

ELIPHAS WAGNER SIMÕES

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE DISILICETO DE  
COBALTO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS SOBRE  
SILÍCIO MONOCRISTALINO ALTAMENTE DOPADO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À ESCOLA  
POLITÉCNICA DA USP PARA OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA

São Paulo

1995

Card. N° 2328420

22/05/95

95/33/PMT

fl. 33



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

TERMO DE JULGAMENTO  
DE  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 31 dias do mês de março de 1995, às 09:30 horas,  
no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada  
pelos Senhores Professores Drs. Claus Martin Hasenack, Presidente da Comissão  
Edgar Charry Rodriguez e Jacobus Willibrordus Swart

iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do Senhor  
ELIPHAS WAGNER SIMÕES N° USP 1679382

Título da Dissertação: "Estudo da Formação de Disiliceto de Cobalto em Duas  
Etapas Térmicas Sobre Silício Monocristalino Altamente Dopado"

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão  
Julgadora atribuído ao candidato as seguintes notas:

Prof.Dr.Claus Martin Hasenack *	(9.9)	(nove e nove)
Prof.Dr.Edgar Charry Rodriguez	(10)	(dez)
Prof.Dr.Jacobus Willibrordus Swart	(9.9)	(nove e nove)

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgadora e pelo Secretário da Seção de Pós-Graduação

São Paulo, 31 de março de 1995.

Presidente Claus M. Hasenack  
E. Charry Rodriguez  
Jacobus W. Swart  
Secretário Mara Fátima de Jesus Luz Sanches Marcel Sanches

\*  
Observações: Orientador do candidato, Prof. Dr. Rogério Furlan  
N° ID.: 384720

Homologada pela C.P.G. em reunião realizada a 17, 04, 1995

**ELIPHAS WAGNER SIMÕES**

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE DISILICETO DE  
COBALTO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS SOBRE  
SILÍCIO MONOCRISTALINO ALTAMENTE DOPADO**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À ESCOLA  
POLITÉCNICA DA USP PARA OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
ENGENHARIA METALÚRGICA

ORIENTADOR:

**Prof. Dr. Rogério Furlan**

São Paulo  
1995

"Há verdadeiramente, duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe. A ciência consiste em saber; em crer que se sabe está a ignorância."

Hipócrates (460-377 a.C.)

Dedico este trabalho, o primeiro  
de minha vida, a meus pais e  
irmãos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rogério Furlan, pela sua preciosa e paciente orientação.

Ao Prof. Dr. João Antônio Zuffo, pela coordenação técnica do Laboratório de Sistemas Integráveis.

Aos colegas Claus, Laganá, Nilton, Patrick e Martino pela atenção no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas Oka, Ronaldo, Álvaro e Sebastião pela ajuda oferecida em determinados momentos do trabalho.

Aos colegas do LSI, Bariatto, Ricardo e Adolfo, pela união conjunta em manter o equipamento de deposição por "sputtering" funcionando.

Ao LAMFI pelo suporte nas análises RBS.

A todos aqueles que foram involuntariamente omitidos em meio à pressa em concluir esta dissertação.

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

SUMÁRIO

RESUMO

"ABSTRACT"

### 1) INTRODUÇÃO

1.1) CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
1.2) SILICETOS (OU SILICIETOS).....	2
1.3) SILICETOS DE METAIS QUASE NOBRES.....	6
1.4) IMPLICAÇÕES TECNOLÓGICAS.....	7
1.5) CONCLUSÕES.....	11
DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS SUBSEQÜENTES.....	13

### 2) FORMAÇÃO DO DISILICETO DE COBALTO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS

2.1) INTRODUÇÃO.....	14
2.2) TÓPICOS RELACIONADOS À FORMAÇÃO DE SILICETOS DE COBALTO.....	15
2.2.1) SEQÜÊNCIA DE FASES.....	15
2.2.2) CRESCIMENTO LATERAL.....	20
2.2.3) MÉTODO DE RECOZIMENTO TÉRMICO.....	23
2.2.4) VARIANTES DE PROCESSO.....	24
2.2.5) EFEITO DAS IMPUREZAS.....	25

2.2.6) CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	27
2.3) FORMAÇÃO EM UMA ETAPA TÉRMICA.....	28
2.3.1) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
2.3.2) RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	31
A) FORMAÇÃO SOBRE SILÍCIO POUCO DOPADO.....	31
B) FORMAÇÃO SOBRE SUBSTRATO ALTAMENTE DOPADO.....	35
2.4) FORMAÇÃO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS.....	37
2.4.1) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
2.4.2) RESULTADOS DA FORMAÇÃO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS.....	38
2.5) CONCLUSÕES.....	53
3) ESTUDO DA REDISTRIBUIÇÃO DE DOPANTES	
3.1) INTRODUÇÃO.....	56
3.2) INTERAÇÕES SILICETO-JUNÇÃO.....	56
3.2.1) REDISTRIBUIÇÃO DE DOPANTES.....	56
3.2.2) MODELOS DE REDISTRIBUIÇÃO.....	60
3.2.3) CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS.....	60
3.3) CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	74
3.4) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	75
3.4.1) ANÁLISE DO PERFIL DE ARSÊNIO.....	75
3.4.2) ANÁLISE DO PERFIL DE BORO (BF <sub>2</sub> ).....	77
3.5) REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO.....	78
3.5.1) UMA ETAPA TÉRMICA.....	78
3.5.1.1) REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO NO SILICETO.....	78
3.5.1.2) REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO NO SUBSTRATO.....	80
3.5.2) DUAS ETAPAS TÉRMICAS.....	82



3.5.2.1) REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO NO SILICETO.....	82
3.5.2.2) REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO NO SUBSTRATO.....	84
3.5.3) CONCLUSÕES SOBRE A REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO...	87
3.6) REDISTRIBUIÇÃO DE BORO (BF <sub>2</sub> ).....	87
3.6.1) RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	88
3.6.1.1) FORMAÇÃO EM UMA ETAPA TÉRMICA.....	89
3.6.1.2) FORMAÇÃO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS.....	90
3.6.2) CONCLUSÕES PARA O BORO (BF <sub>2</sub> ) .....	93

#### 4) CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

4.1) INTRODUÇÃO.....	95
4.2) FORMAÇÃO EM UMA ETAPA TÉRMICA.....	95
4.3) FORMAÇÃO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS.....	96
4.4) REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO.....	97
4.5) REDISTRIBUIÇÃO DE BORO (BF <sub>2</sub> ).....	98
4.6) SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	99

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS





## RESUMO

Neste trabalho estudamos a formação de siliceto de cobalto sobre substrato de silício monocristalino pouco e altamente dopado (As ou  $\text{BF}_2$ ), em duas etapas térmicas, intercaladas por um etch seletivo de cobalto não reagido. A temperatura da primeira etapa térmica foi limitada a  $400^\circ\text{C}$  para evitar crescimento lateral. Tratamentos isotérmicos foram conduzidos por recozimento térmico rápido (RTP) em forno à pressão atmosférica em ambiente de argônio. As amostras foram analisadas por RBS, XRD, SIMS, Perfilometria e pelo método de 4 pontas. Observamos uma forte influência do tipo de dopante no processo de silicetação em baixa temperatura. No caso de amostras dopadas com boro, existem indicações de um adiantamento da formação da fase  $\text{CoSi}$ . Para as amostras dopadas com arsênio, o crescimento da fase  $\text{Co}_2\text{Si}$  é limitado e a presença da fase  $\text{CoSi}$  não foi observada.

Verificamos forte perda de arsênio em função do tempo da primeira etapa térmica, perda esta que se torna mais crítica após a segunda etapa. A condição  $400^\circ\text{C}/120\text{s}$  se mostrou a mais viável para a primeira etapa, pois o filme de disiliceto de cobalto obtido após a segunda etapa ( $750^\circ\text{C}/30\text{s}$ ) tem espessura da ordem de 50 nm, com uma concentração de As no substrato de  $4.18 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>.

## ABSTRACT

In this work we studied cobalt silicide formation on lightly doped and heavily doped (As or BF<sub>2</sub>) silicon substrates. A process with two thermal steps, and an intermediate selective etch of the unreacted cobalt, was used. The first thermal step was conducted at 400°C in order to avoid lateral growth of silicide. Isothermal annealings were conducted by Rapid Thermal Processing (RTP), under atmospheric pressure in argon ambient. The samples were analysed by RBS, XRD, SIMS, Perfilometry and 4-point probe. We observed a strong influence of the dopant type on the silicidation process conducted at low temperature. In the case of samples doped with boron, there is an indication that the phase CoSi is formed earlier than when lightly doped or arsenic doped substrates are used. For samples doped with arsenic, the growth of Co<sub>2</sub>Si is limited and the presence of CoSi is not observed.

We observed a strong depressing in the arsenic concentration after the first and the second thermal steps. In the condition 400°C/120s we were successful in obtaining high dopant concentration at the silicide-substrate interface with an As peak concentration in excess of  $4.18 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>, under the Co disilicide, CoSi<sub>2</sub>, after the second thermal step.

## INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A evolução tecnológica em diversas áreas do conhecimento só foi possível graças ao desenvolvimento de modernas técnicas de fabricação de circuitos integrados, notadamente aquelas baseadas na estrutura *MOS (Metal-Óxido-Semicondutor)*, na qual grande número de componentes ativos (transistores) podem ser colocados em uma pastilha (chip) com benefícios quanto ao custo, velocidade de operação, potência dissipada e área ocupada [1].

No entanto, a crescente redução das dimensões, levou a variações de comportamento que se tornavam cada vez mais críticas à medida em que se miniaturizavam os dispositivos. Foi necessário, então, introduzir "leis de escalamento" [2, 3, 4 e 5] para o estudo dos efeitos da variação dos parâmetros geométricos no desempenho final dos dispositivos. Estas diversas regras de escalamento, mostram a crescente influência das etapas de metalização (contatos ôhmicos em regiões de junção, eletrodo na região de porta em transistores MOS, além de interconexões entre dispositivos) no desempenho final dos circuitos integrados submicrométricos e que evidenciam as limitações de alguns materiais tradicionais, como alumínio e silício policristalino, no atual estágio da microeletrônica.

Os Silicetos (ou Silicietos) metálicos, têm sido intensivamente investigados, pois alguns deles atendem às características requeridas para metalização.

## 1.2 SILICETOS (OU SILICIETOS)

Dos 58 elementos conhecidos que reagem com o Si para formar um ou mais silicetos binários, os mais importantes do ponto de vista da microeletrônica, são os de metais pertencentes aos grupos IVB, VB, VIB e VIIB da tabela periódica, os silicetos de metais refratários, e aqueles do grupo VIII, os silicetos de metais quase nobres, cuja sistemática é extensamente estudada por Murarka [6] e Nicolet et al. [7].

Estes silicetos foram introduzidos, em aplicações de microeletrônica, inicialmente com o objetivo de preparação de contatos retificadores (diodos Schottky) com diferentes barreiras de potencial. Entretanto, em virtude de apresentarem boa estabilidade térmica e baixa resistividade elétrica, passaram a ser utilizados em outras etapas de metalização com vantagens em relação aos materiais tradicionais, até então utilizados. Algumas de suas propriedades são mostradas na tabela 1.1.

A primeira aplicação efetiva dos silicetos recai sobre a estrutura conhecida como POLYCIDE (*POLY silicon with siliCIDE - siliceto com silício policristalino*) [8, 9 e 10]. Cabe lembrar que os silicetos de metais quase nobres não foram empregados

inicialmente nesta estrutura em virtude de sua alta barreira Schottky sobre Si tipo n.

Tabela 1.1 - Propriedades dos Silicetos [6]. Em negrito, aqueles que foram aplicados em dispositivos com sucesso.

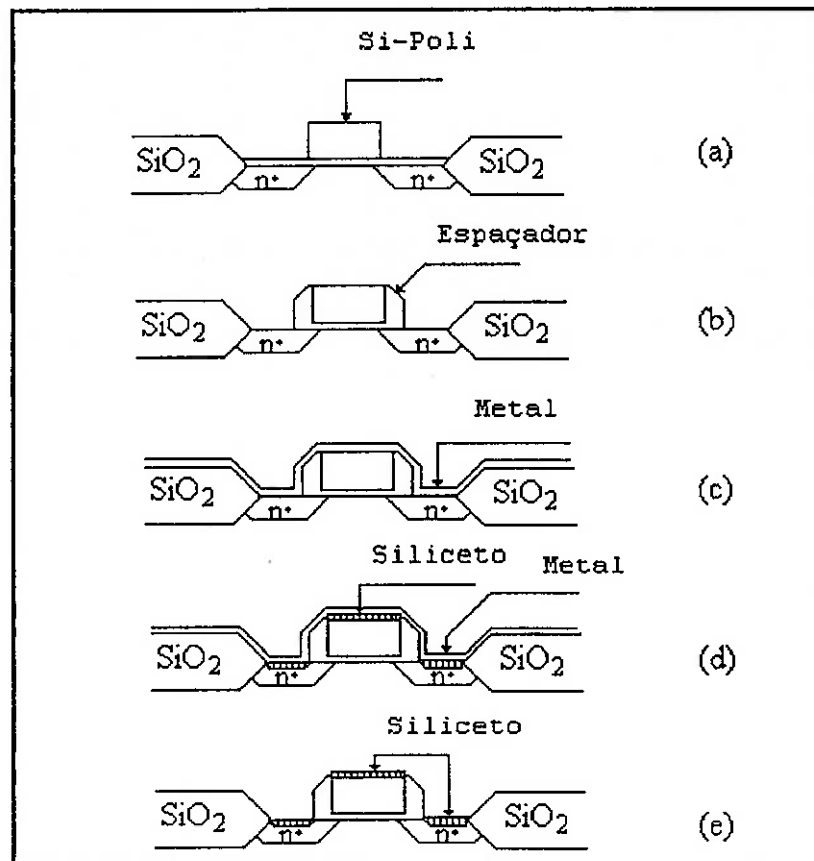
Propriedade	Metais quase nobres	Metais refratários
Grupos na Tabela Periódica	VIII(Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt)	IVB(Ti, Zr e Hf), VB( V, Nb e Ta), VIB (Cr, Mo e W) e VIIB (Mn e Re)
Resistividade do Metal	Aproximadamente a mesma para todos os metais: $7.5 \pm 2,5 \mu\Omega\text{cm}$	Diminui com o número atômico (período ou grupo).
Resistividade do Siliceto	Aproximadamente a mesma para todos os metais: $25 \pm 10 \mu\Omega\text{cm}$	Aumenta com o número atômico (período ou grupo).
Estrutura Cristalina do Siliceto	Nenhuma correlação com o número atômico ou grupo.	A mesma para os metais em um grupo. Muda com o número atômico do Metal.
Temperatura de Formação	200 - 600°C	>450°C
Cinética de Formação	$\sqrt{t}$	t
Espécie Dominante	metal	silício
Distâncias Interatômicas	$D_{m-m} < D_{m-si} < D_{si-si}$	$D_{m-m} > D_{m-si} > D_{si-si}$
Estabilidade em Alta Temperatura	pobre	boa
Altura da Barreira Schottky	Maior que a metade da banda do Si. Aumenta com o número atômico: (0.6-0.9 eV)	baixa (0.4-0.6 eV)

A evolução tecnológica de estruturas para contato utilizando silicetos, deu origem ao processo conhecido como SALICIDE (*Self ALigned siliCIDE - siliceto auto alinhado*) proposto por Shibata et al. [11], usando o PtSi, e Ting et al. [12] e outros utilizando o TiSi<sub>2</sub>. Este, envolve a silicetização de regiões de fonte/dreno e porta, reduzindo não somente a resistência de interconexão, mas também as resistências parasitárias das regiões de junção [13]. Para obter a estrutura SALICIDE, um processo convencional MOS é seguido até a etapa de definição das linhas de silício policristalino, implantação iônica e ativação dos dopantes. Um óxido espaçador é então formado nas paredes laterais do Si-Poli (para evitar o curto-circuito entre fonte/dreno e porta). O metal é depositado sobre esta estrutura e recozido. Somente aquele diretamente em contato com o Si reage, permitindo a remoção seletiva do metal não reagido que se encontra sobre o óxido. Desta forma se obtém o siliceto de forma auto-alinhada (figura 1.1).

Os silicetos de metais refratários foram os primeiros a serem aplicados neste processo, pois apresentam boa estabilidade em alta temperatura. Destes, o disiliceto de titânio (TiSi<sub>2</sub> fase C54) foi o mais pesquisado, em virtude de possuir a menor resistividade entre estes silicetos e atender aos diversos requisitos impostos para material de interconexão e contato. No entanto, a necessidade de se produzir junções cada vez mais rasas, torna necessária a utilização de temperaturas cada vez menores nos processos térmicos requeridos para fabricação de circuitos integrados. O que abre lugar à



utilização dos silicetos de metais quase nobres como candidatos as etapas de metalização.



- (a) Estrutura padrão obtida após difusão de dopantes.
- (b) Estrutura com óxido espaçador (depositado por CVD) incorporado.
- (c) Deposição do metal.
- (d) Reação do metal com o silício para formação do siliceto.
- (e) Remoção seletiva do metal não reagido.

Figura 1.1 - Descrição do processo auto-alinhado (SALICIDE).

### 1.3 SILICETOS DE METAIS QUASE NOBRES

No grupo VIII da tabela periódica, os metais são chamados nobres, quase nobres ou semi nobres [14], devido ao fato de terem baixa reatividade com oxigênio, a exceção do rutênio e do ósmio que se oxidam facilmente quando aquecidos. As semelhanças entre os elementos de cada fileira horizontal são muito grandes, menores apenas do que as observadas entre os lantanídeos, razão por que são classificados assim e não pela disposição convencional em fileiras verticais. O grupo é composto por três triades [15]. A primeira, a do ferro, é formada por *Fe-Co-Ni* e a outra, a família da platina, por *Ru-Rh-Pd* e *Os-Ir-Pt*. São características comuns a seus elementos: caráter metálico, coloração branco acinzentada, ponto de fusão e de ebulição elevados e pequeno volume atômico, com conseqüente facilidade de formação de complexos.

Reagem com o Si para formar silicetos a temperaturas relativamente baixas, 400°C ou menos, com primeira fase geralmente rica em metal e apresentam uma cinética de formação que permite minimizar alguns dos problemas relacionados à implementação de uma estrutura auto-alinhada, tópicos que serão analisados no decorrer desta dissertação.

Dos silicetos deste grupo, os de Co, Ni, Pd e Pt são os mais utilizados nas etapas de metalização, pois são os que atendem aos requisitos de baixa resistividade elétrica aliada a uma boa estabilidade térmica e química.

Na tabela 1.2 [16], são indicadas algumas características interessantes destes silicetos.

Tabela 1.2 - Silicetos de Metais Quase Nobres que podem ser utilizados em uma estrutura SALICIDE (uma etapa térmica).

Metal	Co	Ni	Pt	Pd
Siliceto	CoSi <sub>2</sub>	NiSi	PtSi	Pd <sub>2</sub> Si
Temperatura de Reação (°C)	550	350 a 700	500	300
Temperatura Eutética Mínima (°C)	1195	964	830	720
Etch Seletivo do Metal	HCl :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl:HNO <sub>3</sub>	KI:I <sub>2</sub>
Resistividade (μΩcm)	15~20	15	28~35	30~35

O disiliceto de cobalto (CoSi<sub>2</sub>), tem sido considerado o mais atrativo para utilização em processo SALICIDE [17, 18 e 19], devido às suas características de baixa resistividade, não formação de nitreto em ambiente de N<sub>2</sub>, como o TiSi<sub>2</sub>, estabilidade química (resistente ao HF), maior temperatura eutética mínima e reação a baixa temperatura, se comparada aos metais refratários.

#### 1.4 IMPLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

O disiliceto de cobalto (CoSi<sub>2</sub>) é uma das melhores alternativas para contatos devido a sua baixa resistividade e

alta estabilidade térmica e química. No entanto, filmes ultrafinos de  $\text{CoSi}_2$  (espessuras inferiores a 15 nm) apresentam tendência de se aglomerar mesmo a temperatura ambiente, ocasionando um drástico aumento da resistividade de contato e desuniformidade na morfologia da interface siliceto/silício.

A necessidade de se utilizar junções cada vez mais rasas em dispositivos auto-alinhados tornou crítico o problema acima citado, que também ocorre para outros sistemas Si/metálico, tornando necessário a implementação de novas seqüências de processamento para dispositivos. As alternativas podem ser: a) Deposição por CVD (*Chemical Vapor Deposition - Deposição Química por Vapor*) do siliceto [20]; b) Crescimento epitaxial de siliceto sobre regiões de fonte e dreno [21]; c) Formação de siliceto, induzida inicialmente por implantação iônica de metal e posterior tratamento térmico [22] e d) Técnica SADS [23].

O processo SADS (*Silicide As Diffusion Source - Siliceto como Fonte de Difusão*) consiste na formação do siliceto de forma auto-alinhada sobre junções rasas de transístores MOS ULSI (*Ultra Large Scale Integration - Integração em Escala Ultra-Ampla*). Em seguida é realizada uma implantação iônica de dopantes no siliceto e posterior recozimento térmico para difundir o dopante para dentro do substrato de Si.

Na figura 1.2 é indicado um projeto típico SADS compatível com um processo de 0.25  $\mu\text{m}$  [24]. Comparada com um processo convencional SALICIDE de junção pré-formada, esta

técnica oferece algumas vantagens, tais como: a) Formação de junções rasas (<100 nm) com ausência de defeitos residuais de implantação iônica, pois estes ao ficarem confinados no siliceto, podem ser removidos pelo posterior tratamento térmico; b) A interface siliceto/silício é conforme à junção, figura 1.3, ao contrário do processo convencional; c) Alta concentração de dopantes substitucionais na interface siliceto/silício e por conseqüência baixa resistência de contato e d) Os filmes de siliceto não precisam ser tão finos.

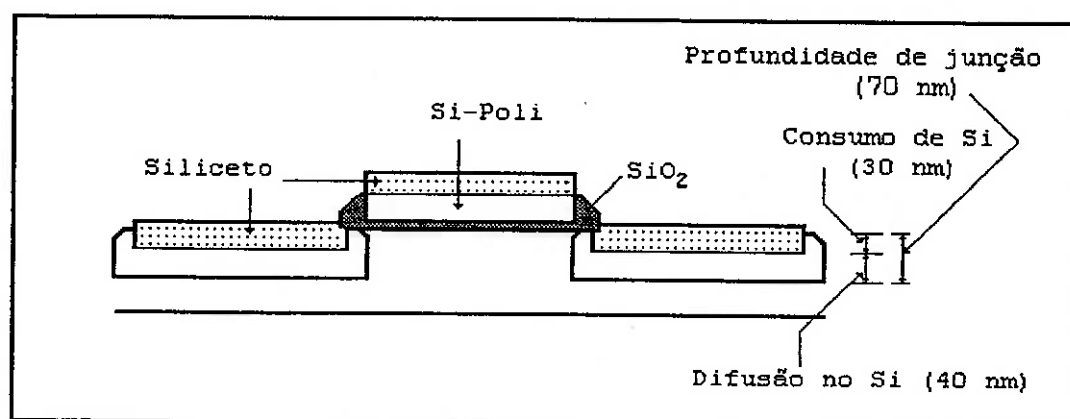


Figura 1.2 - Transistor MOS utilizando a técnica SADS. Nesta estrutura a profundidade de junção é da ordem de 70 nm e abrange parte do siliceto.

Dos candidatos para aplicação em estrutura auto-alinhada utilizando a técnica SADS, ou seja,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\text{Pd}_2\text{Si}$ ,  $\text{PtSi}$ ,  $\text{WSi}_2$  e  $\text{TaSi}_2$ , o disiliceto de titânio ( $\text{TiSi}_2$  - fase C54) e o de cobalto ( $\text{CoSi}_2$ ) são os mais atraentes. No entanto, a provável formação de precipitados de monoarseneto de titânio

(TiAs) e, principalmente, diboreto de titânio ( $TiB_2$ ), pode dificultar o processo de difusão de dopantes para o substrato no caso deste sistema.

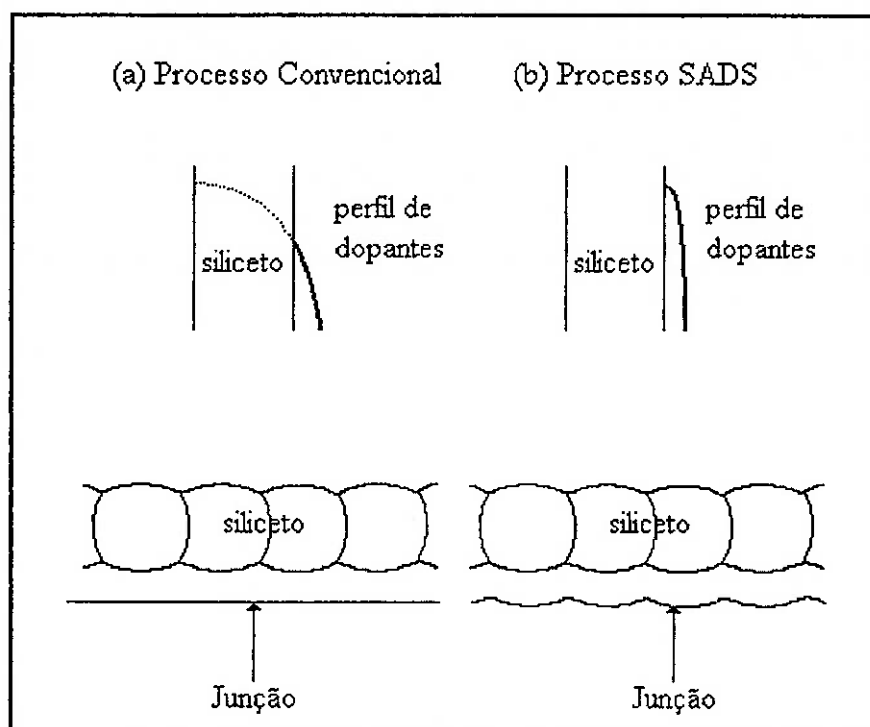


Figura 1.3 - Comparação entre o processo convencional de formação de junções rasas e processo SADS. A linha pontilhada na figura (a) representa o perfil de dopantes no silício antes da silicetação.

Em função disto, vários autores [25, 26 e 27] têm discutido a aplicação do  $CoSi_2$  em processo SADS, e verificaram uma elevada perda de dopantes para o meio circundante ao ambiente de recozimento, o que torna necessário a utilização de altas doses de implantação iônica de dopantes no siliceto

(maiores que  $5 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>). No caso do boro, verifica-se rápida difusão no siliceto, com grande parte do dopante transportado para a superfície, com alta evaporação para o ambiente [28]. A forte canalização de boro pelo siliceto torna necessário, em alguns casos, a implantação de Ge [29] ou outro amorfizante para diminuir esta perda excessiva. Para arsênio, os experimentos [30 e 31] indicam a necessidade de se utilizar uma capa (óxido de silício por exemplo) para reduzir a evaporação e forçar a difusão para o substrato.

### 1.5 CONCLUSÕES

O escalamento dos dispositivos se mostra como a melhor maneira de se aumentar o desempenho na área da microeletrônica, com redução dos custos, aumento da confiabilidade e velocidade. No estágio atual em que se encontra esta ciência, os materiais tradicionais se tornam inadequados, o que leva a utilização de materiais alternativos, como os silicetos, com destaque para o  $TiSi_2$  e  $CoSi_2$ . A estrutura SALICIDE (convencional e SADS) foi enfatizada, pois se constitui na melhor aplicação tecnológica para um dado siliceto e ser ela o objetivo final das pesquisas em silicetos do nosso laboratório.

Para tanto, estudamos alguns aspectos relacionados à formação de uma estrutura auto-alinhada, utilizando o disiliceto de cobalto. A formação do siliceto em uma e duas etapas térmicas sobre silício monocristalino pouco e altamente dopado e a redistribuição de dopantes, foram os assuntos que

desenvolvemos nesta dissertação. A formação sobre substratos altamente dopados, abre lugar para a futura aplicação em regiões de junção em estruturas SALICIDE convencionais, enquanto que, os estudos realizados sobre substrato pouco dopado, além do óbvio caráter de comparação, oferecem condições para aplicação em estrutura SALICIDE utilizando-se a técnica SADS. Quanto à redistribuição de dopantes, ela possibilitou encontrar com melhor precisão a janela de processamento térmico requerida, além da obtenção de resultados de ordem acadêmica, dos mecanismos envolvidos na movimentação de dopantes durante o processo de silicetação em uma e duas etapas térmicas.



## DESCRIÇÃO DOS CAPÍTULOS SUBSEQÜENTES

No capítulo 2, estudamos a formação do disiliceto de cobalto em duas etapas térmicas, no sentido de se obter filmes com baixa resistência de folha sobre silício monocristalino altamente dopado. Para comparação efetuamos os mesmos processos em substratos pouco dopados, verificando as possíveis influências dos dopantes na formação do siliceto.

No capítulo 3, analisamos a redistribuição de boro ( $\text{BF}_2$ ) e arsênio durante a formação do siliceto em uma e duas etapas térmicas. Para o As estudamos a redistribuição no substrato, no filme de Co metálico não reagido e no siliceto após a formação das várias fases do siliceto de cobalto.

Finalmente, no capítulo 4 são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e as sugestões para futuros desenvolvimentos.

## FORMAÇÃO DO DISILICETO DE COBALTO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS

### 2.1 INTRODUÇÃO

O disiliceto de cobalto ( $\text{CoSi}_2$ ) tem recebido grande atenção, tendo-se em vista aplicações em circuitos integrados de silício (bipolares, MOS ou dispositivos híbridos CMOS e bipolares, dando origem às estruturas BiCMOS [32 e 33]), em particular com SALICIDE convencional ou SADS. Nestas aplicações um filme fino de  $\text{CoSi}_2$  é utilizado para diminuir as resistências parasitárias de porta de silício policristalino e fonte/dreno de dispositivos MOS e de emissor de silício policristalino e base de dispositivos bipolares [34].

Neste capítulo estudamos a formação do disiliceto de cobalto sobre substratos de silício monocristalino, pouco e altamente dopados com arsênio ou boro ( $\text{BF}_2$ ), em duas etapas térmicas, intercaladas por um etch seletivo de Co não reagido. A primeira etapa térmica foi realizada em  $400^\circ\text{C}$ , no sentido de se limitar a formação da fase  $\text{CoSi}$  que se supõe estar relacionada ao crescimento lateral de siliceto sobre o óxido espaçador numa estrutura auto-alinhada [35]. Tratamentos isotérmicos e isócronos foram conduzidos em forno de RTP (*Rapid Thermal Processing - Recozimento Térmico Rápido (RTR)*) à pressão atmosférica, em ambiente de argônio.

## 2.2 TÓPICOS RELACIONADOS À FORMAÇÃO DE SILICETOS DE COBALTO

O recozimento adequado de filmes finos de cobalto depositados sobre um substrato de silício, causará reação entre o cobalto e o silício, levando à formação das diversas fases de silicetos [36]. As fases que se formam durante este recozimento são:  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$  e  $\text{CoSi}_2$ . De acordo com as condições de processo (tempo, temperatura e método) haverá a formação de um destes compostos em detrimento dos outros.

O entendimento dos mecanismos de formação do par Si-Co é essencial para a microeletrônica, uma vez que a qualidade do filme de  $\text{CoSi}_2$  depende das condições anteriores de processamento térmico (principalmente no caso de efetuarmos duas etapas térmicas) e que se projetarão nas características finais dos dispositivos. Neste contexto, apresentamos a seguir um resumo dos resultados extraídos da literatura, para o sistema Si-Co.

