$ 時則可發現矽化鎳鉑已經開始有結塊的情形，顯示與之前的推測片電阻值的升高與矽化鎳產生結塊現象吻合。相反地，在圖3(b)(c)中碳存在情況下，不管是鎳鉑矽化物還是鎳矽化物，在高溫退火下其均維持一平整的薄膜，並沒有結塊的現象產生，這也使得鎳鉑矽化物薄膜即使到 $800^{\circ}\text{C}$ 還是維持一相當低的片電阻值。此外，鎳鉑矽



化物在矽碳磊晶層上的顯微結構與在矽晶片上也有很大的不同，如圖3(b)所示，鎳鉑/矽碳磊晶層試片在300°C下其鎳鉑矽化物具有雙層的結構，經由微區繞射分析發現上層為矽化二鎳，下層為矽化鎳鉑，且鎳鉑矽化物與矽碳磊晶層的界面相當平整。另外在圖3(c)中的400°C發現鎳矽化物與矽碳磊晶層的界面存在著倒金字塔型的結構，經由分析發現鎳矽化物也可被分為兩層，上層為矽化二鎳，倒三角形為矽化鎳。在有碳存在的試片下均發現矽化物均會被分為兩層的構造，且高溫時矽化物層也未有結塊的情況，顯示碳原子不僅延緩矽化鎳的生成也同時抑制矽化鎳結塊。

為了探討碳原子在鎳鉑矽化物和鎳矽化物中是如何分佈以及如何影響矽化物的生成，因此利用二次離子質譜儀來觀察碳原子在不同溫度下的

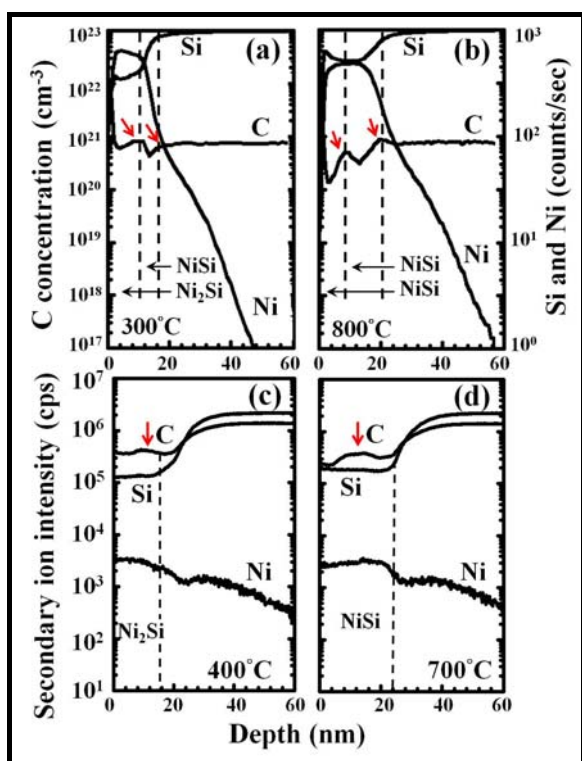


圖4 (a)(b)鎳鉑和(c)(d)鎳/矽碳磊晶層(碳，2.4%)於不同溫度下退火之二次離子質譜儀縱深圖譜。

縱深分布情況，如圖4所示。鎳鉑/矽碳磊晶層試片於300°C下可以看到在矽化二鎳/矽化鎳和矽化鎳/矽碳磊晶層的介面有明顯的碳累積，此外也可觀察到碳原子有被從矽化鎳層排出來的跡象，這

也代表著碳原子在矽化鎳中之溶解度較在矽化二鎳中低<sup>[22]</sup>。二矽化鎳在退火800°C情況下已經完全相變化成矽化鎳，碳原子仍累積在原來雙層介面處，且另外形成較低濃度且靠近表面的碳累積與濃度較高且靠近基板的碳累積現象。而鎳/矽碳磊晶層的碳原子分布與鎳鉑/矽碳磊晶層最大的不同在於鎳/矽碳磊晶層的碳累積的情況較不明顯，在低溫時，由於碳原子對於矽化鎳的溶解度較低，因此碳原子會從倒金字塔型的矽化鎳排出，進而累積在矽化二鎳層的地方。當溫度升高時矽化鎳會持續生長，同時碳原子會從矽化鎳的晶粒排出至矽化鎳的晶界，進而造成碳佔據矽化鎳薄膜的主要晶界，進而造成如圖4(d)箭頭所示碳原子會呈現較寬廣的分布。值得注意的是在鎳鉑/矽碳磊晶層中矽化鎳層被分為很平整的雙層結構，且其界面的碳累積非常明顯且分布較窄，但鎳/矽碳磊晶層的鎳矽化

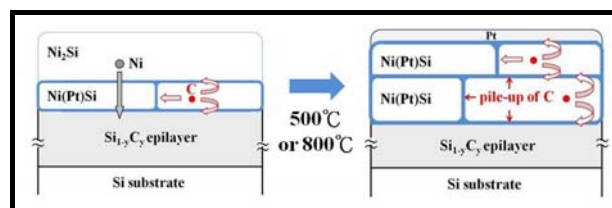


圖5 鎳鉑矽化物形成於矽碳磊晶層(碳，2.4%)上之示意圖。

物則存在著倒金字塔型結構，這是因為矽化鎳鉑相始於一平面結構(矽化鎳為倒金字塔型結構)，而此平面結構有助於將碳有效地排出並累積至矽化二鎳和矽化鎳鉑界面，所以碳累積情況會較明顯。

綜合上述實驗結果，在此提出一個有關碳原子重新分布的機制，如圖5所示。當鎳(鉑)與矽碳磊晶層反應時先會形成矽化二鎳，之後鎳會往下擴散和矽碳磊晶層反應形成矽化鎳，由於碳對於矽化鎳的溶解度較低，因此碳會被排出至介面或晶界的地方，此時富含碳的界面則會形成一擴散阻障層，阻礙鎳原子的擴散，隨後影響矽化鎳鉑之成長動力學。此外，由於鉑對矽化二鎳的溶解度較低，因此矽化反應剛開始時鉑就會先被排

出，隨著矽化反應持續進行，當矽化二鎳相轉變成矽化鎳形成矽化鎳鉑固溶體，但大部分的鉑仍會被排出，因此最後矽化反應完成後鉑會被排到最表面。另外，碳原子抑制矽化鎳結塊的機制也是由於碳原子佔據在矽化鎳的晶界時，矽化鎳之所以會結塊始於晶界溝槽化 (grain boundary grooving)，因此若碳原子佔據在矽化鎳晶界上則會避免矽化鎳晶粒在高溫下產生形變並抑制晶粒成長，因此可發現鎳鉑/矽碳磊晶層試片的晶粒則比鎳鉑/矽試片的晶粒還小，如圖6所示，並進而抑制結塊的發生。這些結果均顯示了碳存在的情況下可以延緩相變化的發生，也可以大幅改善鎳矽化物的熱穩定性。

#### 鉑矽化物於矽碳磊晶上之生成行為

由於鉑矽化物在N型矽上具有較高的蕭基能障(約0.87eV)，因此其具有淺力應用於蕭基源極/汲極電晶體上。然而，在本實驗中發現由於鉑矽

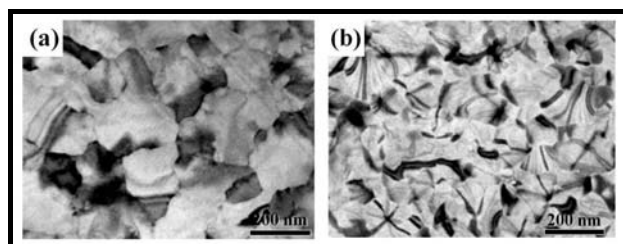


圖6 (a)鎳鉑/矽和(b)鎳鉑/矽碳磊晶層(碳, 2.4%)在退火600°C，持溫60秒下之電子顯微鏡圖。

化物系統中有不可避免之原生氧化層存在，因此鉑矽化物的反應會受到氧化層的影響使鉑矽化物的生成行為與鎳鉑矽化物有所不同，另外，為了要研究矽碳磊晶層中的碳原子是否也對鉑矽化物的反應產生影響，因此以下就鉑/矽和鉑/矽碳磊晶層(碳, 2.4%)的鉑矽化物生成作探討。圖7為鉑/矽碳磊晶層未退火之穿透式電子顯微鏡之剖面顯微結構圖。由圖中可以觀察到在鉑和矽碳磊晶層的界面有一層約1奈米厚的原生氧化層，但這層氧化層並不緻密，並且包含許多孔洞(pinhole)。

有許多研究指出氧化層被當作是一擴散障障

層，會阻礙鉑原子的擴散。然而當退火溫度至300°C時，經由圖8(b)可以明顯觀察到鉑的擴散是藉由氧化層裡的孔洞往下擴散進行反應，因此氧化層裡的孔洞就被當作鉑擴散至矽碳磊晶層反應形成矽化鉑的擴散路徑，而後由於鉑往下擴散，因此氧化層就會慢慢的被往表面推。在鉑/矽碳磊晶層的試片中，經由X光繞射圖譜發現鉑矽化物在低溫時並不僅存在於單一相，而是混有二鉑化矽(Pt<sub>2</sub>Si)和矽化鉑兩相，顯示由於有氧化層和碳原子的影響，延緩了鉑的擴散，進而抑制相變化的發生。當退火溫度升高到500°C時，如圖9(a)(b)所示，可以觀察到氧化層又更往試片表面移動。鉑/

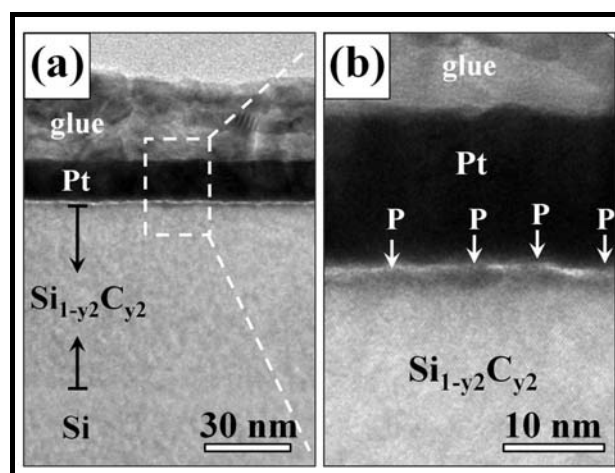


圖7 鉑/矽碳磊晶層(碳, 2.4%)未退火之穿透式電子顯微鏡剖面顯微結構圖。

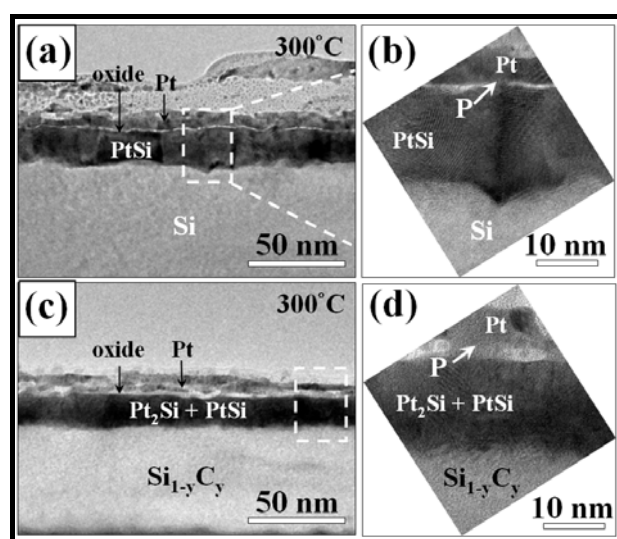


圖8 (a)(b)鉑/矽和(c)(d)鉑/矽碳磊晶層(碳, 2.4%)退火300°C，持溫60秒下之剖面穿透式電子顯微鏡圖。



矽碳磊晶層試片鉑矽化物層由原本兩相混和相變化成矽化鉑單一相，且由於氧化層和碳原子影響了鉑的擴散速率，因此經由圖中可以明顯觀察到鉑/矽碳磊晶層氧化層上方的未反應的鉑殘留較鉑/矽的多。

