

图形衬底上硅区双离子束选择淀积 Co 研究*

吴正龙¹ 姚振钰² 刘志凯² 张建辉² 秦复光² 林兰英²

(1 北京师范大学 分析测试中心 北京 100875)

(2 中国科学院半导体研究所半导体材料科学实验室 北京 100083)

摘要 本文报道了利用质量分离低能双离子束淀积法在硅-二氧化硅图形衬底上采用不同的工艺条件淀积钴(Co)离子,并生长硅化钴薄膜。扫描俄歇微探针(SAM)和X光电子能谱(XPS)测量结果表明,只在纯硅区探测到了硅化钴;而二氧化硅区始终未见有钴的迹象,很好地实现了在图形衬底上钴离子的选择淀积和硅化钴薄膜的选择生长。

PACC: 6180J, 6855, 7360F

1 前言

金属硅化物在大规模集成电路(LSD)和超大规模集成电路(ULSD)的研究和开发中占有重要地位,其中钴的硅化物,特别是二硅化钴(CoSi_2)由于电阻率很低(室温下约 $15\mu\Omega \cdot \text{cm}$)^[1]、与Si衬底晶格失配度小(常温下约 1.2%)^[2]、热稳定性良好(温度小于 1050 时其电学性质稳定)^[3],故而更加受到人们的关注。

自对准技术(self-aligned technology)已广泛应用于集成电路的研制过程之中,在Si图形衬底上已可作到 CoSi_2 只生长于底部而不在侧墙上生长^[4],从而实现自对准。但 Co 在 SiO_2 衬底上淀积后,经 750 ~ 800 退火, Co 与 SiO_2 发生了反应^[5,6],这在工艺上是不利的。

就我们所知,在Si- SiO_2 图形衬底上作离子束淀积选择生长 CoSi_2 研究为数不多。本文采用 Co^+ 离子淀积的同时进行 Ar^+ 离子清洗的方法,做到了 SiO_2 上无 Co 淀积,而在Si上则形成了硅化钴的选择生长,已被AES和XPS测量结果所证实。这为离子束淀积选择生长 CoSi_2 奠定了基础。

2 实验

在本研究中,我们将经热氧化及光刻而形成一定规则图形的Si衬底(以下称作图形衬

* 八五攻关研究项目

吴正龙 男,1963年出生,副教授,从事电子能谱分析工作

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

刘志凯 男,1948年出生,实验师,从事离子束外延生长工作

1998-06-20收到,1998-12-15定稿

底),放入质量分离低能双离子束沉积(Mass Analyzed Low Energy Dual Ion Beams Deposition,简称MALE-BD或BD)设备的生长室内,一束 Co^+ 离子在图形衬底上淀积的同时,用另一通道上射出的 Ar^+ 离子对样品进行清洗.实验参数和实验过程均可参见其它文献^[7].选定不同条件生长的三个样品398[#]、404[#]和405[#]进行俄歇电子能谱(AES)、扫描俄歇探针(SAM)和X射线光电子能谱(XPS)测试.这三个样品生长时,所用 Co^+ 离子和 Ar^+ 的能量均为300eV.与一般在 CoSi_2 外延生长中采用较低的 Co^+ 离子能量(如150eV^[7])不同,采用较高离子能量是为了加强 Ar^+ 离子的清洗效果.398[#]生长温度为600,其它2个样品均在室温下生长.除404[#]样品未经退火外,398[#]、405[#]样品退火条件分别为800,30min和800,45min.

AES、SAM和常规XPS测试在VG ESCALAB MK II多功能电子能谱仪上完成.SAM空间分辨约为2 μm ;XPS实验中所用X射线源为 $\text{AlK}\alpha(h\nu=1486.6\text{eV})$.AES、SAM和XPS都是表面分析方法,其探测深度约为10nm.用此表面分析方法对样品表面的Si、Co元素的组分和价态的分布进行了测试分析.