### 2.2.1 SEQUÊNCIA DE FASES

Inicialmente, o Si difunde-se pelo filme de Co, segundo sua solubilidade sólida, acumulando-se na superfície, causando condições necessárias para a formação da primeira fase,  $\text{Co}_2\text{Si}(\alpha)^1$ , na interface Co/Si [37]. Com o filme de  $\text{Co}_2\text{Si}$

---

<sup>1</sup> Existem 3 formas alotrópicas da fase  $\text{Co}_2\text{Si}$ :  $\text{Co}_2\text{Si}\alpha$  a fase considerada neste contexto,  $\text{Co}_2\text{Si}\beta$  estável entre 1238 e 1334°C e a fase metaestável  $\text{Co}_2\text{Si}\gamma$  formada por transformação massiva [36].

formado, os átomos de Co difundem-se através deste siliceto e reagem com o substrato, causando o aparecimento de mais siliceto na interface  $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Si}$ . Antes que todo o filme de Co seja consumido, ocorre o surgimento da segunda fase,  $\text{CoSi}$ , na interface  $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Si}$ , tendo o Si como principal elemento difusor. Se o recozimento for realizado entre 375 e 500°C (forno convencional), depois de se formar uma certa espessura de  $\text{Co}_2\text{Si}$  pode haver o crescimento simultâneo [38] desta fase e  $\text{CoSi}$ , por um mecanismo controlado por difusão, antes que o Co seja totalmente consumido. Trata-se de um comportamento incomum entre os silicetos, verificado experimentalmente apenas no caso de filmes finos de ródio, sistema Rh-Si [39]. Este provável crescimento simultâneo que não ocorre em camadas, mas sim num filme descontínuo de grãos de  $\text{Co}_2\text{Si}$  e  $\text{CoSi}$  [40], pode dificultar sobremaneira a determinação das condições de primeira etapa térmica, se bem que alguns autores [41] neguem a existência deste fenômeno para o par Si-Co.

A situação de crescimento simultâneo se mantém até que o filme de Co se esgote totalmente [42]. Inicia-se, então, a decomposição da fase  $\text{Co}_2\text{Si}$  para formação de um filme constituído apenas por  $\text{CoSi}$ , através de um mecanismo ainda não bem explicado [43].

Quando o filme de  $\text{Co}_2\text{Si}$  desaparece, a terceira fase,  $\text{CoSi}_2$ , surge na interface  $\text{CoSi}/\text{Si}$ . Nesta nova interface formada,  $\text{CoSi}/\text{CoSi}_2$ , ocorre a reação de decomposição de  $\text{CoSi}$  em  $\text{CoSi}_2$  com liberação de átomos de Co que migram para o

substrato de Si, reagindo com este e formando mais disiliceto. Finalmente, o filme de  $\text{CoSi}_2$  atinge sua máxima espessura, imposta pela quantidade de Co inicial. Na figura 2.1 é dada uma representação esquemática da seqüência de formação dos silicetos de cobalto.

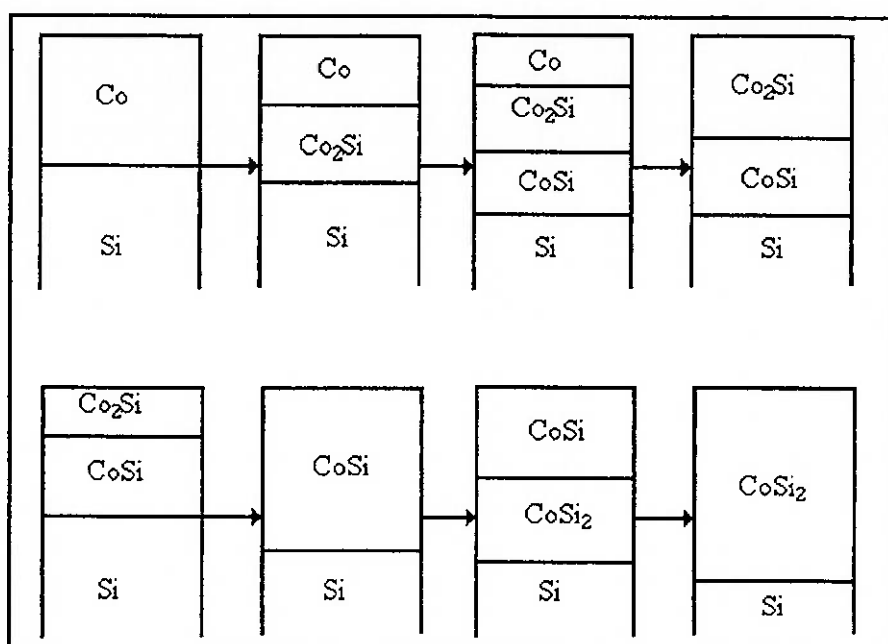


Figura 2.1 - Representação esquemática, simplificada, da seqüência de formação das fases do par Si-Co.

Na tabela 2.1 são indicadas algumas das propriedades das fases do sistema Si-Co que são observadas em filmes finos. Observe que ocorre uma variação do principal elemento difusor. Dos silicetos, utilizados em microeletrônica, somente os compostos dos pares Si-Pd e Si-Pt apresentam também esta característica [44].

Tabela 2.1 - Dados sobre a formação dos silicetos de cobalto [45]:

Propriedade	Co <sub>2</sub> Si $\alpha$	CoSi	CoSi <sub>2</sub>
$\Delta H_f$ (Kcal/mol)	-27,6	-24,0	-24,6
Estrutura Cristalina dimensões (nm)	Ortorrômica tipo PbCl <sub>2</sub> a=0,7109 b=0,4918 c=0,3737	Cúbica tipo FeSi a=0.4445	Cúbica tipo CaF <sub>2</sub> a=0,5367
Principal Elemento Difusor	Co	Si	Co
Energia de Ativação (eV)	1,5	1,9	2,6
Dependência espessura x tempo	$\sqrt{t}$	$\sqrt{t}$	$\sqrt{t}$ ou $t$
Resistividade ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	62-70	128-170	15-20
Temperatura de Formação (°C)	350-500	375-500	550
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	7,42	6,59	6,57
<u>Espessura do Metal</u> Espessura do Siliceto	0,68	0,51	0,28
<u>Espessura de Si Consumido</u> Espessura do Siliceto	0,62	0,91	1,04

Outro fato interessante deste sistema, é a ausência da fase Co<sub>3</sub>Si [46], prevista pelo diagrama de equilíbrio de fases (veja a figura 2.2), e que deveria ser a primeira a aparecer. Várias hipóteses têm sido formuladas para a ausência de determinada fase nos pares de difusão envolvendo filmes finos. Argumenta-se que todas as fases realmente possam se formar [47], mas talvez algumas delas não sejam observadas em virtude dos próprios limites de detecção das técnicas normalmente utilizadas na determinação de fases, como RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry - espectrometria de

retroespalhamento de Rutherford) ou XRD (X-Ray Diffraction - difração de raios-X). Também tem sido relatado [48] que

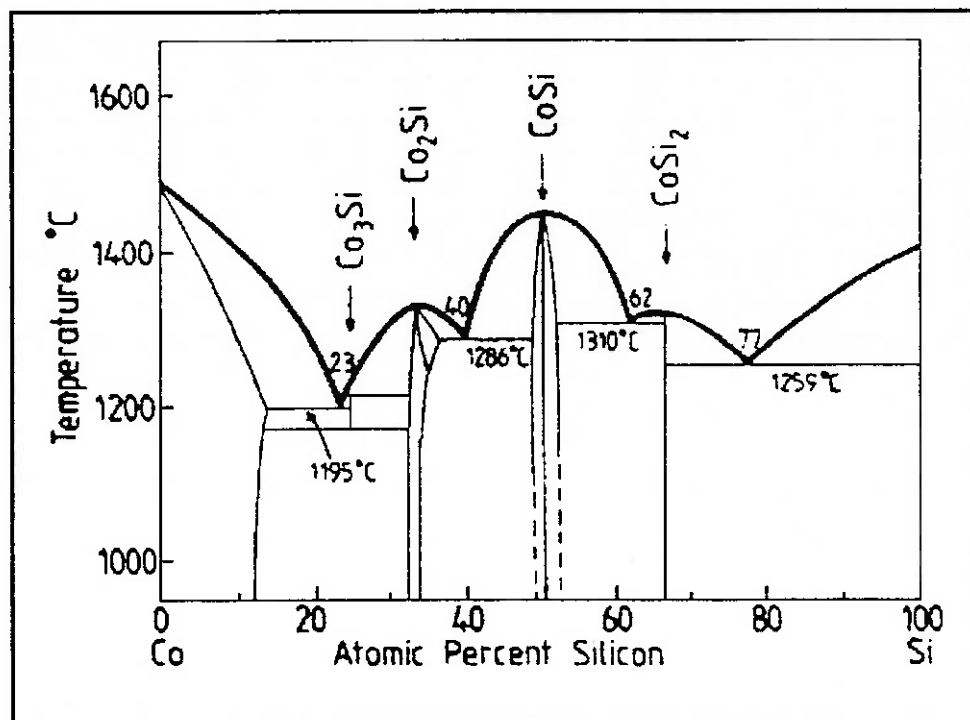


Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio do sistema Si-Co.

determinadas fases são termodinamicamente inviáveis em virtude das temperaturas de formação relativamente baixas, utilizadas na formação de filmes finos em microeletrônica e/ou pela insuficiência de material para a formação de silicetos ricos em metal. Casos mais acentuados deste fenômeno são observado nos silicetos de platina [49], onde apenas duas das seis fases são encontradas, ou nos de níquel [50] em que aparecem somente três das nove fases previstas, embora, estas fases possam ser obtidas por "cosputtering" [51] pelo controle da razão inicial da espessura de metal em relação a do silício.

### 2.2.2 CRESCIMENTO LATERAL

A formação do disiliceto de cobalto em uma única etapa térmica, como proposto por vários autores [52 e 53], dá origem a uma "forte" silicetação lateral sobre regiões passivas de transístores, numa estrutura com siliceto auto-alinhado.

Supondo um mecanismo de silicetação lateral para o par Si-Co, semelhante àquele apresentado por Van den Hove [54] para o sistema Si-Ti, e que seja dada energia suficiente para ativar sequencialmente todas as fases, teríamos a seguinte fenomenologia:

a) O tratamento térmico causará a reação de formação da fase  $\text{Co}_2\text{Si}$  na interface entre o Co e o Si, tendo o Co como principal elemento difusor. Após o filme de  $\text{Co}_2\text{Si}$  atingir uma certa espessura crítica, começa a formação da fase  $\text{CoSi}$  na interface entre  $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Si}$  na presença ainda de metal não reagido.

b) Nesta etapa, o Si é o principal elemento difusor que migra através dos contornos de grão do cobalto não reagido, veja figura 2.3, criando uma frente de silicetação em direção ao interior do grão. Isto provoca, uma expansão volumétrica do siliceto sobre as regiões passivas (óxidos espaçadores), sendo este fenômeno conhecido como "crescimento lateral".



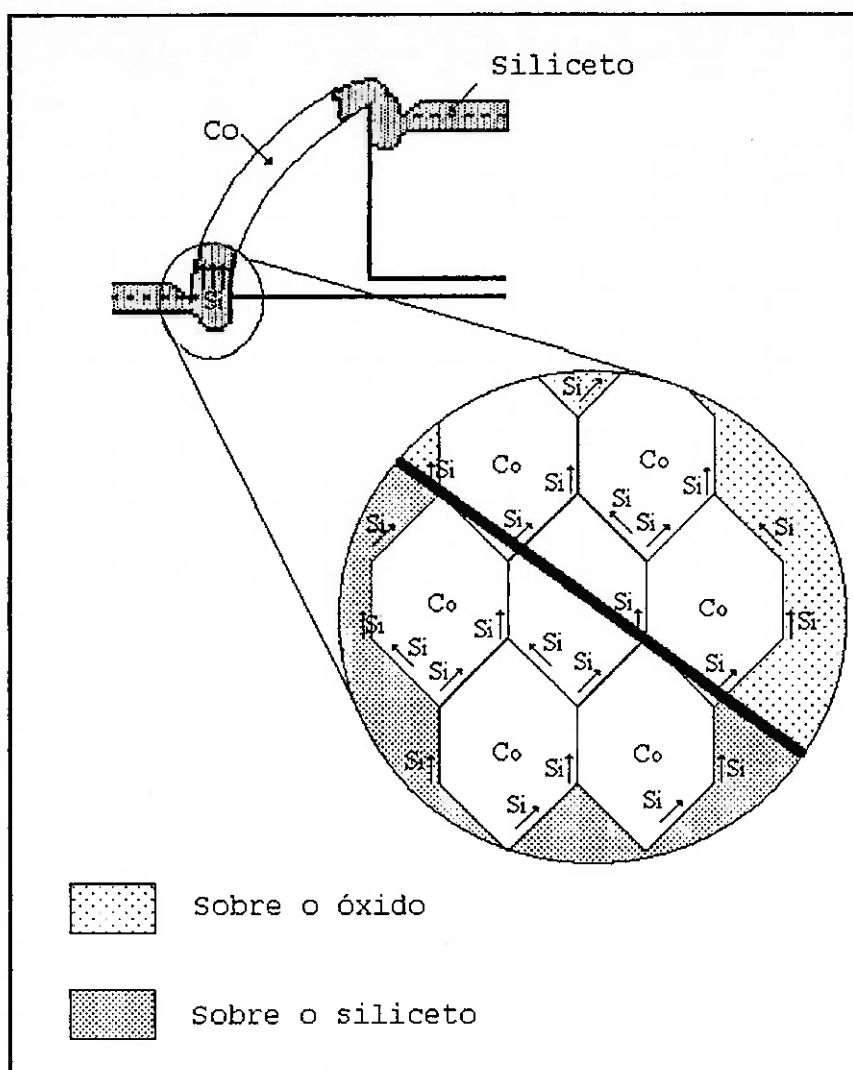


Figura 2.3 - Esquema ilustrativo do crescimento lateral na região do óxido espaçador numa estrutura SALICIDE, tendo o Si como principal elemento difusor.

Como não é possível evitar o crescimento lateral, temos que limitá-lo. Existem três formas, em princípio, para limitar este crescimento:

a) Diminuir o tempo de recozimento térmico, para que o filme permaneça, o menos possível, no estado da fase CoSi [55].

Esta solução é complexa em virtude da cinética de reação observada em filmes finos.

b) Dopar o filme de Co com uma alta dose de As [56], e em seguida realizar a formação do disiliceto em processo "ultra curto" (900°C/1 s).

c) Efetuar o recozimento em duas etapas [57], ou seja, realizar um primeiro recozimento a baixa temperatura (~400°C), onde o coeficiente de difusão é baixo e o crescimento lateral menor, para formar uma fase intermediária (Co<sub>2</sub>Si). Depois remove-se seletivamente o Co não reagido e, finalmente forma-se a fase mais estável, CoSi<sub>2</sub>, a alta temperatura (~750°C). Estas faixas de temperatura, requeridas para a formação em duas etapas térmicas, devem ser suficientes para se formar filmes contínuos de Co<sub>2</sub>Si (na primeira etapa) e de CoSi<sub>2</sub> após a segunda etapa térmica.

Convém lembrar, que estamos considerando que o crescimento lateral esteja associado a formação da fase CoSi, pois nesta fase o principal elemento difusor é o Si, em analogia ao caso do siliceto de titânio. No entanto, o crescimento simultâneo das fases Co<sub>2</sub>Si e CoSi e mesmo Co<sub>2</sub>Si, CoSi e CoSi<sub>2</sub> [58] pode tornar complexa qualquer tentativa de se modelar este fenômeno.

### 2.2.3 MÉTODO DE RECOZIMENTO TÉRMICO

Se o tratamento térmico for realizado em forno convencional (*Conventional Furnace Annealing* (CFA)) ou de recozimento térmico rápido (RTP), existe uma correlação entre a temperatura de processamento e a seqüência de fases observada. Os resultados obtidos para os dois fornos são análogos, exceto pelo fato de que no forno de RTP a temperatura de formação da fase  $\text{CoSi}_2$  é reduzida sensivelmente e observa-se um mecanismo de reação controlado por difusão, ainda desconhecido.

A utilização da técnica de processamento térmico rápido (RTP) traz algumas vantagens [59], tais como: utilização de temperaturas menores que as empregadas por técnicas convencionais; redução das contaminações (principalmente O e  $\text{H}_2\text{O}$ ); da redistribuição de dopantes e inibição da formação de óxidos de Co a baixas temperaturas ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  e/ou  $\text{CoO}$ ). A tabela 2.2 apresenta as temperaturas de recozimento necessárias para "formação inicial" das diversas fases nos dois tipos de fornos citados.

Tabela 2.2 - Temperaturas de formação dos silicetos de cobalto por forno convencional e RTP [60]:

Fases	Temperatura de Formação (forno convencional (CFA))	Temperatura de Formação (forno RTP)
$\text{Co}_2\text{Si}$	350 - 375°C	< 400°C
$\text{CoSi}$ e $\text{Co}_2\text{Si}$	375 - 500°C	< 400°C
$\text{CoSi}_2$	T > 500°C	T > 450°C

#### 2.2.4 VARIANTES DE PROCESSO

Alguns parâmetros, assim como espessura do filme de Co, orientação e tipo de substrato (amorfo, monocristalino ou policristalino) podem estabelecer algumas variantes, que podem explicar os diferentes resultados extraídos da literatura.

Madar et al. [61] concluíram que os mecanismos de reação independem da espessura do filme, na faixa de espessura utilizada em microeletrônica, à exceção da cinética de reação que deve ser mais rápida, em virtude do "efeito filme fino". Em relação à influência da orientação do substrato (Si <100> ou <111>) [62] sobre a cinética de formação, não se observaram diferenças significativas. Quanto ao tipo de substrato observou-se que sobre silício amorfo a silicetação ocorre com maior facilidade em virtude da menor barreira de energia para o Si-amorfo, se comparado aquela do Si-mono [63].

No entanto, mesmo atendendo a estes critérios de comparação, na utilização de silicetos de cobalto e mesmo de titânio, observa-se freqüentemente uma reação incompleta de silicetação, devido a alguns fatores tais como [64]:

a) Presença de óxido nativo muito espesso em substratos altamente dopados.

b) Contaminação causada pelo processo de corrosão do óxido espaçador.

c) Knock-on de impurezas e danos no substrato causado pela corrosão por plasma em ambiente reativo (*Reactive Ion Etching - RIE*).

d) Presença de altas concentrações de dopantes no substrato.

Estes fatores podem dificultar a determinação das melhores condições requeridas para obtenção dos disilicetos, em uma ou duas etapas térmicas, e aliados aos fatos apresentados no próximo tópico, são responsáveis por muitos dos problemas observados em dispositivos reais.

#### 2.2.5 EFEITO DAS IMPUREZAS

O efeito das impurezas sobre a formação das diversas fases, pode ser avaliado a partir de diversos experimentos reportados na literatura [65 e 66], e que evidenciam ser este um fator de grande influência sobre a reação para o crescimento do disiliceto de cobalto e sua microestrutura, em uma ou duas etapas térmicas. A seguir apresentamos algumas das observações indicadas na literatura:

O oxigênio, por exemplo, pode ser incorporado ao filme durante o processo de deposição ou recozimento (convencional ou RTP), provocando uma variação do fornecimento de Co que chega à interface siliceto/silício e uma degradação (em particular um aumento da rugosidade) desta interface, e causar um atraso

significativo ou mesmo a inibição total da formação de determinada fase [67].

O "óxido nativo", mistura de óxidos de silício, ésteres, hidretos e outros compostos, está sempre presente com cerca de 1 a 3 nm, mesmo em amostras limpas quimicamente. Pode ser um fator limitante da reação de formação do siliceto sobre substrato pouco dopado ou altamente dopado, onde este óxido é geralmente mais espesso [68]. O cobalto é quimicamente estável em relação ao óxido nativo, ao contrário do titânio, e, portanto, para que a silicetização se inicie, o cobalto ou silício têm de se mover através dos poros do óxido. Experiências realizadas sobre um substrato de  $\text{SiO}_2$ , não tão fino ( $> 7$  nm) [69], mostram que submetidos a aquecimento, o filme de Co, assim como os de Fe, Ni, Pd e Pt, tendem a embolotar ("*ball up*" - *coalescer em bolas*), como forma de reduzir sua área superficial e atingir um estado de menor energia.

Outros autores [70] verificaram que se o filme de Co for impedido de reagir com o substrato, poderá ocorrer uma transformação polimórfica de fase quando este é recozido a  $400^\circ\text{C}$ , passando de uma estrutura hexagonal compacta (*Hexagonal Close-Packing (HCP)*) para uma fase alotrópica Cúbica de Face Centrada (CFC). Esta transformação envolve valores de energia livre de Gibbs de formação relativamente baixos, da ordem de apenas 110 cal/mol. Estas duas formas alotrópicas podem coexistir mesmo à temperatura ambiente em filmes ultra puros (pureza  $> 99,9$ ) de cobalto, e segundo Greenwood et al. [71],

são responsáveis por algumas das variações de propriedades reportadas na literatura.

Os gases de processamento, argônio por exemplo, podem ser armadilhados no filme metálico, no substrato ou mesmo no próprio siliceto [72]. Se presentes em grandes quantidades, estes levam a uma modificação dos próprios mecanismos de formação, ou num caso extremo, a uma inibição da formação do siliceto.

No presente trabalho, o dado que mais nos interessa é a influência da presença de dopantes no processo de silicetação em duas etapas térmicas, e será discutido no decorrer da apresentação dos resultados experimentais.

#### 2.2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos fatos apresentados, definimos os procedimentos experimentais necessários para o presente trabalho, que serão tratados em seguida.

Os experimentos foram conduzidos visando-se analisar as condições de processo que permitam a obtenção de filmes de disiliceto de cobalto ( $\text{CoSi}_2$ ) uniformes, com baixa resistência de folha, formados sobre substratos pouco e altamente dopados.

Para evitar o crescimento lateral, adotamos um processo com duas etapas térmicas; assim, no estudo da primeira etapa

térmica analisamos as possibilidades de obtenção de um filme de  $\text{Co}_2\text{Si}$  espesso e uniforme.

### 2.3 FORMAÇÃO EM UMA ETAPA TÉRMICA

Para estabelecimento das condições de processo de formação de siliceto de cobalto em duas etapas térmicas, realizamos, inicialmente, estudos da formação em uma etapa térmica. Os procedimentos utilizados e os resultados obtidos, são discutidos a seguir.

#### 2.3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

No estudo da formação sobre substrato pouco dopado, visando-se aplicações para SALICIDE (SADS), lâminas de Si (100) tipo P, com resistividade de  $\sim 13 \Omega\text{cm}$ , sofreram limpeza RCA padrão e em seguida, sobre as mesmas foram depositados filmes de Co (30 nm -  $5,74 \Omega/\square$ ) por "sputtering" (espirramento catódico) num equipamento modelo E610A da Edwards. Na deposição, utilizou-se potência incidente de 400 W e pressão de processo de 5,6 mbarr (argônio). Para comparação, foram utilizadas amostras preparadas no IMEC (*Interuniversity Microelectronic Center - localizado em Leuven na Bélgica*), com as mesmas características que as nossas, isto é, substrato pouco dopado tipo p (100) e mesma espessura de filme metálico, mas com parâmetros próprios de deposição de Co.



Para análise da influência do tipo de dopante na formação do siliceto, empregaram-se lâminas processadas no IMEC, onde foram depositados filmes de cobalto, de idênticas características anteriores, sobre substratos tipo p (100) com implantação iônica de As (dose =  $7 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> e energia de 110 KeV) e tipo n (100) implantados com BF<sub>2</sub> (dose =  $4 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> e energia de 50 KeV). Para evitar fuga de dopantes durante a ativação {RTP à 1100°C por 10 s (As) e 20 s (BF<sub>2</sub>)}, estas amostras receberam cobertura de 100 nm de óxido de silício depositado por CVD.

Antes do processamento térmico, realizou-se uma limpeza AI {acetona quente (10 min) + álcool isopropílico quente (10 min)} em todas as amostras, no sentido, de se remover resíduos orgânicos eventualmente presentes sobre os filmes. O passo seguinte, consistiu num recozimento térmico rápido (RTP) num forno de lâmpadas halógenas em ambiente de argônio ultra-seco (< 5 ppm de O<sub>2</sub>) a diferentes temperaturas (processos isócronos de 350 à 900°C) e tempos de recozimento (processos isotérmicos de 30 à 300 s) em um equipamento AG2 HEALTHPULSE modelo 610 T. Neste forno, o tempo de processamento é controlado por computador e a temperatura pela medida de um pirômetro óptico (para temperaturas maiores que 850°C) e de um termopar tipo K (Chromel-Alumel) (de 350°C à 850°C), conforme procedimento indicado por Santos [73].

As amostras assim obtidas foram analisadas em função da: resistência de folha, através do método das 4 pontas;

estequiometria e presença de contaminantes, por espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e difração de raios-X (XRD), algumas delas, para determinação das fases presentes.

A perfilometria se constituiu num método adicional para se determinar as espessuras dos filmes de Co e de siliceto (apenas as fases  $\text{Co}_2\text{Si}$  e  $\text{CoSi}$ ). No levantamento do perfil de espessuras das amostras, foram fabricados padrões de teste nos filmes utilizando-se a técnica de litografia óptica. À seguir, são dados os procedimentos para obtenção destes degraus:

- 1) secagem com acetona (400 RPM/15 s)
- 2) deposição de promotor de aderência HMDS (6 KRPM/15 s)
- 3) cobertura com fotoresiste AZ1350J (6 KRPM/40 s ~ 1.4  $\mu\text{m}$ )
- 4) baking 90°C/30 s
- 5) exposição 30 s
- 6) Revelação 25 s (Revelador AZ1350J)
- 7) Hardbaking 90°C/30 s
- 8) Remoção do siliceto {solução 6  $\text{H}_2\text{O}$ :1  $\text{H}_2\text{O}_2$ :1  $\text{HCl}$  (a frio)}
- 9) Remoção do fotoresiste
- 10) Medida de espessura em um perfilômetro Dektak-3030

Este método não pôde ser utilizado na determinação da espessura de  $\text{CoSi}_2$ , uma vez que o etch seletivo desta fase, envolve um passo químico com uma solução de ácido sulfúrico que ataca o fotoresiste empregado.

### 2.3.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### A) FORMAÇÃO SOBRE SILÍCIO POUCO DOPADO

A variação de resistência de folha correlaciona-se com as fases que podem ocorrer no par de difusão Si-Co, após recozimento. Na figura 2.4, mostram-se curvas de resistência de folha em função da temperatura de processamento para amostras IMEC e LSI. Através destas curvas, podemos delinear as temperaturas para um processo em duas etapas.

O primeiro trecho da curva (400-450°C) corresponde a amostras que apresentam  $\text{Co}_2\text{Si}$  com grande quantidade de Co não reagido. Esta situação é confirmada pelas técnicas RBS e XRD. O pico de resistência de folha que ocorre em 500°C/60 s, está relacionado à formação da fase  $\text{CoSi}$ , sendo a variação observada entre as amostras IMEC e LSI, função da qualidade e/ou da diferença na espessura do filme metálico inicial, 27 e 32 nm, respectivamente.

O surgimento da fase  $\text{CoSi}_2$  (condição 550°C/60 s) faz com que os valores de resistência de folha diminuam sensivelmente. Quando ocorre a completa conversão para  $\text{CoSi}_2$  (650°C/60 s) os filmes apresentam as mínimas resistências de folha, cerca de 1.67  $\Omega/\square$ , e portanto, um quarto da resistência de folha do Co (5,67  $\Omega/\square$ ).

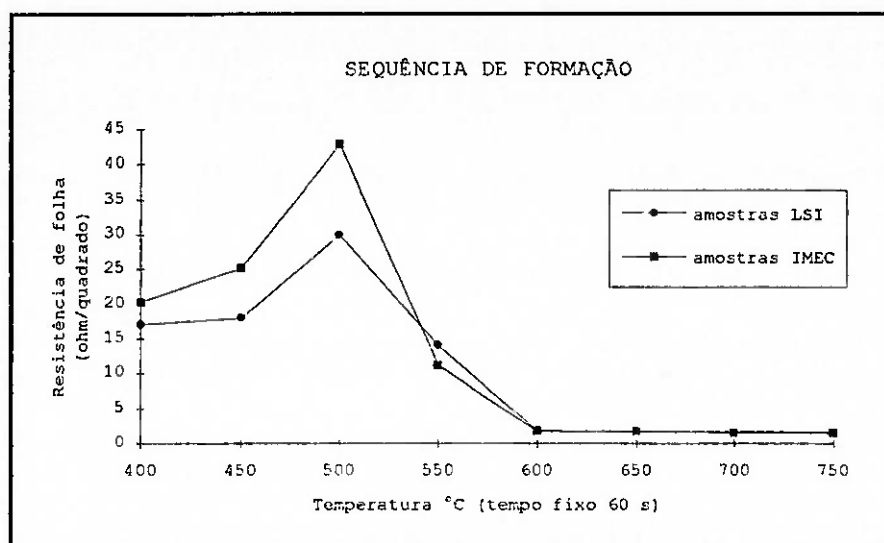


Figura 2.4 - Curvas de resistência de folha versus temperatura para amostras depositadas no IMEC e no LSI, com formação sobre silício pouco dopado.

As análises RBS permitem observar estas variações de fases. Na figura 2.5 indicamos condições onde ocorrem transições de fase no par (lâminas IMEC - análogas às lâminas LSI).

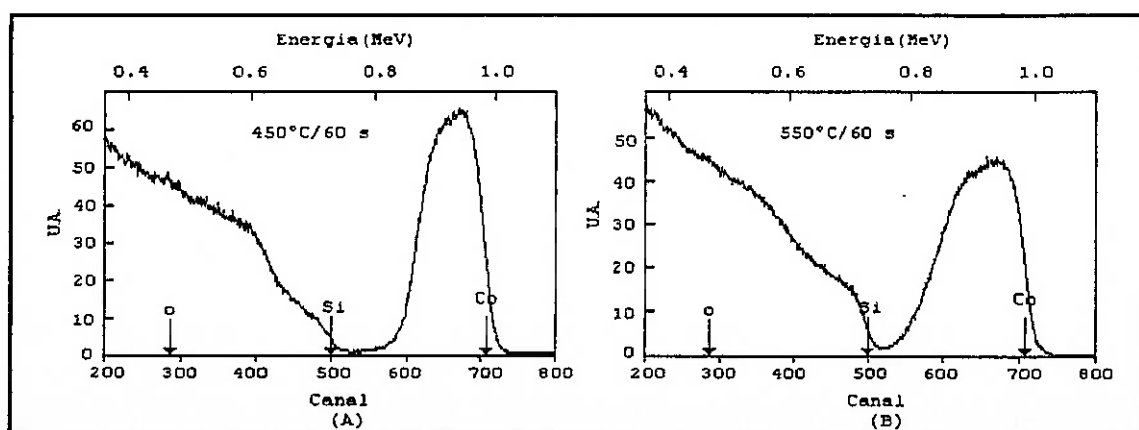


Figura 2.5 - Análises RBS ( $E = 1.3$  MeV, incidência  $70^\circ$  e reta de calibração:  $E(\text{KeV}) = 114,04 + 1,23C$ ) em a)  $\text{Co}_2\text{Si} \rightarrow \text{CoSi}$  e b)  $\text{CoSi} \rightarrow \text{CoSi}_2$ .