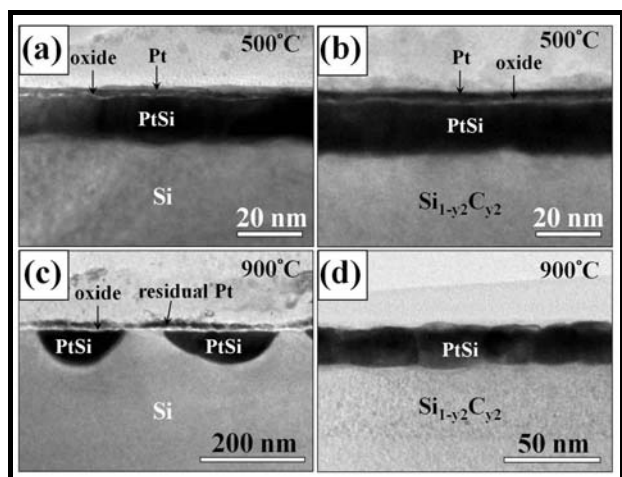


圖9 (a)(b)鉑/矽和鉑/矽碳磊晶層(碳，2.4%)退火500°C和(c)(d)退火900°C，持溫60秒下之剖面穿透式電子顯微鏡圖。

當溫度再升高到900°C時，兩者試片的鉑矽化物和氧化層的顯微結構有很大的不同。在鉑/矽試片中由於高溫時矽化鉑為了降低其界面能，因此矽化鉑會發生結塊的情形，這使得片電阻值急遽升高。另外，氧化層的厚度有變厚的趨勢，推測可能是由於退火氣氛中殘留的氧和下方基板的矽持續反應所造成的。在鉑/矽碳磊晶層中矽化鉑還是維持一完整平整的膜，而在矽化鉑上方的氧化層並沒有鉑/矽試片來的明顯，推測可能是由於在升溫過程中矽化鉑相變化過程中體積膨脹而破壞氧化層的完整性，使得原本未反應的鉑金屬可以直接擴散至下方的基板參與反應，因此由圖9(d)並未觀察到有未反應的鉑金屬殘留。圖10則為在矽化反應時氧化層在矽化鉑的縱深變化，氧化層在未退火時存在在鉑與矽碳磊晶層的界面，隨著矽化反應開始鉑原子藉由孔洞往下擴散，而氧化層因為是一擴散阻障層，因此其會被往試片表面推，直到900°C後，雖然圖9(d)並未明顯觀察到有氧化

層的存在，但經由X光能譜儀分析可發現表面氧1s軌域元素能譜強度較其他溫度來的強，氧化層的確存在於試片的表面。此外，由於有碳原子存在的關係，碳原子均會佔據在矽化鉑的晶界上阻礙矽化鉑晶粒的變形，造成如圖11所示，鉑/矽碳磊晶層的矽化鉑晶粒明顯小於鉑/矽的矽化鉑晶粒，因此使矽化鉑還得以維持一完整的膜，進而提升矽化鉑的熱穩定性。因此，由上述實驗結果顯示出無論是鎳矽化物、鎳鉑矽化物或鉑矽化物，其於矽碳磊晶層上的生成行為，由於有碳原子的存在，均會造成矽化物的相變化發生延遲，且碳原子會佔據在矽化物的晶粒上，進而抑制矽化物發生結塊的情形，使得後續製程的元件較不會有劣化的情況發生。

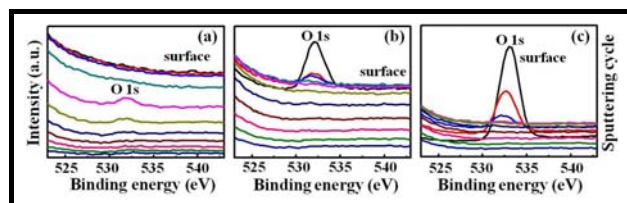


圖10 鉑/矽碳磊晶層(碳，2.4%)試片(a)未退火和退火(b)300°C和(c)900°C，持溫60秒，之光電子能譜儀針對氧1s軌域元素頻譜。

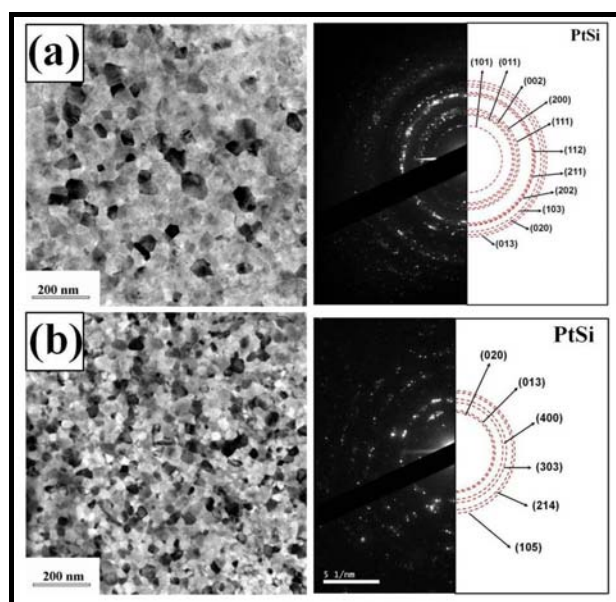


圖11 (a)鉑/矽和(b)鉑/矽碳磊晶層(碳，2.4%)在退火700°C，持溫60秒下之電子顯微鏡圖和微區繞射圖。



### 矽碳磊晶層之熱穩定性研究

另外，本實驗同時針對矽碳磊晶層之熱穩定性進行研究。圖12為矽碳磊晶層(碳，2.4%)試片在不同快速熱退火溫度下藉由高解析X光繞射儀所量測到的搖擺曲線(rocking curve)。其中，位在 $\Omega$ -2 $\theta$ 零點的特徵峰其主要貢獻來自於矽基板的[004]晶面所貢獻，另一特徵峰(zero order peak)則為矽碳磊晶層[004]晶面的貢獻，可藉由這兩個特徵峰的位置的變化來判定矽碳磊晶層應變的程度。由圖中之矽碳磊晶層所貢獻之特徵峰，可以觀察出當退火溫度愈高，矽碳磊晶層的特徵峰則愈往高角度偏移，顯示其垂直面晶格常數愈小。但在退火溫度為900°C時，矽碳磊晶層特徵峰則往低角度偏移，顯示在900°C時矽碳磊晶層可能因碳析出形成 $\beta$ -矽化碳( $\beta$ -SiC)造成應變釋放掉<sup>[23]</sup>。

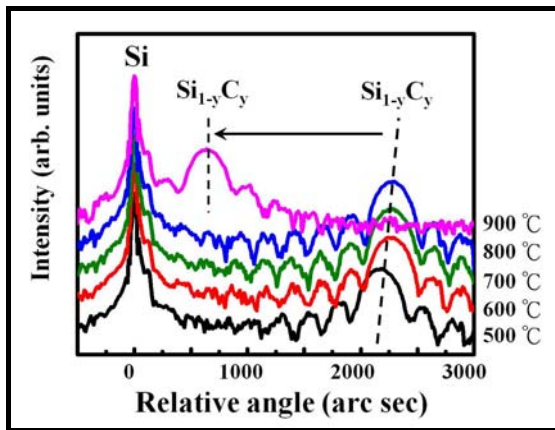


圖 12 矽碳磊晶層(碳，2.4%)試片在不同退火溫度下持溫 60 秒後的搖擺曲線。

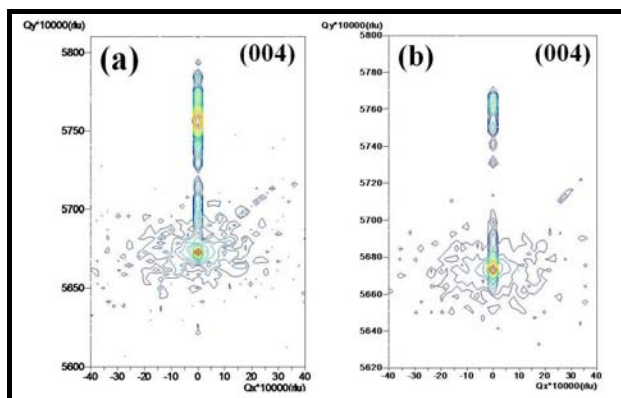


圖 13 矽碳磊晶層(碳，2.4%)試片經(a)未退火，(b)在 800°C 持溫 60 秒退火後對稱面(004)所量得之倒置晶格空間圖譜。

由圖13之(004)倒置晶格空間圖譜(Reciprocal Space Mapping, RSM)可以得知在矽碳磊晶層在未退火下的試片中，矽碳磊晶層是受到完全應變，而在經過800°C退火後，矽碳磊晶層仍是受到完全應變，並沒有鬆弛的現象發生。經由結合(224)RSM可以計算在未退火的矽碳磊晶層中，碳原子佔據在取代位置上的濃度為2.4%，經過800°C退火後碳原子的濃度則為2.5%，兩者之間的濃度差為0.1%。這顯示在經過快速熱退火後原本在間隙位置上的碳原子跑到取代位置上，使得在取代位置上的碳原子濃度增加，進而造成應變量增加，此結果對於未來應用於金氧半電晶體形變工程具有相當重要的成果。

### 離子佈植對鎳鈦合金矽化物之影響

圖 14 顯示  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  及  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  系統之片電阻皆為溫度的函數。在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  系統，當快速升溫退火的溫度在 400-700°C 時，其可獲得最低片電阻值；另一方面，在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統，則快速升溫退火的溫度在 600°C 之後可維持低電阻值，而不會像  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  系統在 800°C 之後會有片電阻值急速升高的問題。另外，值得注意的是在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  系統，前端低溫區段的趨勢與  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  系統相似，皆需至 400°C 之後才可獲得較低片電阻值，然而，兩個系統主要差異在於，經由 800°C 的退火後，

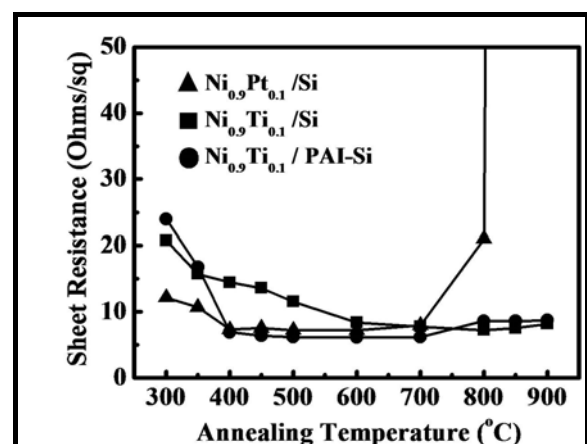


圖 14  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  及  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  試片經由不同的快速升溫退火溫度之片電阻圖。

$\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  相較於  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  系統的片電阻值只有略微增加。

從 X 光繞射及的拉曼光譜(圖 15)之分析顯示  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  的系統在低溫為  $\text{Ni}_2\text{Si}$  及  $\text{NiSi}$  相共存，經由  $400^\circ\text{C}$  退火後，幾乎完全轉變為低電阻的  $\text{NiSi}$  相，並穩定至  $900^\circ\text{C}$ ，其原因在於  $\text{NiSi}$  與  $\text{PtSi}$  的結構皆為正交晶系，因此鉑的添加，會溶入  $\text{NiSi}$ ，而提升  $\text{NiSi}_2$  成核所需的能量<sup>[24]</sup>。此外，拉曼的分析可以看到在  $300\text{ cm}^{-1}$  的矽訊號經由  $800^\circ\text{C}$  的退火之後，訊號變得較為明顯，其原因為薄膜變島嶼狀，矽基板裸露所導致。在另一方面， $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  的系統經由  $300^\circ\text{C}$  至  $900^\circ\text{C}$  退火之後，拉曼所檢測的結晶相皆為  $\text{NiSi}_2$  相。然而，相對於

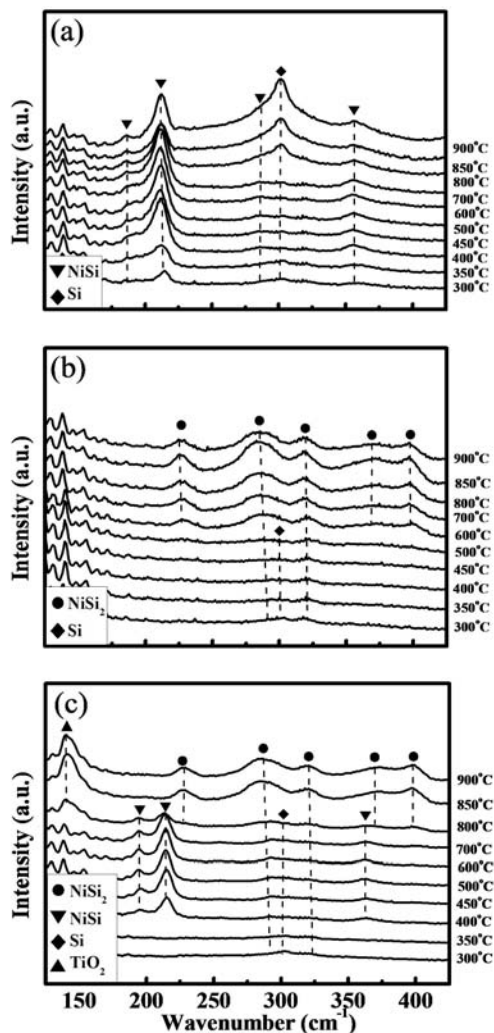


圖 15 (a) $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$ 、(b) $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  及 (c) $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  試片經由  $300^\circ\text{C}$  至  $900^\circ\text{C}$  快速升溫退火的溫度之拉曼光譜圖。