3 实验结果

扫描二次电子像能清晰地放大出样品表面的图形轮廓,利用定点俄歇分析法(spot AES)分别选择不同的图形区域进行分析.图1为三个样品表面Si区(实线谱)和 SiO_2 (虚线谱)区的Co LMM和Si KLL俄歇电子能谱(AES).在Si KLL AES中可清晰地辨认出位于1606eV处 SiO_2 中的Si KLL峰(已标注在图1 Si KLL谱中);而位于1619eV处的Si KLL

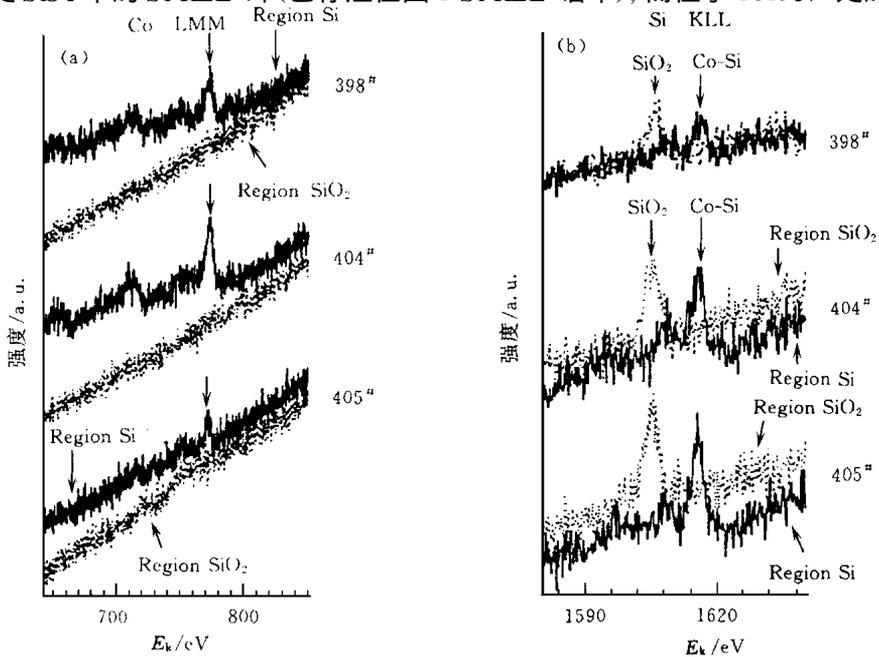


图1 样品398[#]、404[#]和405[#]的Co LMM (a)和Si KLL (b)AES谱
图中实线和虚线分别表示样品图形衬底上硅区和氧化硅区的测量结果

峰对应于 Co-Si 化合物, Co LMM 峰位于 773eV. 在 SiO₂ 区域内未发现有任何 Co 信号(如图 1 中相应的 Co LMM 谱). 而在 Si 区出现了明显的 Co-Si 化合物信号(图 1 中实线 Si KLL AES 谱中出现了少量的 SiO₂ 信号是由于样品在异位测量时被环境气氛氧化污染所致), 即 Si KLL (1619eV) 峰与 Co LMM 峰相伴出现, 不同条件下生长的样品都是如此. 这表明在图形衬底上 Co⁺ 离子束淀积只发生在纯 Si 区, 而在 SiO₂ 区未发现 Co-Si 化合物的迹象. 此结果显示了 Co⁺ 离子在图形衬底上的选择淀积特性. 为进一步研究此特性, 对三个样品进行了 SAM 分析.

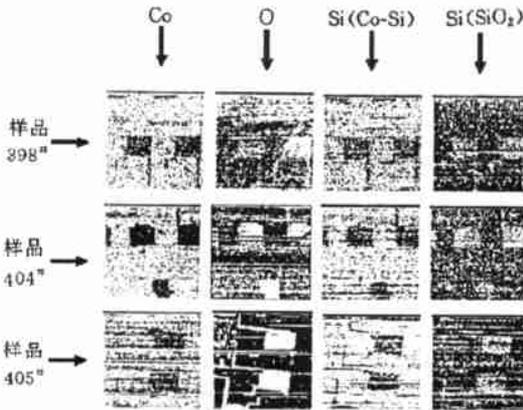


图 2 三个样品表面的 Co LMM、O KVV、Si KLL (Co-Si)、Si KLL (SiO₂) SAM 像. 图中带“尾巴”的矩形区为 SiO₂ 区, 其余为 Si 区, “明亮”为有信号计数, “黑暗”为无信号计数.

图 2 为三样品中 Co LMM、O KVV、Si KLL (1619eV, Co-Si)、Si KLL (1609eV, SiO₂) 的 SAM 像. 对不同条件下生长样品都测得: Co 与 O、Si KLL (1609eV, SiO₂) 的 SAM 像明暗相反, 而与 Si KLL (1619eV, Co-Si) 明暗变化一致同步. 此结果表明在 SiO₂ 图形区内未见有 Co, 而 Co 只选择在 Si 区内淀积. 这一结果更直观明了地证实了 Co 对图形衬底的选择淀积反应特性.