Na figura 2.5.a, atingimos uma condição onde a formação da fase CoSi é predominante à fase Co<sub>2</sub>Si. Processos isotérmicos mostram que a partir de 450°C/90 s o filme é constituído apenas por CoSi para ambos os lotes, conforme determinado por simulação em um programa simulador de RBS, RUMP [74]. Após o filme de CoSi atingir sua espessura máxima, o patamar da fase CoSi<sub>2</sub> começa a ser observado, figura 2.5.b. Estes resultados, estão de acordo com os obtidos por Freitas [75] e por Oka [76], em um forno RTP de resistência de grafite e ambiente de vácuo, com a ressalva que para os nossos experimentos a fase CoSi, aparece numa temperatura menor (cerca de 50°C). Isto, pode estar relacionado à melhor precisão na calibração de temperatura do equipamento de RTP empregado. Na figura 2.6 mostramos condições onde ocorreram reações completas dos filmes.

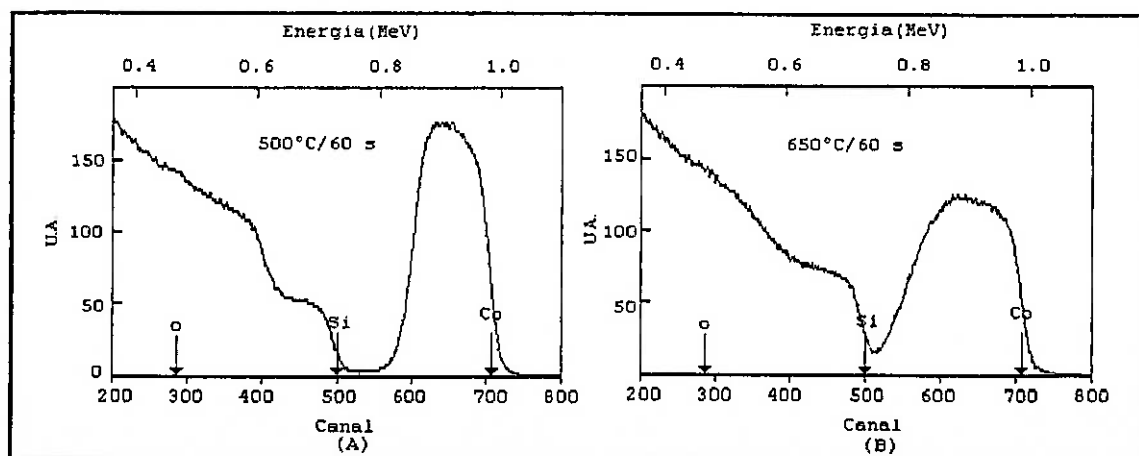


Figura 2.6 - Análises RBS ( $E = 1.3$  MeV, incidência de  $60^\circ$  e calibração:  $E(\text{KeV}) = 114,04 + 1,23C$ ) onde temos reação completa dos filmes, em a) CoSi e b) CoSi<sub>2</sub>.

Na tabela 2.3 é dado um resumo dos resultados, obtidos através de análises de difratogramas de raios-X (XRD) e de espectros de RBS, para formação de silicetos de cobalto sobre substrato pouco dopado.

Tabela 2.3 - Dados obtidos para formação de silicetos sobre substrato pouco dopado.

Amostra (t=60s)	Fases observadas*	Espessura em Å (medida por RBS)**	Espessura em Å (medida por Perfilometria)
400°C	Co/Co <sub>2</sub> Si?	320	330
450°C	Co <sub>2</sub> Si/CoSi	420	440
500°C	CoSi	560	590
550°C	CoSi/CoSi <sub>2</sub>	730	---
600°C	CoSi/CoSi <sub>2</sub>	950	---
650°C	CoSi <sub>2</sub>	1050	---
700°C	CoSi <sub>2</sub>	1050	---
750°C	CoSi <sub>2</sub>	1050	---
800°C	CoSi <sub>2</sub>	1050	---
850°C	CoSi <sub>2</sub>	1050	---
900°C	CoSi <sub>2</sub>	1050	---
950°C	CoSi <sub>2</sub>	1050	---

\*por XRD \*\* espessura total: filmes de silicetos + cobalto não reagido

Portanto, em acordo com os dados de literatura, a primeira etapa térmica deve ser realizada em 400°C, para evitar a formação da fase CoSi, que se supõe estar ligada ao crescimento lateral, conforme discutido no item 2.2.2.

Quanto à segunda etapa, observamos que mesmo o filme de CoSi<sub>2</sub> apresentando sua espessura máxima a partir de 650°C/60 s,

há um decaimento suave da resistência de folha até a condição 750°C/60 s, como mostrado na figura 2.7.

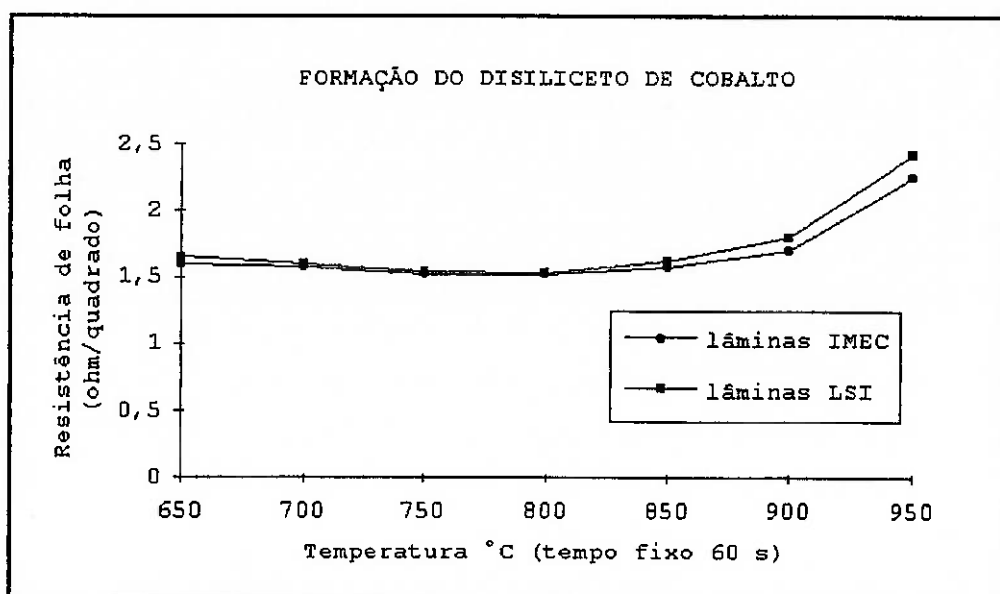


Figura 2.7 - Variação de resistência de folha em função da temperatura durante formação da fase  $\text{CoSi}_2$  sobre Si pouco dopado.

O aumento de resistência de folha que ocorre à partir da condição 850°C/60 s, está relacionado à uma degradação do filme de disiliceto de cobalto ( $\text{CoSi}_2$ ). Este fato condiciona que a segunda etapa deva ser realizada no intervalo de 700°C a 800°C.

#### B) FORMAÇÃO SOBRE SUBSTRATO ALTAMENTE DOPADO

Efetuamos os mesmos procedimentos para amostras IMEC dopadas com As e  $\text{BF}_2$ , figura 2.8, sendo os resultados análogos

aos obtidos por Oka [76], à exceção das considerações anteriores sobre a formação da fase CoSi. Um resumo dos resultados, obtidos através de análises de espectros de RBS e de difração de raios-X, pode ser verificado na tabela 2.4.

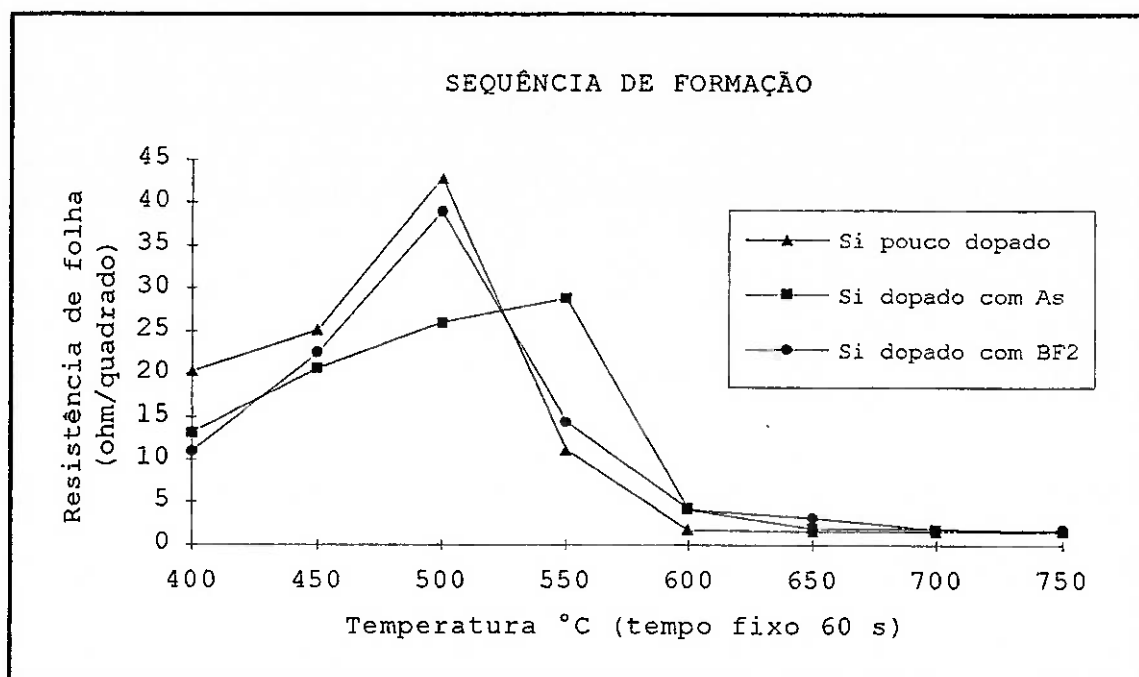


Figura 2.8 - Curvas de resistência de folha em função da temperatura, obtidas para processos isócronos (60 s) de amostras altamente dopadas com As e BF<sub>2</sub>. Para comparação mostramos novamente a curva referente aos substratos pouco dopados.

Os resultados descritos, permitem concluir que a reação de silicetização das lâminas com implantação iônica de As, processa-se mais lentamente que nas lâminas com Si pouco dopado, pelo menos com relação às fases CoSi e CoSi<sub>2</sub>, em acordo com o observado por diversos autores [77, 78 e 79]. Estes



Tabela 2.4 - Resultados obtidos para substratos dopados com  $\text{BF}_2$  e As.

Amostra (t=60 s)	Fases observadas (dopadas com As)*	Espessura (Å)**	Fases observadas (dopadas com $\text{BF}_2$ )*	Espessura (Å)**
400°C	Co/Co <sub>2</sub> Si ?	320	Co/CoSi?	290
450°C	Co/Co <sub>2</sub> Si/CoSi	420	Co <sub>2</sub> Si/CoSi	---
500°C	Co <sub>2</sub> Si/CoSi	440	CoSi	570
550°C	CoSi	500	CoSi/CoSi <sub>2</sub>	---
600°C	CoSi/CoSi <sub>2</sub>	840	CoSi/CoSi <sub>2</sub>	---
650°C	CoSi <sub>2</sub>	1090	CoSi <sub>2</sub>	1090
700°C	CoSi <sub>2</sub>	1090	CoSi <sub>2</sub>	1090
750°C	CoSi <sub>2</sub>	1090	CoSi <sub>2</sub>	1090

\* por XRD \*\* espessura total: silicetos + filme metálico

sugerem, que a presença de As pode alterar a energia de superfície na interface siliceto/silício, interface onde ocorre a reação, mudando a energia de nucleação associada às fases CoSi e CoSi<sub>2</sub>. Outros [80 e 81], relacionam este mecanismo a provável formação de arsenetos (veja capítulo 3).

Quanto ao boro ( $\text{BF}_2$ ), os resultados indicam um adiantamento da formação da fase CoSi, se comparado a substrato pouco e altamente dopado com As.

## 2.4 FORMAÇÃO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS

Utilizamos, então, as duas etapas térmicas intercaladas por um etch seletivo de Co não reagido para a obtenção de

filmes de disiliceto de cobalto ( $\text{CoSi}_2$ ) sobre substratos pouco e altamente dopados, de mesmas características nominais que os anteriormente citados.

#### 2.4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A primeira etapa foi realizada em  $400^\circ\text{C}$ , para limitar a formação da fase  $\text{CoSi}$ , com vários tempos de recozimento. O etch seletivo de cobalto não reagido consistiu de uma solução "PIRANHA":  $4\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $1\text{H}_2\text{O}_2$  ( $90^\circ\text{C}/10$  min), pois aquela tradicionalmente utilizada em processo auto-alinhado com uma etapa térmica,  $1\text{H}_2\text{O}_2$  :  $3\text{HCl}$  ( $70^\circ\text{C}/10$  min), ataca as fases  $\text{Co}_2\text{Si}$  e  $\text{CoSi}$  [78].

Na segunda etapa utilizou-se a temperatura de  $750^\circ\text{C}$  para garantir a formação de um filme uniforme de  $\text{CoSi}_2$  de mínima resistência de folha.

#### 2.4.2 RESULTADOS DA FORMAÇÃO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS

Pelas curvas de resistência de folha em função do tempo de RTP a  $400^\circ\text{C}$ , figura 2.9, podemos ter uma idéia das fases observadas em baixa temperatura.

Como discutido anteriormente, para que a silicetação tenha início, é necessário que o Co migre pelos poros do óxido nativo e reaja com o substrato. Forma-se então, a fase  $\text{Co}_2\text{Si}$  com um aumento de resistência de folha correspondente,

observado na figura 2.9 para tempos entre 60 e 120 s. Depois da camada de  $\text{Co}_2\text{Si}$  atingir uma certa espessura crítica, começa a formação da fase  $\text{CoSi}$  na interface entre  $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Si}$  na presença de  $\text{Co}$  não reagido. Esta transição corresponde a um aumento dos valores de resistência de folha observado nas curvas da figura 2.9, referentes aos filmes formados sobre  $\text{Si}$  pouco dopado, a partir de 180 s; e aos filmes formados sobre  $\text{Si}$  dopado com boro, a partir de 120 s, onde temos um provável adiantamento deste fenômeno causado por enriquecimento por difusão de boro [82 e 83].

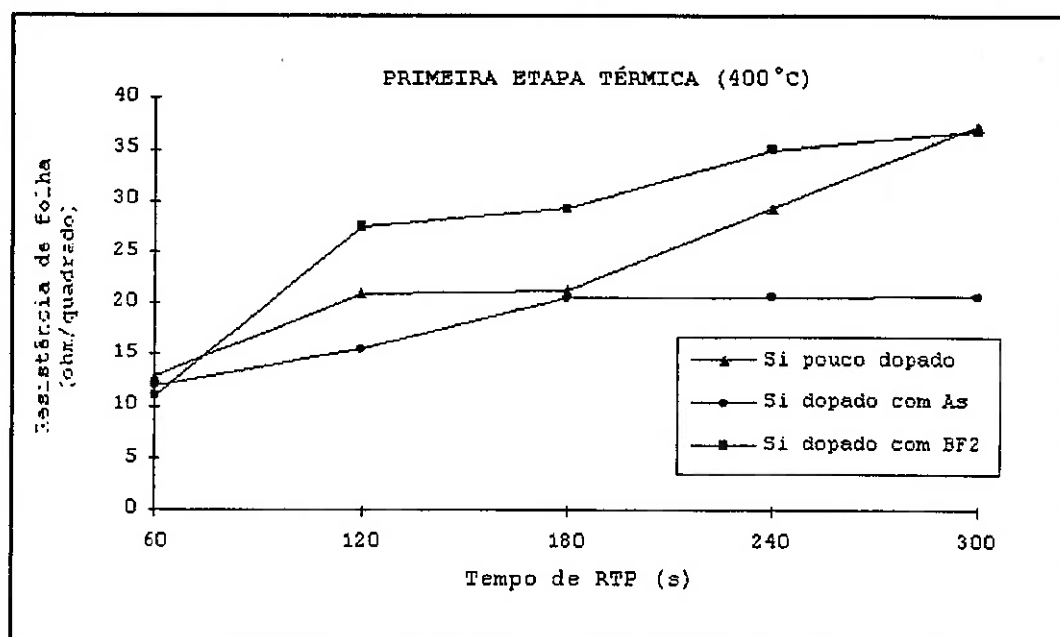


Figura 2.9 - Evolução da resistência de folha após a primeira etapa térmica.

Nos espectros RBS das amostras pouco dopadas, após a primeira etapa térmica, figura 2.10, é possível acompanhar a evolução da silicetação.

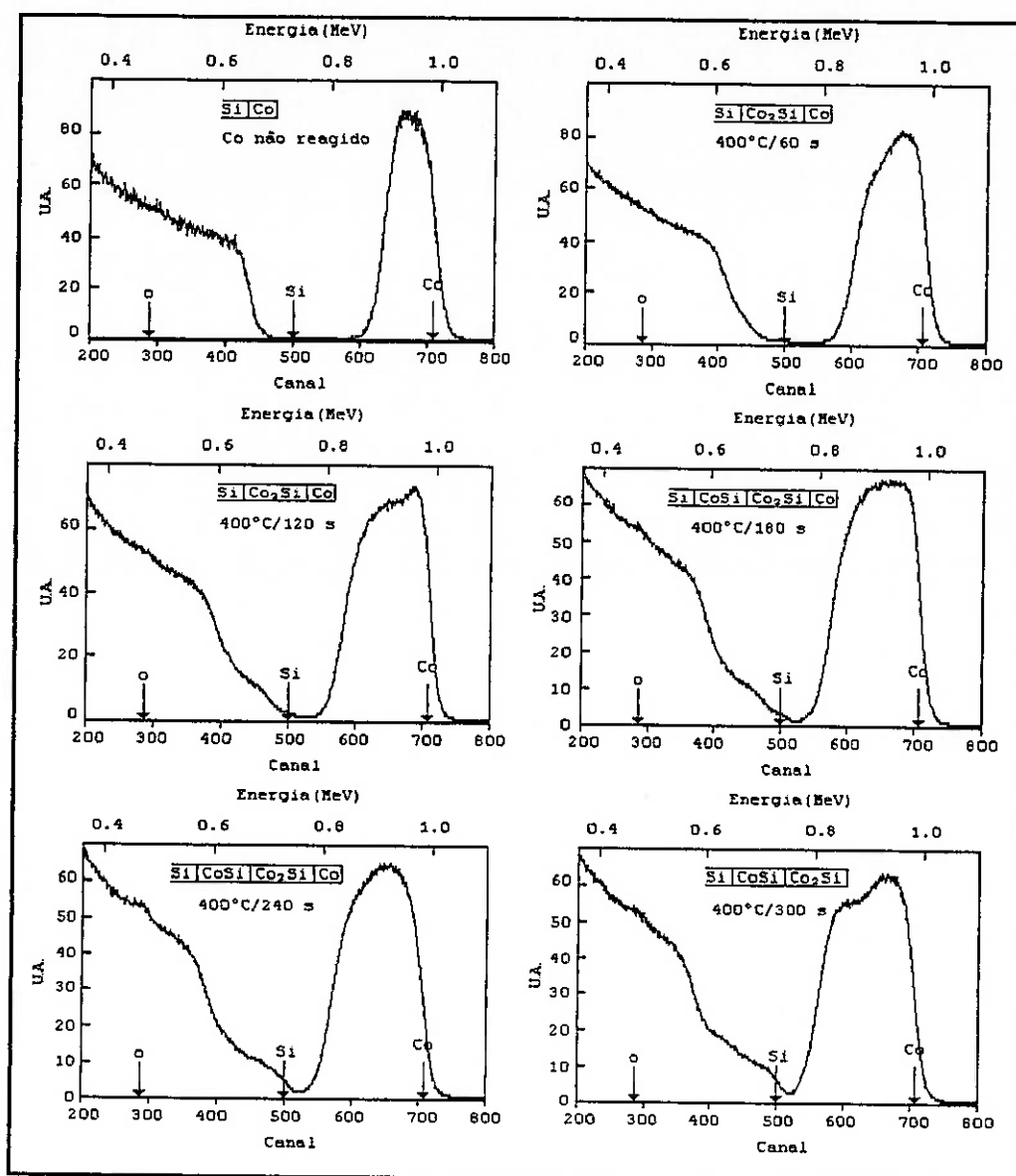


Figura 2.10 - Espectros RBS ( $E = 1.3 \text{ MeV}$ , incidência de  $80^\circ$  e calibração:  $E(\text{KeV}) = 114,04 + 1,23C$ ) para Si pouco dopado. Após a primeira etapa térmica:  $400^\circ\text{C}$ , tempo variável.

As estruturas esquemáticas representadas nos espectros levam em conta a análise dos mesmos com o simulador RUMP [74]. Entre 60 e 120 s observa-se grande quantidade de Co não reagido

junto com  $\text{Co}_2\text{Si}$ . A partir de 180 s passamos a ter formação da fase  $\text{CoSi}$  mesmo na presença de  $\text{Co}$  não reagido.

Para os filmes de  $\text{Co}$  depositados no LSI, os mecanismos são idênticos àqueles observados para os filmes do IMEC. Na figura 2.11 indicamos o espectro RBS de um processo efetuado em  $400^\circ\text{C}/180\text{ s}$  e, conjuntamente indicamos a sua simulação.

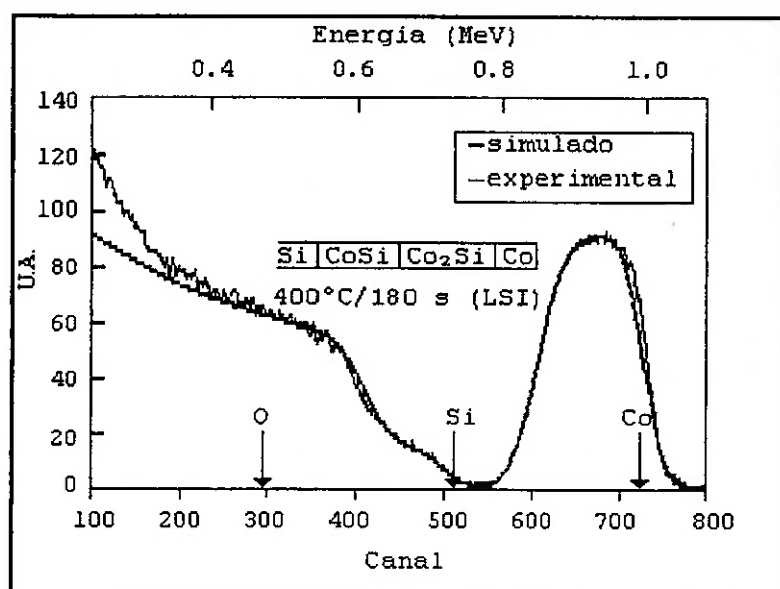


Figura 2.11 - Análise RBS ( $E = 1,3\text{ MeV}$ , incidência de  $80^\circ$  e calibração:  $E(\text{KeV}) = 114,05 + 1,21C$ ) após a primeira etapa térmica  $400^\circ\text{C}/180\text{ s}$  (amostras LSI), conjuntamente indicamos a simulação:  $5\text{ nm}$  de  $\text{Co}$  +  $37\text{ nm}$  de  $\text{Co}_2\text{Si}$  +  $12\text{ nm}$  de  $\text{CoSi}$ .

A figura 2.12 indica o recozimento efetuado em  $400^\circ\text{C}$  por  $300\text{ s}$  de uma amostra cujo filme de  $\text{Co}$  foi depositado no IMEC. Da mesma forma mostramos a sua simulação efetuada pelo RUMP.

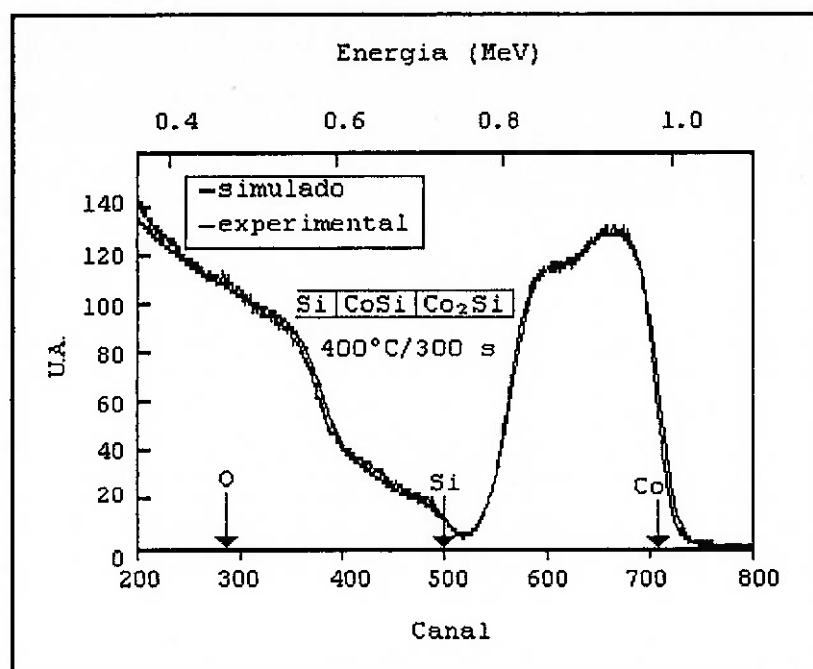


Figura 2.12 - Análise RBS ( $E = 1,3$  MeV, incidência de  $80^\circ$  e calibração:  $E(\text{KeV}) = 114,04 + 1,23C$ ) após a primeira etapa térmica em  $400^\circ\text{C}/300$  s (amostra IMEC), conjuntamente indicamos a simulação: 23 nm de  $\text{Co}_2\text{Si}$  + 27 nm de  $\text{CoSi}$ .

Nas lâminas dopadas com As observamos ausência da fase  $\text{CoSi}$ . Neste caso, figura 2.9, ocorre uma estabilização do valor de resistência de folha a partir de 180 s. Isto pode estar relacionado ao acúmulo de As nos contornos de grão do siliceto inicialmente formado ( $\text{Co}_2\text{Si}$ ) e/ou presença de compostos de arsenetos na forma de precipitados na interface  $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Si}$ , causando uma barreira à nucleação da fase seguinte,  $\text{CoSi}$ . Na figura 2.13, mostramos um difratograma da condição  $400^\circ\text{C}/180$  s (dopada com As) onde notamos a presença apenas de  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Para comparação, mostramos um difratograma, figura 2.14, de um processo sobre substrato pouco dopado, nas mesmas condições.

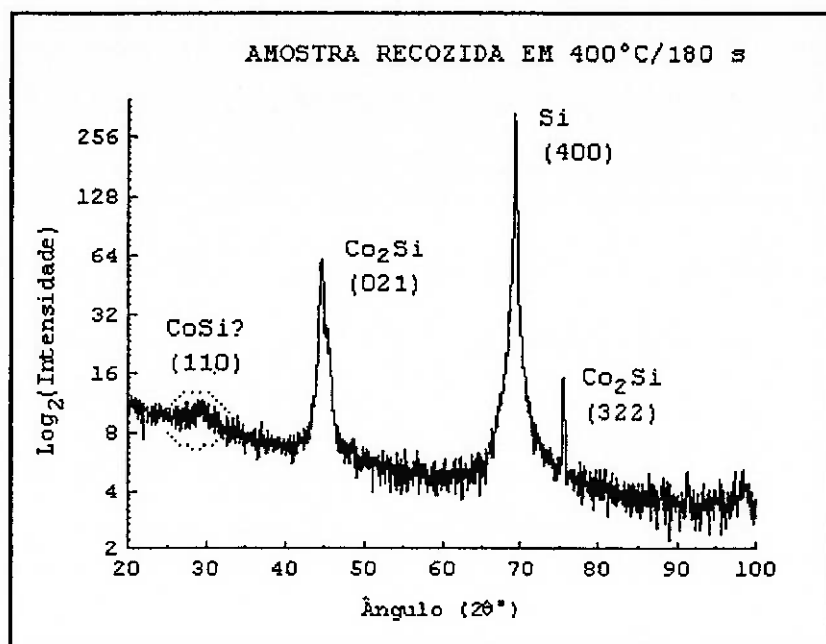


Figura 2.13 - Difratoograma de uma amostra recozida em 400°C por 180 s (lâmina dopada com As). A radiação utilizada foi a  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54184$ .

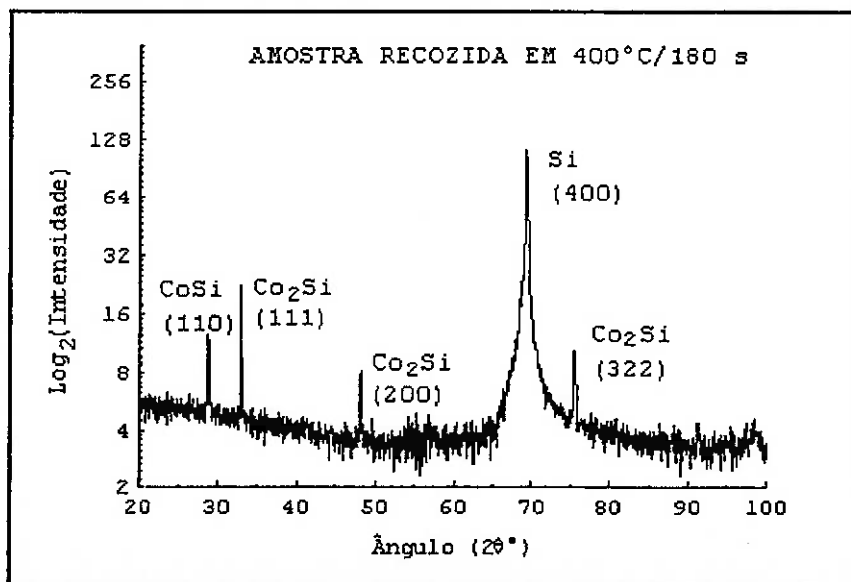


Figura 2.14 - Difratoograma de uma amostra recozida em 400°C por 180 s (substrato pouco dopado). A radiação utilizada foi a  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54184$ .

As análises RBS, figura 2.15, confirmaram a "ausência" da fase CoSi nas amostras dopadas com As. Verifica-se também uma inibição do crescimento da fase  $\text{Co}_2\text{Si}$  a partir de 240 s com presença ainda de Co não reagido.