$\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  的系統，藉由相鑑定可得知添加鈦會使其高電阻的  $\text{NiSi}_2$  相提早生成，而進一步證實圖 14 所顯示的  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統之片電阻值相對於  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  的系統較為偏高，主要是因為高電阻的  $\text{NiSi}_2$  相提早生成所導致。從圖 14 的  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統顯示片電阻值至少可以穩定至  $900^\circ\text{C}$ ，此現象說明  $\text{NiSi}_2$  雖然片電阻值較高，但卻不會因為經由更高溫的退火而形成島嶼狀，且  $\text{NiSi}_2$  會隨退火溫度增加，則結晶性也會相對增加，而進一步使得其片電阻值也隨之改善。然而，值得注意的是在經由  $900^\circ\text{C}$  退火後，則有二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )生成。

圖 16 顯示不同系統經由  $300^\circ\text{C}$  退火後的剖面穿透式電子顯微鏡圖，從(a)圖得知  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  系統除了上層的氮化鈦還有其他的兩層，經由相鑑定，判斷此分層分別  $\text{Ni}_2\text{Si}$  及  $\text{NiSi}$  所構成。另一方面，在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統，可看到在氮化鈦下，未反應的鎳(鈦)及下層的明顯的倒四角椎，經由相鑑定，確認倒四角椎結構為  $\text{NiSi}_2$  相，另外，在圖 16(d)針對  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統的倒四角椎，進行高解析穿透式電子顯微鏡圖局部放大，獲得  $\text{NiSi}_2$  (111) 在  $\text{Si}(111)$  以磊晶的方式成長，是典型的  $\text{NiSi}_2$  在矽(100)基板成長模式。然而， $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  系統與  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統相似，一樣具有典型的  $\text{NiSi}_2$  的倒四角椎結構，經由圖(f)的高解析穿透式電子顯微鏡分析， $\text{NiSi}_2$  與矽也是在(111)為磊晶方式成長，但，值得注意的是在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  系統，在氮化鈦及倒四角椎結構的中間有一較為平整的中間層。圖 17 顯示(a) $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$ 、(b)  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  及(c)  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  經由  $800^\circ\text{C}$  退火之剖面穿透式電子顯微鏡圖。從圖中得知， $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  系統經由高溫退火後， $\text{NiSi}$  薄膜變為島嶼狀，此現象與拉曼及量測到的片電阻值可相呼應。另一方面，在(b)圖的  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統，觀察到鎳矽化物與矽基板之間具有一平整界面，並經由(d)圖的高解析穿透式電子顯微鏡的分析得知  $\text{NiSi}_2$  與  $\text{Si}$  為磊晶的關係。另外，在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  系統，因為在鍍金屬層前先對矽基板作離子佈值，而在矽表面有非晶矽的不平整界面，進而導致  $\text{NiSi}_2$  與矽

基板之間的界面較為不平整。

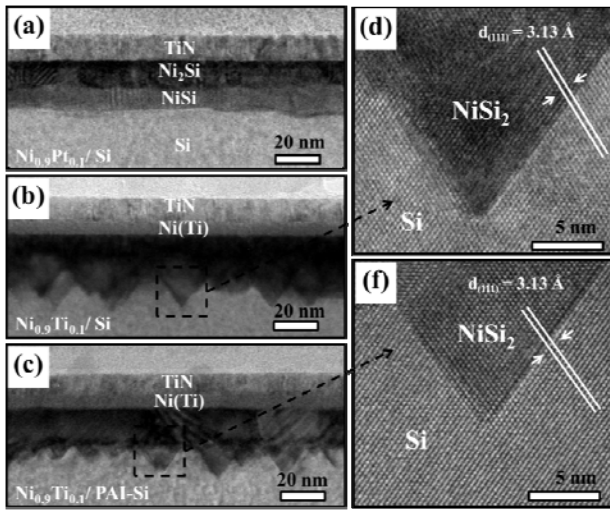


圖 16 (a)  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$ 、(b)  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  及 (c)  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  經由  $300^\circ\text{C}$  退火之剖面穿透式電子顯微鏡圖。(d)及(f)則分別為  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  及  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  的高解析穿透式電子顯微鏡局部放大圖。

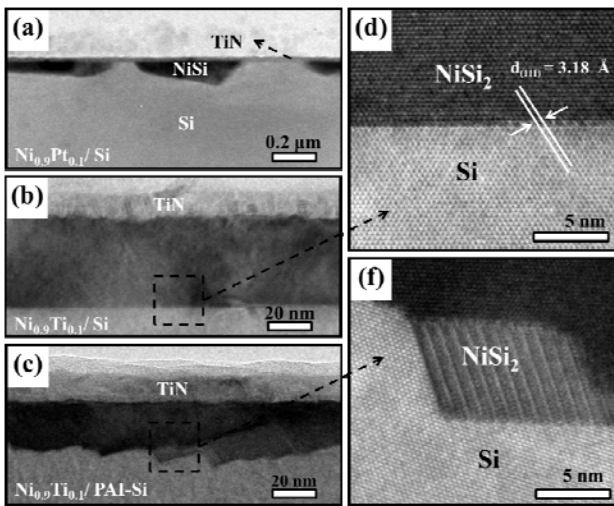


圖 17 (a)  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$ 、(b)  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  及 (c)  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  經由  $800^\circ\text{C}$  退火之剖面穿透式電子顯微鏡圖。(d)及(f)則分別為  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  及  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  的高解析透式電子顯微鏡局部放大圖。

根據實驗所觀察到結果，將鈦對於結構及相變化的影響加以探討。首先以  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  及  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  兩個系統進行比對，在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  的系統，因為鎳-矽系統內，鎳為主要擴散物種，而鈦-矽系統內，矽為主要擴散物種，因而在矽化過程當中，鈦類似一擴散阻障層，使得鎳擴散較不

易，而直接形成  $\text{NiSi}_2$ ；另一方面，在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}/\text{Si}$  系統，因為鎳-矽系統內，鎳為主要擴散物種，而鉑-矽系統內，鉑為主要擴散物種，但鉑在矽內的擴散比鎳慢，因此，鉑類似一擴散阻障層，使得鎳擴散較不易，然而，相較於  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  的系統，因為鉑的阻障能力較低，因此，經由低溫退火之後，雖然會有  $\text{Ni}_2\text{Si}$  及  $\text{NiSi}$  相，但會略為延遲  $\text{NiSi}$  相的生成。此外，因為  $\text{PtSi}$  與  $\text{NiSi}$  的結構皆為正交晶矽，則鉑會溶於  $\text{NiSi}$ ，而 Mangelinck 提到鉑溶在  $\text{NiSi}$  內，導致  $\text{NiSi}_2$  的成核溫度升高<sup>[24]</sup>，因此，在本實驗當中，經由高溫  $900^\circ\text{C}$ ，並持溫 60 秒退火之後，依然為  $\text{NiSi}$  相。

其次，針對不同基板對於矽化的影響進行探討。在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  系統發現，金屬層沉積之後，在金屬層與矽基板之間，會有一非結晶鎳（鈦），厚度為 3.4 奈米，其原因可藉由研究者所提出金屬和矽基板之間的非結晶層的生成主要因素有三，首先是非晶質合金必須具有大的負反應熱，即有足夠的化學能可以進行反應，其次，為某一元素必須在另一個元素內具有較高的擴散速率，最後，則需要在有效的低溫下，避免有成核而結晶的現象。綜合上述的探討，可得知因為添加鈦會有一非晶質的中間層。

此外，經由  $300^\circ\text{C}$  退火之後，在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  與  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  兩個系統的相鑑定皆為  $\text{NiSi}_2$ ，其原因是在於  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統當中，鈦為六方晶系(Hexagonal)的結構，而  $\text{Ni}_2\text{Si}$  及  $\text{NiSi}$  皆為正交晶系，所以鈦不溶於  $\text{Ni}_2\text{Si}$  及  $\text{NiSi}$ ，使得在矽化過程中，鎳擴散較為不易，而導致在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統，於矽化過程中，以成核控制所主導，故經由退火之後，會直接生成  $\text{NiSi}_2$ 。另一方面，在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  系統，則可由熱力學觀點解釋，在鎳-矽系統當中，相較於  $\text{Ni}_2\text{Si}$  及  $\text{NiSi}$ ， $\text{NiSi}_2$  為穩定相，且非晶矽會使  $\text{NiSi}_2$  成核所需的能量降低，因而造成在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  系統會直接生成  $\text{NiSi}_2$  相，然而，此現象已有研究者提出相關文獻。此外，Erokhin et al 更指出  $\text{Ni}/\text{PAI-Si}$  經由低溫退火所生成的  $\text{NiSi}_2$  只會到非晶矽/結晶矽

之界面，其原因在於非晶矽基板提供較高的自由能，而使得  $\text{NiSi}_2$  在結晶矽基板上的成核溫度比在非晶矽基板上還要高<sup>[25]</sup>。但經由剖面穿透式電子顯微鏡圖觀察  $\text{NiSi}_2$  結構上的差異時，發現  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統為典型  $\text{NiSi}_2$  的倒四角椎結構，且  $\text{NiSi}_2$  在矽基板在(111)會有磊晶的關係，其原因為  $\text{NiSi}_2$  相對於矽的晶格常數差異只有 -0.4 %，即代表自由能相對較低，因而  $\text{NiSi}_2$  在矽基板在(111)會有磊晶的關係，並以倒四角椎的結構顯現。反觀  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  的系統， $\text{NiSi}_2$  的倒四角椎面積較小，其因為是矽基板的表面為非晶質矽，無明顯的方向性，而直接生成相較於  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  系統較為平整的界面，但  $\text{NiSi}_2$  成長至結晶矽與非晶矽之界面時，則  $\text{NiSi}_2$  在結晶矽基板在(111)會有磊晶的關係，而造成  $\text{NiSi}_2$  倒四角椎面積較小。

然而， $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  的系統，經由 800 °C 退火之後， $\text{NiSi}_2$  從 300 °C 的倒四角椎結構變為平整的界面，其造成平整面的原因可藉由 Falke 所提出的(111)與(100)自由能的差異與退火的溫度呈負相關，然而，為了降低整體的界面，而有(100)的平坦面<sup>[23]</sup>。之後再經由更高溫的 900 °C 退火，則鈦會被排到表面，經由相鑑定得知表層的鈦與氧反應而生成氧化鈦。另一方面，在  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{PAI-Si}$  系統，因為鎳在 PAI-Si 基板擴散較為容易，使得上層未反應的金屬，往矽基板方向擴散，則上層的  $\text{NiSi}_2$  變為  $\text{NiSi}$ ，而下層  $\text{NiSi}_2$  的晶粒則逐漸成長。此外，有研究者提出鈦在 PAI-Si 基板，因為成核點較多，而使得鈦矽化物會提早生成<sup>[15, 24]</sup>， $\text{TiSi}_2$  的結構為正交晶係與  $\text{NiSi}$  相同，所以經由 700 °C 退火之後，則有鎳-鈦-矽的三元相生成，但，再經由 800 °C 退火之後，藉由 X 光光電子能譜及相鑑定，得知表層的含鈦的化合物被氧化則有氧化鈦生成，而鎳-鈦-矽的三元相消失。然而，上層的金屬已反應完全時，則  $\text{NiSi}$  開始轉變為  $\text{NiSi}_2$ ，但，經由剖面穿透式電子顯微鏡的分析發現在下層的  $\text{NiSi}_2$  與矽基板之間的界面相較於  $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  較為不平整，且有晶格條紋的現象，其可藉由 Falke 提出若要在矽(100)基板上，形成

一具有平坦界面的  $\text{NiSi}_2$ ，則  $\text{NiSi}_2$  必須具有較多的成核數量，使得  $\text{NiSi}_2$  彼此間距較近而能連結在一起<sup>[23]</sup>，以及 Lien 提出  $\text{NiSi}_2$  的晶粒成長是隸屬擴散控制並受氬的影響，而使得晶粒不容易成長<sup>[25]</sup>，而導致  $\text{NiSi}_2$  彼此間的間距較遠，因此，使得  $\text{NiSi}_2$  與基板之間的界面較為不平整，且依然有(111)的  $\text{NiSi}_2$ 。此外，Lu 提出具雙晶(twin)的 B-type  $\text{NiSi}_2$  容易在矽(111)產生，而 A-type  $\text{NiSi}_2$  則傾向在矽(100)產生<sup>[26]</sup>，其中 B-type  $\text{NiSi}_2$  的雙晶具有兩種不同的晶格參數，當兩種不同的晶體結構重疊時，則會有晶格條紋的顯微結構被觀察到，反觀， $\text{Ni}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}/\text{Si}$  的系統，則因為所形成的  $\text{NiSi}_2$  為 A-type，且  $\text{NiSi}_2$  與矽晶格常數的差異極小，以至於不會有晶格條紋的產生。

