

CoSi₂ 超薄外延膜的生长研究*

姚振钰 张国炳¹ 秦复光 刘志凯 张建辉 林兰英

(中国科学院半导体研究所半导体材料科学实验室 北京 100083)

(¹ 北京大学微电子研究所 北京 100871)

摘要 用质量分离的离子束外延(MALE-BE 或简作 BE)法在 n-Si(111)上生长了 CoSi₂ 超薄外延膜 厚度为 10~ 20nm 的 CoSi₂ 薄膜的结构特性已由 AES、RHEED 及 RBS 作了研究 实验结果表明 Co 的淀积率对 CoSi₂ 单晶生长来说是一个关键因素

PACC: 6180J, 6855, 7360F

1 引言

在 Si 衬底上外延生长的金属 Si 化物中, CoSi₂ 是一种十分吸引人的电子材料, 因为它与 Si 的晶格失配度较小, (室温下为~ 1.2%)^[1], 电阻率很低, (室温下为~ 15μΩ·cm)^[2], 热稳定性很好, (在< 1050 以下电学性质稳定)^[3], 而且 CoSi₂ 中的电子平均自由路程较长, (室温下为~ 20nm)^[4], 所以 CoSi₂ 很早就被认为是作高速器件、包括金属基极晶体管(Metal based Transistors, MBT)及渗透基极晶体管(Pemeeable based Transistors, PBT)的合适材料^[5]。

可是也有人指出 CoSi₂ 外延膜厚度达到 $d = 10\text{nm}$ 是相当困难的^[6], 因为 CoSi₂ 具有比 Si 更高的(111)面表面能, 这导致了在厚度 $d < 10\text{nm}$ 时难于实现连续膜的形成, 而这一厚度对制作高性能的 PBT 管来说却正是一个关键的指标

我们看到迄今为止国内外能在 10~ 20nm 这一厚度范围内作成连续的 CoSi₂ 单晶膜的只有少数几家, 其中有日本日立中央研究所的 10nm^[7], 美国 AT & T Bell 实验室的 14.4nm^[8] 以及瑞士 ETH-Zürich 固体物理实验室和德国半导体电子学研究所的 4.5~ 10nm^[9]。

我们过去曾作过厚度为~ 50nm 的 CoSi₂ 膜的外延生长研究^[10], 在“八五攻关”的研究课题中我们把目光投向了< 30nm 的 CoSi₂ 单晶膜, 已按期完成了全部预定指标, 本文是第一次报道已经取得的部分成果: 采用反应外延加后退火的加温模式已获得连续的、厚度在 10~ 20nm 之间的 CoSi₂ 单晶膜

* 此项工作属八五攻关研究课题

姚振钰 男, 1938 年出生, 副研究员, 从事半导体材料物理和薄膜生长研究

张国炳 男, 1937 年出生, 教授, 从事半导体器件物理和器件制作研究

秦复光 男, 1937 年出生, 研究员, 从事半导体材料物理和薄膜生长研究

1997-06-06 收到, 1997-09-26 定稿

2 实验条件

实验是在质量分离的低能双离子束外延 (Mass-Analyzed-Low-Energy-Dual-Ion-Beam-Epitaxy, MALE-DBE, 简称 BE) 实验机上进行的, BE 机的基本结构可见文献[11], 表 1 列出了基本参数

表 1 BE 实验机的基本性能参数

靶室静态真空度	5.3×10^{-8} Pa
靶室动态真空度	1.2×10^{-5} Pa
离子能量	30~1000eV (连续可调)
可分选原子量	1~208(H-Pb)
衬底温度	RT-800