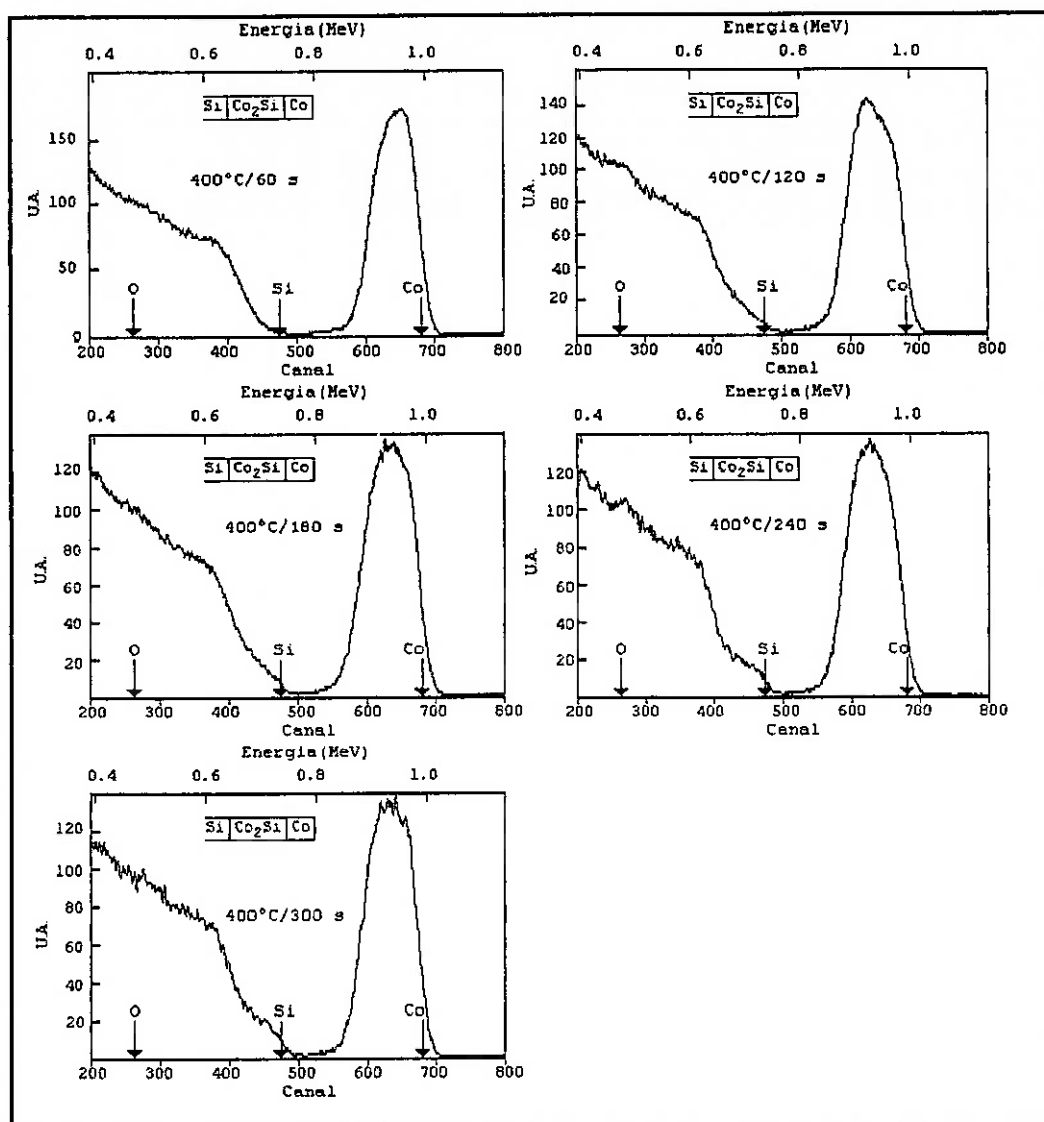


Figura 2.15 - Espectros RBS ( $E = 1,3 \text{ MeV}$ , incidência  $70^\circ$  e reta de calibração  $E(\text{KeV}) = 140,03 + 1,26C$ ) de amostras dopadas com As após a primeira etapa térmica  $400^\circ\text{C}$ , tempo variável.



Nas amostras dopadas com boro ( $\text{BF}_2$ ), observamos que a formação da fase  $\text{CoSi}$  parece ser predominante durante a primeira etapa térmica ( $400^\circ\text{C}$ ), mesmo para tempos da ordem de 120 s. No entanto, o filme de monosiliceto obtido é extremamente fino, o que explica a pouca definição dos patamares nos espectros RBS, veja figura 2.16, e resistivo, com grande perda de Co não reagido após o etch químico seletivo.

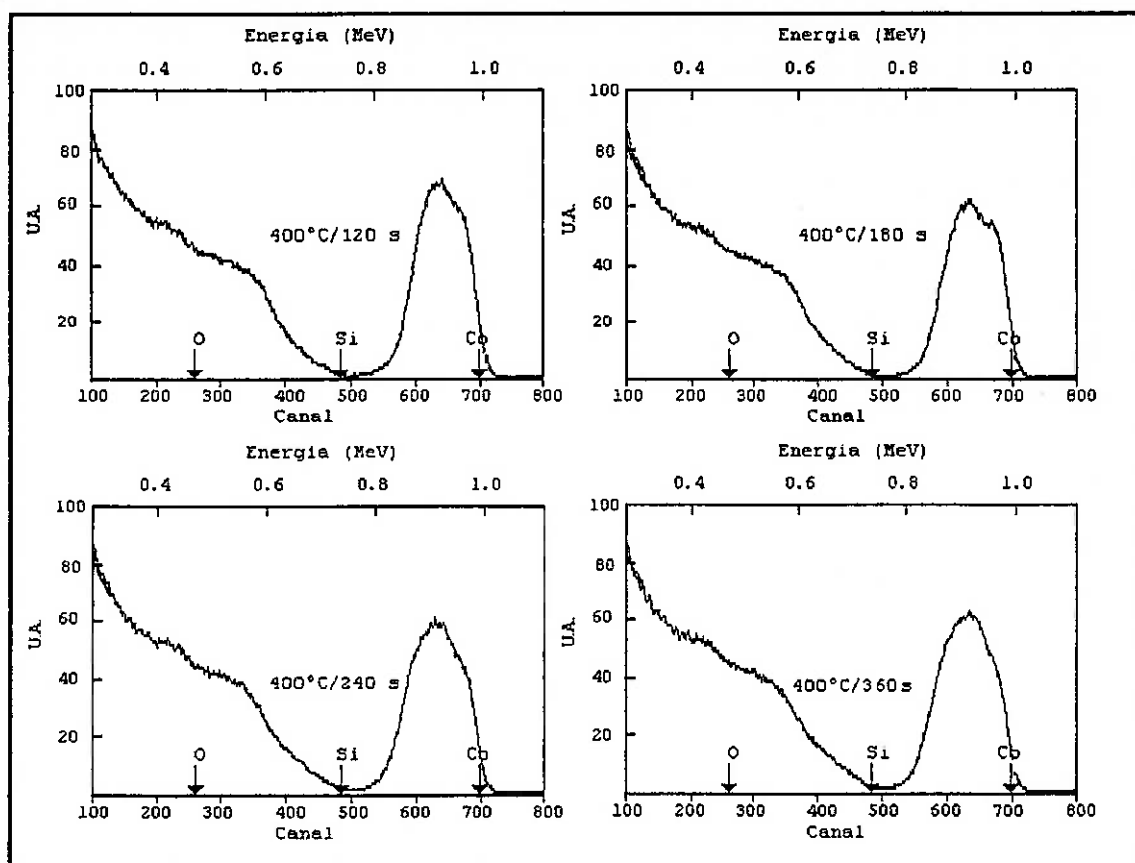


Figura 2.16 - Espectros RBS ( $E = 1,3 \text{ MeV}$ , incidência de  $80^\circ$  e reta de calibração  $E(\text{KeV}) = 159,56 + 1,19C$ ) de amostras dopadas com  $\text{BF}_2$  após primeira etapa térmica  $400^\circ\text{C}$ , tempo variável.

Após o etch seletivo de Co, figura 2.17, notamos uma diferença significativa nas curvas dos três tipos de substratos, e que estão de acordo com as considerações citadas anteriormente. Observa-se que para as amostras dopadas com As existe uma diminuição da resistência de folha até atingir um patamar (a partir de 240 s), o que está relacionado à ausência da fase CoSi. Ao contrário, nas amostras com Si pouco dopado, notamos uma variação do tipo "parabólica", isto é, o primeiro trecho corresponde a um filme fino de  $\text{Co}_2\text{Si}$  e o segundo à uma grande quantidade da fase CoSi, e conseqüentemente de alta resistividade. A variação nas amostras dopadas com  $\text{BF}_2$  é extremamente suave, o que indica um filme fino e/ou resistivo (CoSi).

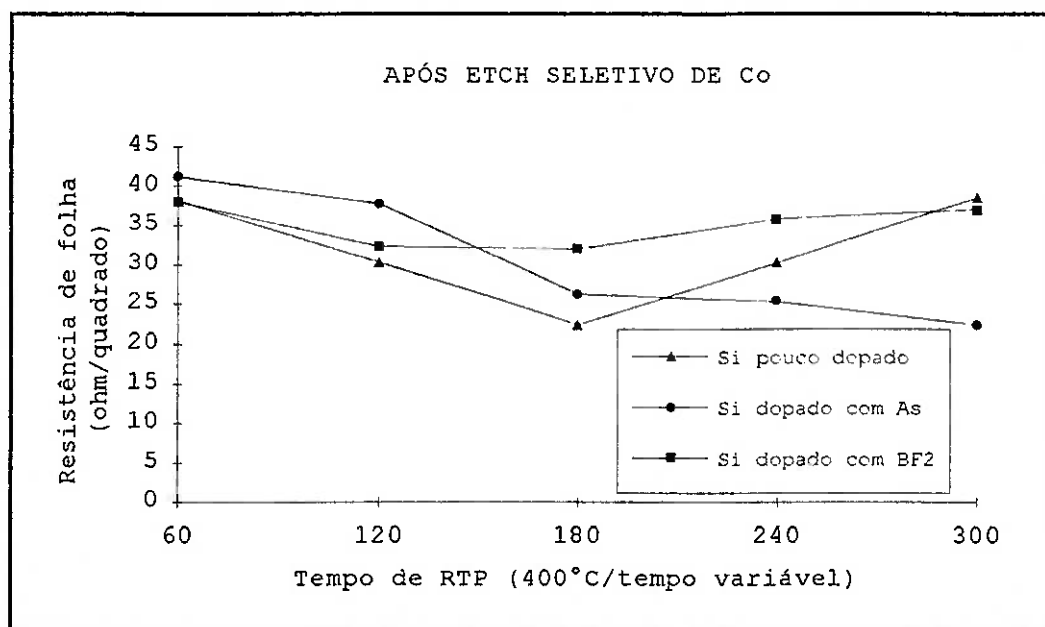


Figura 2.17 - Evolução da resistência de folha após o etch seletivo de Co não reagido {4  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  (90°C/10min)}.

Realizou-se, então, a segunda etapa térmica para formação do disiliceto de cobalto ( $\text{CoSi}_2$ ), a  $750^\circ\text{C}/30$  s. Nota-se, nesse caso, figura 2.18, uma diminuição do valor de resistência de folha em comparação aos valores obtidos após a primeira etapa. Também, fica evidente uma dependência da espessura do filme de  $\text{CoSi}_2$  com o tempo de RTP da primeira etapa.

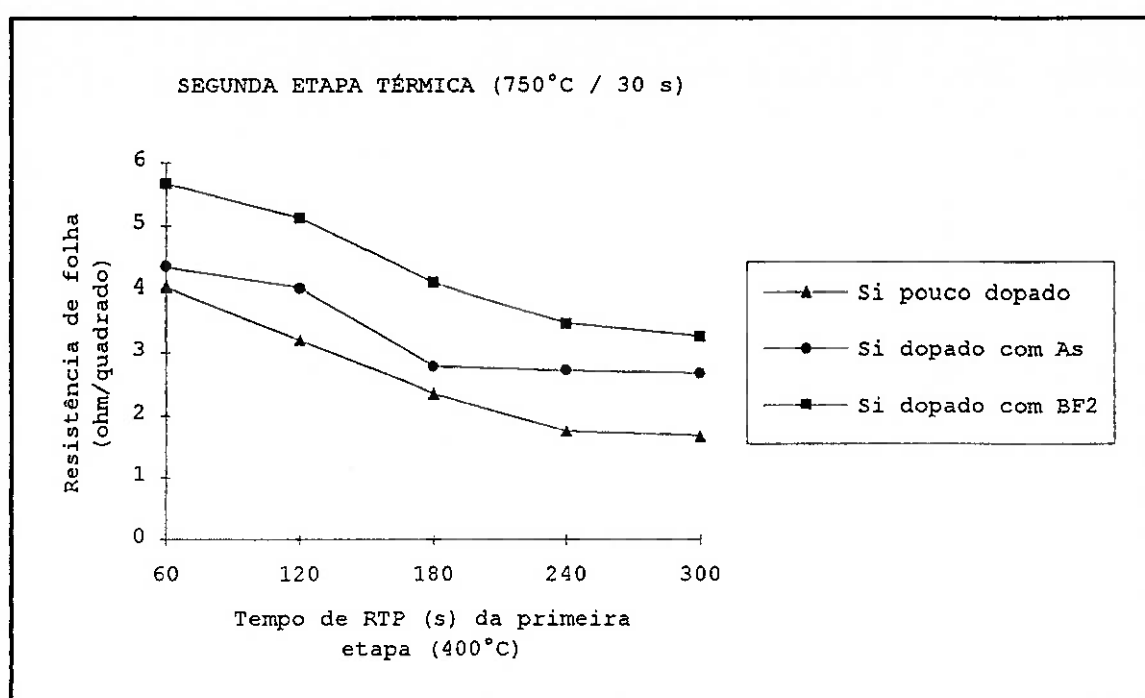


Figura 2.18 - Evolução da resistência de folha após a segunda etapa térmica.

Na segunda etapa térmica dos substratos pouco dopados, figura 2.19, o filme de  $\text{CoSi}_2$ , cujo difratograma é indicado na figura 2.20, só atingirá sua espessura máxima (cerca de 110 nm) se todo filme de Co reagir durante a primeira etapa térmica, o que ocorre em  $400^\circ\text{C}/300$  s. Neste caso já se observa grande

quantidade da fase  $\text{CoSi}$ , condição indesejável pois favorece o crescimento lateral.

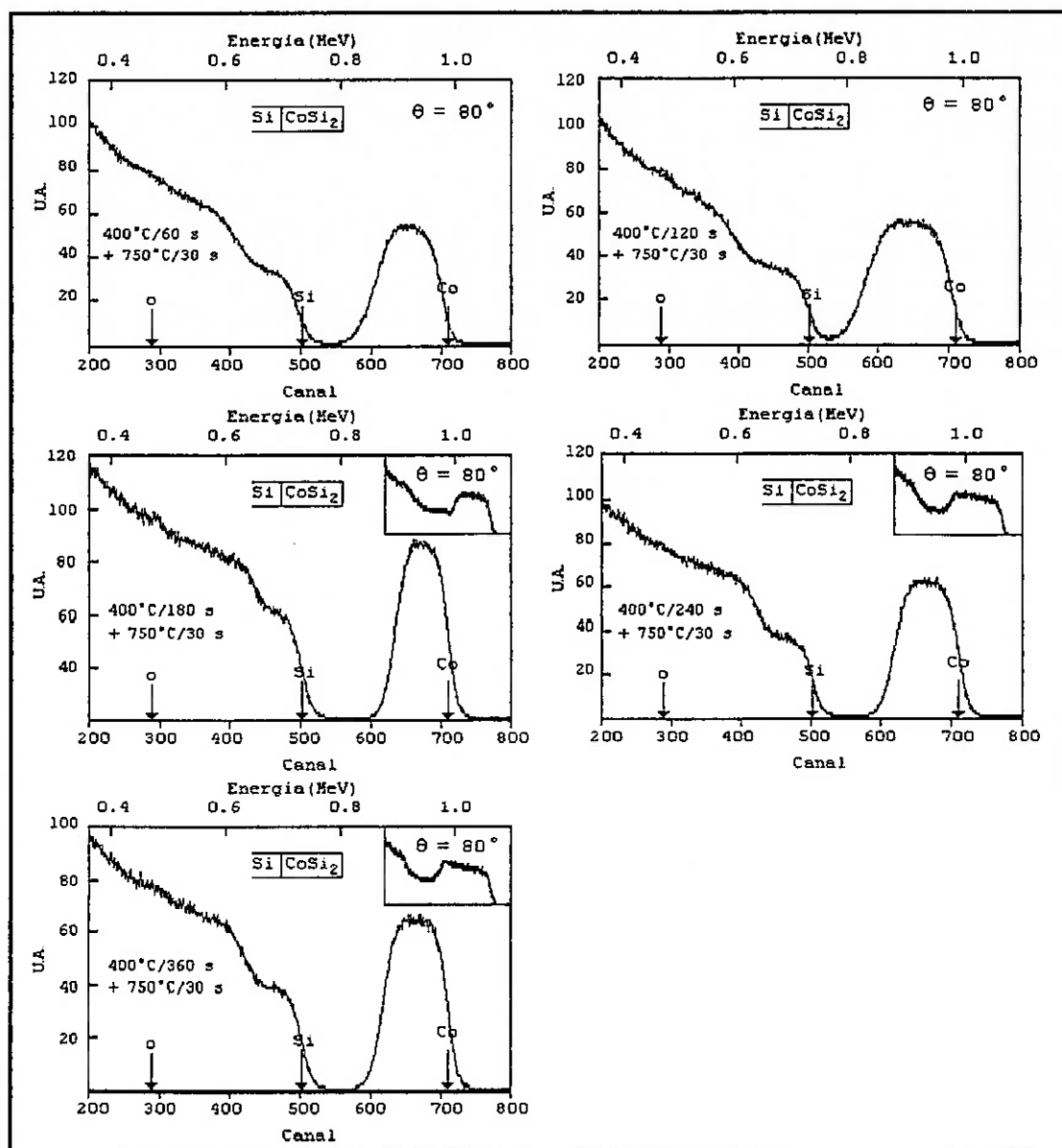


Figura 2.19 - Espectros RBS ( $E = 1.3\text{ MeV}$ , incidência de  $50^\circ$  e  $80^\circ$  calibração:  $E(\text{KeV}) = 114,04 + 1,23C$ ) obtidos de amostras com silício pouco dopado, após a segunda etapa:  $750^\circ\text{C}/30\text{ s}$ .

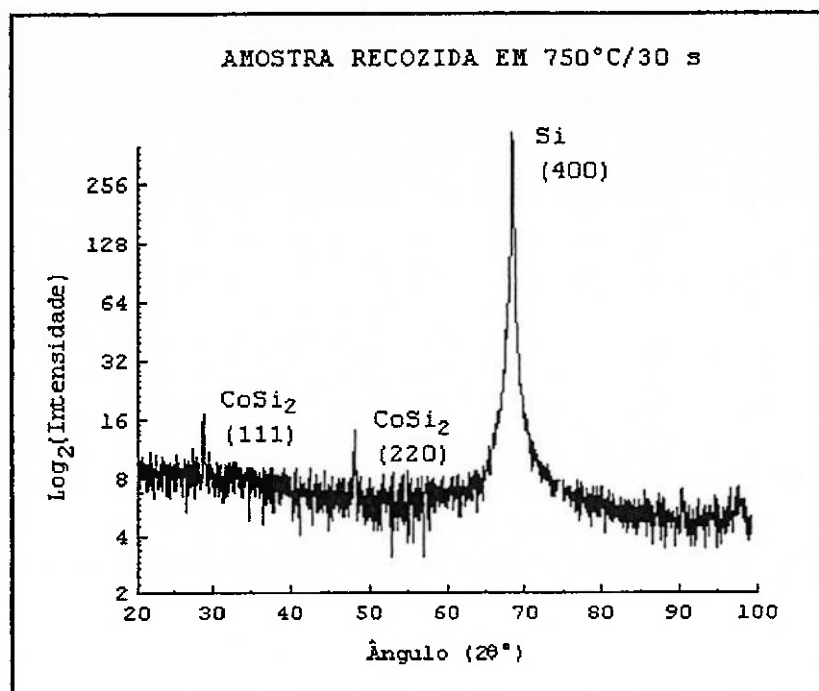


Figura 2.20 - Difratograma de uma amostra recozida em 750°C/30 s (Si pouco dopado). A primeira etapa térmica foi realizada em 400°C/300 s. A radiação utilizada foi a  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54184$ .

Em relação às amostras dopadas com As, após a segunda etapa térmica, figura 2.21, observamos que para tempos de primeira etapa térmica superiores a 180 s já se atinge a máxima espessura com a fase  $\text{CoSi}_2$ , 83 nm, após a segunda etapa. Este resultado confirma que deve existir uma inibição ao crescimento da fase  $\text{Co}_2\text{Si}$  a partir de 240 s com presença ainda de Co não reagido.

Podemos notar também, que em comparação com os disilicetos formados sobre substrato pouco dopado, as amostras dopadas com As, apresentam altas concentrações de oxigênio.

Isto pode estar relacionado ao tipo de substrato, conforme indicado no item 2.2.5.

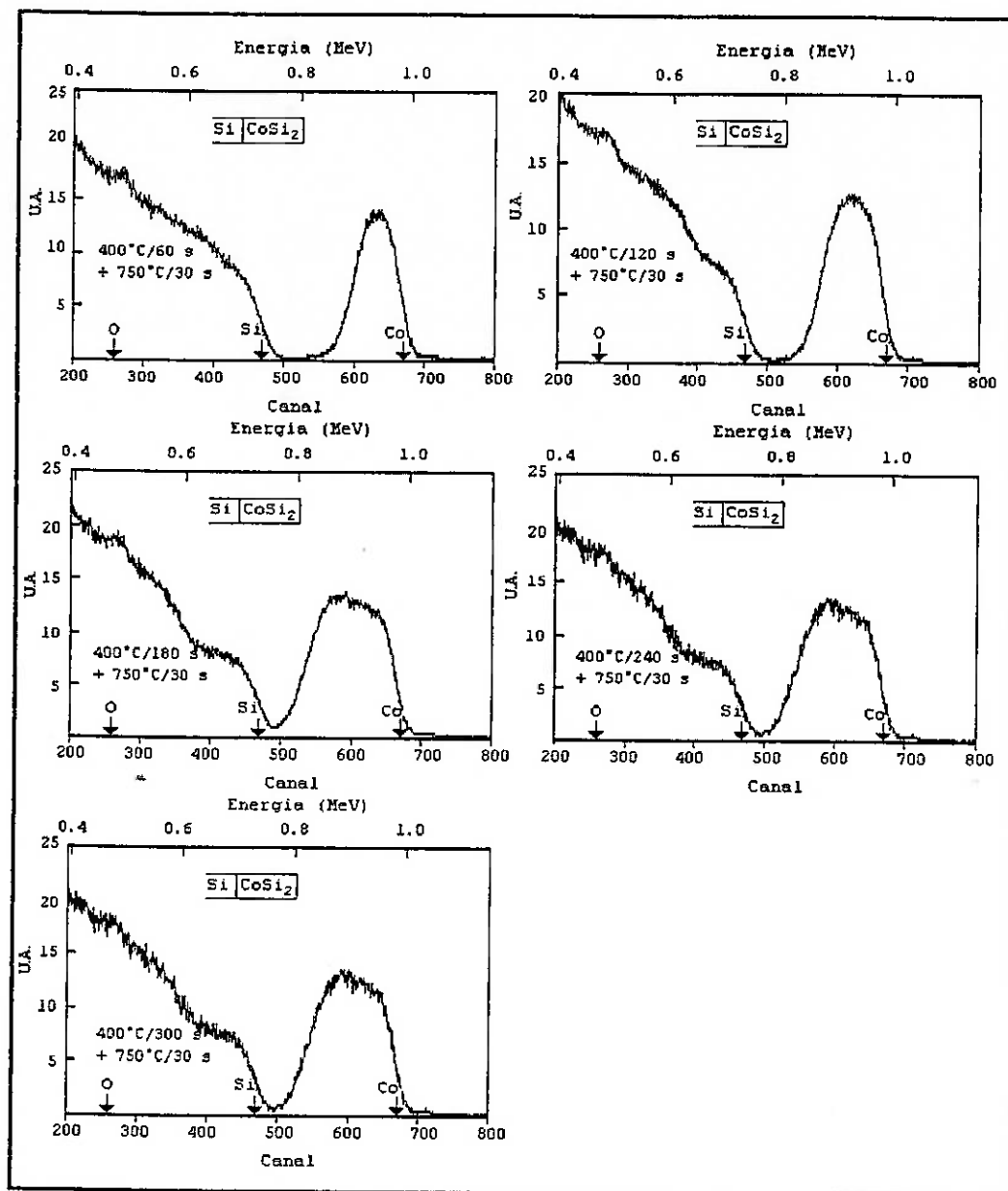


Figura 2.21 - Espectros RBS ( $E = 1,3$  MeV, incidência de  $70^\circ$  com calibração  $E(\text{KeV}) = 140,03 + 1,26C$ ) obtidos de amostras com silício altamente dopado com As, após a segunda etapa térmica:  $750^\circ\text{C}/30$  s.

No caso das amostras dopadas com  $\text{BF}_2$ , figura 2.22, os espectros RBS referentes à segunda etapa térmica confirmam os resultados indicados anteriormente.

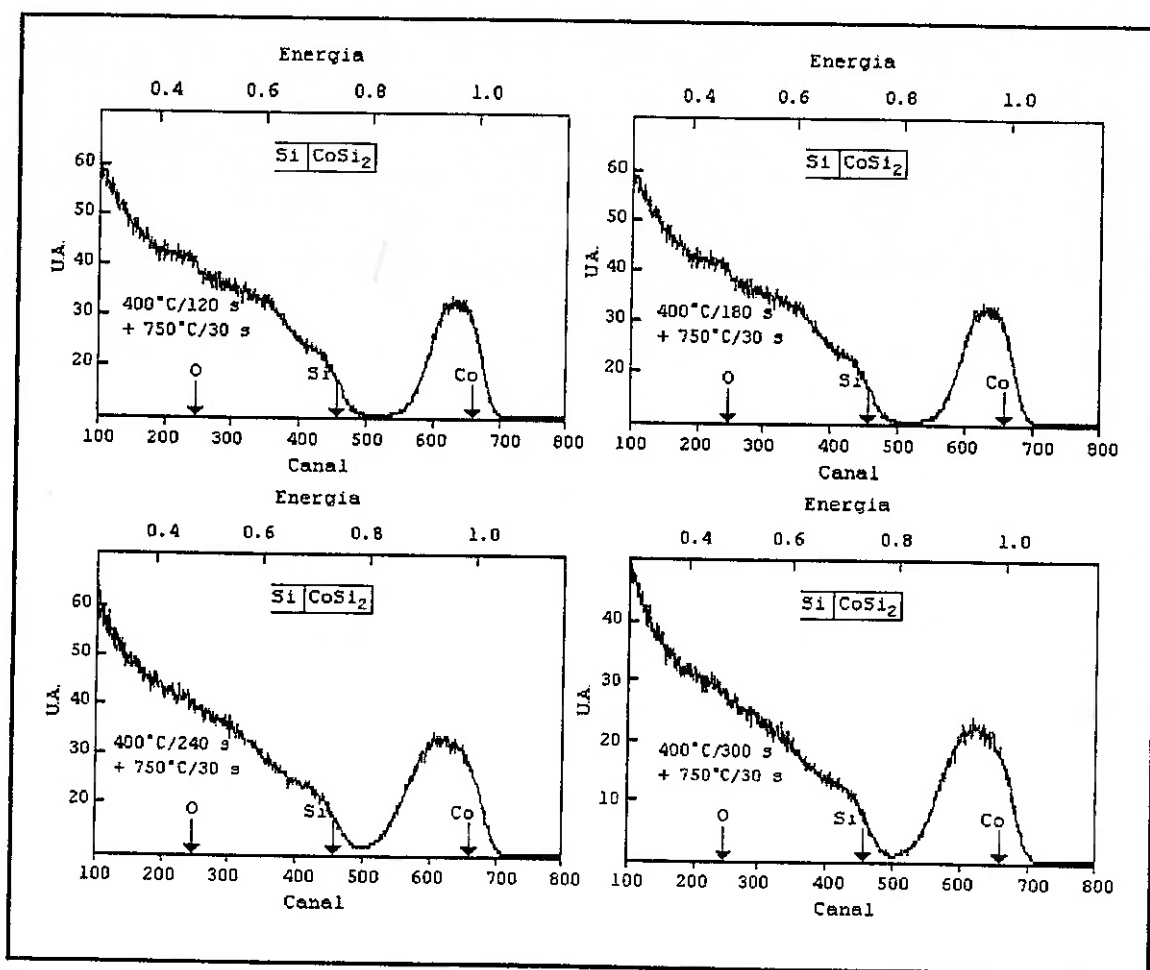


Figura 2.22 - Espectros RBS ( $E = 1,3 \text{ MeV}$ , incidência de  $80^\circ$  e calibração  $E(\text{KeV}) = 159,56 + 1,19C$ ) obtidos de amostras com silício altamente dopado com  $\text{BF}_2$ , após a segunda etapa térmica:  $750^\circ\text{C}/30 \text{ s}$ .

O disiliceto de cobalto ( $\text{CoSi}_2$ ) obtido é muito mais fino que aquele das amostras com substrato monocristalino pouco

dopado ou altamente dopado com As, pelo meno até a condição 400°C/180 s. Atingindo em sua espessura máxima (400°C/300 s de primeira etapa) cerca de 57 nm, e portanto, metade do valor daquela quando temos o substrato pouco dopado.

O provável modelamento deste fenômeno é complexo, uma vez que ao contrário das amostras dopadas com As, não é esperada a formação de nenhum boreto na interface siliceto/silício (veja capítulo 3). Supomos que a presença da estrutura Si/CoSi/Co esteja causando esta inibição ao crescimento da fase CoSi, pois segundo diversos autores [84 e 49] esta estrutura tende a retornar à fase Co<sub>2</sub>Si, e talvez nos nossos experimentos a temperatura não tenha sido suficiente para ativar esta reação e ultrapassar a barreira de potencial a ela associada.

Este fato torna impraticável a realização de duas etapas térmicas para o caso de substrato dopado com boro (BF<sub>2</sub>) segundo o procedimento experimental adotado, ou seja, formação de um filme contínuo de Co<sub>2</sub>Si, etch seletivo de metal não reagido e a realização da segunda etapa térmica. Efetuamos alguns experimentos na temperatura de 350°C, mas infelizmente, não foi possível obter-se um filme de siliceto que não fosse totalmente removido pelo etch de Co.

Como análise final, fizemos o etch seletivo de Co em algumas amostras dopadas com As ou boro (BF<sub>2</sub>), depositando em seguida filmes de Co no "sputtering" alocado no LSI. Os mecanismos observados foram análogos aos lotes IMEC, à exceção



de uma baixa reprodutividade, talvez causada pela "qualidade" da interface final cobalto/silício.

## 2.5 CONCLUSÕES

Através dos processos realizados em uma única etapa térmica foi possível a análise das variações relacionadas a cada tipo de substrato, e a determinação da janela de formação para duas etapas. Os silicetos formados sobre substratos altamente dopados, condição que ocorre sobre as regiões de fonte e dreno de transístores SALICIDE, mostram uma forte influência do tipo de dopante no processo de silicetização em baixa temperatura ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ). No caso do boro, os resultados apresentados indicam uma forte tendência a um adiantamento da formação da fase  $\text{CoSi}$ , que no entanto, dá origem a um filme extremamente fino e resistivo. Nos substratos altamente dopados com As, não se verifica a presença de  $\text{CoSi}$  e para tempos de primeira etapa térmica maiores que 240 s ocorre uma limitação do crescimento da fase  $\text{Co}_2\text{Si}$ , ainda na presença de Co não reagido. Esta condição impede que o filme de cobalto reaja totalmente e sejam atingidas as espessuras obtidas para substrato pouco dopado.