## 五、結論

隨著元件日益縮小，金屬矽化物的技術也日益更新，從最早使用的鈦、鈷至現今使用鎳，然而鎳的熱穩定性不佳，因此就衍生出許多解決的方法，其中就以鎳鉕合金最具淺力。鉕矽化物則因其具有較高的蕭基特能障，可以應用於蕭基特電晶體上，但也同樣遇到熱穩定性較不佳的問題。因此本文嘗試使用矽碳磊晶層來改善其熱穩定性，藉由調整矽碳磊晶層的碳濃度可以延緩矽化物的相變化並抑制其產生結塊現象，進而增加矽化物的熱穩定性。本文同時也針對矽碳磊晶層在金屬矽化過程中可能遭遇熱穩定性的問題作一深入研究，此外我們亦探討各式合金元素及預摻雜對於鎳矽化物生成形為之影響，對於後續的金氧半元件形變工程有一定的重要性，相關結果對於未來應用於形變工程是相當重要的成果。本計畫相關研究成果已陸續投稿至國際期刊<sup>[26-33]</sup>，且此計畫相關延伸研究結果本實驗室也已寫成多篇論文在國際研討會中發表。在本研究計畫執行期間，非常感謝國科會在研究設備與實驗經費上提供資助，才使本研究得以順利進行。



## 致謝

本研究是由行政院國家科學委員會(NSC 97-2221-E -008-091-MY3)與國家奈米元件實驗室提供支持，僅致最高謝意。

## 參考文獻

- [1] K. Rim, J. L. Hoyt, and L. F. Gibbons, *IEEE Trans. Electron Devices*, 47, 1406 (2000).
- [2] H. C. Chen, C. W. Wang, S. W. Lee, and L. J. Chen, *Adv. Mater.*, 18, 367 (2006).
- [3] G. L. Miles, R. W. Mann, and J. E. Bertseh, *Thin Solid Films*, 290, 469 (1996).
- [4] A. Lauwers, M. de Potter, O. Chamirian, R. Lindsay, C. Demeurisse, C. Vrancken, and K. Maex, *Microelectron. Eng.*, 64, 131 (2002).
- [5] A. Lauwers, An Steegen, M. de Potter, R. Lindsay, A. Satta, H. Bender, and K. Maex, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19, 2026 (2001).
- [6] J. F. Liu, J. Y. Feng, and J. Zhu, *J. Appl. Phys.*, 90, 745 (2001).
- [7] Z. Zhang, S. L. Zhang, B. Yang, Y. Zhu, S. M. Rossnagel, S. Gaudet, A. J. Kellock, J. Jordan-Sweet, and C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.* 96, 071915 (2010).
- [8] J. B. Lee, S. Y. Jeong, B. J. Park, C. J. Choi, K. Hongd, S. J. Whang, T. Y. Seong, *Superlattices and Microstructures*, 47, 259 (2010).
- [9] A. T. Y. Koh, R. T. P. Lee, A. E. J. Lim, D. M. Y. Lai, D. Z. Chi, K. M. Hoe, N. Balasubramanian, G. S. Samudra, and Y. C. Yeo, *J. Electrochem. Soc.*, 155, H151 (2008).
- [10] M. Sinha, E. F. Chor, and Y. C. Yeo, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 222114 (2008).
- [11] S. L. Chiu, Y. C. Chu, C. J. Tsai, and H. Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 151, G452 (2004).
- [12] Y. Setiawan, P. S. Lee, C. W. Tan, K. L. Pey, *Thin Solid Films*, 504, 153 (2006).
- [13] Y. Y. Zhang, S. Y. Jung, J. Oh, H. S. Shin, S. K. Oh, J. S. Wang, P. Majhi, R. Jammy, and H. D. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 49, 055701 (2010).
- [14] W. Huang, Y. L. Min, G. P. Ru, Y. L. Jiang, X. P. Qu, B. Z. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 2120 (2008).
- [15] D. Mangelinck, J. Y. Dai, J. S. Pan, and S. K. Lahiri, *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1736 (1999).
- [16] C. Detavernier, and C. Lavoie, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3549 (2004).
- [17] O. Nakatsuka, K. Okubo, A. Sakai, M. Ogawa, Y. Yasuda, and S. Zaima, *Microelectron. Eng.*, 82, 479 (2005).
- [18] V. Machkaoutsan, S. Mertens, M. Bauer, A. Lauwers, K. Verheyden, K. Vanormelingen, P. Verheyen, R. Loo, M. Caymax, S. Jakschik, D. Theodore, P. Absil, S. G. Thomas, E. H. A. Granneman, *Microelectron. Eng.*, 84, 2542 (2007).
- [19] F. Nava, S. Valeri, G. Majni, A. Cembali, G. Pignatelli, and G. Queirolo, *J. Appl. Phys.* 52, 6641 (1981).
- [20] E. Conforto, and P. E. Schmid, *Thin Solid Films*, 516, 7467 (2008).
- [21] R. N. Wang, J. Y. Feng, Y. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, 207, 139 (2003).
- [22] S. Zaima, O. Nakatsuka, A. Sakai, J. Murota, and Y. Yasuda, *Appl. Surf. Sci.*, 224, 215 (2004).
- [23] G. G. Fischer, P. Zaumseil, E. Bugiel, and H. J. Osten, *J. Appl. Phys.* 77, 1934 (1995).
- [24] D. Mangelinck, J. Y. Dai, J. S. Pan, and S. K. Lahiri, "Enhancement of thermal stability of NiSi films on (100)Si and (111)Si by Pt addition" *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1736 (1999).
- [25] L. J. Chen, S. L. Cheng, S. M. Chang and H. Y. Huang, "Auto-correlation function analysis of amorphous interlayers in Ti/Si systems", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 4, 237 (2001).
- [26] S. W. Lee, P. S. Chen, S. L. Cheng, M. H. Lee, H. T. Chang, C. H. Lee, and C. W. Liu, "Modified growth of Ge quantum dots using C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> mediation by ultra-high vacuum chemical vapor deposition," *Appl. Surf. Sci.* 254, 6261-6264 (2008).
- [27] S. W. Lee\*, C.-H. Lee, H. T. Chang, S. L. Cheng, and C. W. Liu, "Evolution of composition distribution of Si-capped Ge islands on Si(001)," *Thin Solid Films* 517, 5029-5032 (2009).
- [28] S. W. Lee, C. A. Chueh, and H. T. Chang, "Boron-Induced Strain Relaxation in Hydrogen-Implanted SiGe/Si Heterostructures," *J. Electrochem. Soc.* 156, H921-H924 (2009).
- [29] S. W. Lee, B. L. Wu, and H. T. Chang, "Fabrication of Nanometer-Scale Si Field Emitters Using Self-Assembled Ge Nanomasks," *J. Electrochem. Soc.* 157, H174-H177 (2010).
- [30] S. W. Lee, H. T. Chang, C. H. Lee, S. L. Cheng, and C. W. Liu, "Composition redistribution of self-assembled Ge islands on Si (001) during annealing," *Thin Solid Films* 518, S196-S199 (2010).
- [31] S. W. Lee, S. S. Huang, H. C. Hsu, C. W. Nieh, W. C. Tsai, C. P. Lo, C. H. Lai, P. Y. Tsai, M. Y. Wang, C. M. Wu, and M. D. Lei, "C Redistribution during Ni Silicide Formation on Si<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub> Epitaxial Layers," *J. Electrochem. Soc.* 157, H297-H300 (2010).
- [32] H. T. Chang, W. Y. Chen, T. M. Hsu, P. S. Shushpannikov, R. V. Goldstein, and S. W. Lee, "Strain Relaxation during Formation of Ge Nanolens Stacks," *Electrochem. Solid-State Lett.* 13, K43-K45 (2010).
- [33] S. W. Lee, S. H. Huang, S. L. Cheng, P. S. Chen, and W. W. Wu, "Ni silicide formation on epitaxial Si<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub>/(001) layers," *Thin Solid Films* 518, 7394-7397 (2010).

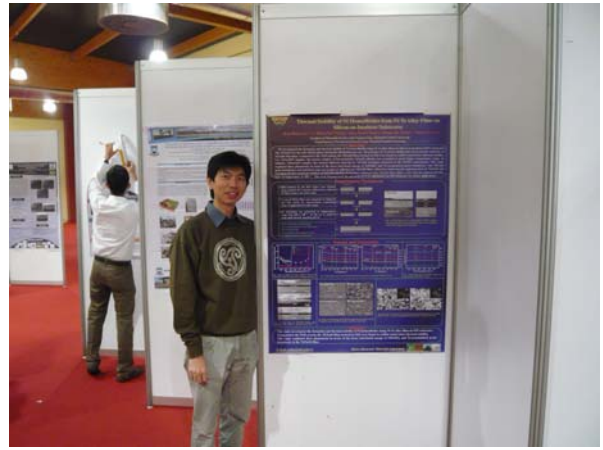
## 出席國際學術會議心得報告

|                   |   |
|-------------------|---|
| 計畫編號              | NSC 97-2221-E-008-091-MY3   |
| 計畫名稱              | 後矽電子之增強技術-<br>子計畫五：絕緣層上鍍錫基板之製作及應用性質之研究  |
| 出國人員姓名<br>服務機關及職稱 | 李勝偉<br>國立中央大學材料科學與工程研究所 副教授   |
| 會議時間地點            | 20110626~20110701<br>Gijon, Spain   |
| 會議名稱              | 18 <sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials(第 18 屆介穩、奈米及非晶材料國際研討會) |
| 發表論文題目            | Thermal stability of Ni(Ta) silicide films on ultra-thin silicon-on-insulator substrates                              |

### 一、參加會議經過

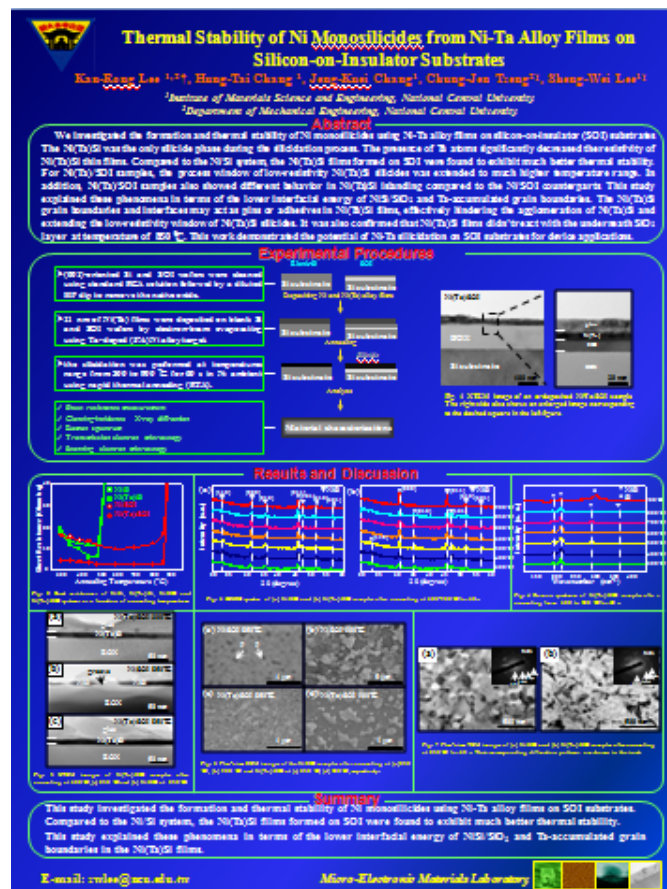
會議時間為 2011.06.26~.2011.07.01，為期六天。本人於 2011 年 6 月 26 日下午搭乘荷蘭航空前往阿姆斯特丹，再轉機前往馬德里國際機場，之後再搭乘火車前往本次會議所在城市 Gijon，前後總共花了約兩天於這漫長的旅程上，當天便參加「第 18 屆介穩、奈米及非晶材料國際研討會」。此次會議由 University of Oviedo, Spain 主辦，會場座落於 Gijon 市區之 Recinto Ferial de Asturias "Luis Adaro"展覽中心，吸引了超過 400 篇的論文發表在此次盛會，發表共分為口頭演講及海報論文兩部份於不同時段發表，其中海報文分別於 6/27 下午之 7:00 ~ 9:00 及 6/28 下午 2:00-5:00 時段發表，而口頭演講則分為三個場地同時進行發表，其中邀請演講的場次高達 46 場之多，內容涵蓋有非經金屬玻璃、物理化學合成、材料機械性質、材料理論模擬、相變化、儲氫合金與應用等範圍：

1. **Materials:** amorphous, bulk metallic glasses, nanocrystals, nanoparticles, polycrystalline bulk materials with nanometer- or submicrometer sized grain, quasicrystalline materials, rapidly quenched alloys, thin films and coatings, etc
2. **Physical, chemical and biological synthesis, fabrication and processing methods**  
**Structural and morphological characterization**, including techniques such as: high-resolution microscopy, advanced analysis tools, synchrotron radiation and neutron scattering, spectroscopy, etc
3. **Properties:** mechanical, electrical, magnetic, optical, thermal, catalytic, biomedical, electrochemical, etc
4. **Theoretical modelling and computer simulations**
5. **Phase transformations:** structural, magnetic, crystallization, etc
6. **Hydrogen in metastable alloys**
7. **Applications**