图 3 为三个样品 XPS 测试结果. Co 2p_{3/2} 峰位于 778.4eV, 对应于 Co-Si 化合物, 与金属 Co 峰 778.9eV 仅相差 0.5eV. Si 2p 有两个峰, 峰 I 位于 99.8eV 和峰 II 位于 105eV 附近, 分别对应于 Co-Si 化合物和 SiO₂. Si 2p (I) 与纯硅 Si 2p 峰位相近. 测量到的 Si 2p (I) 和 Co 2p_{3/2} 结合能与文献[8]的报道硅化钴测量结果接近.

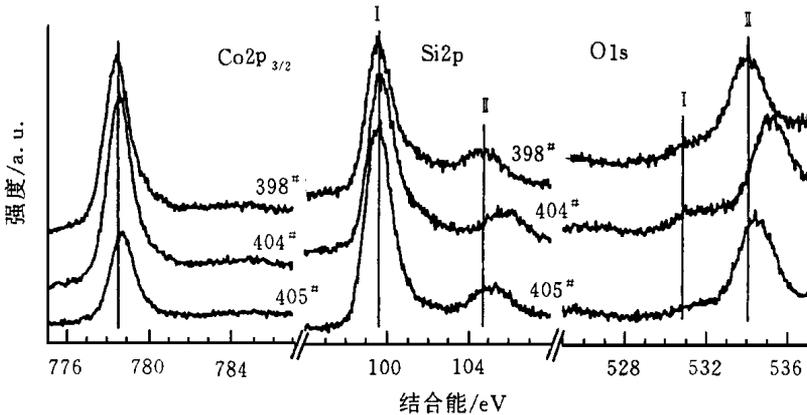


图 3 在图形衬底上离子束淀积生长的硅化钴样品(398[#]、404[#]和 405[#])的 XPS 谱: Co 2p、Si 2p、O 1s 谱. 图中 Si 2p (I)、Si (II) 峰分别对应于 Co-Si 化合物和氧化硅区中的硅; O 1s (I)、O 1s (II) 峰分别对应于样品表面污染氧和氧化硅区中的氧.

在 XPS 测试中, 通常用中和电子枪射出的低能电子束照射样品, 可检测样品表面的电荷. 检测结果未发现三个样品的 Si 2p (I) 峰和 Co 2p_{3/2} (图 3) 峰有电荷位移; 而 Si 2p (II) 峰

(图 3) 却有明显的荷电位移, 这一结果表明了 $\text{Si}2\text{p}(\text{I})$ 和 $\text{Si}2\text{p}(\text{II})$ 来自于样品上不同的区域, 需说明的是: 图 3 示出的所有 XPS 谱都未经电子枪中和, 进一步分析发现, 三样品的 $\text{Si}2\text{p}(\text{II})$ 和 $\text{O}1\text{s}(\text{II})$ (位于 534eV , 见图 3) 峰位都有不同程度的相对移动, 且两峰同步变化, 其中 $\text{Si}2\text{p}(\text{II})$ 与标准 SiO_2 中 $\text{Si}2\text{p}$ 峰 103eV 相差 2eV 左右, 这是由于氧化硅的膜厚不同引起该区域的荷电位移程度不同, 为消除荷电效应对 XPS 测量元素价态的影响, 可将三个样品中这两峰位相减, 其差值均为 429.2eV , 与文献[9]提供的 SiO_2 相应两峰 ($\text{O}1\text{s}$ 对应结合能为 532.51eV 和 $\text{Si}2\text{p}$ 对应结合能为 103.2eV) 的差值 429.31eV 一致, 通过上述分析, 从而证实了 $\text{Si}2\text{p}(\text{II})$ 、 $\text{O}1\text{s}(\text{II})$ 均来自于 SiO_2 。

图 3 中, 与上述 $\text{Si}2\text{p}(\text{II})$ 和 $\text{O}1\text{s}(\text{II})$ 峰不同, 三个样品的 $\text{Si}2\text{p}(\text{I})$ 和 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 峰位无明显变化, 均未发生荷电位移, 这正表明了 Co-Si 只存在于导电的 Si 区, 不导电的 SiO_2 衬底区域内未见有 Co-Si 化合物, 与上述 AES、SAM 的测试结果相吻合。