As tabelas 2.5, 2.6 e 2.7, mostram um resumo dos resultados obtidos para as duas etapas térmicas. A partir delas podemos confirmar que a condição de primeira etapa térmica  $400^\circ\text{C}/(120 \text{ a } 180) \text{ s}$  é a melhor para formação sobre substrato pouco dopado ou altamente dopado com As, pois além de termos um

filme relativamente espesso de  $\text{CoSi}_2$  (e portanto de baixa resistência de folha), a fase predominante durante esta etapa é a  $\text{Co}_2\text{Si}$ , o que atende as condições necessárias para se reduzir o crescimento lateral. Neste caso obtém-se filmes de  $\text{CoSi}_2$  com razões  $\text{Co/Si}$  próximas de 2 e espessuras da ordem de 75 nm (dopadas com As) e 85 nm (Si pouco dopado). Quanto ao boro, não obtivemos uma janela satisfatória para a primeira etapa térmica, pois não conseguimos obter um filme constituído apenas de  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Isto leva-nos a acreditar, que a melhor alternativa para se obter junções silicetadas sobre substrato altamente dopados com boro, seja a realização de um processo SADS, sendo necessários os seguintes passos adicionais após obtenção do disiliceto: implantação iônica de boro ( $\text{BF}_2$ ) no disiliceto, deposição de óxido de capa por CVD e ativação dos dopantes. No entanto, nenhum estudo sobre SADS foi realizado nesta dissertação, o que não invalida as opções apresentadas, como confirmam vários autores [82, 85, 86 e 87].

Tabela 2.5 - Fases observadas após a primeira etapa:

Primeira etapa térmica	fases observadas (Si dopado com As)	fases observadas (Si dopado com $\text{BF}_2$ )*	fases observadas (Si pouco dopado)
400°C/60 s	Co/ $\text{Co}_2\text{Si}$ ?	Co/ $\text{CoSi}$ ?	Co/ $\text{Co}_2\text{Si}$ ?
400°C/120 s	Co/ $\text{Co}_2\text{Si}$	Co/ $\text{CoSi}$ ?	Co/ $\text{Co}_2\text{Si}$
400°C/180 s	Co/ $\text{Co}_2\text{Si}$	Co/ $\text{CoSi}$ ?	Co/ $\text{Co}_2\text{Si}$ / $\text{CoSi}$
400°C/240 s	Co/ $\text{Co}_2\text{Si}$	Co/ $\text{CoSi}$ ?	Co/ $\text{Co}_2\text{Si}$ / $\text{CoSi}$
400°C/300 s	Co/ $\text{Co}_2\text{Si}$	Co/ $\text{CoSi}$ ?	$\text{Co}_2\text{Si}$ / $\text{CoSi}$

\* não estequiométrico

Tabela 2.6 - Espessura final do disiliceto obtido:

Primeira etapa térmica	Espessura de $\text{CoSi}_2$ em Å após segunda etapa 750°C/30 s (Si dopado com As)	Espessura de $\text{CoSi}_2$ em Å após segunda etapa 750°C/30 s (Si dopado com $\text{BF}_2$ )	Espessura de $\text{CoSi}_2$ em Å após segunda etapa 750°C/30 s (Si pouco dopado)
400°C/60 s	400	370	450
400°C/120 s	510	420	560
400°C/180 s	750	420	850
400°C/240 s	830	520	940
400°C/300 s	830	570	1100

Tabela 2.7 - Resistência de folha após a segunda etapa térmica:

Primeira etapa térmica	$R_s$ após a segunda etapa térmica (Si dopado com As)	$R_s$ após a segunda etapa térmica (Si dopado com $\text{BF}_2$ )	$R_s$ após a segunda etapa térmica (Si pouco dopado)
400°C/60 s	4.35	5.67	4.04
400°C/120 s	4.03	5.13	3.20
400°C/180 s	2.78	4.11	2.35
400°C/240 s	2.71	3.47	1.75
400°C/300 s	2.67	3.26	1.68

Para delinear melhor as condições de processo, analisamos a redistribuição de dopantes durante a formação das várias fases, no siliceto e no substrato em uma e duas etapas térmicas, observando as possíveis perdas e a movimentação de dopantes no decorrer das silicetações. Este assunto será discutido no próximo capítulo.

## ESTUDO DA REDISTRIBUIÇÃO DE DOPANTES

### 3.1 INTRODUÇÃO

Após definirmos as condições de formação do disiliceto de cobalto ( $\text{CoSi}_2$ ) em duas etapas térmicas, é necessário um estudo das possíveis influências que as etapas possam exercer na redistribuição de dopantes, visando aplicação em contatos ôhmicos sobre regiões ativas (fonte e dreno) de transístores MOS.

Neste contexto, analisamos inicialmente os possíveis efeitos das interações siliceto-junção obtidos da literatura. Em seguida discutimos os procedimentos experimentais de preparação das amostras para estudo da migração dos dopantes durante os processos de silicetação. Apresentamos os resultados experimentais obtidos da redistribuição de dopantes de As após a primeira e segunda etapas térmicas no siliceto, substrato e filme de Co metálico e de boro ( $\text{BF}_2$ ) após as duas etapas térmicas, delineando com melhor precisão a janela de processamento requerida para formação do disiliceto de cobalto em duas etapas térmicas sobre substratos altamente dopados.

### 3.2 INTERAÇÕES SILICETO-JUNÇÃO

#### 3.2.1 REDISTRIBUIÇÃO DE DOPANTES

Na tecnologia SALICIDE, o siliceto é formado sobre as regiões de junção e de porta. Em ambos os casos o Si apresenta altas concentrações de B, P, Sb ou As. Durante a formação do

siliceto, que pode ser induzida pela reação do metal com o substrato, os dopantes redistribuem-se entre o siliceto e o substrato levando à redução dos dopantes no silício e a uma provável incorporação destes no siliceto [77].

Esta redistribuição de dopantes durante a formação do siliceto, pode causar danos no processamento e nas características finais dos dispositivos. No caso de aplicação em regiões de junção, as perdas para o siliceto, podem aumentar consideravelmente as resistências de contato e em casos extremos colocar em risco a própria integridade da junção.

Os fenômenos envolvidos no processo de formação do siliceto com a redistribuição conjunta de dopantes, torna difícil uma previsão dos mecanismos de redistribuição em função de características químicas e/ou físicas dos materiais sendo necessário, portanto, ampliar o quadro à resultados experimentais. De acordo com os resultados reportados na literatura [77] diferentes mecanismos podem ser observados:

- a) Empurramento de dopantes para o silício (efeito "snowplow") com pouca ou nenhuma difusão no siliceto;
- b) Redistribuição uniforme dos dopantes através da camada de siliceto;
- c) Empilhamento de dopantes na interface siliceto/silício e na superfície do siliceto;

d) Difusão de dopantes através do siliceto e perda para o ambiente por causa de evaporação ou perdas reativas.

A tabela 3.1 exemplifica alguns resultados experimentais obtidos.

Tabela 3.1 - Resultados experimentais da redistribuição de dopantes causada pela silicetização sobre silício monocristalino ou policristalino [77].

Siliceto	Dopante	Resultados
TiSi <sub>2</sub>	As, P e B	Prefere ficar no siliceto, redistribuição a 600°C, efeito "snowplow" não foi observado.
	Sb	Redistribuição a 600°C, segrega na interface Ti/TiSi <sub>2</sub> ou na superfície do Ti em baixas temperaturas. Em altas temperaturas segrega na superfície.
Pd <sub>2</sub> Si	As, P	Se redistribui com efeito "snowplow" no substrato.
	Sb	Fica no siliceto.
PtSi	As	Se redistribui com algum efeito "snowplow" no substrato.
	Sb	Fica no siliceto.
	P	Se redistribui com efeito "snowplow" no substrato.
CoSi <sub>2</sub>	As	Se redistribui com segregação na interface siliceto/substrato e na superfície do siliceto, com possível efeito "snowplow" na superfície.

O efeito "snowplow" [88, 89 e 90], empurramento dos dopantes para o substrato, como indicado na figura 3.1, é vantajoso quando a silicetização é realizada sobre regiões ativas de transístores. Observa-se neste caso um aumento da

concentração de dopantes na interface siliceto/silício e pelo fato do dopante redistribuído manter a sua substitucionalidade, ocorre uma redução da resistência de contato, pois [54, 91 e 92]:

$$\rho_c = \exp\left(\frac{C\phi_b}{\sqrt{N_i}}\right) \quad (1)$$

$\rho_c$  = resistência de contato entre o silício e o siliceto

$\phi_b$  = altura da barreira Schottky

$N_i$  = concentração de dopantes substitucionais na interface siliceto/silício

$C$  = constante de proporcionalidade

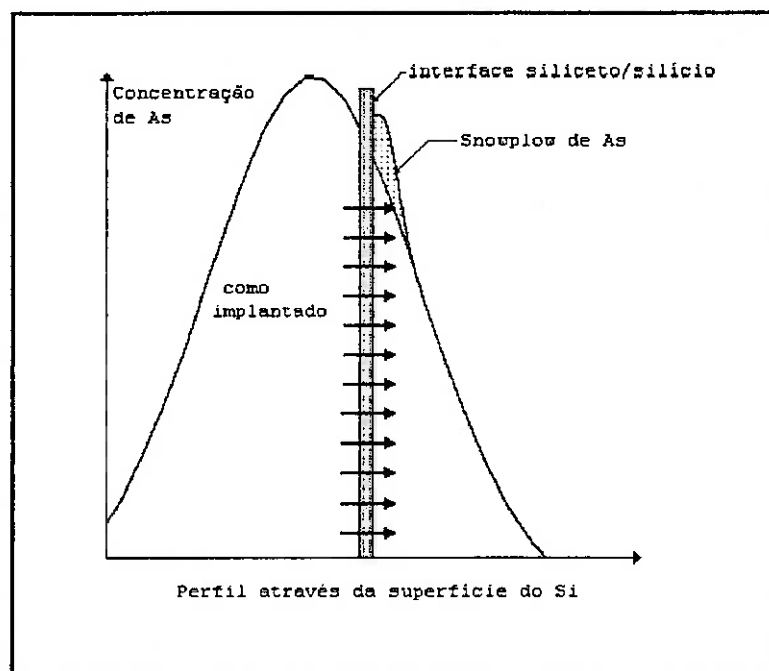


Figura 3.1 - Representação esquemática do perfil de As implantado e do acúmulo de dopantes em frente a interface siliceto/silício causado pelo efeito "Snowplow".

### 3.2.2 MODELOS DE REDISTRIBUIÇÃO

Em função dos resultados obtidos, veja tabela 3.1, alguns autores estabeleceram modelos de redistribuição de dopantes. Estes baseiam-se geralmente em argumentos cinéticos, assim como as espécies difusoras dominantes (metal ou silício) durante a formação dos silicetos, defeitos pontuais gerados durante a formação do siliceto, temperatura de reação e no coeficiente de difusão do dopante no siliceto para tentar explicar os mecanismos de redistribuição observados. Estes modelos propostos por Wittmer et al. [93] e por Zheng et al. [94] discutidos nos trabalhos de Furlan [95] e Oka [76], são válidos para alguns casos, mas não podem ser generalizados.

Atualmente, alguns autores [80 e 81] avaliam os mecanismos em função de considerações termodinâmicas. Através da análise de secções de diagramas ternários metal-silício-dopante é possível o entendimento de alguns resultados experimentais envolvidos com a redistribuição de dopantes durante a formação do siliceto, difusão de dopantes do siliceto para o substrato ou vice-versa e da estabilidade da estrutura siliceto/substrato. Alguns destes aspectos são discutidos no próximo tópico com ênfase para os silicetos de cobalto.

### 3.2.3 CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

Durante tratamento térmico, a formação de um composto (boreto, arseneto, fosfeto, etc) pode ser termodinamicamente



mais favorável que a redistribuição de dopantes ou mesmo a formação do siliceto. Portanto, é importante uma análise dos possíveis compostos nos sistemas envolvendo cobalto, silício e dopante.

Em função dos dados termodinâmicos, podemos calcular as energias livres para os compostos de cobalto ou silício com arsênio ou boro. Infelizmente, não estão disponíveis dados experimentais para os sistemas Si-As e Si-B. Para este caso, utilizamos a metodologia análoga à utilizada por Maex et al.[80]. Neste trabalho, considera-se que a concentração substitucional de B e As esteja da ordem de 1% ( $10^{20}$  atm/cm<sup>3</sup>) no reticulado de Si para os cálculos. Sendo assim, a energia livre do dopante em Si pode ser calculada pelo modelo da solução regular [96]:

$$G = (1 - x)G_{Si}^{\circ} + xG_D^{\circ} + RT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)] + x(1 - x)L \quad (2)$$

Nesta equação  $G_{Si}^{\circ}$  e  $G_D^{\circ}$  são as energias livres de Gibbs do Si e do dopante, respectivamente,  $x$  é a concentração de dopantes no Si,  $L$  é um parâmetro associado à entalpia de mistura,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

Para o sistema B-Si o parâmetro  $L$  tem sido reportado igual a  $-5,297$  kcal/mol, no caso do par As-Si, este mesmo parâmetro é determinado através dos coeficientes de atividade, e seu valor foi estimado em  $14,094$  kcal/mol.

As energias livres (G) dos sistemas Co-As, Co-B e Co-Si foram calculadas em função das grandezas entalpia (H), entropia (S), temperatura (T) e calor específico (C<sub>p</sub>) a partir das seguintes equações [96]:

$$\boxed{G = H - T.S} \quad (3)$$

$$\boxed{C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} \quad (4)$$

$$\boxed{\frac{C_P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \quad (5)$$

ou na forma integral:

$$\boxed{H_T - H_{298} = \sum \int_{t_1}^{t_2} C_p dT} \quad (6)$$

$$\boxed{S_T - S_{298} = \sum \int_{t_1}^{t_2} \left( \frac{C_p}{T} \right) dT} \quad (7)$$

Sendo os valores padrões de entropia e entalpia, respectivamente, S<sub>298</sub> e H<sub>298</sub>, tabelados e os calores específicos apresentados na forma:

$$\boxed{C_p = a + b.T + c.T^{-2}} \quad (8)$$

Onde T representa a temperatura absoluta (em Kelvin) e a, b e c são constantes tabeladas para cada substância.

Para substâncias que apresentem transformações alotrópicas na temperatura de interesse, valem as seguintes equações:

$$H_T - H_{298} = \sum \int_{t_1}^{t_2} C_p dT + \sum \Delta H_{\text{Transição}} \quad (9)$$

$$S_T - S_{298} = \sum \int_{t_1}^{t_2} \left( \frac{C_p}{T} \right) dT + \sum \Delta S_{\text{Transição}} \quad (10)$$

Os valores termodinâmicos empíricos foram obtidos em função dos reportados por Kubaschewski e por Thomas et al. [97 e 98], como mostrados na tabela 3.2.

No caso das fases intermediárias do sistema Co-As e Co-B, veja tabela 3.3, somente a entalpia e a entropia de formação a 298°K são conhecidas, para este caso utilizou-se as seguintes estimativas [99] para as constantes a, b e c:

$$a = \frac{T_m \cdot 10^{-3} \cdot (\Sigma E + 1,125 \cdot n) - 0,298 \cdot n \cdot 10^5 \cdot T_m^{-2} - 2,16 \cdot n}{T_m \cdot 10^{-3} - 0,298} \quad (11)$$

$$b = \frac{6,125 \cdot n + 10^5 \cdot n \cdot T_m^{-2} - \Sigma E}{T_m \cdot 10^{-3} - 0,298} \quad (12)$$

$$c = -n \quad (13)$$

Onde  $T_m$  é a temperatura absoluta de fusão do composto,  $n$  é o número de átomos na molécula e  $\Sigma E$  é a contribuição iônica para o calor específico.

Tabela 3.2 - Dados termodinâmicos para elementos puros e silicetos de cobalto.

Elemento	S(T) (cal/mol°K)		H(T) (cal/mol)		C <sub>p</sub> (T) = A + BT + CT <sup>-2</sup> (cal/mol°K)		
	S <sub>298</sub>	S <sub>trans.</sub>	H <sub>298</sub>	H <sub>trans.</sub>	A	B.10 <sup>-3</sup>	C.10 <sup>5</sup>
Si	4,5	---	0	---	5,72	0,59	-0,99
Co $\alpha$	7,18	---	0	---	5,11	3,42	-0,21
Co $\beta$ <sup>1</sup>	---	---	0	110	3,30	5,86	---
As	8,53	---	0	---	5,54	1,32	---
B	1,4	---	0	---	4,735	1,38	-2,20
F <sub>2</sub>	48,44	---	0	---	8,29	0,44	-0,80
Co <sub>2</sub> Si $\alpha$	18,86	---	-27472	---	22,86	-0,618	-3
CoSi	10,2	---	-23889	---	11,75	2,89	-1,80
CoSi <sub>2</sub>	15,3	---	-24606	---	16,935	4,46	-2,37

Tabela 3.3 - Dados termodinâmicos para os compostos de Co com B e As.

Elemento	S(T) (cal/mol°K)		H(T) (cal/mol)		C <sub>p</sub> (T) = A + BT + CT <sup>-2</sup> (cal/mol°K)		
	S <sub>298</sub>	S <sub>trans.</sub>	H <sub>298</sub>	H <sub>trans.</sub>	A	B.10 <sup>-3</sup>	C.10 <sup>5</sup>
Co <sub>2</sub> B	14,3	---	-30000	---	20,639	0,796	-3
CoB	7,3	---	-22500	---	12,736	1,057	-2
Co <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	53,3	---	-26600	---	54,090	-2,378	-7
Co <sub>2</sub> As	23,0	---	-13500	---	23,040	-0,886	-3
Co <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	38,3	---	-27200	---	38,081	-1,186	-5
CoAs	15,4	---	-23600	---	15,042	-0,307	-2
Co <sub>2</sub> As <sub>3</sub>	39,2	---	-34400	---	---	---	---
CoAs <sub>2</sub>	22,2	---	-22000	---	---	---	---
CoF <sub>2</sub>	19,59	---	-165400	---	15,3	3,74	---
CoF <sub>3</sub>	22,80	---	-193800	---	20,55	5,83	-0,61

<sup>1</sup> A transição de Co( $\alpha$ ) para Co( $\beta$ ) ocorre em aproximadamente 703°K.

As seguintes simplificações foram utilizadas nos presentes cálculos [80]:

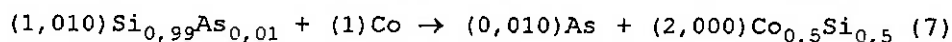
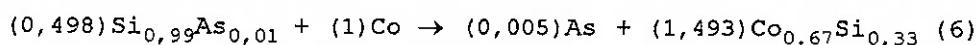
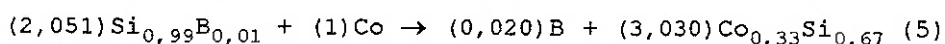
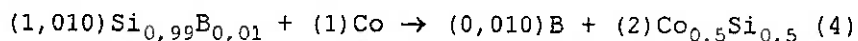
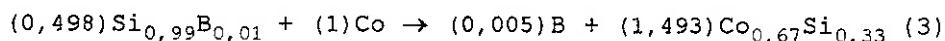
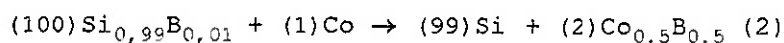
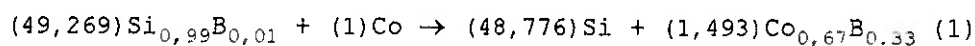
a) Na ausência de resultados termodinâmicos as fases  $\text{Co}_3\text{B}$ ,  $\text{SiB}_{12}$ ,  $\text{SiB}_6$ ,  $\text{SiB}_3$ ,  $\text{SiAs}$  e  $\text{SiAs}_2$  foram excluídas. Pela mesma razão nenhuma fase ternária foi considerada. Sendo que a única fase ternária conhecida nestes sistemas é a  $\text{BCo}_5\text{Si}$ .

b) As fases intermediárias dos sistemas binários foram tratadas como estequiométricas.

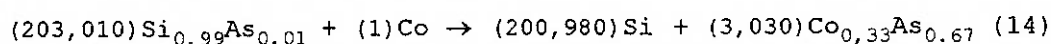
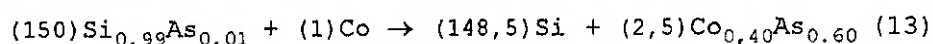
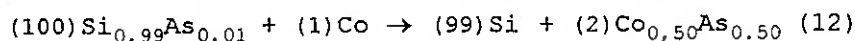
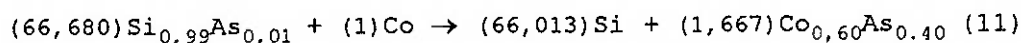
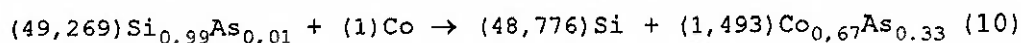
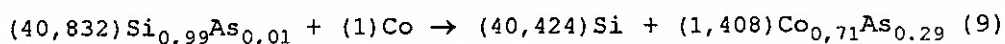
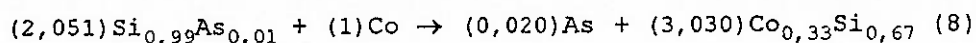
c) Foram excluídos dos cálculos os possíveis compostos com flúor<sup>2</sup>, uma vez que isto, tornaria o sistema Si-Co-B por demais complexo.

Em função das considerações acima, desenvolvemos as seguintes reações para o estudo das prováveis reações de silicetos com boretos (arsenetos):

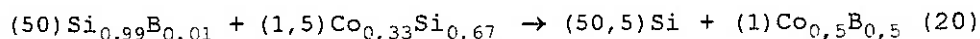
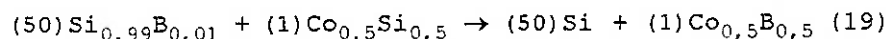
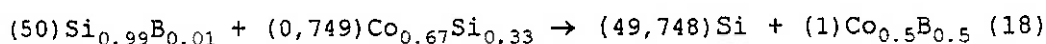
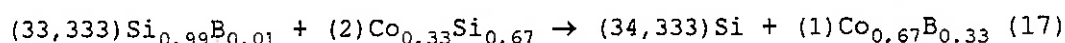
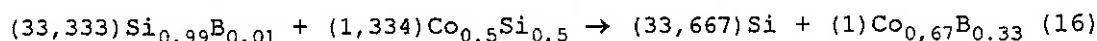
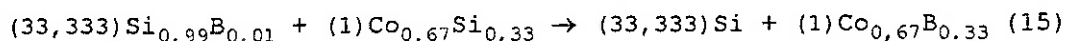
A) Formação de silicetos de cobalto, boretos e arsenetos:



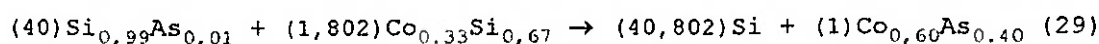
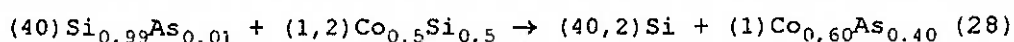
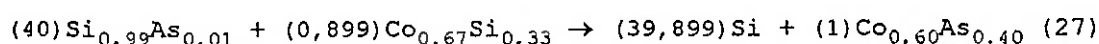
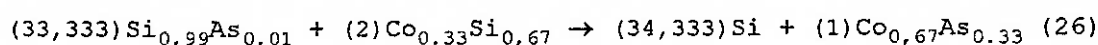
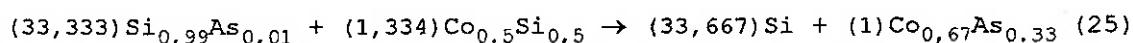
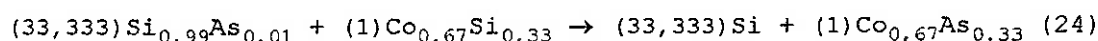
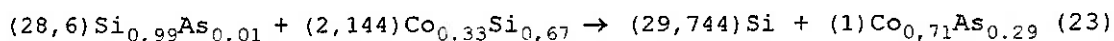
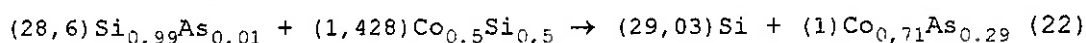
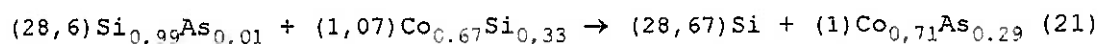
<sup>2</sup> Os compostos de cobalto com flúor,  $\text{CoF}_2$  e  $\text{CoF}_3$ , apresentam altos valores de variação de energia livre, respectivamente -200 e -300 Kcal/mol, e podem ser formados durante as reações de silicetização.

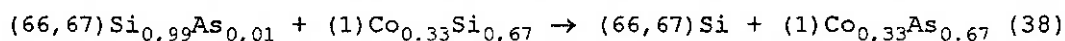
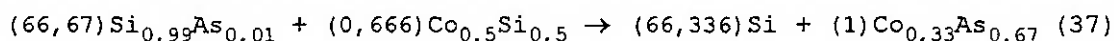
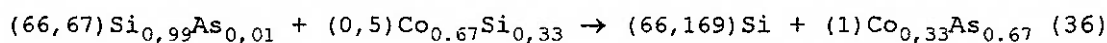
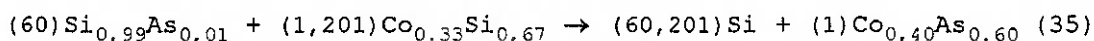
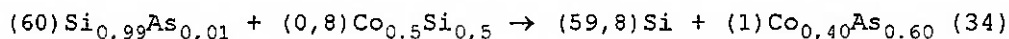
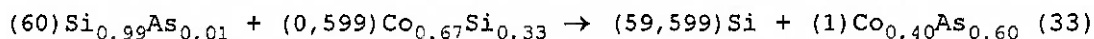
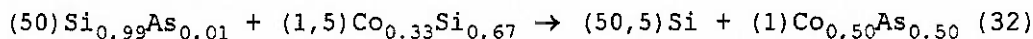
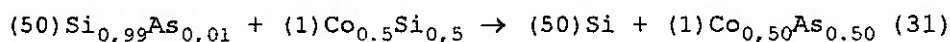
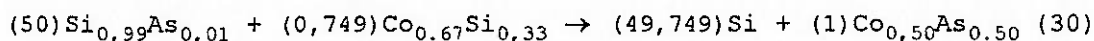


B) Reações de decomposição de silicetos de cobalto em boretos:

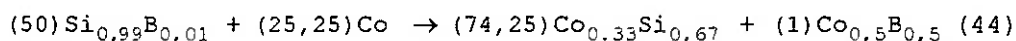
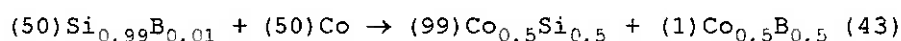
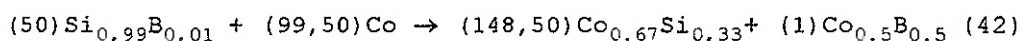
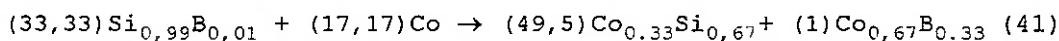
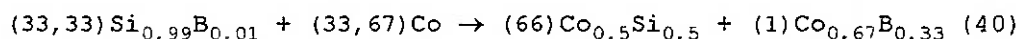
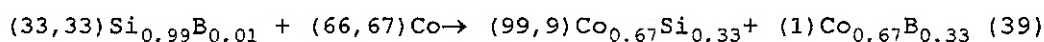


C) Reações de decomposição de silicetos de cobalto em arsenetos:

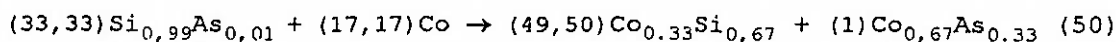
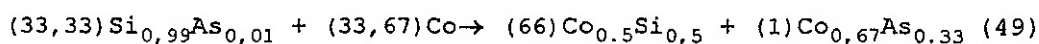
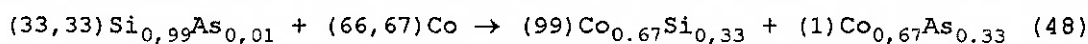
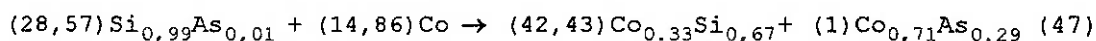
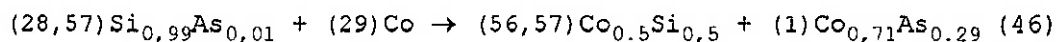
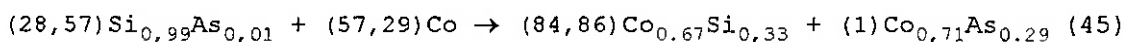


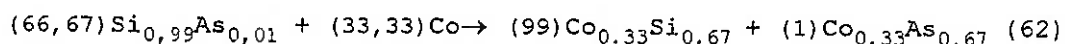
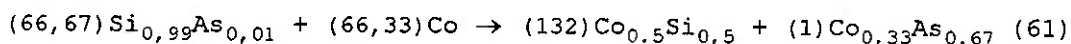
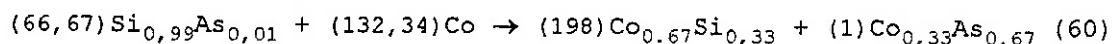
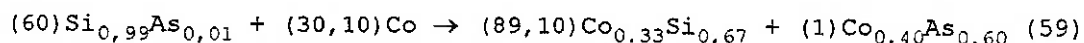
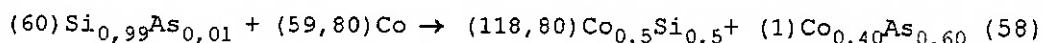
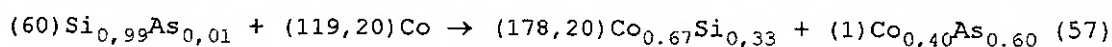
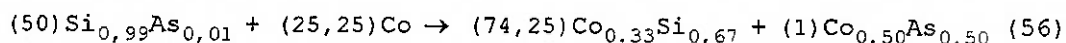
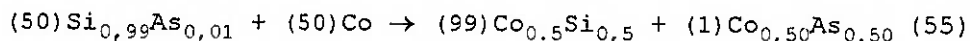
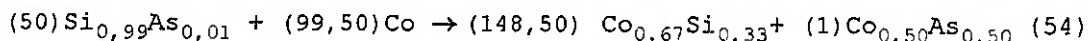
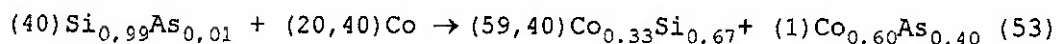
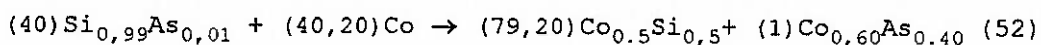
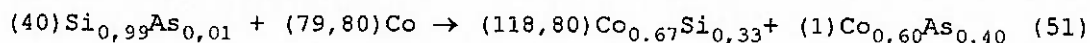


D) Formação conjunta de boretos e silicetos de cobalto:



E) Formação conjunta de arsenetos e silicetos de cobalto:





Como exemplo, mostramos nas figuras 3.2 a 3.9 as variações de energia livre em função da temperatura para as reações indicadas de 15 a 38. Observe que as únicas decomposições estáveis de silicetos estão relacionadas a formação dos compostos de As, mais especificamente CoAs e  $\text{Co}_2\text{As}_3$ .

As reações 1 a 14 e 39 a 62 apresentam variações de energia livre negativas para todas as temperaturas estudadas (até  $1000^\circ\text{K}$  para o boro e  $900^\circ\text{K}$  para o arsênio), o que indica a provável formação "inicial" de boretos (arsenetos) conjuntamente aos silicetos. No entanto, estes não serão estáveis em relação ao substrato [80], decompondo-se para formar mais siliceto.