圖一、筆者於會場及海報發表論文情形。

大會的議程總共六天，除了參與多場演講外，也跟參與此項會議的許多廠商及專家學者互相討論與交流研究上的心得，並商討未來共同研究之可行性，收穫相當豐碩。與會人數相當多，本人聆聽多場 Nanostructures 議程有關奈米結構、生物活性材料的演講，每場演講後都有熱烈的討論。本人的海報展示安排在 6 月 29 日下午，發表論文為「Thermal stability of Ni(Ta) silicide films on ultra-thin silicon-on-insulator substrates」(圖二)，其間與許多相關領域學者互相交流切磋吸收了許多寶貴的意見。本次會議台灣同行的參與者並不多，包含中央大學鄭憲清教授、曾重仁教授、張仍奎教授等，主要參與者則分別來自中國大陸、美國、英國等。大會並安排晚宴於 6 月 29 日，所有與會者共聚一堂交流情誼，除了感謝籌辦會議的工作人員也慶祝會議的成功，於 ISMANAM 2011 會議結束後，筆者與本校機械系曾重仁教授於 7 月 1 日一齊順道搭乘荷航 KL1676 班機自 Asturias 國際機場往巴塞隆納順道參訪巴塞隆納大學。



圖二、本次會議所發表之海報。



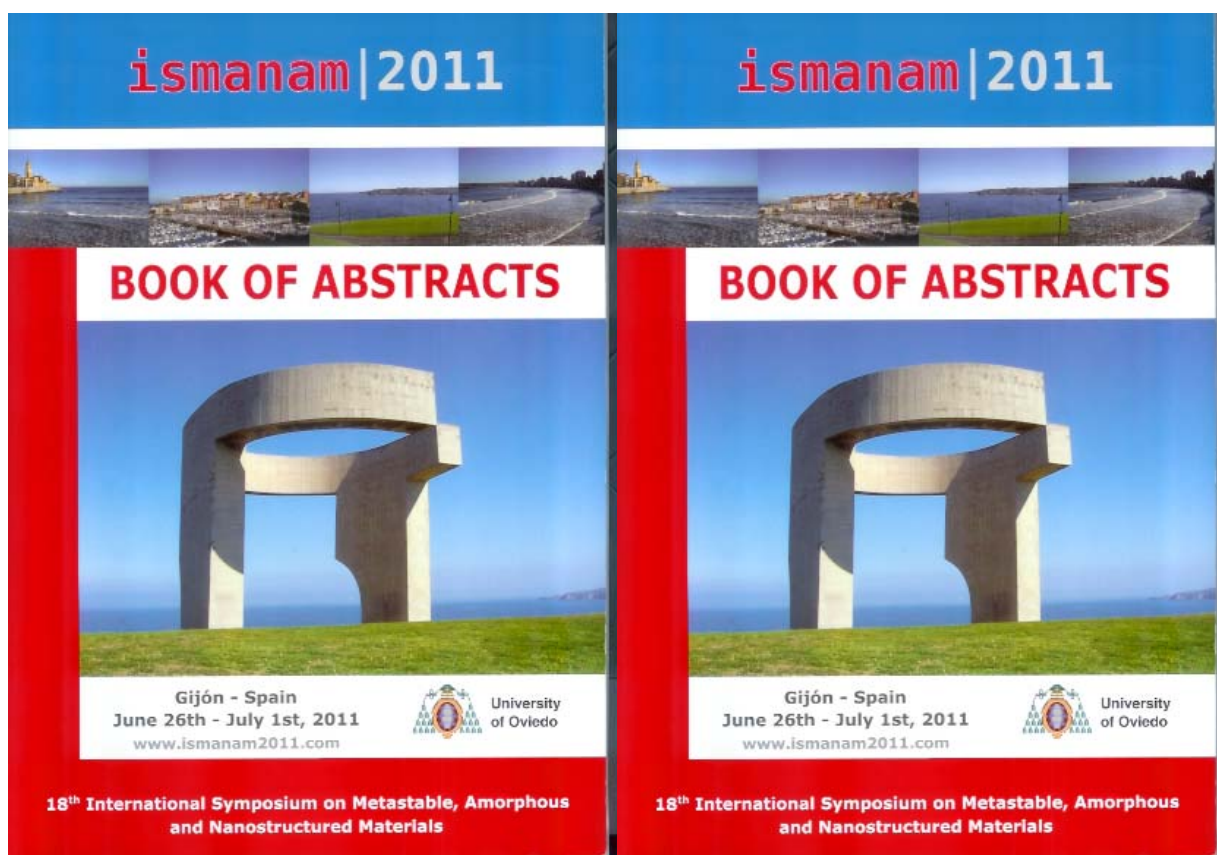
此外，本次大會所接受的論文均預先線上繳交論文，並經審稿專家委員審核、篩選及通過後轉登載於 Journal of Alloy and Compounds 之期刊上，將有助於本校之國際知名度。同時由於本次會議所涵蓋之範圍均為奈米結構相關之先進科技材料範疇，且與會之學者及專家均來自世界各國從事於奈米、非晶質及介穩定功能材料相關研究之頂尖學術及研究單位或工業界，所以每篇發表之論文均為最新且具有相當高的學術水準或工業應用參考性。

## 二、與會心得

感謝國科會補助本人出席此次國際學術會議，得以在國際場合中發表所執行國科會專題研究計劃之成果，「第18屆介穩、奈米及非晶材料國際研討會」為大型的國際學術會議，涵蓋多項的研究議題，在奈米材料及應用的議題，與本人目前的研究方向十分貼近，聆聽多場的演講後受益匪淺，在海報發表的過程中並與會的專家學者熱烈的討論，了解目前新發展的趨勢，本人的研究成果也引起各國學者的注意，對於研究資訊的交流及後續研究的進行有很大的助益。因此希望國科會的美意能繼續擴大辦理，畢竟參與國際學術會議對年輕的教授而言是拓展國際視野，提昇其研究水準的最好機會。

## 三、攜回資料名稱及內容

1. 「第18屆介穩、奈米及非晶材料國際研討會」會議議程、摘要論文集。
2. 大會廠商展示之傳單資料一批。
3. 參與本次會議學者之聯絡名冊。



圖三、「第18屆介穩、奈米及非晶材料國際研討會」會議議程、摘要論文集。



Manuscript Number:

Title: Thermal stability of Ni(Ta) silicide films on ultra-thin silicon-on-insulator substrates

Article Type: Supplement Issue: ISMANAM 2011

Keywords: Metal Silicide, Thermal stability, Silicon-on-Insulator, Sheet resistance

Corresponding Author: Associate Professor Sheng-Wei Lee, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: National Central University

First Author: Kan-Rong Lee

Order of Authors: Kan-Rong Lee; Hung-Tai Chang; Jeng-Kuei Chang; Chung-Jen Tseng; Sheng-Wei Lee, Ph.D.

**Abstract:** This study first investigated the thermal stability of Ni(Ta) silicides on ultra-thin silicon-on-insulator (SOI) substrates. The presence of Ta atoms significantly decreased the resistivity of Ni(Ta)Si thin films. Compared to the Ni/Si system, the Ni(Ta)Si films formed on ultra-thin SOI were found to exhibit remarkably improved morphological stability. For the Ni(Ta)/SOI samples, the process window of low-resistivity Ni(Ta)Si silicides was extended to high temperature up to 850 °C. This study explained these phenomena in terms of the thermally robust Ni(Ta)Si/SiO<sub>2</sub> interface and Ta-accumulated grain boundaries in the Ni(Ta)Si films. Ta-accumulated grain boundaries may act as adhesive in Ni(Ta)Si films, effectively hindering the agglomeration of Ni(Ta)Si films and thus extending the low-resistivity process window of Ni(Ta)Si silicides. This work demonstrated the potential of Ni(Ta) silicidation on ultra-thin SOI substrates for device applications.

Dear ISMANAM-2011 Editor,

I am pleased to submit with this Cover Letter the manuscript “Thermal stability of Ni(Ta) silicide films on ultra-thin silicon-on-insulator (SOI) substrates” by K. L. Lee, H. T. Chang, J. K. Chang, C. J. Tseng and S. W. Lee for possible publication in *Journal of Alloys and Compounds*. This study first investigated the thermal stability of Ni(Ta) silicides on ultra-thin SOI substrates. The addition of Ta atoms significantly decreased the resistivity of Ni(Ta)Si thin films. Compared to the Ni/Si system, the Ni(Ta)Si films on ultra-thin SOI exhibited remarkably improved thermal stability. We explained these phenomena in terms of the thermally robust Ni(Ta)Si/SiO<sub>2</sub> interface and Ta-accumulated grain boundaries in the Ni(Ta)Si films.

Your acknowledgment will be highly appreciated. Thank you very much for your attention.

Sincerely yours,  
Sheng-Wei Lee

Associate Professor  
Institute of Materials Science and Engineering,  
National Central University,  
Jhong-Li City, Taoyuan, Taiwan, Republic of China  
E-mail: swlee@ncu.edu.tw  
Tel: +886-3-4227151 ext.34905  
Fax: +886-3-2805034

## Prime Novelty Statement

- **TITLE of manuscript:** Thermal stability of Ni(Ta) silicide films on ultra-thin silicon-on-insulator substrates
- **AUTHORS of manuscript:** K.R Lee, H.T Chang, J.K Chang, C.J. Tseng, S.W. Lee\*
- **CORRESPONDING AUTHOR name:** Sheng-Wei Lee

Mailing address: *Institute of Materials Science and Engineering, National Central University, No.300, Zhongda Rd., Zhong-Li City, Taoyuan County 32001, Taiwan*

Telephone number: 886-3-4227151 ext. 34905

Fax number: 886-3-2805034

E-mail address: swlee@ncu.edu.tw

- **PRIME NOVELTY STATEMENT :**

This study first investigated the thermal stability of Ni(Ta) silicides on ultra-thin silicon-on-insulator (SOI) substrates. Compared to the Ni/Si system, the Ni(Ta)Si films on ultra-thin SOI exhibited remarkably improved morphological stability. We explained this phenomenon in terms of the thermally robust Ni(Ta)Si/SiO<sub>2</sub> interface and Ta-accumulated grain boundaries in the Ni(Ta)Si films.

- **AUTHORSHIP STATEMENT:** The submission of the manuscript has been approved by all co-authors, including K.R Lee, H.T Chang, J.K Chang, and C.J. Tseng.
- **Estimated WORD COUNT:** 4550 words (2800 words in manuscript + 7 figures@ 250 words)

## **Thermal stability of Ni(Ta) silicide films on ultra-thin silicon-on-insulator substrates**

K.R Lee<sup>a,b</sup>, H.T Chang<sup>a</sup>, J.K Chang<sup>a</sup>, C.J. Tseng<sup>b</sup>, S.W. Lee<sup>a,\*</sup>

*<sup>a</sup>Institute of Materials Science and Engineering, National Central University, Jhong-Li, Taiwan, Republic of China*

*<sup>b</sup>Department of Mechanical Engineering,, National Central University, Jhong-Li, Taiwan, Republic of China*

\*Corresponding author's name: Sheng-Wei Lee

Postal address: *Institute of Materials Science and Engineering, National Central University, No.300, Jhongda Rd., Jhong-Li City, Taoyuan County 32001, Taiwan*

Telephone number: 886-3-4227151 ext. 34905

Fax number: 886-3-2805034

E-mail address: swlee@ncu.edu.tw



## **Abstract**

This study first investigated the thermal stability of Ni(Ta) silicides on ultra-thin silicon-on-insulator (SOI) substrates. The presence of Ta atoms significantly decreased the resistivity of Ni(Ta)Si thin films. Compared to the Ni/Si system, the Ni(Ta)Si films formed on ultra-thin SOI were found to exhibit remarkably improved morphological stability. For the Ni(Ta)/SOI samples, the process window of low-resistivity Ni(Ta)Si silicides was extended to high temperature up to 850 °C. This study explained these phenomena in terms of the thermally robust Ni(Ta)Si/SiO<sub>2</sub> interface and Ta-accumulated grain boundaries in the Ni(Ta)Si films. Ta-accumulated grain boundaries may act as adhesive in Ni(Ta)Si films, effectively hindering the agglomeration of Ni(Ta)Si films and thus extending the low-resistivity process window of Ni(Ta)Si silicides. This work demonstrated the potential of Ni(Ta) silicidation on ultra-thin SOI substrates for device applications.