在 XPS 测量中均未发现三样品中有 Co 的氧化物存在。

4 结果讨论

上述 AES、SAM 及 XPS 实验测量, 均未在图形衬底的 SiO_2 区域内观察到钴化物, 对此结果可解释为: (1) 在 Co^+ 离子淀积的同时, 又进行了 Ar^+ 离子刻蚀, 在 Si 区由于 Co^+ 离子与 Si 的互扩散反应, 导致生成物 Co-Si 化合物的生长速率超过 Ar^+ 离子的刻蚀速率, 故而 Co-Si 化合物能继续生长, 而在 SiO_2 区内只是 Ar^+ 的刻蚀作用, 彻底清除了残留其表面的 Co; (2) Co 在 SiO_2 上的附着力很小^[6], 显然不利于 Co^+ 在 SiO_2 区域内淀积, 又本实验中, 样品的淀积温度最高为 600°C , 此条件下 Co 较难与 SiO_2 反应^[5]; (3) 另外, SiO_2 区在离子淀积中存在着较严重的荷电, 对离子有静电排斥, 也不利于离子在该区淀积。

此项工作侧重于研究 Co^+ 离子在硅-氧化硅图形衬底上的选择淀积, 为此选择了如上所述的三个生长条件显著不同的样品进行研究, 研究表明均能选择淀积, 但这三个样品的硅区所生长 Co-Si 化合物的成份存在差异, 表现为 AES 和 XPS 测得的 Co 和 Si 的峰强比 (即成份比) 不同, 在 SiO_2 区内实现无 Co 淀积的同时保证 Si 区内淀积生长正化学比 CoSi_2 正是需要进一步研究的课题。

5 结论

上述 AES、SAM 和 XPS 测量结果分析充分表明: 利用 BD 在图形硅-氧化硅衬底上淀积低能 (300eV) Co^+ 离子, 并同时进行 Ar^+ 离子刻蚀, 实现了 Co^+ 在图形衬底上的选择生长, 即 Co^+ 只选择 Si 区淀积, 与该区域内衬底 Si 互扩散反应生成 Co-Si 化合物, 而未见 Co^+ 在 SiO_2 区内淀积的迹象, 在几个生长条件有显著不同的样品上得到了一致的结果, 均实现了钴的选择淀积, 只要适当控制好淀积生长有关工艺条件, 可望实现 CoSi_2 薄膜在图形衬底上的选择生长。

参 考 文 献

- [2] M. A. Nicolet *et al* , in VLSI Electronic Microstructure Science, edited by N. G. Einspruch *et al* , New York: Academic, 1983 (Vol 6).
- [3] M. F. Wu, Nucl Instrum. Methods Phys Res B, 1990, **B45**: 658
- [4] M. Miyao *et al* , J. Cryst Growth, 1991, **111**: 957.
- [5] L. Ho Herbert, Tue Nguyen, Julius C. Cheang *et al* , J. Mater Res, 1993, **8**(3): 467.
- [6] 张灶利, 翟启华, 纪 箴, 等, 半导体学报, 1996, **17**(4): 265.
- [7] 姚振钰, 张国炳, 秦复光, 等, 半导体学报, 1998, **19**: 221.
- [8] W. D. Chen, Y. D. Cui, C. C. Hsu, J. Appl Phys , 1997, **69**(11): 7612
- [9] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis *et al* , Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Minnesota: Perkin-Elmer Physic Corporation, 1978

Selective Deposition of Cobalt on Patterned Substrate by Dual Ion Beams Techniques

Wu Zhenglong¹, Yao Zhenyu², Liu Zhikai², Zhang Jianhui²,
Qin Fuguang², Lin Lanying²

(1) Analytical and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875)

(2) The Laboratory of Semiconductor Material Sciences, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 20 June 1998, revised manuscript received 15 December 1998

Abstract A study of selective growth of cobalt silicide film on silicon-silica patterned substrate by means of dual ion beams deposition (BD) is reported. The Auger electron spectroscopy, scanning Auger microscope (SAM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are carried out, and their measuring results reveal that the cobalt is only deposited on the pure silicon regions of the patterned substrate, but no signal of Co exists in the silica regions of the substrate. The selective deposition and growth of cobalt silicide film is realized in this work.

PACC: 6180J, 6855, 7360F