我们在一个 Freeman 离子源中放入 Co_2O_3 , 在通入一定气压的 CCl_4 经弧光放电后, 反应生成的荷电粒子将以 25keV 的能量从离子源中“抽出”, 先经扇形质量分析磁铁选出 $^{59}\text{Co}^+$ 离子, 再由四极透镜作二次聚焦, 又经静电偏转及减速透镜, 最后以 30~150eV 的能量抵达 Si 衬底上实现淀积, 典型的淀积温度及淀积后的退火温度都是 430 , 这比其它工艺手段包括分子束外延 (MBE)、电子束蒸发 (EBE)、离子束合成 (BS, 即离子注入法) 及溅射法等均低, 这体现了与荷能粒子所具有一定能量有关的 BE 法的低温特色, 这对生长优质单晶特别是在作多层外延时是十分有用的。另外, BE 法对源材料纯度无特殊要求, 上述 Co_2O_3 , 即使是化学纯或工业纯的均不妨碍最终得到同位素纯的 $^{59}\text{Co}^+$ 离子, 而且同一离子源中还可考虑放不只一种源材料而便于作多层膜, 也还可以利用不锈钢腔体与 CCl_4 反应后产生 $^{56}\text{Fe}^+$ 而制作 βFeSi_2 [12] 这是 BE 法的同位素纯和同源多用的特色。但就纯度而言已被残余气体的影响而减色, 目前正在进行的技术改造就正要解决这一问题。而同源多用则主要表现在我们的实验中经常是交叉进行 CoSi_2 和 βFeSi_2 的生长的, 操作上只是简单地变换一下质量分析器的质谱而毋需换源。

我们采用 n-Si(111) (ρ 等于 3~4.5 $\Omega \cdot \text{cm}$) 为衬底, 在放入真空室前作了丙酮和甲醇的超声去油清洗。

3 结果分析

在这里我们列出一组典型的实验结果, 详见表 2。先要说明的是表 2 中的三个样品的生长过程中有四个工艺参数是完全一致的: 离子能量: 150eV, 淀积温度: 430 , 退火温度: 430 及退火时间: 30。

AES 测量对了解 CoSi_2 薄膜的一些结构和成分特性来说是一项重要手段。图 1 为 431# 样品的剖面分析图, 由图上可见由于淀积及退火均在甚低温度下进行

表 2 三个典型样品的测试结果

样品号	厚度 d/nm	淀积率/ $(\text{nm} \cdot \text{m} \cdot \text{in}^{-1})$	RHEED	$\chi_{\text{in}}(\%)$
431	10	0.3	单晶	43
437	20	1.0	多晶	/
438	10	2.5	非晶	/

故而 CoSi_2 -Si 的界面是比较陡的。另外 O 及 C 的沾污比较严重, 这并非 BE 法固有的缺点, 原因还在于残余气体, 特别是分析器后油扩散泵中的 C-H 化合物及 H_2O 可导致 CoSi_2 膜中含 C 及 O。AES 测量的剖面分析曲线中还可推出薄膜的厚度来, 这对薄膜特别是深亚微米厚度的超薄层来说尤为可贵, 因为就几十 nm 级厚度的超薄层来说寻找一种简便易行的测量方法并非易事, 而我们的作法是先确定了 CoSi_2 在 3kV 下的溅射率为 $6\text{nm}/\text{m} \cdot \text{in}^{[13]}$, 然后以剖面分析曲线上 Co^+ 下降一半处的溅射时间乘以溅射率即可得到厚度值。作为一个十分

重要的派生的数据淀积率,则可表述为厚度与引束时间之比 表 2 中我们列出了 431[#]、437[#] 及 438[#] 的厚度及淀积率 关于后者将是本文在下面的一个讨论焦点

高能电子衍射 (RHEED) 观察是在我实验室内自制的专用系统中进行的,这对薄膜的结晶质量的鉴定来说是一种既简便而有效的手段 图 2 为 431[#] 样品的 RHEED 图象,可以说明的是在变化观察区域时,其单晶特征不变,从而说明样品是均匀的 437[#] 及 438[#] 则分别为多晶及非晶