PACS codes: 61.05.cp, 68.37.Lp, 68.55.Ln, 68.60.Dv, 81.15.-z

Keywords: Metal Silicide, Thermal stability, Silicon-on-Insulator, Sheet resistance

## 1. Introduction

To date, silicon-on-insulator (SOI) has gained recognition as a key technology in achieving device isolation in the field of electronics [1,2]. Among its possible uses, fully depleted (FD) metal-oxide-semiconductor field-effect transistor (MOSFET) using ultra-thin film SOI substrates is an attractive candidate for high-speed sub-45 nm complementary MOS (CMOS), because of its high carrier mobility in the channel due to reduced Coulomb scattering and effective normal field and the reduction in the parasitic capacitance of source/drain junctions [3-5]. However, one of major concerns with ultra-thin SOI MOSFETs is an increased series resistance at the ultra-thin source/drain (S/D) contacts, where the contact resistance dominates the total S/D resistance [6,7]. Therefore, forming a highly reliable metal-silicide contacts over ultra-thin Si active layer will be one of the key process technologies to reduce the S/D series resistance. Nickel monosilicide (NiSi) has been considered to be an adequate candidate for nano-scale CMOS with ultra-shallow junctions because of its low sheet resistance, low formation temperature, diffusion-controlled growth, and low Si consumption [8-10]. In spite of these advantages, NiSi are known to suffer from two degradation mechanisms at high temperature: morphological instability (agglomeration) [11] and limited phase stability (phase transformation to NiSi<sub>2</sub>) [12]. In recent years, it has been reported that the addition of noble or refractory elements into the Ni/Si system can be used to thermally stabilize the low-resistivity NiSi phase [13]. Mangelinck *et al.*, investigating the

effect of a small amount of Pt on the stability of NiSi films, reported that the addition of Pt increases the NiSi<sub>2</sub> nucleation temperature up to 900°C [14]. Other elements, such as W, Ti, and Ta, also have been shown to improve the morphological instability of NiSi films on Si substrates [15-17]. In this study, we performed a comparative study on the thermal stability of NiSi silicides formed from the Ni/Si, Ni(Ta), Ni/SOI, and Ni(Ta)/SOI systems. Compared to the Ni/Si system, the Ni(Ta)Si films formed on ultra-thin SOI were found to exhibit remarkably enhanced thermal stability.

## 2. Experimental procedure

SOI wafers with a top Si thickness of 14 nm and a buried oxide (BOX) thickness of 130 nm, fabricated by separation-by-implanted-oxygen (SIMOX) technology, were used as substrates for the experiments in this study [2]. After a standard RCA cleaning and HF dip, 9-nm-thickness Ni(Ta) alloy films were deposited on SOI substrates by DC magnetron sputter deposition using Ta-doped Ni targets. The base pressure of the deposition chamber was  $1 \times 10^{-8}$  torr. Fig. 1 shows cross-section transmission electron microscopy (XTEM) images of an as-deposited Ni(Ta)/SOI sample. The energy dispersive X-ray (EDX) analysis also confirmed that Ni alloy films contained Ta of ~5%. For comparison, Ni/Si, Ni(Ta)/Si and Ni/SOI samples with an identical metal thickness were also prepared as references. Subsequently, the silicidation was performed at temperatures ranging from 300 to 900 °C for 60 s in an N<sub>2</sub> ambient using rapid thermal annealing (RTA). Finally, the unreacted metal was

selectively removed by a mixture of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  solutions (ratio of 3:1).

The microstructures of silicided films were investigated by TEM in conjunction with EDX analysis. Both XTEM and plan-view TEM images were taken. Grazing incidence x-ray diffractometry (GIXRD) and micro-Raman spectroscopy were carried out to identify the silicide phases during silicidation. The Raman spectra were excited by a diode-pumped solid-state (DPSS) laser line with wavelength  $\lambda = 532$  nm and measured at room temperature in a near-backscattering geometry. The surface morphologies of the silicided samples were examined using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The sheet resistances were measured by a linear four-point probe method.

### 3. Results and discussions

Fig. 2 shows the sheet resistance data of the Ni/Si, Ni(Ta)/Si, Ni/SOI and Ni(Ta)/SOI samples as a function of the annealing temperature. The curves in this figure clearly reveal the influences of the Ta incorporation and substrate types on Ni silicide transformation. For the Ni/Si system, the sheet resistances remained at the low level at 350-500 °C, corresponding to the formation of low-resistivity NiSi phase, and then increased rapidly as annealing temperature was increased above 600 °C. In our previous work, we attributed this dramatic increase in sheet resistance at 600 °C to the agglomeration of NiSi films [11]. The Ni(Ta)/Si system showed a similar trend in the changes of sheet resistances. We also noticed that, although Ni(Ta)-silicided films agglomerated at 600 °C in the same way, the addition of Ta



significantly decreased the resistivity of NiSi silicides at 400–500 °C. On the other hand, the silicided films on ultra-thin SOI substrates showed remarkably improved thermal stability as compared to the Ni/Si or Ni(Ta) systems. For the Ni/SOI system, the sheet resistances reached a minimum value at 600 °C and then gradually increased to 850 °C. In the case of the Ni(Ta)/SOI system, the low-resistivity window was extended to much higher temperature and remained at the very low level even at 850 °C. In both systems, severe agglomeration of silicides occurred at 900 °C, resulting in a dramatic increase in sheet resistances. Similarly, the Ta incorporation was found to significantly decrease the resistivity of NiSi silicides on ultra-thin SOI. These curve transitions in Fig. 2 are strongly correlated with the phase transformations or microstructural changes of the silicided films during annealing.

As seen from the XRD spectra shown in Fig. 3, low-resistivity NiSi was the only silicide phase appearing in the Ni/SOI and Ni(Ta)/SOI systems. Therefore, an increase in sheet resistance at high temperature in both systems can be attributed to the agglomeration of NiSi layer. This result is consistent with the fact that ultra-thin SOI substrate supplied a limited Si volume to react with metal so that the formation of NiSi<sub>2</sub> never occurred during silicidation. In addition, it has also been reported that the addition of Ta retards the phase transformation from Ni<sub>2</sub>Si to NiSi [18]. Indeed, we detected a very small amount of Ni<sub>2</sub>Si existing in the Ni(Ta)/Si system at 300 °C from the XRD spectra (not shown here). It is speculated that, in the ultra-thin SOI systems, the silicide/BOX interface may act as an

additional diffusion path at the initial stage of silicidation and thus speed up the phase transition from  $\text{Ni}_2\text{Si}$  to  $\text{NiSi}$ . Therefore, no  $\text{Ni}_2\text{Si}$  phase was observed.

The XRD results were confirmed by Micro-Raman measurements. According to group theory,  $\text{NiSi}$ , belonging to the  $MnP$ -type orthorhombic structure (space group  $Pnma$ ,  $D_{2h}^{16}$ ), has Raman active phonon modes in the Brillouin zone center:  $\Gamma_{\text{Raman}} = 4A_g + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 2B_{3g}$  [19]. However, for the  $\text{NiSi}$  thin films, fewer phonon modes can be detected due to the Raman selection rules with respect to the uniform crystal orientation. Generally, two main peaks at  $196\text{ cm}^{-1}$  and  $214\text{ cm}^{-1}$  are used as fingerprints of  $\text{NiSi}$  thin films. In addition, Raman peaks at  $100\text{ cm}^{-1}$  and  $140\text{ cm}^{-1}$  are characteristics of the presence of  $\text{Ni}_2\text{Si}$  [20]. The presence of  $\text{NiSi}_2$  usually gives rise to the broad peaks between  $250\text{ cm}^{-1}$  and  $400\text{ cm}^{-1}$  [21]. Fig. 4 shows the Raman spectra registered at different temperatures for the  $\text{Ni}(\text{Ta})/\text{SOI}$  system. It is evident that  $\text{NiSi}$  was the only silicide phase in the  $\text{Ni}(\text{Ta})/\text{SOI}$  system, which is consistent with the XRD results. It is noted that, for the  $\text{Ni}(\text{Ta})/\text{SOI}$  sample annealed at  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , the strong peak at  $\sim 300\text{ cm}^{-1}$  represents a two-phonon feature coming from the underneath Si substrates, which was exposed by the severe agglomeration of  $\text{NiSi}$ .

XTEM inspections were performed on the silicided films to investigate the microstructures and growth kinetics of Ni silicides. Fig. 5a and c show the XTEM images of the  $\text{Ni}(\text{Ta})/\text{SOI}$  samples annealed at  $300\text{ }^\circ\text{C}$  and  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. At  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , a uniform  $\text{Ni}(\text{Ta})\text{Si}$  layer was completely formed without any residual Si remained. With increasing

annealing temperature to 850 °C, the Ni(Ta)Si layer maintained a continuous and conformal morphology. It was also confirmed that Ni(Ta)Si films didn't react with the underneath SiO<sub>2</sub> layer at such high temperature. On the other hand, in the case of the Ni/SOI system, some NiSi grains are already curved at their boundaries, as indicated by an arrow in Fig. 5b. These results are also consistent with the SEM observations in Fig. 6a and c, in which pinholes formed everywhere in the Ni/SOI sample, but no pinhole was found in the Ni(Ta)Si film on ultra-thin SOI even if extending the observation area.

Here, two questions are raised regarding the significantly improved thermal stability of the Ni(Ta)/SOI system. One is why the Ni(Ta)/SOI samples showed much better stability than the Ni(Ta)/Si ones did? This can be well explained in terms of the thermally robust NiSi/SiO<sub>2</sub> interface. In the Ni/Si or Ni(Ta)/Si system, the agglomeration of NiSi thin film is induced to minimize the NiSi surface energy, which is much higher than the sum of the NiSi/Si interface energy and Si surface energy [22]. Therefore, roughening only occurs at the NiSi/Si interface, while the surface remains considerably flat [11]. For this reason, a highly thermally stable and robust Ni(Ta)Si/SiO<sub>2</sub> interface can effectively prevent roughing of the silicide/oxide interface in Ni(Ta)/SOI samples and the subsequent agglomeration of silicide films.

Another question regards how Ta atoms suppress the agglomeration of Ni(Ta)/SOI films during high-temperature annealing, as compared to Ni/SOI counterparts? It is well known that agglomeration starts with silicide grain boundaries grooving, followed by the formation of

silicide islands [23]. The degradation mechanism is thought to involve the transport of Si and Ni atoms in the silicides and NiSi deformation at high annealing temperatures. In the transport of atoms, the dominant diffusion paths are the interfaces and grain boundaries. Too *et al.* had reported a small amount of Ta remained at the grain boundaries after Ni(Ta) silicidation [24]. Therefore, stuffing the grain boundaries of NiSi silicides with Ta atoms is thought to retard the transport of Si and Ni atoms. In addition, refractory Ta atoms accumulated at the grain boundaries of NiSi may also protect the Ni(Ta)Si films from plastic deformation and retard the grain growth during high-temperature annealing. A direct evidence of this mechanism is the grain sizes of silicides. Figure 7a and b show plan-view TEM images of the Ni/SOI and Ni(Ta)/SOI sample annealed at the same temperature of 850 °C, respectively. The average grain size of the Ni(Ta)Si silicides was smaller than that of the Ni/SOI sample. It indicates that for the Ni(Ta)/SOI samples, Ta-accumulated grain boundaries indeed play a crucial role in hindering Ni(Ta)Si grain growth and agglomeration, and enhance the thermal stability of Ni(Ta)Si silicides. It is also noteworthy that, although smaller grains usually cause a higher sheet resistance, the Ni(Ta)/SOI samples still exhibited lower sheet resistances in comparison to the Ni/SOI ones. Eventually at 900 °C, Ta-accumulated grain boundaries lost their adhesive function, spreading numerous small Ni(Ta)Si islands out on the SOI substrates, as shown in Fig. 6d. This agglomeration morphology is very distinct from that of the Ni/SOI sample in Fig. 6c, in which the NiSi film was agglomerated into irregular shaped islands.

## 4. Conclusions

In summary, this study systemically investigated the thermal stability of Ni(Ta) silicides on ultra-thin SOI substrates. The addition of Ta significantly decreased the resistivity of Ni(Ta)Si thin films. Compared to the Ni/Si system, the Ni(Ta)Si films on ultra-thin SOI exhibited remarkably improved morphological stability. For Ni(Ta)/SOI samples, the process window of low-resistivity Ni(Ta)Si silicides was extended to much higher temperature. In addition, the Ni(Ta)/SOI samples also showed distinct behavior in silicide agglomeration as compared to those Ni/SOI counterparts. This study explained these phenomena in terms of thermally robust Ni(Ta)Si/SiO<sub>2</sub> interface and Ta-accumulated grain boundaries in Ni(Ta)Si films. Ta-accumulated grain boundaries may act as adhesives in Ni(Ta)Si films, effectively hindering the agglomeration of Ni(Ta)Si and extending the process window of low-resistivity silicides. This work demonstrated the potential of Ni(Ta) silicidation on ultra-thin SOI substrates for possible device applications.

## Acknowledgements

The research is supported by National Nano Device Laboratories and National Science Council of Taiwan under Contracts No. NSC 97-2221-E-008-091-MY3, NSC 100-2622-E-008-009-CC3, NSC99-2622-E-008-004-CC2, NSC99-2221-E-008-065-MY2, and NSC99-3113-P-008-003-. The authors also thank Center for Nano Science and Technology at National Central University for the facility support.