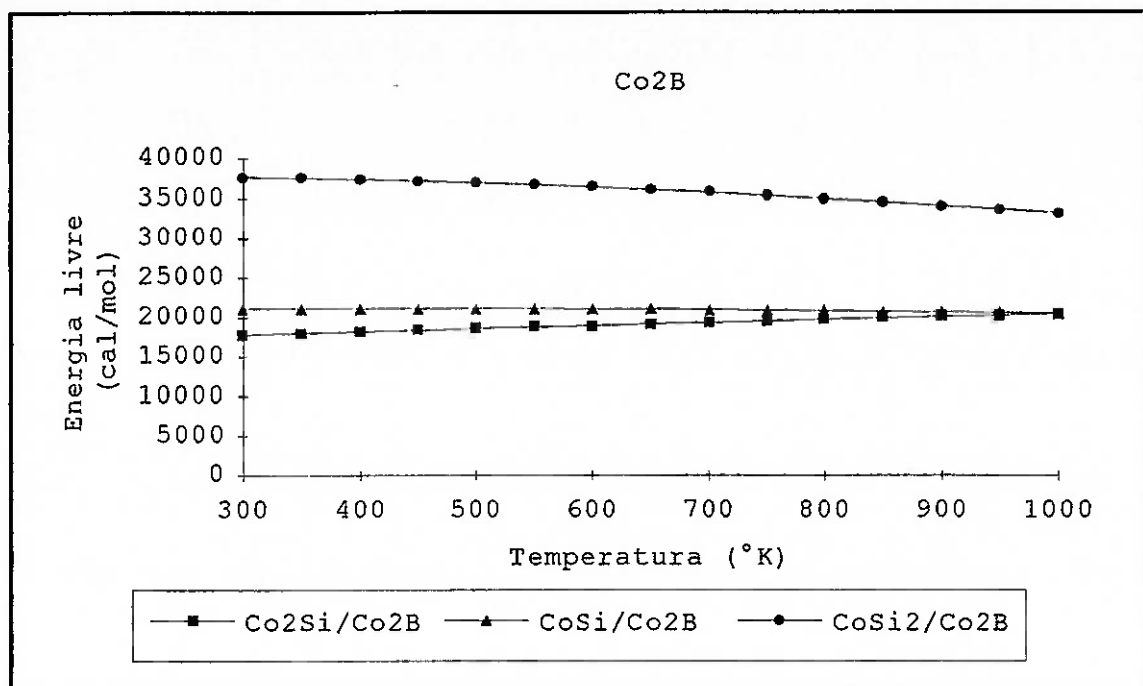


Figura 3.2 - Reações de decomposição de silicetos em Co<sub>2</sub>B.

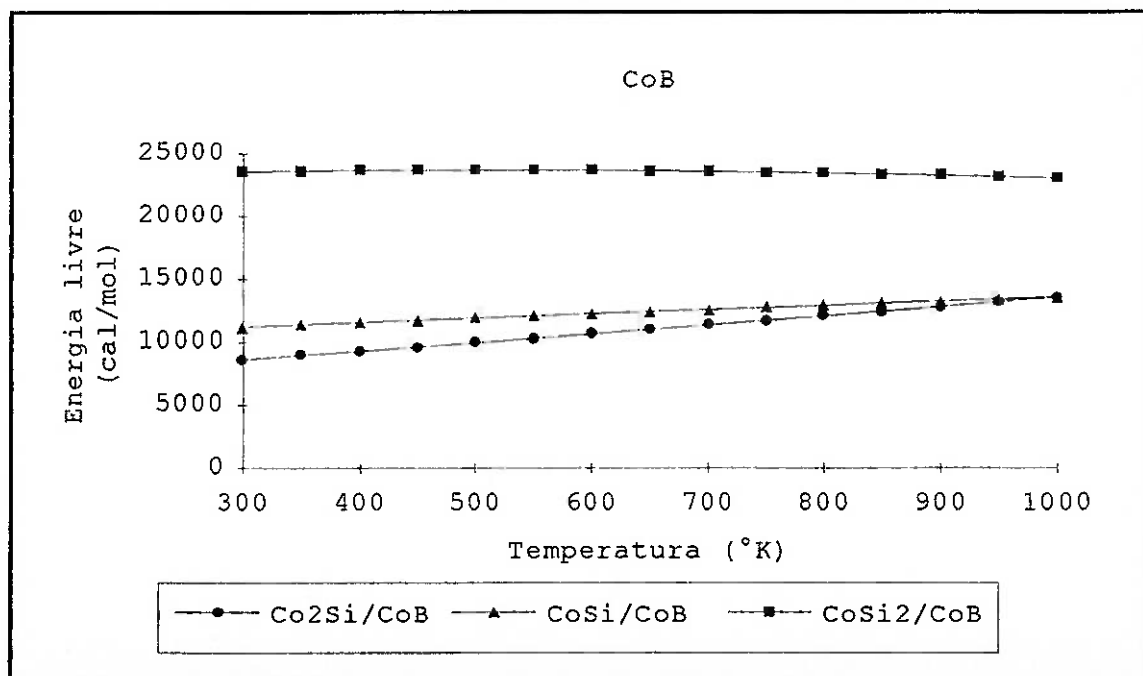


Figura 3.3 - Reações de decomposição de silicetos em CoB.

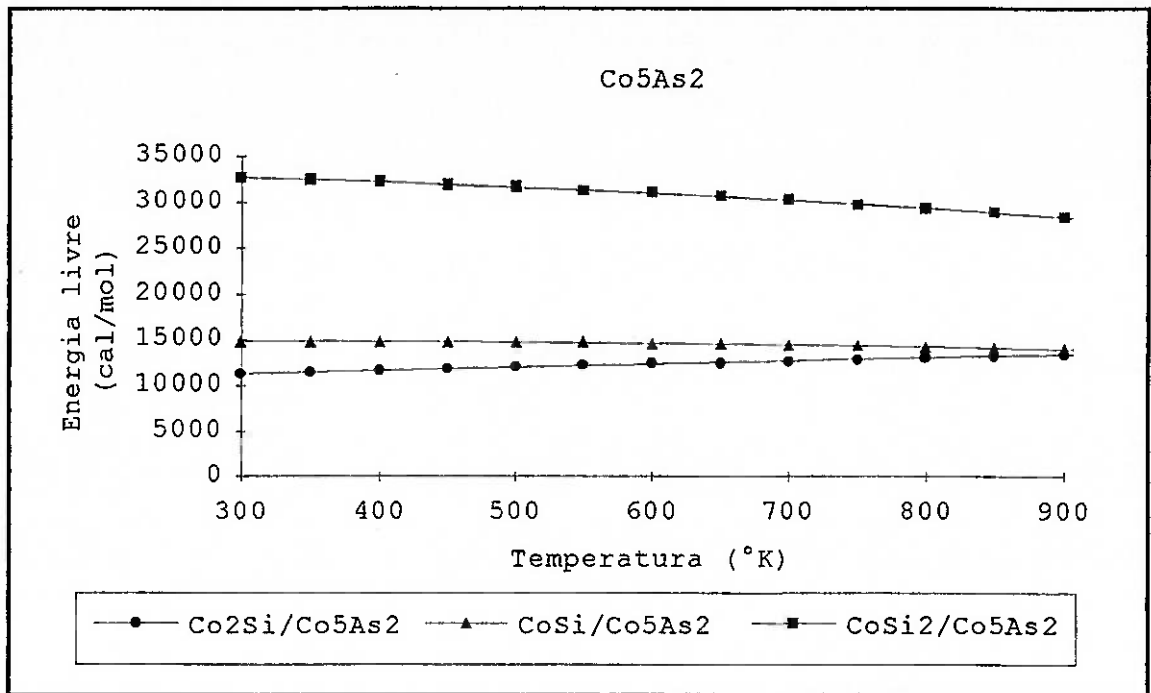


Figura 3.4 - Reações de decomposição de silicetos em  $\text{Co}_5\text{As}_2$ .

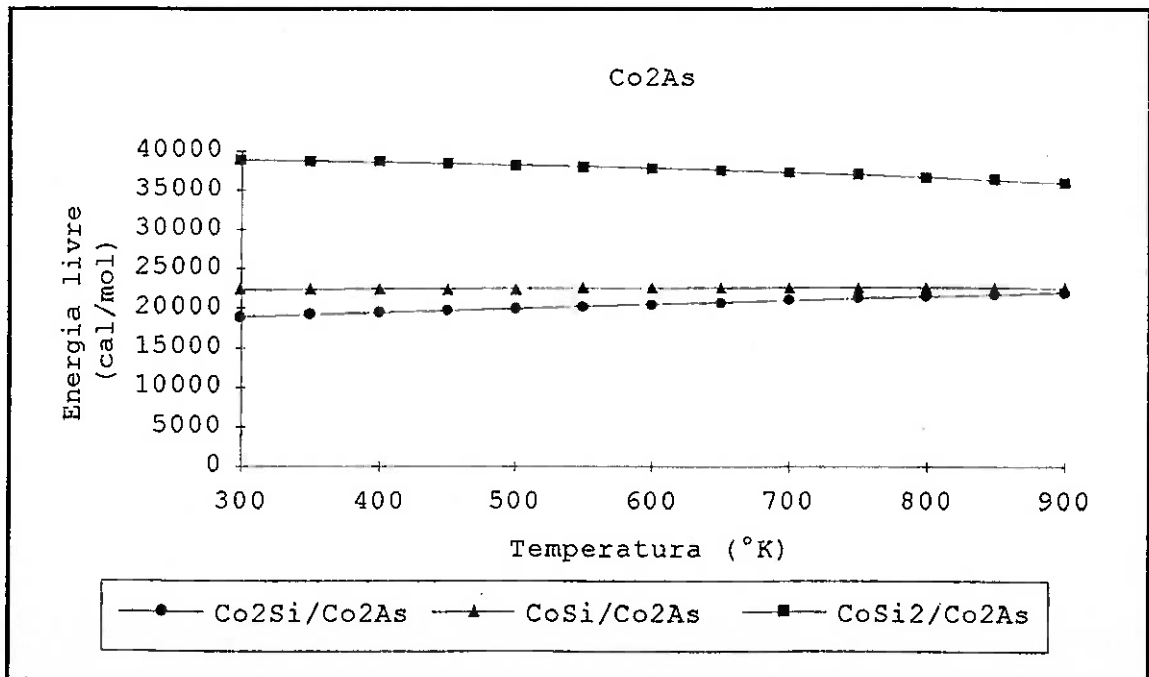


Figura 3.5 - Reações de decomposição de silicetos em  $\text{Co}_2\text{As}$ .

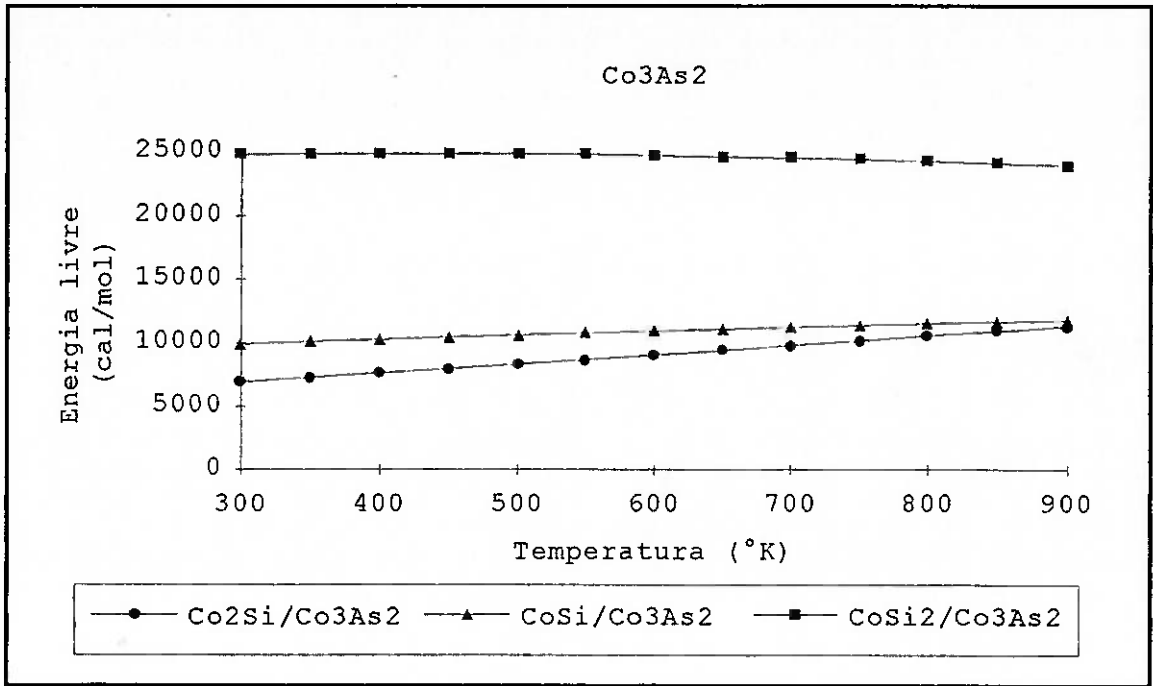


Figura 3.6 - Reações de decomposição de silicetos em Co<sub>3</sub>As<sub>2</sub>.

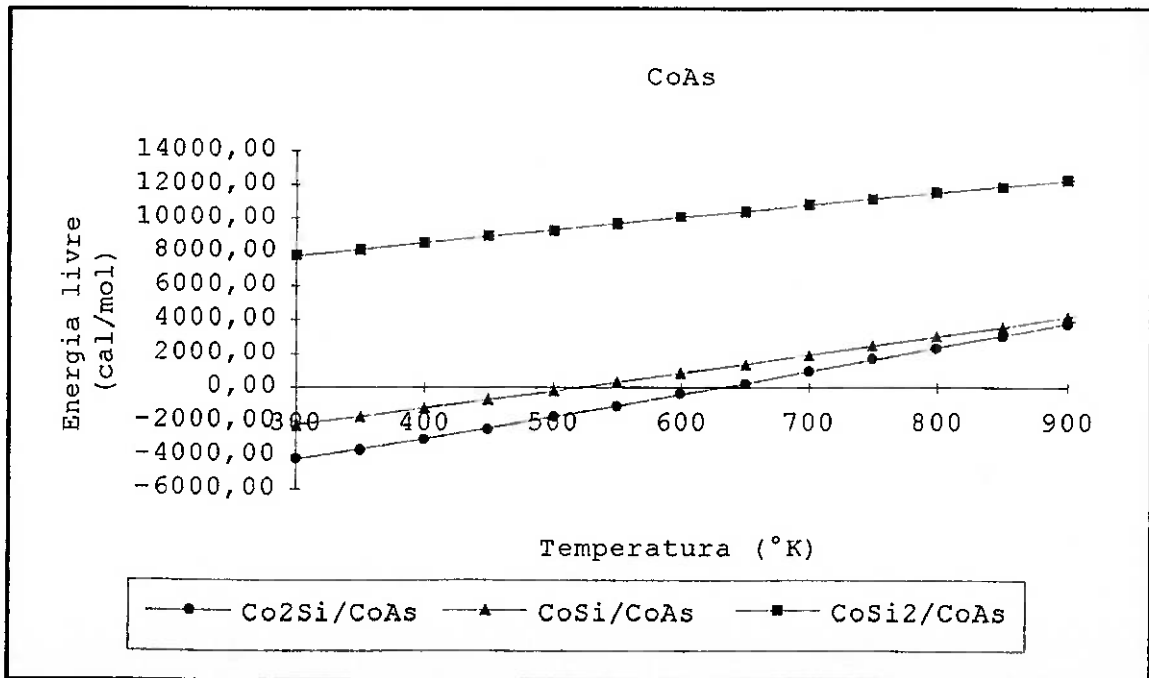


Figura 3.7 - Reações de decomposição de silicetos em CoAs.

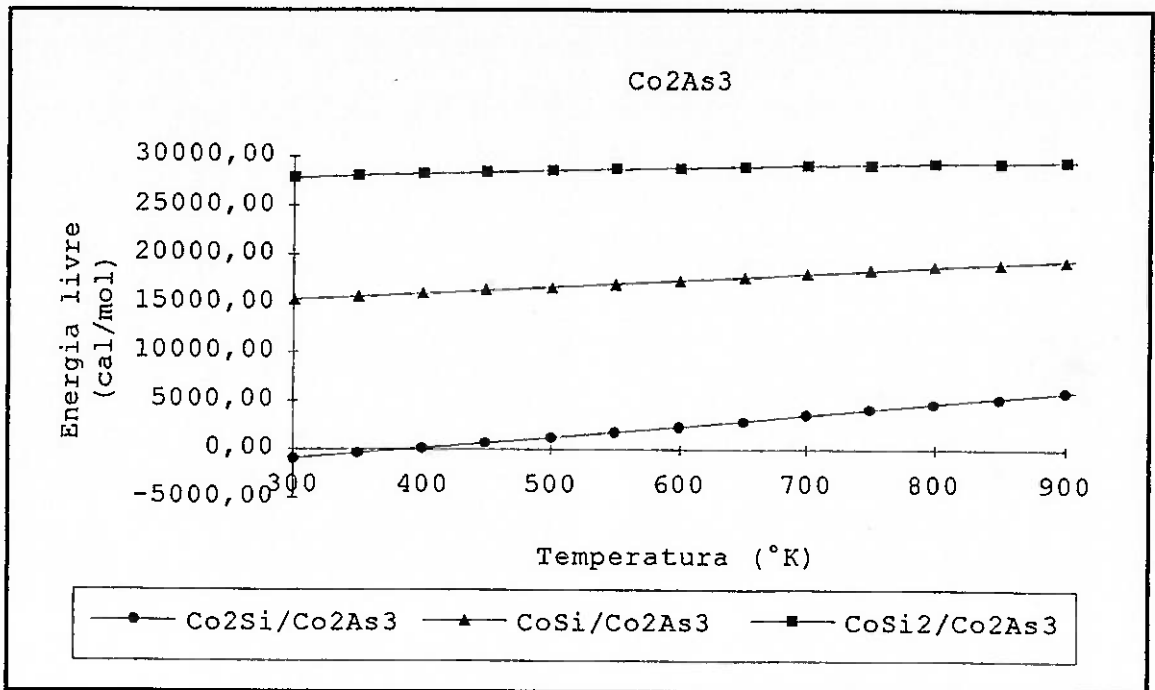


Figura 3.8 - Reações de decomposição de silicetos em Co<sub>2</sub>As<sub>3</sub>.

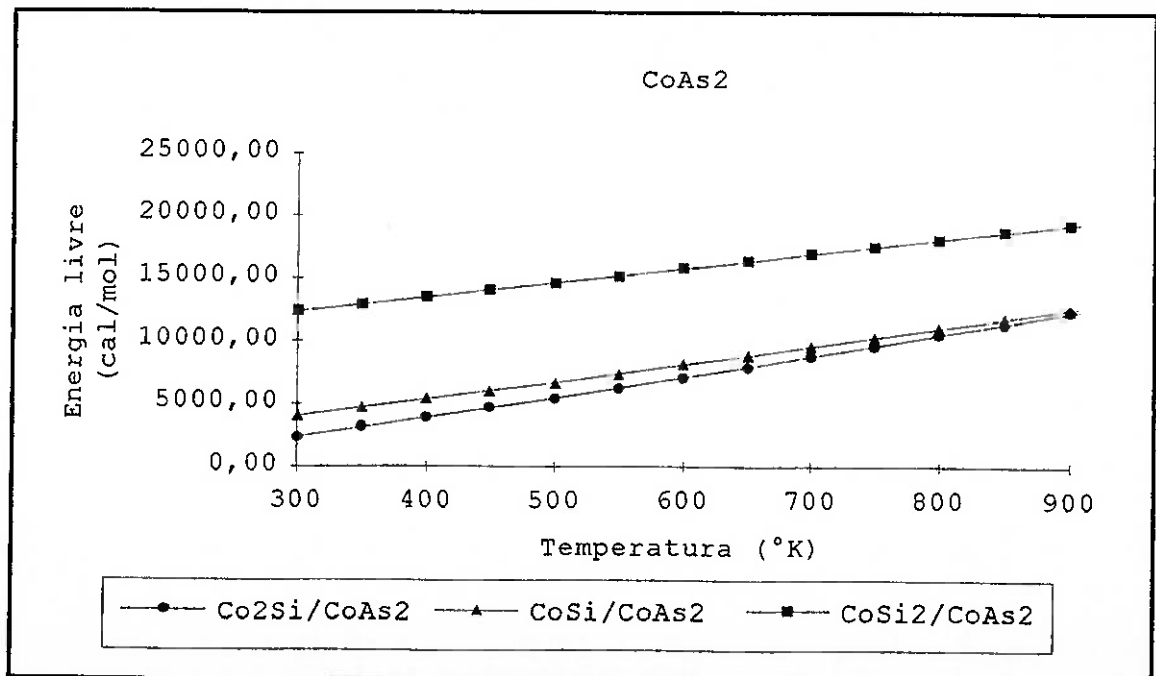


Figura 3.9 - Reações de decomposição de silicetos em CoAs<sub>2</sub>.

Baseado nos resultados termodinâmicos indicados destes sistemas binários, uma secção isotérmica do diagrama de equilíbrio ternário foi calculada, veja as figuras 3.10 e 3.11. Em função desta, podemos notar a presença ou não de linhas estáveis (tie line) entre os vários elementos, compostos e a solução sólida 1% de dopantes em Si.

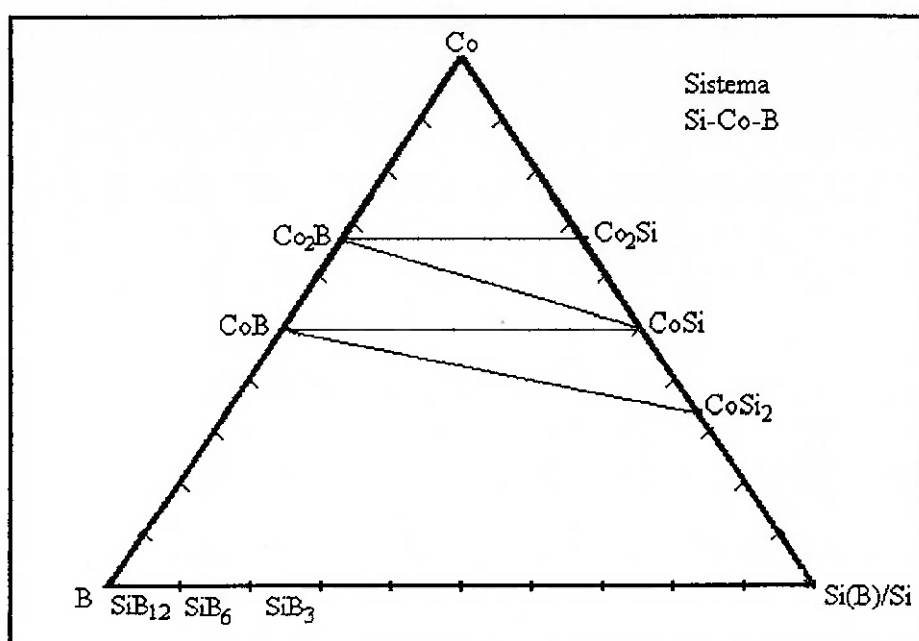


Figura 3.10 - Alguns compostos que podem ser formados no sistema Si-B-Co. Observe que não existem decomposições de silicetos em boretos termodinamicamente possíveis neste diagrama.

Portanto para o par Co-Si(B) reações de decomposição dos silicetos não são termodinamicamente possíveis em qualquer temperatura inferior a 1000°K, o que pode ser verificado pelos altos valores positivos da variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$  obtidos para 1000°K.

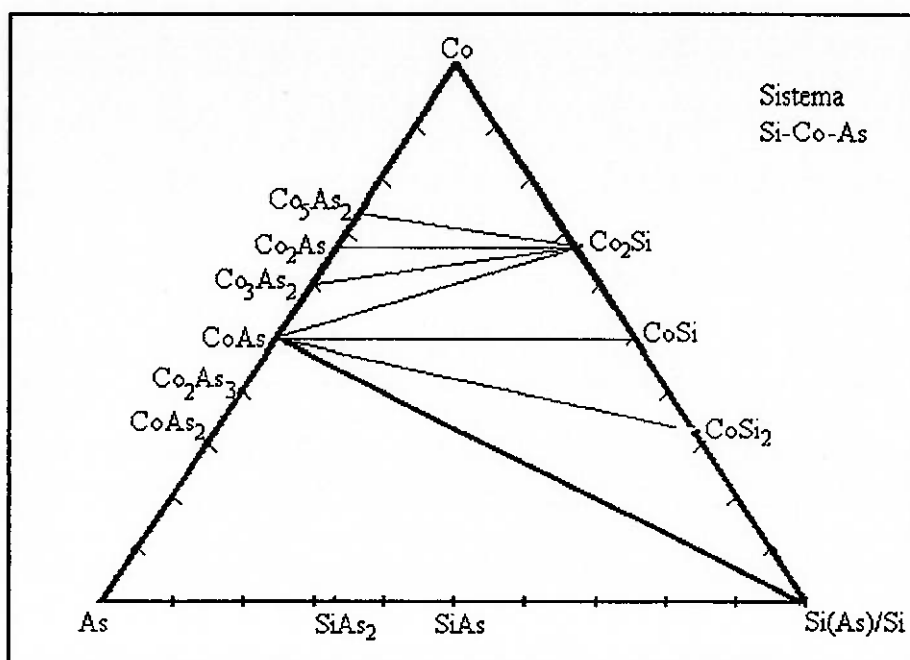


Figura 3.11 - Alguns compostos que podem ser formados no sistema Si-As-Co. Existe apenas uma decomposição de silicetos estável, indicada em negrito.

Para o sistema Co-Si(As) a máxima temperatura considerada foi  $900^{\circ}\text{K}$ , que é muito próxima da temperatura de sublimação do As. Neste, podem ocorrer decomposições estáveis de silicetos em arsenetos de cobalto, notadamente CoAs, com variações de energia livre de Gibbs associadas de no máximo - 5 Kcal/mol.

### 3.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A formação de silicetos sobre regiões altamente dopadas, tornou necessário uma análise mais profunda dos mecanismos envolvidos na silicetação combinada a uma possível redistribuição de dopantes. No decorrer da década de 80 foram

sendo propostos diversos modelos, muitos de ordem totalmente empírica, para tentar explicar os resultados que iam sendo coletados da literatura em diversos sistemas. A partir da década de 90, diversos autores começaram a discutir esses mecanismos em função de considerações termodinâmicas, ao invés de puramente cinéticas como se fazia até então. Neste contexto, discutimos as interações relacionadas aos nossos experimentos, ou seja, B-Co-Si e em particular As-Co-Si, e que indicam a provável formação do monoarseneto de cobalto (CoAs) quando da silicetação em processo auto-alinhado convencional. Podendo ser responsável pelo acúmulo de As na interface siliceto/silício observado experimentalmente (veja resultados), e por muitos dos mecanismos que ocorrem neste sistema. Quanto ao boro, a formação de boretos de cobalto parece não ser viável, o que é uma vantagem adicional do cobalto em relação ao titânio para aplicação em SADS, como já havíamos discutido no capítulo 1.

### 3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.4.1 ANÁLISE DO PERFIL DE ARSÊNIO

Para a análise do perfil de dopantes no substrato após a silicetação, realizou-se o etch dos silicetos formados. Após a primeira etapa térmica (400°C/tempo variável - formação de  $\text{Co}_2\text{Si}$ ) este consistiu de uma solução:

• 5  $\text{H}_2\text{O}$  : 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 3  $\text{HCl}$  (70°C, 10 min)

Para remoção do disiliceto de cobalto ( $\text{CoSi}_2$ ) após a segunda etapa térmica utilizou-se a seguinte seqüência:

- 3  $\text{H}_2\text{O}$  : 1 HF (5 min)
- lavagem em água deionizada (5 min)
- 4  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 min)
- lavagem em água deionizada (5 min)
- 3  $\text{H}_2\text{O}$  : 1 HF (5 min)
- lavagem em água deionizada (5 min)

Os filmes foram analisados por RBS e para esta análise, foram utilizadas duas condições:

a) Análise dos "dopantes" no siliceto, energia de 4,56 MeV e incidência normal no sentido de se separar os espectros de cobalto e de arsênio, conforme sumarizado na figura 3.12.

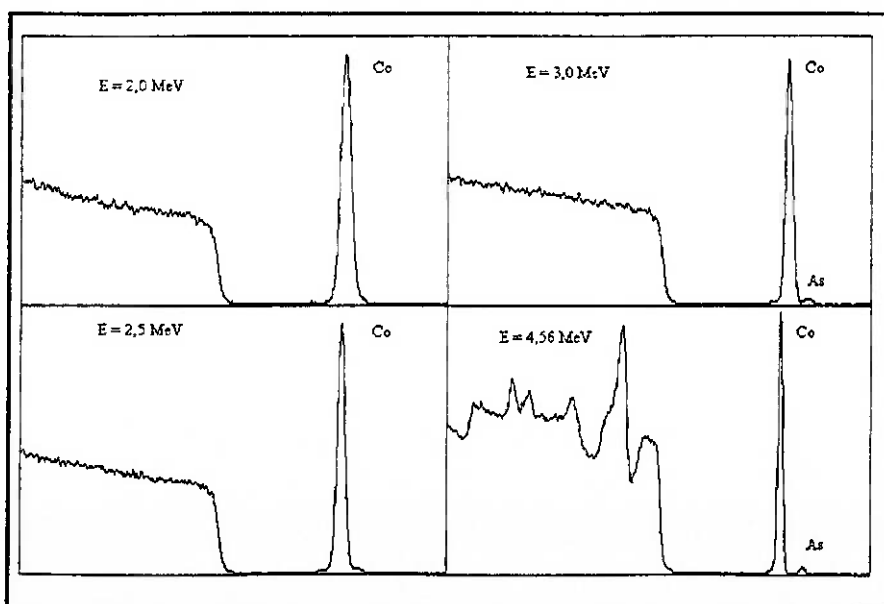


Figura 3.12 - Variação na energia incidente para determinação dos parâmetros de análise por RBS.



Para separar os picos de arsênio e de cobalto, como mostrado na figura anterior, tivemos que utilizar energias da ordem de 4,56 MeV. Neste caso é necessário uma avaliação das possíveis interações das partículas  $\alpha$  com o núcleo.

Através do estudo das possíveis reações com o núcleo [100], observamos que a partir do elemento cloro ( $Z = 17$ ) o espectro indicado para a energia de 4,56 MeV pode ser considerado como rutherfordiano e portanto passível de análise RBS convencional.

No entanto, as análises quantitativas só são válidas para os picos referentes ao cobalto, arsênio e para superfície do silício. Em virtude deste fato, qualquer elemento que esteja a esquerda do silício, por exemplo oxigênio, poderá sofrer interação nuclear e o cálculo de sua concentração no siliceto será bastante complicado.

b) Na análise de "dopantes" no substrato, após etch seletivo dos silicetos, a energia utilizada foi 1 MeV e a inclinação adotada foi igual a  $12^\circ$ , para evitar canalização e melhorar a resolução em profundidade.

#### 3.4.2 ANÁLISE DO PERFIL DE BORO ( $\text{BF}_2$ )

As amostras dopados com boro ( $\text{BF}_2$ ) foram analisadas utilizando-se a técnica SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy - Espectrometria de Massa de Íons Secundários*) num equipamento do Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP. Uma vez que a

técnica RBS não permite analisar este elemento, em virtude deste átomo ser muito leve.