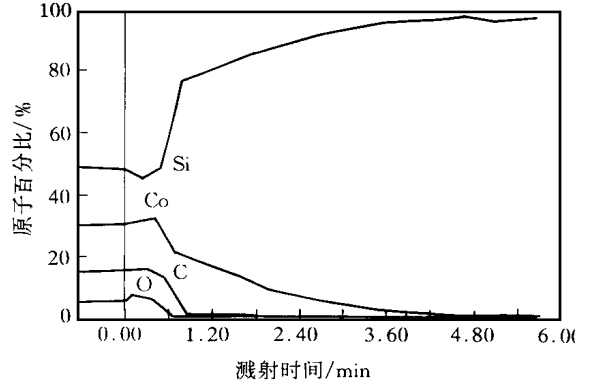


图 1 431[#] 样品 AES 测量的剖面分析图

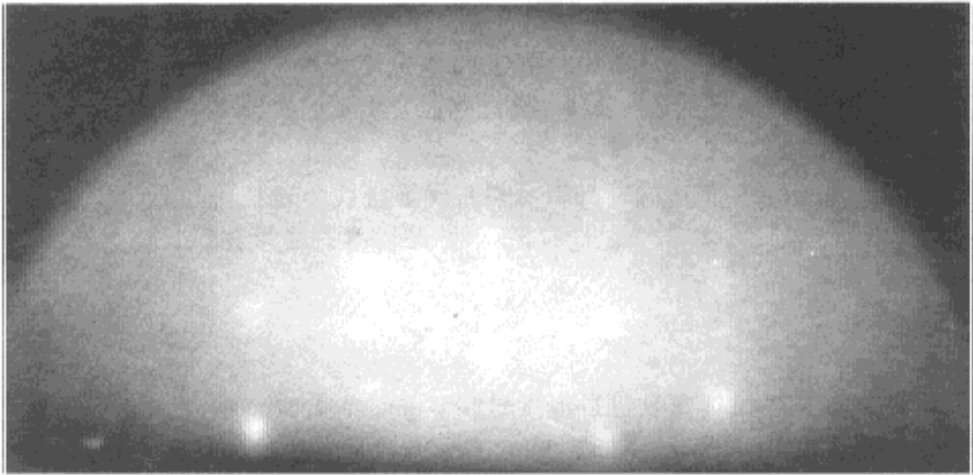


图 2 431[#] 样品的 RHEED 图象

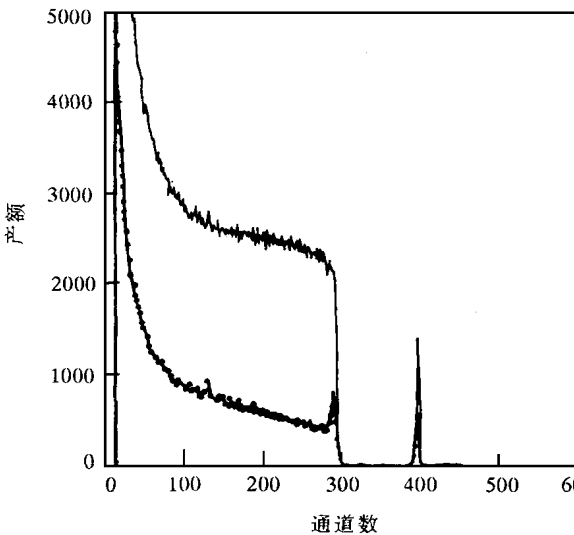


图 3 431[#] 样品的 RBS 能谱图

卢瑟福背散射 (RBS) 测量是在北京大学技术物理系进行的 入射的 He^+ 离子的能量为 2MeV, 入射方向是垂直于样品表面的 背散射 (RBS) 测量中得到的沟道谱与随机谱的产额之比 X_{min} 是鉴定晶体质量的一种有效手段, 图 3 为 431[#] RBS 能谱图, 由同一通道上沟道谱与随机谱中 Co 的产额之比的最小值可以算出: $X_{\text{min}} \sim 43\%$. 由于曾对多晶样品作 RBS 测量其 $X_{\text{min}} > 90\%$, 故未再对 437[#] 及 438[#] 作测量

4 讨论

由表 2 可以看出, 尽管三个样品的 CoSi_2 薄膜生长过程中四项基本工艺参

数是一致的,但结晶质量从单晶到多晶到非晶有着显著差别,合理的解释是这种差别来源于淀积率的不同,对此现象我们见到菲利普研究实验室提出过单晶生长的临界淀积率问题^[14],他们说在 500 °C 生长时临界淀积率为 0.42nm/m in,超过这个界线就形成多晶,我们的 431# 的淀积率为 0.3nm/m in,未超过此值,但生长温度低于 500 °C,可能要求 < 0.3nm/m in 的淀积率,但 430 °C 的退火又可能有助于改善结晶质量 故而我们得到的是 431# 为单晶的结果

另外从唯象的角度也可对淀积率影响晶体质量作出推测与解释,因为 CoSi_2 是依赖于 Co 持续地打到 Si 上与衬底中的 Si 的互扩散而层层合成,不断加厚的,而无论是 Co 通过先形成的 CoSi_2 向 Si 中的热扩散,还是 Si 衬底中的 Si 相反方向的热扩散的扩散系数均随温度的下降而下降,这样一来,如衬底处于较低温度下, Co 的淀积率又如表 2 所示 437# 为 431# 的三倍多,438# 更为 431# 的八倍多.结果可能是反应难于完全,晶体质量也就无法保证 可以预期随着生长温度的提高,临界淀积率也将提高,这在我们的实验中也得到了证实