## References

- [1] T. Mizuno, N. Sugiyama, A. Kurobe, S.I. Takagi, IEEE Trans. Electron Devices 48 (2001) 1612.
- [2] G.K. Celler, S. Cristoloveanu, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4955.
- [3] Y. Yamaguchi, T. Nishimura, Y. Akasaka, K. Fujibayashi, IEEE Trans. Electron Devices 39 (1992) 1179.
- [4] S. Eminente, S. Cristoloveanu, R. Clerc, A. Ohata, G. Ghibaudo, Solid-State Electronics 51 (2007) 239.
- [5] K. Hayama, K. Takakura, H. Ohyama, J.M. Rafí, A. Mercha, E. Simoen, IEEE Trans. Nucl. Sci. 51 (2004) 3795.
- [6] M. Chan, F. Assaderaghi, S.A. Parke, C.Hu, P.K. Ko, IEEE Trans. Electron Devices 15 (1994) 22.
- [7] M. Schmidt, T. Mollenhauer, H.D.B. Gottlob, T. Wahlbrink, J.K. Efavi, L. Ottaviano, S. Cristoloveanu, M.C. Lemme, H. Kurz, Microelectronic Eng. 82 (2005) 497.
- [8] A. Lauwers, J.A. Kittl, M.J.H. Van Dal, O. Chamiriana, M.A. Pawlak, M. de Potter, R. Lindsay, T. Raymakers, X. Pages, B. Mebarki, T. Mandrekar, K. Maex, Mater. Sci. Eng. B 114–115 (2004) 29.
- [9] C.J. Choi, S.Y. Chang, S.J. Lee, Y.W. Ok, T.Y. Seongc, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) H759.
- [10] S.W. Lee , S.S. Huang, H.C. Hsu, C.W. Nieh, W.C. Tsai, C.P. Lo, C.H. Lai, P.Y. Tsai, M.Y. Wang, C.M. Wu, M.D. Lei, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) H297.
- [11] S.W. Lee, S.H. Huang, S.L. Cheng, P.S. Chen, W.W. Wu, Thin Solid Films 518 (2010)



7394.

- [12] L.H. Wu, C.J. Tsai, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) H172.
- [13] D. Deduytsche, C. Detavernier, R.L.V. Meirhaeghe, J. Appl. Phys. 101 (2007) 044508.
- [14] D. Mangelinck, J.Y. Dai, J.S. Pan, S.K. Lahiri, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 1736.
- [15] W. Huang, L.C. Zhang, Y.Z. Gao, H.Y. Jin, B.J. Ning, G.Q. Zhang, J. Vac. Sci. Technol. B 23 (2005) 2304.
- [16] S.L. Chiu, Y.C. Chu, C.J. Tsai, H.Y. Lee, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) G452.
- [17] M.J. Kim, H.J. Choi, D.H. Ko, J.H. Ku, S. Choi, K. Fujihara, C.W. Yang, Electro. Solid-State Lett. 6 (2003) G122.
- [18] D. Lee, K. Do, D.H. Ko, S. Choi, J.H. Ku, C.W. Yang, Mater. Sci. Eng. B 114–115 (2004) 241.
- [19] S.K. Donthu, D.Z. Chi, S. Tripathy, A.S.W. Wong, S.J. Chua, Appl. Phys. A 79 (2004) 637.
- [20] P.S. Lee, D. Mangelinck, K.L. Pey, Z.X. Shen, J. Ding, T. Osipowicz, A. See, Electro. Solid-State Lett. 3 (2000) 153.
- [21] K.L. Pey, P.S. Lee, D. Mangelinck, Thin Solid Films 462-463 (2004) 137.
- [22] O. Chamirian, J.A. Kittl, A. Lauwers, O. Richard, M. Van Dal, K. Maex, Microelectron. Eng. 70 (2003) 201.
- [23] P. Revesz, L.R. Zhang, L.S. Hung, J.W. Mayer, Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 1591.
- [24] J.H. Yoo, H.J. Chang, B.G. Min, D.H. Ko, M.H. Cho, H. Sohn, T.W. Lee, Mater. Sci. Eng. B 154–155 (2008) 183.

## Figure captions

- Fig. 1 XTEM image of an as-deposited Ni(Ta)/SOI sample. The right side also shows an enlarged image corresponding to the region enclosed by the dashed square in the left figure.
- Fig. 2 Sheet resistance vs annealing temperature curves for Ni/Si, Ni(Ta)/Si, Ni/SOI and Ni(Ta)/SOI samples after annealing at 300-900 °C for 60 s by RTA.
- Fig. 3 GIXRD spectra of (a) Ni/SOI and (b) Ni(Ta)/SOI samples after annealing at 300-900°C.
- Fig. 4 Micro-Raman spectra registered at different temperatures for the Ni(Ta)/SOI system.
- Fig. 5 XTEM images of (a) Ni(Ta)/SOI sample annealed at 300 °C, and (b) Ni/SOI, (c) Ni(Ta)/SOI samples annealed at 850 °C, respectively.
- Fig. 6 Plan-view SEM images of Ni/SOI and Ni(Ta)/SOI samples annealed at 850 °C and 900 °C, respectively. Pinholes formed in the Ni/SOI sample are indicated by P.
- Fig. 7 Plan-view TEM images of (a) Ni/SOI and (b) Ni(Ta)/SOI samples after annealing at 850 °C. The insets also show their corresponding diffraction patterns.

## Highlights

This study first investigated the thermal stability of Ni(Ta) silicides on ultra-thin silicon-on-insulator (SOI). The following states the research highlights:

1. The addition of Ta significantly decreased the resistivity of Ni(Ta)Si thin films.
2. Compared to the Ni/Si system, the Ni(Ta)Si films on ultra-thin SOI exhibited remarkably improved thermal stability.
3. The low-resistivity window of Ni(Ta)Si silicides was extended to high temperature up to 850 °C.
4. This study explained these phenomena in terms of the thermally robust Ni(Ta)Si/SiO<sub>2</sub> interface and Ta-accumulated grain boundaries.

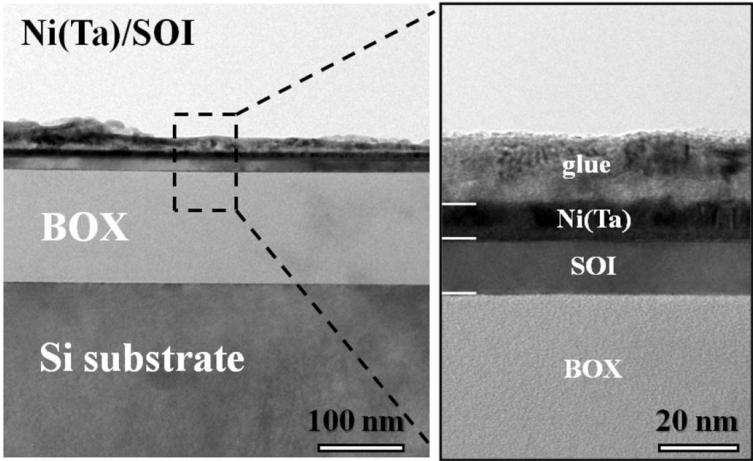


Figure 1

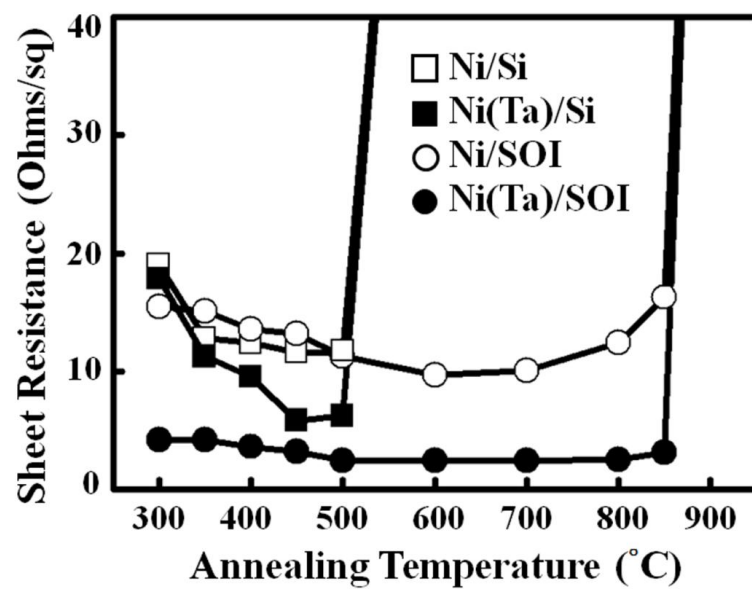


Figure 2



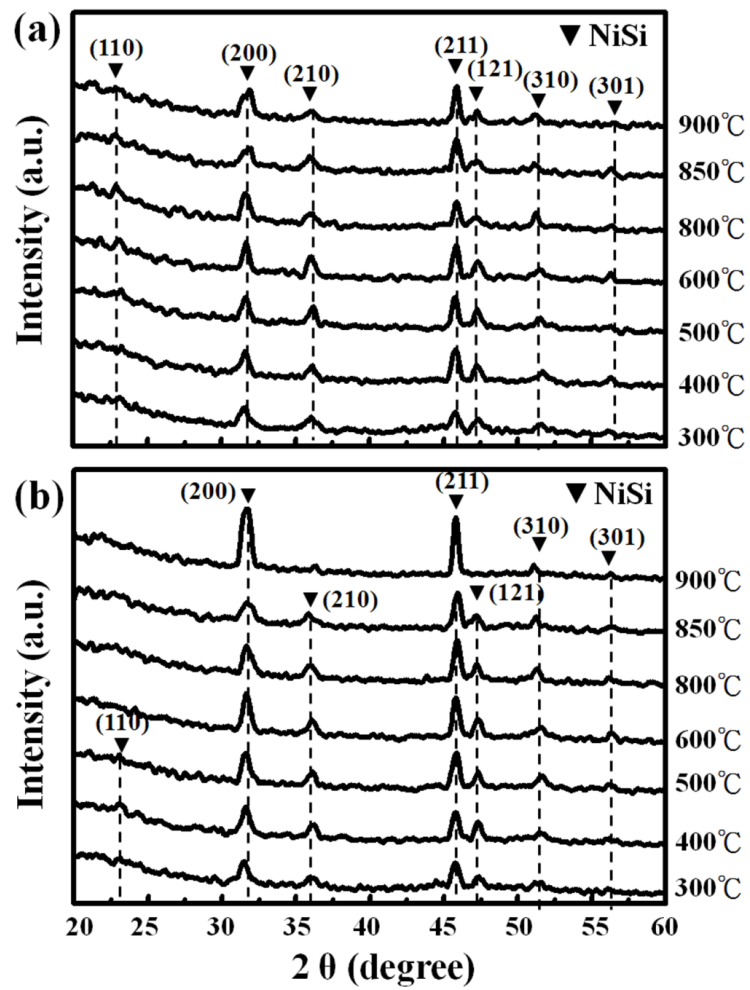
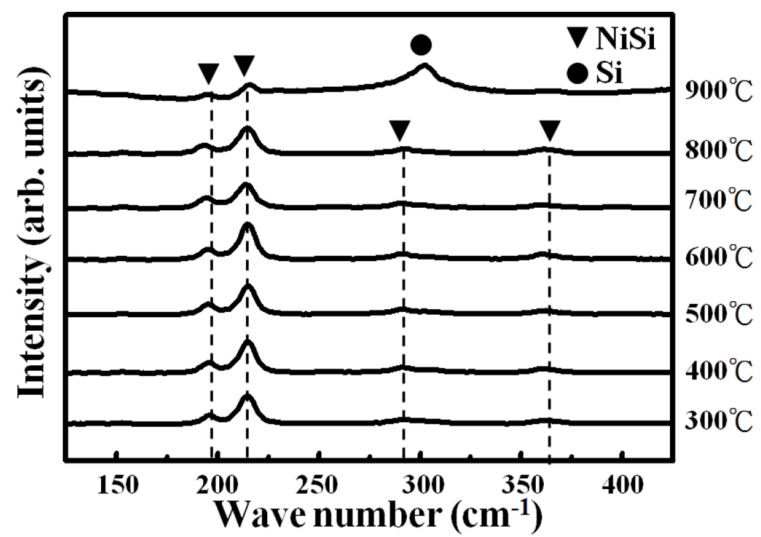
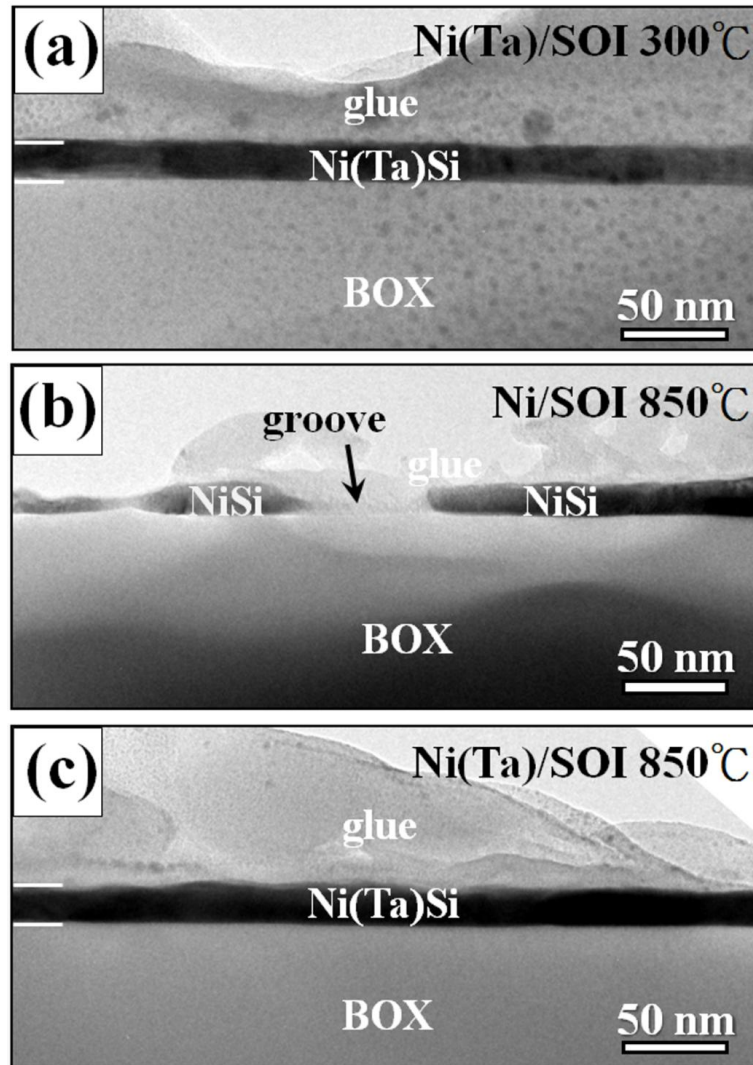