A técnica SIMS se destaca pela sua alta sensibilidade (parte por milhão e até parte por bilhão) e pela alta resolução em profundidade ( $\geq 0,3$  nm). A mesma baseia-se na detecção de partículas com carga positiva ou negativa (denominadas íons secundários) que são criadas por um processo "sputtering".

### 3.5 REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO

#### 3.5.1 UMA ETAPA TÉRMICA

De forma análoga ao capítulo anterior, analisamos os mecanismos de redistribuição de As que ocorrem quando da formação de silicetos de cobalto em uma única etapa térmica. Esta consideração se faz necessária para comparação tecnológica entre os resultados experimentais obtidos para uma ou duas etapas térmicas.

Assim, verificamos a redistribuição de dopantes no siliceto e no substrato de silício após etch seletivo dos silicetos formados conforme mostrado adiante.

##### 3.5.1.1 REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO NO SILICETO

A partir da análise da redistribuição de dopantes nas diversas fases de silicetos formados pudemos associar alguns

mecanismos com a fase de siliceto presente. Na figura 3.13, observamos que o aparecimento da fase  $\text{CoSi}_2$  na condição  $600^\circ\text{C}/60\text{ s}$  causa forte perda de dopante para o

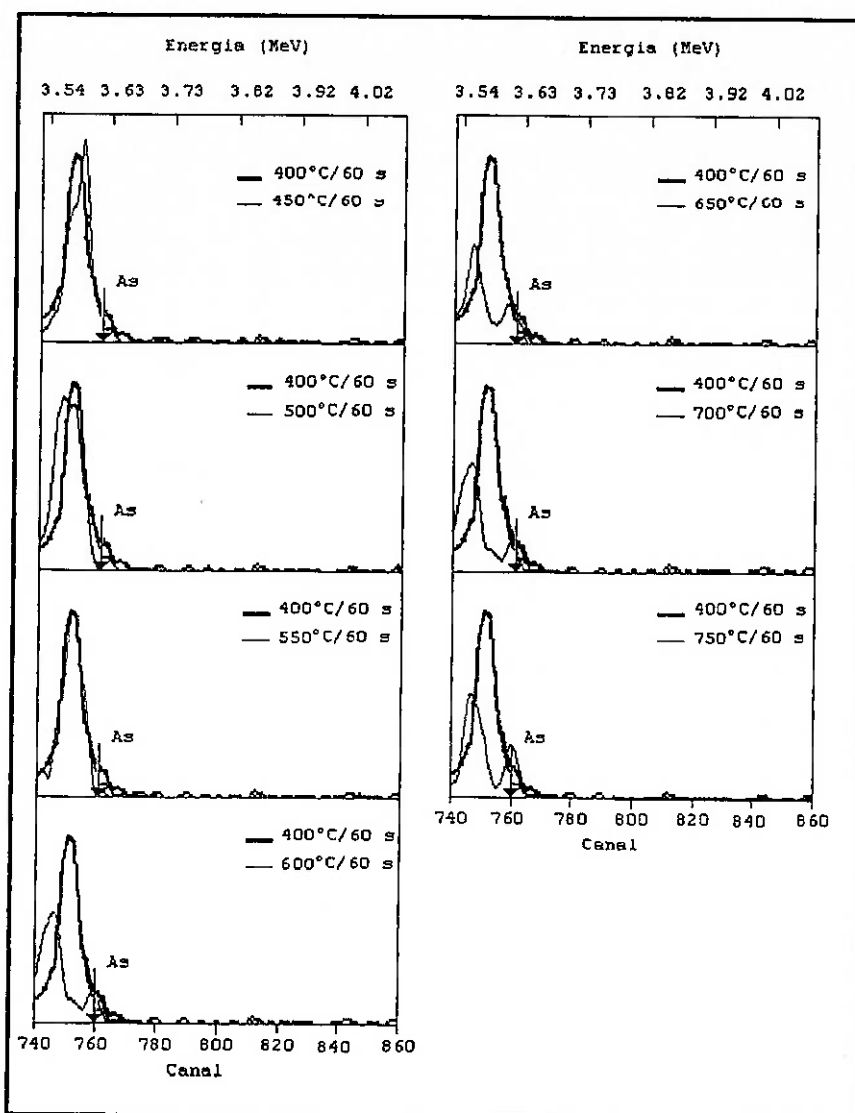


Figura 3.13 - Espectros RBS ( $E = 4,56\text{ MeV}$ , incidência normal e calibração  $E(\text{KeV}) = 4,755C + 21,065$ ) do perfil de arsênio no siliceto de amostras submetidas a processos isócronos (tempo fixo  $60\text{ s}$ ). A amostra  $400^\circ\text{C}/60\text{ s}$  foi utilizada como referência.

ambiente de recozimento e acúmulo destes na interface siliceto/silício e na superfície do siliceto. O primeiro pico, o da interface siliceto/silício, está relacionado à formação de compostos de arsênio e/ou segregação de As em defeitos residuais de implantação iônica, como por exemplo anéis de discordâncias. Quanto ao acúmulo de arsênio na superfície, acreditamos que este esteja relacionado a uma provável formação de algum composto na superfície (óxido de silício?) que esteja retendo o As no filme de siliceto formado.

Em função dos dados obtidos, observamos que não existe perda significativa de dopantes até a condição 550°C/60 s, onde temos apenas a fase CoSi (veja capítulo 2). Ou seja, a perda de dopantes só é significativa quando temos a presença da fase CoSi<sub>2</sub>. Por exemplo na condição 650°C/60 s a concentração planar de As (área integrada abaixo dos respectivos perfis de As) é da ordem de  $2,23 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> e, portanto, cerca de 30% da dose inicial sem processamento térmico ( $\sim 6.72 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>).

Todavia, a concentração de dopantes no substrato é o fator que realmente interessa para implementação adequada de uma junção. Para este fim, realizamos o etch seletivo dos silicetos formados conforme procedimento experimental indicado.

### 3.5.1.2 REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO NO SUBSTRATO

Após o etch seletivo dos silicetos de cobalto, figura 3.14, foi possível verificar quanto do dopante fica contido no

substrato após o processo de silicetação. Observa-se, neste caso, que em função da formação do disiliceto ( $\text{CoSi}_2$ ) apenas uma pequena quantidade de As resta no substrato de silício, tornando-se crítica a partir da condição  $650^\circ\text{C}/60\text{ s}$ , onde está abaixo do limite de sensibilidade da técnica RBS, aproximadamente  $10^{19}\text{ at/cm}^3$ .

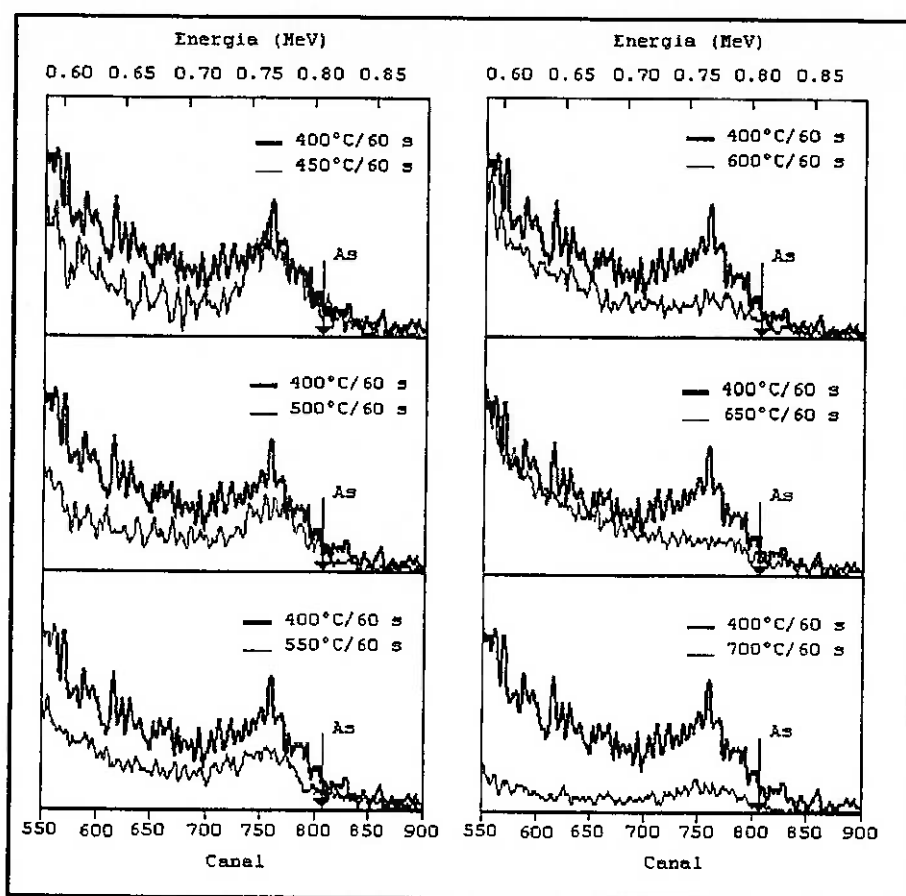


Figura 3.14 - Espectros RBS ( $E = 1\text{ MeV}$ , incidência  $12^\circ$  e calibração  $E(\text{KeV}) = 0,87C + 109,73$ ) do perfil de As no substrato de amostras submetidas a processos isócronos (60 s). A amostra  $400^\circ\text{C}/60\text{ s}$  foi utilizada como referência.

Este mecanismo de perda relaciona-se ao alto consumo de silício verificado quando da formação do disiliceto e, por conseqüência grande quantidade de As é capturada pelo siliceto. Entretanto, em função apenas deste mecanismo não seria possível uma perda tão excessiva de dopantes. Acreditamos que mais dois mecanismos devam ser considerados: o primeiro refere-se à provável formação de compostos na interface siliceto/silício (veja tópico anterior) que podem ser removidos pelos etchs de silicetos utilizados e conjuntamente a migração de arsênio através da camada do siliceto formado, em razão da solubilidade sólida (cerca de 5%) de As no  $\text{CoSi}_2$ .

### 3.5.2 DUAS ETAPAS TÉRMICAS

Os resultados obtidos em duas etapas térmicas, confirmam aqueles obtidos para uma etapa térmica como indicado em seguida.

#### 3.5.2.1 REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO NO SILICETO

Na primeira etapa térmica, quando ocorre a formação de  $\text{Co}_2\text{Si}$ , o mecanismo observado na redistribuição de arsênio, figura 3.15, é muito similar ao caso reportado para o  $\text{Ni}_2\text{Si}$  [94]. Existe a incorporação no siliceto de grande parte dos dopantes implantados no Si, com acúmulo de dopantes na interface siliceto/silício e na interface  $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Co}$ , próxima da superfície. Para tempos de processamento térmico longos (acima

de 240 s) observamos uma redistribuição mais uniforme de As no siliceto formado, quando se observa um patamar de As.

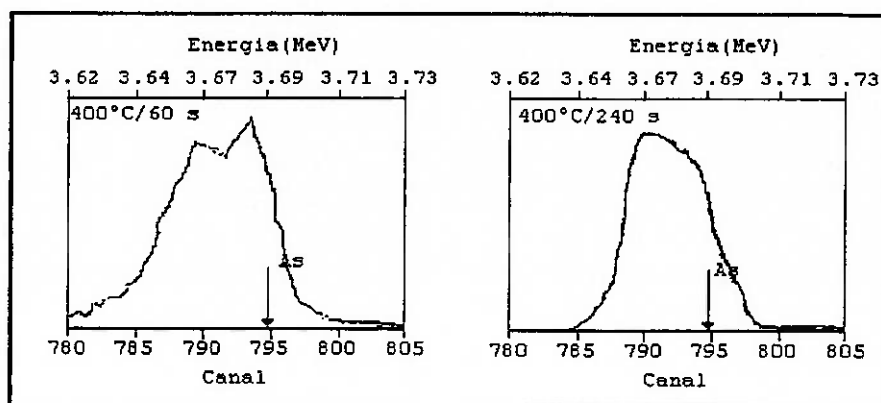


Figura 3.15 - Espectros RBS ( $E = 4,56$  MeV, incidência normal calibração  $E(\text{KeV}) = 4,557C + 66,59$ ) da redistribuição de dopantes no siliceto após a primeira etapa térmica ( $400^{\circ}\text{C}$  - tempo variável).

Após o etch seletivo do cobalto não reagido observa-se a remoção do arsênio presente na camada de metal. A perda varia de 5% ( $400^{\circ}\text{C}/60$  s) até cerca de 15% ( $400^{\circ}\text{C}/240$  s).

Na figura 3.16 apresentamos os espectros de arsênio obtidos após o segundo RTP,  $750^{\circ}\text{C}/30$  s, em função do tempo de recozimento térmico rápido (RTP) da primeira etapa térmica. Para comparação apresentamos também os espectros de As após o etch seletivo do cobalto não reagido. Como pode ser observado,

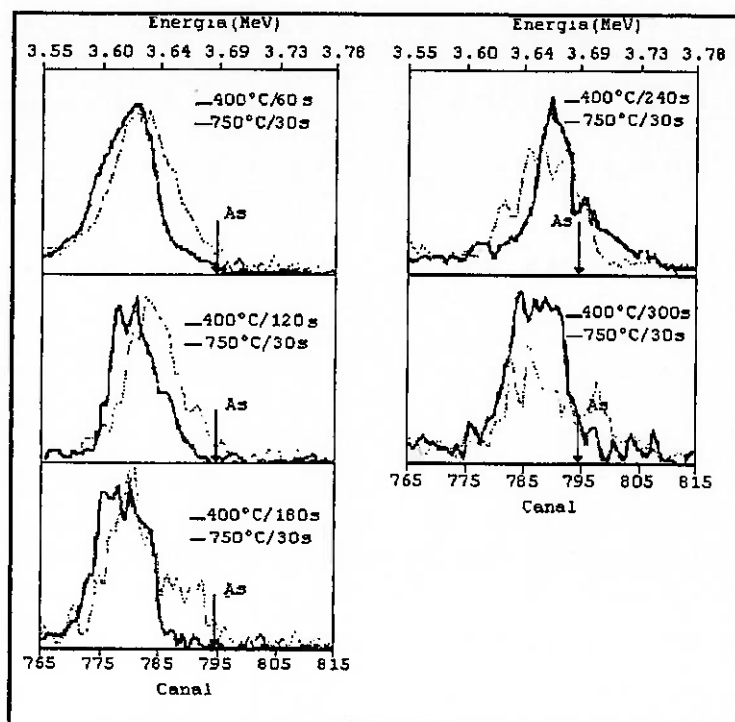


Figura 3.16 - Espectros RBS ( $E = 4,56$  MeV, incidência normal e calibração  $E(\text{KeV}) = 4,557C + 66,59$ ) da redistribuição no siliceto nas duas etapas térmicas.

o novo tratamento térmico causa perda significativa de As para o ambiente de recozimento e, uma nova redistribuição de dopantes, levando a um acúmulo de As na interface  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ .

### 3.5.2.2 REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO NO SUBSTRATO

Após o etch dos silicetos de cobalto foi possível observar a redistribuição de dopantes no silício. Na primeira etapa térmica, figura 3.17, observamos uma perda significativa de dopantes à medida que o tempo de processamento térmico aumenta. Para a condição  $400^\circ\text{C}/240$  s já temos uma redução de



cerca de 80% da dose inicial sem processamento térmico ( $6.72 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>). Este fenômeno está relacionado à provável migração de dopantes para o siliceto e à possível remoção de arsenetos de cobalto que precipitam-se na interface siliceto\silício, como já observado.

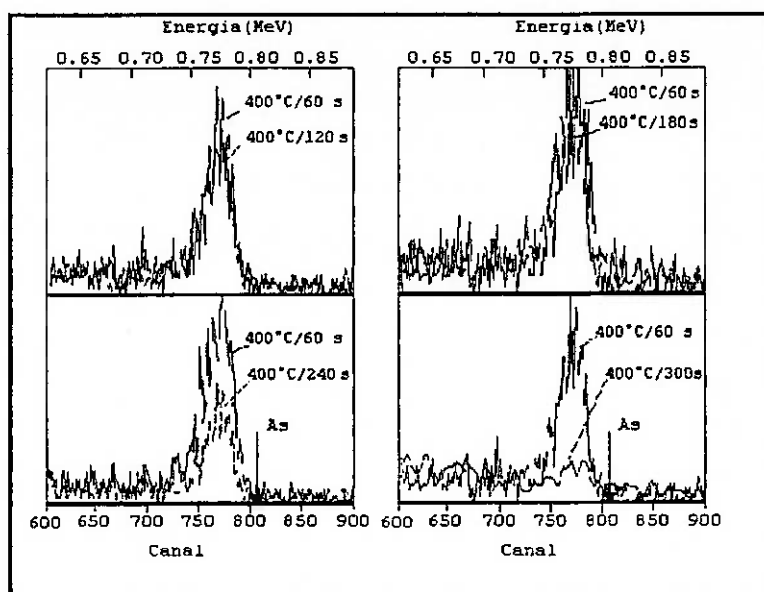


Figura 3.17 - Espectros RBS ( $E = 1$  MeV, incidência  $12^\circ$  e calibração  $E(\text{KeV}) = 0,87C + 109,73$ ) da redistribuição de As no silício após a primeira etapa térmica.

Para a segunda etapa, figura 3.18, notamos uma condição crítica em relação às condições de primeira etapa térmica. Com tempos de processamento térmico superiores a 120 s, por RBS não foi possível observar nenhum pico referente ao As, o que indica uma concentração de dopantes menor que  $10^{19}$  at/cm<sup>3</sup> no substrato de silício.

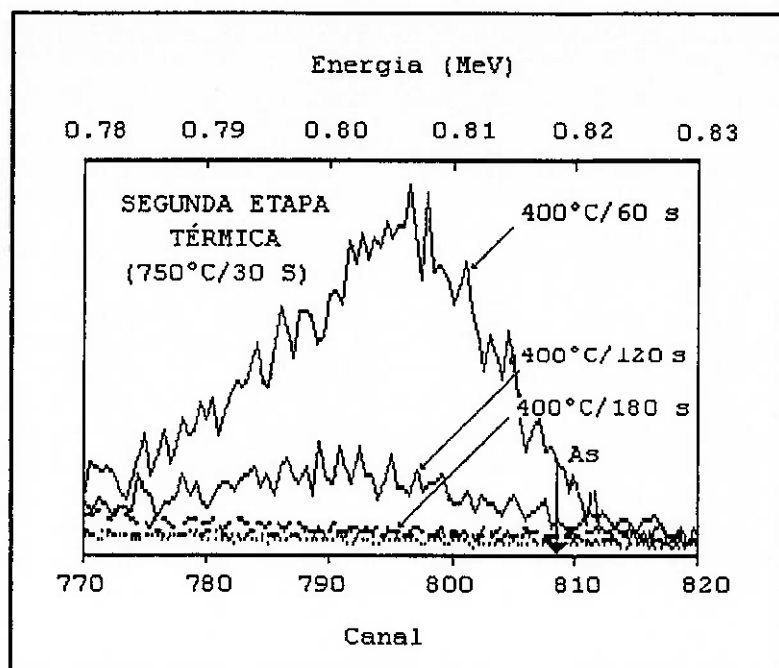


Figura 3.18 - Espectros RBS ( $E = 1$  MeV, incidência  $12^\circ$  e calibração  $E(\text{KeV}) = 0,87C + 109,73$ ) da redistribuição de As no silício após a segunda etapa térmica.

Verificamos forte perda de dopantes em função do tempo de processamento da primeira etapa térmica, e que se torna crítica após a segunda etapa térmica. Na condição de processamento térmico de primeira etapa  $400^\circ\text{C}/120$  s temos uma concentração de As de  $4.18 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup> no silício obtido após a segunda etapa térmica. Além disso a espessura do disiliceto de cobalto é da ordem de 50 nm.

Foram realizados também alguns processamentos em uma única etapa térmica, RTP de  $750^\circ\text{C}$  por 60 s. Para esta condição não se observou nenhum pico relativo ao As o que mostra uma

vantagem adicional da realização em duas etapas térmicas onde ocorre uma redução da perda de dopantes.

### 3.5.3 CONCLUSÕES SOBRE A REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO

A análise da redistribuição do dopante As permite estabelecer com melhor precisão a janela de processamento requerida para uma silicetação em duas etapas térmicas. Verificamos forte perda de dopantes em função do tempo de primeira etapa térmica, e que se torna crítica após a segunda etapa. A condição de processamento térmico  $400^{\circ}\text{C}/120\text{ s}$  se mostra a mais viável para primeira etapa, onde temos ainda uma alta concentração superficial de As ( $4.18 \times 10^{14}\text{ at/cm}^2$ ) no silício após segunda etapa térmica. Além disso, o filme de disiliceto obtido após a segunda etapa é da ordem de 50 nm, ao contrário da condição  $400^{\circ}\text{C}/60\text{ s}$  onde o filme de  $\text{CoSi}_2$  é por demais fino e resistivo. Outro detalhe observado, é a diminuição da perda de dopantes quando utilizamos duas etapas térmicas, causada pela própria redução da espessura do disiliceto como pela diminuição da perda para o meio ambiente, que está provavelmente ligada ao fato da fase inicial de siliceto ( $\text{Co}_2\text{Si}$ ) funcionar como uma capa contra a fuga de arsênio da estrutura.

### 3.6 REDISTRIBUIÇÃO DE BORO ( $\text{BF}_2$ )

Em tecnologias VLSI e ULSI, há necessidade da formação de dispositivos submicrométricos, no entanto para formação de

junções rasas ou ultra rasas utilizando-se boro ( $^{11}\text{B}^+$ ) existe o problema deste íon ser muito leve. Para este caso utiliza-se na implantação o íon composto  $^{49}\text{BF}_2^+$ , permitindo assim, uma amorfização simultânea à dopagem. O íon, então, desmembra-se em seus átomos componentes permitindo ao boro ocupar posições substitucionais que correspondem á sua ativação elétrica como dopante após o recozimento que reconstruirá a rede cristalina. Portanto, o que nos interessa é o perfil de boro na junção, deixando em segundo plano a presença de flúor na estrutura.

O estudo do dopante boro na estrutura pode ser realizado de diversos modos, com destaque para o método da resistência de folha incremental, que permite o levantamento do perfil "elétrico" da junção e análise através da técnica SIMS. No presente trabalho a escolha se deu pela técnica SIMS, em função da qual pudemos acompanhar alguns mecanismos de redistribuição presentes em um processo envolvendo uma ou duas etapas térmicas. Entretanto, em razão do equipamento utilizado estar em fase inicial de operação, não foi possível realizar as calibrações necessárias para se obter resultados quantitativos dos espectros coletados. Ficando confinadas nossas análises, apenas ao campo da comparação qualitativa.

### 3.6.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Utilizamos para o boro os mesmos procedimentos adotados para a análise do perfil de arsênio. Entretanto, como indicado

no capítulo 2, não foi possível obter-se filmes contínuos de  $\text{Co}_2\text{Si}$  na estrutura. Em função disto, as análises de duas etapas térmicas são de pouca importância, a não ser pelas considerações indicadas.

### 3.6.1.1 FORMAÇÃO EM UMA ETAPA TÉRMICA

Na figura 3.19 mostramos um espectro obtido pela técnica SIMS de uma amostra recozida em  $750^\circ\text{C}$  por 60 s. Nesse caso, houve reação completa do cobalto obtendo-se, após o recozimento, um disiliceto de cobalto com espessura de 110 nm e resistência de folha da ordem de  $1,7 \Omega/\square$ .

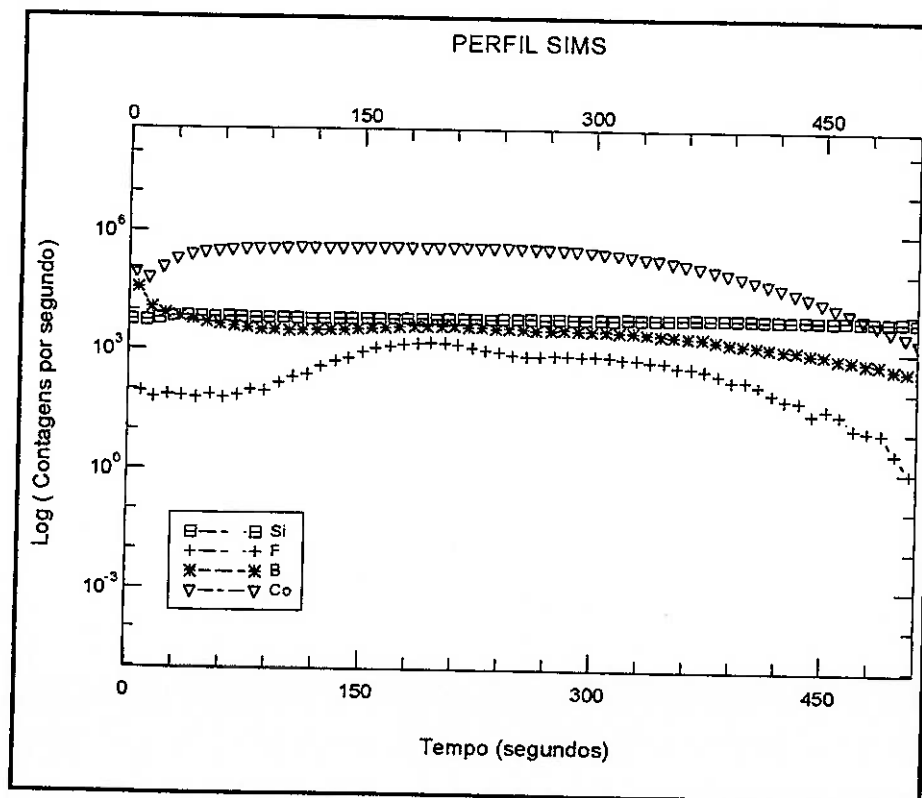


Figura 3.19 - Espectros SIMS de um filme de  $\text{CoSi}_2$  formado em uma etapa térmica ( $750^\circ\text{C}/60 \text{ s}$ ).

O perfil de cobalto da figura 3.19 demonstra um filme bastante uniforme de disiliceto, com razão Si/Co bastante próxima de 2, determinada por RBS. Nesta figura, também é possível verificar uma distribuição praticamente constante de boro no filme de siliceto, com presença deste dopante na superfície e próximo da interface siliceto/silício (posição no espectro:  $t = 350$  s, aproximadamente).

Realizamos da mesma forma o estudo de perfil, quando da realização de duas etapas térmicas, como posteriormente indicado.

#### 3.6.1.2 FORMAÇÃO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS

A análise do perfil de boro durante as duas etapas térmicas, foi realizada de forma a se obter dados comparáveis àqueles mencionados para o caso do arsênio. No entanto, como já discutido no capítulo 2, não foi possível determinar adequadamente a janela de processamento requerida para o boro.

Da primeira etapa térmica, escolhemos para análise a condição  $400^{\circ}\text{C}/240$  s para a verificação do perfil de boro na amostra. Nesta, obtemos um filme de "monosiliceto" de 17 nm com grande quantidade de cobalto não reagido, sendo a razão estequiométrica deste filme descontínua, o que está relacionado a presença da fase  $\text{Co}_2\text{Si}$ , ou mesmo de qualquer outra fase metaestável.

A figura 3.20 mostra o perfil SIMS da amostra indicada acima, observe que o filme de siliceto é bem diferente do anteriormente mencionado, o que está relacionado a própria diferença de espessuras dos filmes e/ou por uma menor uniformidade. Além disso, existe uma grande diferença em relação ao perfil de boro quanto temos uma etapa térmica. Para este caso, este perfil não se apresenta com concentração constante no siliceto, podendo ser observado um aumento da concentração de boro na interface siliceto/silício e na superfície. Observa-se também, que grande quantidade de boro ainda está presente no substrato, o que é um resultado óbvio, uma vez que o filme de siliceto é extremamente fino, e pouco do cobalto reagiu.

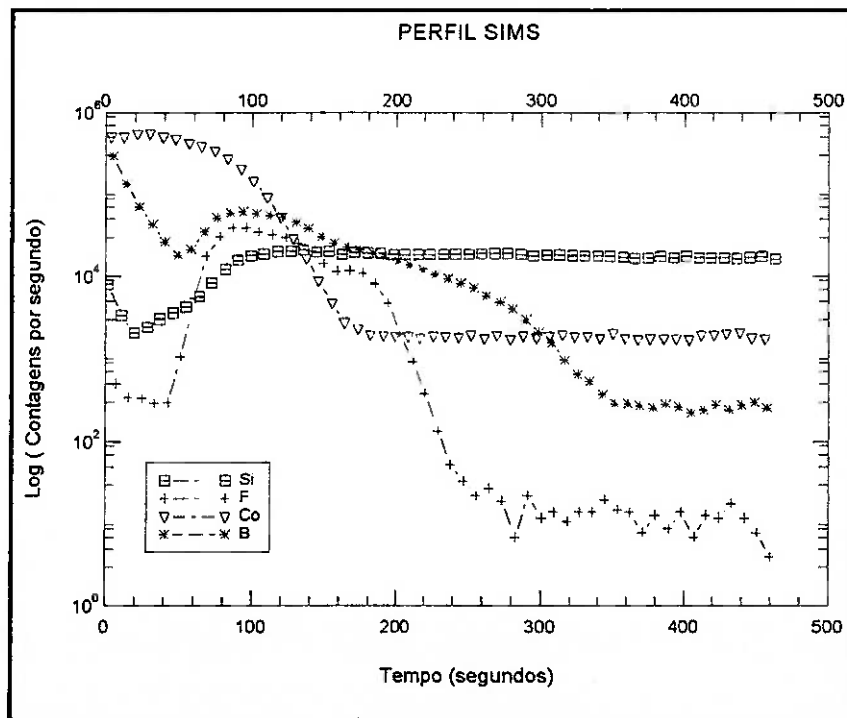


Figura 3.20 - Perfil SIMS de uma amostra recozida em  $400^{\circ}\text{C}$  por 240 s.

A variação do espectro de silício desta análise em relação à anteriormente citada, é a presença de uma estrutura constituída de cobalto não reagido e siliceto formado. Ou seja, o "vale" de silício, observado na superfície, corresponde ao trecho onde temos grande quantidade de cobalto não reagido. Deve-se salientar, entretanto, que não se pode determinar a espessura dos filmes através das larguras dos patamares das duas amostras, uma vez que temos fases diferentes com diferentes taxas de corrosões associadas.

Após o etch seletivo de cobalto não reagido realizou-se a segunda etapa térmica à 750°C/30 s. O espectro obtido para esta amostra é indicado na figura 3.21.