由表 2 还可以看出,RHEED 观察结果与 RBS 测量所得 λ_{min} 的大小是相关的,在改变工艺参数后的其它样品中也看到这一规律,故而可以认为 RHEED 将可作为最初步的判别晶体质量的手段

我们通过 Nomarsky 显微镜和扫描电镜对薄膜样品作随机的以及大范围内扫描的观察发现上述 431#、437# 及 438# 样品上 CoSi_2 膜均是连续的尽管它们分别为单晶、多晶及非晶

5 结 论

1) BE 这一成膜手段具有低温外延及淀积粒子同位素纯的特点, CoSi_2 超薄单晶的生长温度及退火温度均为 430 °C,比 MBE、EBE、BS 及溅射法等均低是有力说明,但同位素纯的 $^{59}\text{Co}^+$ 在淀积时将受到残余气体的影响而或多或少地掺入 C 及 O.

2) 在离子能量、淀积温度、退火温度及时间,当然还应计及衬底参数(导电类型、晶向及电阻率)、清洗条件及系统真空度等工艺参数一致的条件下,临界淀积率将决定晶体质量 我们在淀积率为 0.3nm/m in 时得到单晶,1.0nm/m in 时得到多晶,2.0nm/m in 时得到非晶

3) 高能电子衍射(RHEED)观察结果和 RBS 测量所得 λ_{min} 的大小是相关的,即 RHEED 图上单晶性愈好则 λ_{min} 愈小,故可以把 RHEED 观察当作初步判断晶体质量的手段,而只有在需作定量比较时采用 RBS 测量方法

致谢 半导体所理化分析中心王维明和蔚燕华同志作了 AES 测量,北京大学技术物理系王雪梅同志作了 RBS 测量,在此一并感谢

参 考 文 献

- [1] M. A. Nicolet *et al* , in VLSI Electronics Micro-Structure Science, edited by N. G. Einspruch *et al* , (Academic, New York, 1983), Vol. 6
- [2] J. C. Hensel *et al* , Appl Phys Lett , 1984, 44: 913
- [3] M. F. Wu *et al* , Nucl Inst Meth , 1990, B45: 658

- [4] J. C. Hensel *et al* , Appl Phys Lett , 1985, **47**: 151.
- [5] E. Rosencher *et al* , Appl Phys Lett , 1986, **49**: 271.
- [6] S. A. Barnett *et al* , Appl Phys Lett , 1988, **53**: 440.
- [7] S. Simizu *et al* , Jpn. J. Appl Phys , 1993, **32**: L943.
- [8] M. Copel *et al* , Appl Phys Lett, 1994, **65**: 3102.
- [9] H. Von Kanel *et al* , Physica Scripta , 1991, **T35**: 287.
- [10] Lin Lanyin *et al* , China and Japan Symposium on Growth and Characterization of Crystals, (1990), 229.
- [11] Zhenyu Yao *et al* , Vacuum, 1992, **43**: 1059.
- [12] 姚振钰, 等, 半导体学报, 1992, **13**: 518.
- [13] 姚振钰, 等, 八五国家重点科技攻关项目研究报告(二): CoSi_2 超薄层单晶的生长工艺研究附件之一(工艺实施报告)P. 12.
- [14] A. H. Reader *et al* , Semicond Sci Technol , 1993, **8**: 1204.

Study on Growth of Ultra-Thin CoSi_2 Epitaxial Films

Yao Zhenyu, Zhang Guobing¹, Qin Fuguang
Liu Zhikai, Zhang Jianhui and Lin Lanying

(Laboratory of Semiconductor Material Science, Institute of Semiconductors,

The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

(1 Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871)

Received 6 June 1997, revised manuscript received 26 September 1997

Abstract Ultra-thin CoSi_2 epitaxial films on n-Si(111) have been grown by Mass-Analyzed-low-Energy-Ion-Beam-Epitaxy (MALE-BE, or BE). The structural properties of CoSi_2 films with thickness from 10 to 20nm were characterized by AES, RHEED and RBS. The experimental results show that deposition rate of Co is a key factor for CoSi_2 single crystal growth.

PACC: 6180J, 6855, 7360F