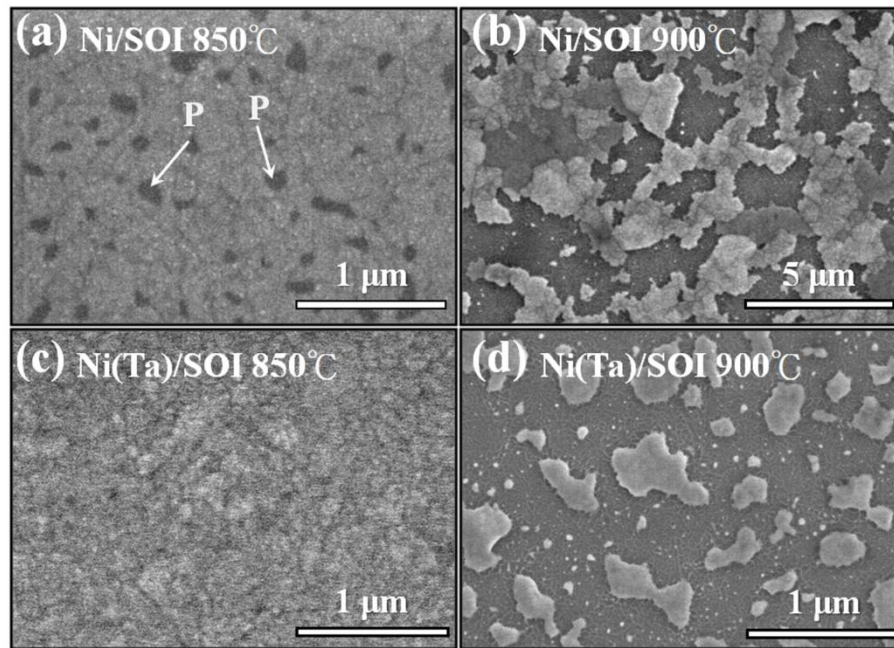
Figure 3



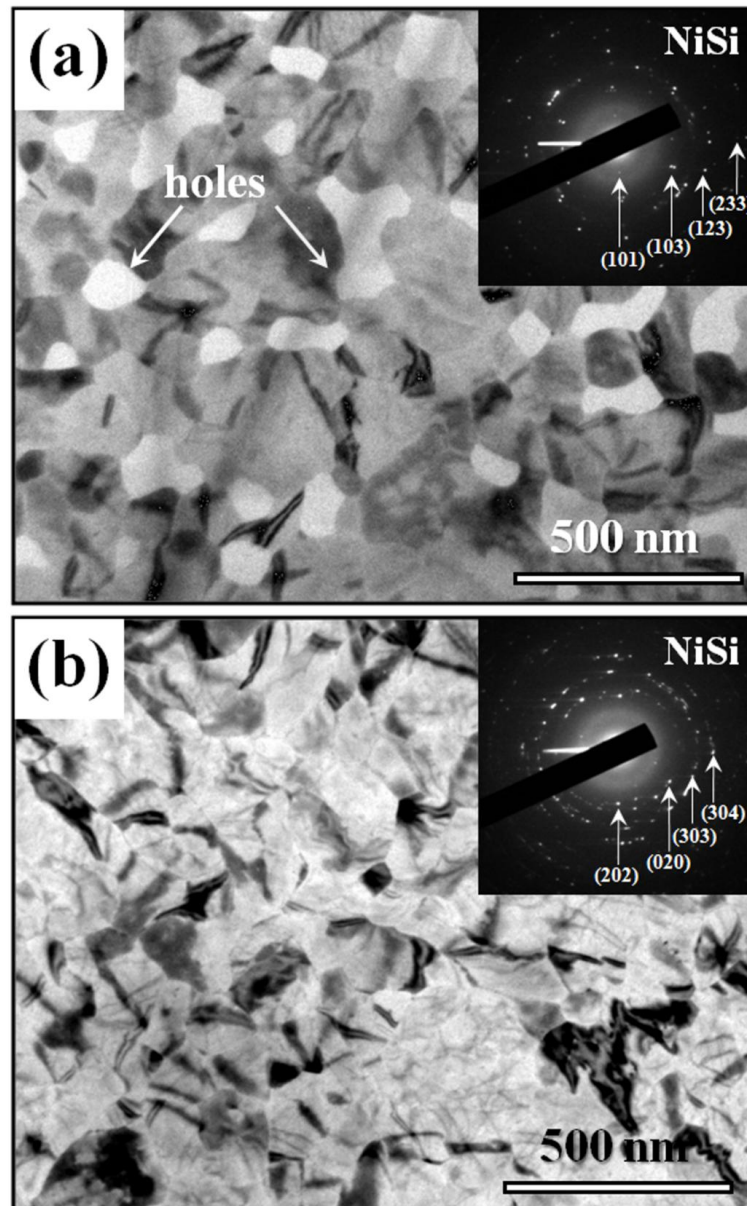
**Figure 4**



**Figure 5**



**Figure 6**



**Figure 7**



# 國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2011/08/24

|         |   |
|---------|---|
| 國科會補助計畫 | 計畫名稱：子計畫五：絕緣層上鍍錫基板之製作及應用性質之研究             |
|         | 計畫主持人：李勝偉                                 |
|         | 計畫編號：97-2221-E-008-091-MY3      學門領域：固態電子 |

無研發成果推廣資料

97 年度專題研究計畫研究成果彙整表

| 計畫主持人：李勝偉                                |             |           | 計畫編號：97-2221-E-008-091-MY3 |                 |            |     |                                     |
|--|-------------|-----------|----------------------------|-----------------|------------|-----|-------------------------------------|
| 計畫名稱：後矽電子之增強技術--子計畫五：絕緣層上鍍錫基板之製作及應用性質之研究 |             |           |                            |                 |            |     |                                     |
| 成果項目                                     |             |           | 量化                         |                 |            | 單位  | 備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等） |
|  |             |           | 實際已達成數（被接受或已發表）            | 預期總達成數(含實際已達成數) | 本計畫實際貢獻百分比 |     |                                     |
| 國內                                       | 論文著作        | 期刊論文      | 1                          | 1               | 100%       | 篇   |                                     |
|  |             | 研究報告/技術報告 | 1                          | 1               | 100%       |     |                                     |
|  |             | 研討會論文     | 3                          | 2               | 100%       |     |                                     |
|  |             | 專書        | 0                          | 0               | 100%       |     |                                     |
|  | 專利          | 申請中件數     | 0                          | 0               | 100%       | 件   |                                     |
|  |             | 已獲得件數     | 0                          | 0               | 100%       |     |                                     |
|  | 技術移轉        | 件數        | 0                          | 0               | 100%       | 件   |                                     |
|  |             | 權利金       | 0                          | 0               | 100%       | 千元  |                                     |
|  | 參與計畫人力（本國籍） | 碩士生       | 3                          | 3               | 100%       | 人次  |                                     |
|  |             | 博士生       | 1                          | 1               | 100%       |     |                                     |
|  |             | 博士後研究員    | 0                          | 0               | 100%       |     |                                     |
|  |             | 專任助理      | 0                          | 0               | 100%       |     |                                     |
| 國外                                       | 論文著作        | 期刊論文      | 4                          | 3               | 100%       | 篇   |                                     |
|  |             | 研究報告/技術報告 | 0                          | 0               | 100%       |     |                                     |
|  |             | 研討會論文     | 5                          | 2               | 100%       |     |                                     |
|  |             | 專書        | 0                          | 0               | 100%       | 章/本 |                                     |
|  | 專利          | 申請中件數     | 0                          | 0               | 100%       | 件   |                                     |
|  |             | 已獲得件數     | 0                          | 0               | 100%       |     |                                     |
|  | 技術移轉        | 件數        | 0                          | 0               | 100%       | 件   |                                     |
|  |             | 權利金       | 0                          | 0               | 100%       | 千元  |                                     |
|  | 參與計畫人力（外國籍） | 碩士生       | 0                          | 0               | 100%       | 人次  |                                     |
|  |             | 博士生       | 0                          | 0               | 100%       |     |                                     |
|  |             | 博士後研究員    | 0                          | 0               | 100%       |     |                                     |
|  |             | 專任助理      | 0                          | 0               | 100%       |     |                                     |

|  |  |
|--|--|
| 其他成果<br>(無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。) | 1. 國際研討會邀請演講 2010 Indo-Taiwan Joint Workshop on Nano, Microelectronics & Embedded Systems，印度。<br>2. 擔任 IEDMS 國際學術研討會籌辦委員。<br>3. 擔任 IIUMRS-ICA2011 國際學術研討會共同籌辦委員。<br>4. 指導學生黃仕賢，林政勳榮獲中國材料年會學生論文優等獎。<br>5. 參與國際學術期刊審查；Applied Surface Science，Thin Solid Films，Journal of The Electrochemical Society，Journal of Nanoscience and Nanotechnology。 |
|--|--|

|   | 成果項目            | 量化 | 名稱或內容性質簡述 |
|---|-----------------|----|-----------|
| 科<br>教<br>處<br>計<br>畫<br>加<br>填<br>項<br>目 | 測驗工具(含質性與量性)    | 0  |           |
|   | 課程/模組           | 0  |           |
|   | 電腦及網路系統或工具      | 0  |           |
|   | 教材              | 0  |           |
|   | 舉辦之活動/競賽        | 0  |           |
|   | 研討會/工作坊         | 0  |           |
|   | 電子報、網站          | 0  |           |
|   | 計畫成果推廣之參與（閱聽）人數 | 0  |           |



# 國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

## 1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

☒ 達成目標

☐ 未達成目標（請說明，以 100 字為限）

☐ 實驗失敗

☐ 因故實驗中斷

☐ 其他原因

說明：

## 2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：☒ 已發表 ☐ 未發表之文稿 ☐ 撰寫中 ☐ 無

專利：☐ 已獲得 ☒ 申請中 ☐ 無

技轉：☐ 已技轉 ☐ 洽談中 ☒ 無

其他：（以 100 字為限）

## 3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

隨著元件日益縮小，金屬矽化物的技術也日益更新，從最早使用的鈦、鈷至現今使用鎳，然而鎳的熱穩定性不佳，因此就衍生出許多解決的方法，其中就以鎳鉑合金最具淺力。鉑矽化物則因其具有較高的蕭基特能障，可以應用於蕭基特電晶體上，但也同樣遇到熱穩定性較不佳的問題。因此本研究計畫嘗試使用矽碳磊晶層來改善其熱穩定性，藉由調整矽碳磊晶層的碳濃度可以延緩矽化物的相變化並抑制其產生結塊現象，進而增加矽化物的熱穩定性。本計畫同時也針對矽碳磊晶層在金屬矽化過程中可能遭遇熱穩定性的問題作一深入研究，對於後續的矽(碳)鍍(錫)金氧半電晶體及奈米線環繞閘極電晶體形變工程有一定的重要性。