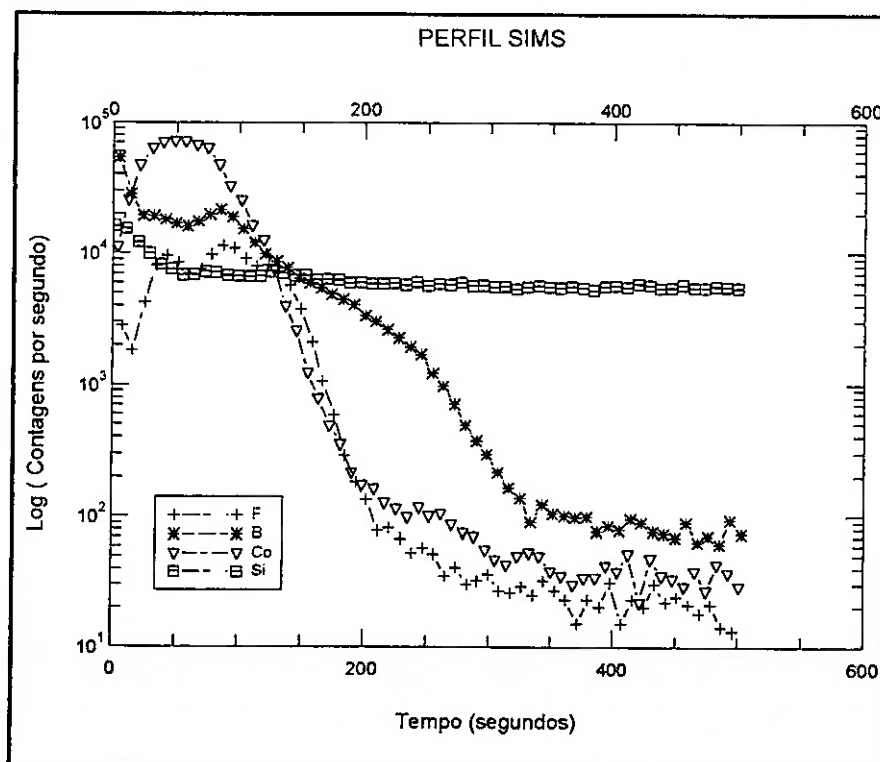


Figura 3.21 - Perfil SIMS da segunda etapa em 750°C/30 s.



O espectro SIMS obtido após a segunda etapa térmica, denota uma alta concentração de boro na interface siliceto/silício o que levará a uma baixa resistência de contato se este dopante estiver eletricamente ativado, isto é, em posições substitucionais no reticulado do silício.

Algo interessante a ser notado, é a pouca diferença do perfil de flúor nos três espectros, indicando que este elemento deve ser inerte a silicetização.

### 3.6.2 CONCLUSÕES PARA O BORO ( $\text{BF}_2$ )

Uma comparação entre os filmes de disiliceto de cobalto obtidos em uma ou duas etapas térmicas, revela diferenças significativas. Os filmes formados em uma etapa são mais espessos e uniformes. Ou seja, o patamar de cobalto é melhor definido.

Nos silicetos obtidos após primeira etapa térmica, verifica-se uma distribuição não uniforme de silício no siliceto, não ficando clara uma definição da fase formada, mostrando que o filme deve ser não estequiométrico ou mais provavelmente bastante rugoso.

Verifica-se que após as duas etapas térmicas ocorre uma maior concentração de boro na interface siliceto/silício, se comparada a um processo realizado com um único passo térmico. Esta condição pode ser vantajosa do ponto de vista apenas da

junção. No entanto, em razão de termos formado na primeira etapa térmica a fase CoSi, podemos estar favorecendo o crescimento lateral quando da implementação de uma estrutura SALICIDE real.

Em vista dos fatos apresentados, sugerimos que para o boro a melhor maneira em se produzir junções rasas, seja a utilização da técnica SADS, associada a um processo em duas etapas térmicas idêntico ao indicado para os substratos pouco dopados.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 4.1 INTRODUÇÃO

A formação do disiliceto de cobalto sobre substratos altamente dopados, abre lugar para a futura aplicação em regiões de junção em estruturas SALICIDE convencionais, enquanto que, os estudos realizados sobre substrato pouco dopado, além do óbvio caráter de comparação, oferecem condições para aplicação em estrutura SALICIDE utilizando-se a técnica SADS.

Para este fim, determinamos a janela de processo requerida para a formação do disiliceto de cobalto, em uma ou duas etapas térmicas sobre silício monocristalino pouco e altamente dopado, estudando, além da formação do siliceto em si, a redistribuição de dopantes. A seguir indicaremos as principais conclusões do trabalho em função dos resultados obtidos e as perspectivas para futuros experimentos.

### 4.2 FORMAÇÃO EM UMA ETAPA TÉRMICA

Este estudo permitiu avaliar a influência do tipo de substrato, na seqüência de formação de silicetos de cobalto, e criar subsídios para determinação das condições térmicas de um processo de silicetização em duas etapas térmicas. Quanto à seqüência de formação, nas amostras implantadas com arsênio, observamos um atraso no aparecimento das fases  $\text{CoSi}$  e  $\text{CoSi}_2$ , se comparado aos silicetos formados sobre silício pouco dopado,

fato que está em acordo com os resultados tomados da literatura. Nas amostras implantadas com boro ( $\text{BF}_2$ ), notamos um adiantamento na formação da fase  $\text{CoSi}$  e na fase rica em silício, ou seja,  $\text{CoSi}_2$ .

As análises realizadas pelas técnicas RBS, XRD e método das 4 pontas, permitiram delinear a primeira etapa térmica em torno de  $400^\circ\text{C}$ , para limitar a formação da fase  $\text{CoSi}$ , e a segunda etapa em  $750^\circ\text{C}$ , condição esta em que temos um filme contínuo de disiliceto sem nenhuma degradação aparente.

#### 4.3 FORMAÇÃO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS

Observamos uma forte influência do tipo de dopante no processo de silicetação em baixa temperatura, em torno de  $400^\circ\text{C}$ , e que se torna mais crítica à medida em que se realizam as duas etapas. No caso do boro, os resultados indicam uma tendência a um "adiantamento" na formação da fase  $\text{CoSi}$ , que no entanto resulta em um filme extremamente fino e resistivo, o que inviabiliza sua aplicação em uma estrutura SALICIDE real. Nos substratos altamente dopados com As, não se verifica a presença do monosiliceto, e para tempos maiores que 240 s ocorre uma limitação do crescimento da fase  $\text{Co}_2\text{Si}$ , ainda na presença de Co não reagido. Esta condição, impede que o filme de cobalto reaja totalmente e sejam atingidas as espessuras obtidas para substrato pouco dopado. Após a segunda etapa, foi possível obter filmes de  $\text{CoSi}_2$  com razões Co/Si próximas de 2 e espessuras da ordem de 75 nm (dopadas com As) e

85 nm (Si pouco dopado), na condição de primeira etapa térmica 400°C/180 s.

#### 4.4 REDISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO

O acompanhamento da redistribuição de As durante a silicetização, permitiu delinear melhor a janela de processamento requerida. Analisando os mecanismos que ocorrem quando da formação de silicetos de cobalto, em uma ou duas etapas, estas considerações se fazem necessárias, para comparação tecnológica entre os resultados experimentais obtidos.

Verificamos forte perda de dopantes em função de tratamentos isotérmicos ou isócronos, que está associada a processos reativos com o meio ambiente e/ou influência da fase de siliceto formada. A análise da redistribuição de dopantes nas diversas fases de silicetos formados, permitiu associar alguns mecanismos com a fase de siliceto presente. Por exemplo, observamos que o aparecimento da fase  $\text{CoSi}_2$  na condição 600°C/60 s, causa forte perda de dopante para o ambiente de recozimento e acúmulo destes na interface siliceto/silício, relacionado à formação de compostos de arsênio e/ou segregação de As em defeitos residuais de implantação iônica, assim como anéis de discordâncias, e na superfície do siliceto. Este acúmulo de arsênio na superfície, provavelmente está associado a uma provável formação de algum composto na superfície (óxido de silício?), que esteja retendo o As no filme de siliceto formado.

Em relação a duas etapas, a condição de processamento térmico 400°C/120 s se mostrou a mais viável para primeira etapa, onde temos ainda uma alta concentração de As ( $4.18 \times 10^{14}$  at/cm<sup>2</sup>) no silício após segunda etapa térmica. Além disso, o filme de disiliceto obtido na segunda etapa é da ordem de 50 nm, ao contrário da condição 400°C/60 s onde o filme de CoSi<sub>2</sub> é por demais fino e resistivo.

#### 4.5 REDISTRIBUIÇÃO DE BORO (BF<sub>2</sub>)

Uma comparação entre os filmes de disiliceto de cobalto obtidos em uma ou duas etapas térmicas, revelou diferenças significativas. Os filmes formados em uma etapa foram mais espessos e uniformes. Nos silicetos obtidos após primeira etapa térmica, não fica clara uma definição da fase formada por RBS ou por SIMS, em razão do filme não ser estequiométrico ou mais provavelmente, bastante rugoso.

Verificou-se que após as duas etapas térmicas ocorre uma maior concentração de boro na interface siliceto/silício, comparado a um processo com um único passo térmico. No entanto, em razão de termos formado na primeira etapa térmica a fase CoSi, podemos estar favorecendo o crescimento lateral, quando da implementação de uma estrutura real.

Em razão dos fatos apresentados, sugerimos que para o boro, a melhor maneira em se produzir junções rasas, seria a

utilização de um processo SADS, associado a um processo em duas etapas térmicas, idêntico ao indicado para substratos pouco dopados.

#### 4.6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

No trabalho que realizamos, nos restringimos ao estudo dos mecanismos relacionados às silicetações das regiões de junção de uma estrutura SALICIDE, ficando em segundo plano, demais considerações necessárias para a implementação tecnológica de uma estrutura auto-alinhada real. Portanto, podemos indicar uma seqüência de trabalhos propostos necessários para atingir tal fim:

Aplicar nossos experimentos sobre substratos pouco dopados, uma ou duas etapas, em junções formadas pela técnica SADS, no sentido de comparar estes resultados com os que obtivemos sobre junções pré-formadas.

Aumentar o quadro de análises do nosso experimento, por exemplo, estudar a redistribuição de arsênio pela técnica SIMS, avaliar o perfil de boro no substrato (após etch dos silicetos) e principalmente, tentar estudar a presença dos compostos de arsênio na interface siliceto/silício, por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Microscopia por Força Atômica, ou qualquer outra técnica que possibilite tal verificação.

Análises dos processos de silicetação em uma e duas etapas térmicas sobre a região de porta, e portanto, realizar o estudo da formação de silicetos de cobalto sobre silício policristalino.

Estudar os mecanismos relacionados ao crescimento lateral sobre uma estrutura SALICIDE real, avaliando-se tecnologicamente uma ou duas etapas térmicas, em função das condições térmicas propostas neste trabalho.

Implementar estruturas testes, como diodos que permitirão avaliar as correntes de fuga e as resistências de contato, possibilitando testar nossas conclusões e avaliar sua real aplicabilidade.

Desenvolver uma estrutura SALICIDE completa, aplicando todos os testes necessários à sua implementação (elétricos e de processo), permitindo desenvolver processos de alta confiabilidade e reprodutibilidade.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ZUFFO, J.A. **Compêndio de Microeletrônica (volume 1)**. R. J, Editora Guanabara Dois, 1984.
- [2] DENNARD, R.H. et al. Design of Ion-Implanted MOSFET's with Very Small Physical Dimensions. **IEEE Journal of Solid State Circuits**, New York, v.9, n.5, p.256-68, 1974.
- [3] BREWS, J. R. et al. Generalized Guide for MOSFET Miniaturization. **IEEE Journal of Electron Device Letters**, New York, v.1, n.1, p.2-4, 1980.
- [4] CHATTERJEE, P. K. et al. The Impact of Scaling Laws on the Choice of N-Channel or P-Channel for MOS VLSI. **IEEE Journal of Electron Device Letters**, New York, v.1, n.10, p. 220-3, 1980.
- [5] BACCARANI, G.; WORDEMAN, M. R.; DENNARD, R. H. Generalized Scaling Theory and Its Application to a 1/4 Micrometer MOSFET Design. **IEEE Journal of Transactions on Electron Devices**, New York, v.31, n.4, p.452-62, 1984.
- [6] MURARKA, S. P. **Silicides for VLSI Applications**, New York, Academic Press, 1983.
- [7] NICOLET, M. A. ; LAU, S. S. Formation and Characterization of Transition Metal Silicides. In: EINSBRUCH, N. G.; LARABEE, G. B., ed. **Materials and Process Characterization**. New York, Academic Press, Cap. 6, p.330-464, 1983.
- [8] SANTOS FILHO, S. G. **Aplicação de Filmes de Siliceto de Titânio e do Escoamento Térmico Rápido de Camadas de PSG na Fabricação de Circuitos Integrados**. São Paulo, 1988. 290 p. Dissertação (Mestrado)- Departamento de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [9] CROWDER, B. L.; ZIRINSKY, S. 1  $\mu$ m MOSFET VLSI Technology part VII: Metal-Silicide Interconnection Technology, **IEEE Journal of Transactions on Electron Devices**, New York, ED-26(4), p.369, 1974.
- [10] MURARKA, S. P.; FRASER, D. B. Sinha, A. K. et al. Refractory Silicides of Titanium and Tantalum for Low-Resistivity Gates and Interconnects, **IEEE Journal of Transactions on Electron Devices**, New York, ED-27, p.1409, 1980.
- [11] SHIBATA, T. et al. An Optimally Designed Process for Submicrometer MOSFET's. **IEEE Journal of Solid-State Circuits**, New York, v.17, n.2, p.161-5, 1982.
- [12] TING, C.Y.; IYER, S.S. et al The Use of  $TiSi_2$  via Self Aligned Silicide Technology, **Proc. of the Electrochem. Soc. Meeting**, vol 82-2, p.224, 1982.
- [13] MAEX, K. **Interactions of Implanted Dopants and the Metal/Si System: Fundamental Aspects and Applications of Ion Beam Mixing and Dopant Redistribution**. Leuven, 1987, 266p. Tese (Doutorado) - Departement Elektrotechniek, Fakulteit Toegepaste Wetenschappen, Katholieke Universiteit Leuven.
- [14] ORGEL, L. E. **Introdução à Química dos Metais de Transição**, São Paulo, 1971.
- [15] WILSON, J.G.; NEWALL, A. **General and Inorganic Chemistry** 2. ed. Cambridge (R.U), 1970.

- [16] SEQUEDA, F. Metal Silicides for VLSI Applications, **Second Colombian Conference on Microelectronics, Universidad del Valle, Cali-Colombia**, 80p., 1982.
- [17] MOHAMMADI, F. Silicides for Interconnection Technology **Solid State Technology**, p.65, 1981.
- [18] WEI, C. S. et al. **Proceeding Sixth International IEEE VLSI Multilevel Interconnection Conference** p. 241-250, 1989.
- [19] MAEX, K. **International School of Materials Science and Technology** ERIC, Sicily, 1991.
- [20] WEST, G. A.; BEESON, K. W. Chemical Vapor Deposition of Cobalt Silicide; **Journal of Applied Physics Letters**, 53(9), 1988.
- [21] KOHLHOF, K.; MANTL, S. et al. Formation of Buried  $\text{CoSi}_2$  by Ion Implantation; **Journal of Applied Surface Science**, n.38, p.207-16, 1989.
- [22] MORGAN, A. E.; BROADBENT, E. K. et al. Characterization of a Self-Aligned Cobalt Silicide Process, **Journal Electrochem. Soc.**, vol.134, n.4, p.925, 1987.
- [23] WANG, Q.; OSBURN, C. M. et al. Ultra-Shallow Junction Formation Using Silicide as a Diffusion Source and Low Thermal Budget; **IEEE Journal of Transactions on Electron Devices**, New York, vol.39, n.11, p.2486-96, 1992.
- [24] JIANG, H. et al. Ultra Shallow Junction Formation Using Diffusion from Silicides: I Silicide Formation, Dopant Implantation and Depth Profiling; **Journal Electrochem. Soc.**, vol.139, n.1, p.196-205, 1992.
- [25] JIANG, H. et al. Ultra Shallow Junction Formation Using Diffusion from Silicides: III Diffusion into Silicon, Thermal Stability of Silicides, and Junction Integrity; **Journal Electrochem. Soc.**, vol.139, n.1, p.211-218, 1992.
- [26] VAN DEN HOVE, L. et al. Comparison Between  $\text{CoSi}_2$  and  $\text{TiSi}_2$  as Dopant Source for Shallow Silicide Junction Formation **Journal of Applied Surface Science**, n.38, p.430-440, 1989.
- [27] PROBST, V.; SCHABER, H.; et al.  $\text{WSi}_2$  and  $\text{CoSi}_2$  as Diffusion Sources for Shallow Junction Formation in Silicon; **Journal of Applied Physics**. v.70, n.2, p. 708-19, 1991.
- [28] ZARING, C.; SVENSSON, B.; et al. Boron Redistribution During Formation of Cobalt Silicides; **Advanced Metallization and Processing for Semiconductor Devices and Circuits-II Symposium**. San Francisco, 1992.
- [29] DEHM, C.; GYULAI, J. et al. Shallow, Titanium Silicide  $p^+n$  Junction Formation by Triple Germanium Amorphization; **Journal of Applied Physics Letters**; 60 (10), p.1214-16, 1992.
- [30] THOMAS, O. et al. The Diffusion of Elements Implanted in Films of Cobalt Disilicide, **Journal of Applied Physics**, v.64(6), p.2973-80, 1988.
- [31] JIANG, H. et al. Ultra Shallow Junction Formation Using Diffusion from Silicides: II Diffusion in Silicides and Evaporation; **Journal Electrochem. Soc.**, vol.139, n.1, p. 206-210, 1992.

- [32] OSBURN, C. M. et al. Incorporation of Metal Silicides and Refractory Metal in VLSI Technology, **MCNC Report TR91-15** 1991.
- [33] FURLAN, R. **Comparação das Características dos Silicetos de Titânio e de Cobalto visando Aplicação em ULSI**, 1993. (comunicação privada).
- [34] HAVEMANN, R. H.; EKLUND, R. H. Process Integration Issues for Submicron BiCMOS Technology, **Journal of Solid State Technology**, p.71, 1992.
- [35] GEFFKEN, R. M.; RYAN, J. G.; SLUSSER, G. J. Contact Metallurgy Development for VLSI Logic. **IBM Journal of Research Developed**, Armonk, v.31, n.6, p.608-16, 1987.
- [36] ISHIDA, K. e NISHIZAWA, T. **Binary Alloy Phase Diagrams**, Academic Press, p.1235-39 (Co-Si), 1993.
- [37] LIM, B. S.; NICOLET, M. A. et al. Kinetics and Moving Species During  $\text{Co}_2\text{Si}$  Formation by Rapid Thermal Annealing, **Journal of Applied Physics**, New York, 61(11), p.5027-30, 1987.
- [38] GOSELE, U.; TU, K. N. Growth Kinetics of Planar Binary Diffusion Couples: Thin Film Case versus Bulk Cases, **Journal of Applied Physics**, New York, v.53, n.4, p.3252-60, 1982.
- [39] PETERSSON, S.; ANDERSON, R. et al. **Journal of Applied Physics** New York, v.51, n.4, p.373, 1980.
- [40] LAU, S. S.; MAYER, J. W. et al. Interactions in the Co/Si Thin-Film System. I. Kinetics, **Journal of Applied Physics**, New York, 49(7), p.4005-10, 1978.
- [41] OTTAVIANI, G.; TU, K. N. et al. Thermal Stability and Growth Kinetics of  $\text{Co}_2\text{Si}$  and  $\text{CoSi}$  in Thin-Film Reactions, **Journal of Applied Physics**, New York, v.53, n.6, p.4406-10, 1982.
- [42] VAN GURP, G. J.; VAN DER WEG, W. et al. Interactions in the Cobalt/Silicon Thin-Film System II. Diffusion-Marker Experiments, **Journal of Applied Physics**, New York, v.49, p.4011, 1978.
- [43] PRETORIUS, R. et al. Determination of the Diffusing Species and Diffusion Mechanism during  $\text{CoSi}$ ,  $\text{NiSi}$  and  $\text{PtSi}$  Formation by Using Radioactive Silicon as a Tracer, **J. Electrochem Soc.**, v.139, n.3, p. 839, 1989.
- [44] HOWES, M. e MORGAN, B. V. **Reliability and Degradation Semiconductor Devices and Circuits**, New York, John Wiley & Sons., 1981.
- [45] NICOLET, M. A.; LAU, S. S. Formation and Characterization of Transition Metal Silicides. In: EINSBRUCH, N. G.; LARABEE, G. B., ed. **Materials and process characterization**. New York, Academic Press, Cap. 6, p.330-464, 1983.
- [46] COBALT MONOGRAPH **Battelle Memorial Institute**, Centre d'Information du Cobalt, Belgium, 1960.
- [47] GOSELE, U.; TU, K. N. Growth Kinetics of Planar Binary Diffusion Couples: Thin Film Case versus Bulk Cases, **Journal of Applied Physics**, New York, v.53, n.4, p.3252-60, 1982.
- [48] VENABLES, J.; SPILLER, G. e HANBÜCKEN, M. Nucleation and Growth of Thin Films, **Rep. Prog. Phys.**, v.47, p.399-459, 1984.

- [49] PRETORIUS, R.; MARAIS, T. K. e THERON, C. C. Thin Film Compound Phase Formation Sequence: An Effective Heat of Formation Model, **Materials Science & Engineering**, v.1, n.1-2, 83p., 1993.
- [50] PASA, A. A. **Formação de Silicetos de Níquel e de Titânio por Processo Térmico Rápido**, Porto Alegre, 1986 Dissertação (Mestrado) apresentada a UFRS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul).
- [51] MURARKA, S. P. e VAIDYA, S. Cosputtered Cobalt Silicides on Silicon, Polycrystalline Silicon and Silicon Dioxide **Journal of Applied Physics**. 56(12), 1984.
- [52] HOBBS, L. P.; MAEX, K. Control of lateral overgrowth of  $TiSi_2$  and  $CoSi_2$  films in VLSI circuits **Journal of Applied Surface Science**, v.53, p.321-7, North - Holland, Amsterdam, 1991.
- [53] VAN DEN HOVE, L. et al. A Self-Aligned  $CoSi_2$  Interconnect and Contact Technology for VLSI Applications **IEEE Journal of Transactions on Electron Devices**, ED.34(3), p.554-551, 1987.
- [54] VAN DEN HOVE, L. **Advanced Interconnection and Contact Schemes Based on  $TiSi_2$  and  $CoSi_2$** : Relevant Materials Issues and Technological Implementation. Leuven, 1988. 340p. Tese (Doutorado) - Departement Elektrotechniek Fakulteit Toegepaste Wetenschappen, Katholieke Universiteit Leuven.
- [55] DROZDY, G. et al. Formation of  $CoSi_2$  on Amorphous Silicon by RTA **Journal Applied Surface Science** v.38, p.72-79, North-Holland, Amsterdam, 1989.
- [56] BURTE, E.P. e MIN, YE Cobalt Disilicide Formed by Rapid Thermal Annealing and Through Metal Arsenic Implantation, **Journal Materials Research**, v.6, p.1892-99, 1991.
- [57] MURARKA, S. P.; CHANG, C. C. e ADAMS, A. C. Stability of Polycrystalline Silicon-on-Cobalt Disilicide-Silicon Structures, **Journal Society Technology**, B5(4), p.865-69, 1987.
- [58] SIMÕES, E.W. e FURLAN, R. Estudo da Formação do Disiliceto de Cobalto em Duas Etapas Térmicas, trabalho apresentado na **IX SBMICRO**, Rio de Janeiro, p.25-31, 1994.
- [59] VAN DEN HOVE, L. A Self Aligned Cobalt Silicide Technology Using Rapid Thermal Processing, **Journal of Vacuum Science and Technology B**, New York, v.4, n.6, p. 1358-63, 1986.
- [60] SITARAM, A. R.; MURARKA, S. P. Rapid Thermal Annealing of Cobalt on Silicon, New York, **Rensselaer Polytechnic Institute**, 1988.
- [61] MADAR, R. et al. Magnetic and Transmission Electron Microscopy Studies of the Formation of Cobalt Silicide Thin Films. **Journal of Applied Physics**, New York, v.64, n.6, p. 3014-17, 1988.
- [62] D'HEURLE, F. M.; PETERSON, C. S. Formation of Thin Films of  $CoSi_2$  - Nucleation and Diffusion Mechanisms. **Thin Solid Films**, v.128, p.283-97, 1985.
- [63] XIAO, Z. G. et al.  $TiSi_2$  Thin Films Formed on Crystalline and Amorphous Silicon, **MRS Symp. Proc.**, 1990.

- [64] OSBURN, C.M.; WANG, Q. et al. Incorporation of Metals Silicides and Refractory Metals in VLSI Technology, **MCNC Report TR91-15**, 1991.
- [65] MAEX, K. Materials Aspects and Implementations of Silicides for ULSI, presented at the **International School of Materials Science and Technology Erice, Sicily**, 1991.
- [66] FREITAS, W. J. e SWART, J. W. Analysis of the Influence of Impurities in Co Films on Silicide Formation, **Extended abstracts-177th Meeting of the Electrochemical Society**, Montreal, 1990.
- [67] LIEN, C. D. e NICOLET, M. A. Oxygen Effect and Redistribution in Cobalt Silicide Formation, **Journal of Materials Research Society Symp. Proc.**, v.25, p.131-36, 1984.
- [68] MAEX, K. et al. The Kinetics of Silicides Formation Using Rapid Thermal Processing and Related Defect Behavior, IMEC, comunicação interna, 1988.
- [69] PRETORIUS, R.; HARRIS, J. M. e NICOLET, M. A. Reaction of Thin Metal Films with SiO<sub>2</sub> Substrates, **Journal of Solid State Electronics**, v.21, p.667-75, 1978.
- [70] MORGAN, A. E. et al. Characterization of a Self-Aligned Cobalt Silicide Process, **J. Electrochem. Soc.**, v.134, n.4, p.925, 1987.
- [71] GREENWOOD, N. N. e EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**, Oxford, Pergamon, 1986.
- [72] ROTONDARO, A. L. P. **Otimização de um Processo de Deposição de Titânio e de Cobalto por Espirramento Catódico Visando a Formação de Silicetos**. São Paulo, 1990. 65p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [73] SANTOS, S. G. e HASENACK, C. M. Obtenção de Camadas Ultra-Finas de Óxido de Silício por Oxidação Térmica Rápida, trabalho apresentado na **VII SBMICRO**, São Paulo, p.195-204, 1992.
- [74] RUMP (**Rutherford Universal Manipulation Program**) (v.3.511 2/12/91) copyright (c)(1985-1991) cgs Larry Doolitte.
- [75] FREITAS, W. J. **Estudo da Formação de Filmes Finos de Siliceto de Cobalto**. São Paulo, 1990. 239p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [76] OKA, M. M. **Estudo do Crescimento Lateral de Silicetos e Formação do Siliceto de Cobalto Sobre Silício Altamente Dopado**. São Paulo, 1991. 109p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia Eletrônica.
- [77] MURARKA, S. P. e WILLIAMS, D. S. Dopant Redistribution in Silicide-Silicon and Silicide-Polycrystalline Silicon Bilayered Structures, **J. Vac. Sci. Technol.**, B5(6), p.1674-88, 1987.
- [78] VERHAAR, R. D. J. et al. Self - Aligned CoSi<sub>2</sub> and TiW(N) Local Interconnect in a Submicron CMOS Process, **Applied Surface Science**, v.38, p.458-66, 1989.

- [79] LAVIA, F. Stress Induced Precipitation of Dopants Diffused into Si and  $\text{TiSi}_2$  and  $\text{CoSi}_2$  implanted layers **Semiconductor Science and Technology** v.8(7), p. 1196-1203, 1993.
- [80] MAEX et al., **Stability of As an B doped Si with respect to overlaying  $\text{CoSi}_2$  and  $\text{TiSi}_2$** . Thin Films Conference, 1991.
- [81] LIU, R. et al. Formation of Shallow p<sup>+</sup>/n and n<sup>+</sup>/p Junctions with  $\text{CoSi}_2$ , **ULSI Science and Technology**, v.87(11), p.446-62, 1989.
- [82] LIN, W. et al. Enhanced Boron Diffusion in Silicon with  $\text{BF}_2$ -Implanted  $\text{CoSi}_2$  As Diffusion Source and Under Rapid Thermal Annealing, **Journal of Materials Research Society, Symp. Proc.**, Vol. 303, p. 265-70, 1993.
- [83] LIPPENS, P. et al. Comparison Between P-Type Dopants for Shallow Junction Formation by Diffusion From an Ion Implanted Silicide, **Presented at the 6th International Conference on Ion Beam Modification of Materials**, Tokyo, Japan, 14p. 1988.
- [84] OTTAVIANI, G.; TU, K. N. et al. Thermal Stability and Growth Kinetics of  $\text{Co}_2\text{Si}$  and  $\text{CoSi}$  in Thin-Film Reactions, **Journal of Applied Physics**, New York, v.53, n.6, p.4406-10, 1982.
- [85] NIAZMAND, M. et al. Shallow Junction Formation by dopant outdiffusion from  $\text{CoSi}_2$  and its application in sub  $0.5\mu\text{m}$  MOS Processes, **Journal Microelectronic Engineering**, v.21, p. 427-30, 1993.
- [86] VAN DEN HOVE, L. et al. Comparison between  $\text{CoSi}_2$  and  $\text{TiSi}_2$  As Dopant Source for Shallow Silicide Junction Formation, **Journal of Applied Surface Science**, v.38, p.430-40, 1989.
- [87] JIANG, H. et al. Ultra Shallow Junction Using Diffusion from  $\text{CoSi}_2$  - Fabrication, Analysis and Modelling, **Technical Report TR 89-68**, 51p., 1989.
- [88] OSBURN, C. M. et al. Materials and Device Issues in the Formation of sub-100-nm Junctions Ion Implantation Technology. **Ninth International Conference 1992**.
- [89] LEW, P. W. e HELMS, C. R. Effects of Platinum Silicide Thickness and Annealing Temperature on Arsenic Redistribution, **Journal of Applied Physics**, v.56(12), p.3418-27, 1984.
- [90] MAEX, K. **Interactions of implanted dopants and the metal/Si system: Fundamental Aspects and Applications of Ion Beam Mixing and Dopant Redistribution**. Leuven, 1987, 266p. Tese (Doutorado)-Departement Elektrotechniek, Fakulteit Toegepaste Wetenschappen, Katholieke Universiteit Leuven.
- [91] ROZGONYI, G. et al. Point Defect Generation During Silicidation of Silicon: Influence on Dopant Diffusion and Extended Defects. Washington, 1988, In **National Science Foundation - Division of Ceramics and Electronic Materials**.
- [92] SWART, J. and REDOLFI, A. Metallization for GaAs ICs in **Advanced Metallization for VLSI/ULSI Applications**, Campinas, 1994.



- [93] WITTMER, M. et al. Low Temperature Diffusion of Dopant Atoms in Silicon During Interfacial Silicide Formation. **Journal of Physical Review B**, New York, v.29, n.4, p.2010-20, 1984.
- [94] ZHENG, L. R.; HUNG, L. S. et al. Redistribution of Dopant Arsenic During Silicide Formation. **Journal of Applied Physics**, New York, v.5, n.6, p.1674-88, 1987.
- [95] FURLAN, R. **Estudo da Formação e das Características de contato Al/TiW/TiSi<sub>2</sub> sobre Junções Rasas com Aplicação da Técnica de AES**. São Paulo, 1990. 261p. Tese(Doutorado) - Departamento de Engenharia Elétrica, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [96] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformation in Metals and Alloys**. Berkshire, Van Nostrand Reinhold, 1987.
- [97] THOMAS, O. et al. The Diffusion of Elements Implanted in Films of Cobalt Disilicide, **Journal of Applied Physics**, v.64(6), p.2973-80, 1988.
- [98] KUBASCHEWSKI, O. **Metallurgical Thermochemistry**, 5° edition PERGAMON, 1982, p.270, 279, 280, 310, 336, 339 e 344.
- [99] KUBASCHEWSKI, O. **Metallurgical Thermochemistry**, 5° edition PERGAMON, 1982, p.181-184.
- [100] IRVINE, J. M. **Nuclear Structure Theory**, Oxford, 1972.