

Реактивная эпитаксия дисилицида кобальта на Si(100)

© М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Д.А. Валдайцев, Н.С. Фараджев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 13 сентября 2001 г.)

Изучен процесс роста дисилицида кобальта на грани Si(100) в условиях реактивной эпитаксии при $T = 350^\circ\text{C}$ в диапазоне толщин напыленного кобальта 10–40 ML. Исследование проведено с помощью нового метода визуализации атомного строения приповерхностного слоя неупруго отраженными электронами средней энергии. Показано, что сформированные пленки состоят из зерен CoSi_2 (221) четырех азимутальных ориентаций, развернутых на 90°C друг относительно друга. Такая доменная структура обусловлена фасетированием поверхности подложки плоскостями (111), происходящим в процессе силицидообразования. На фасетках (111) эпитаксиально растут слои CoSi_2 (111) с *B*-ориентацией.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-17288) и МПНТ (направление „Поверхностные атомные структуры“, проект № 5.10.99).

Тонкие пленки дисилицида кобальта, сформированные на поверхности монокристаллического кремния, широко используются в твердотельной микроэлектронике для создания атомно-резких межфазовых границ металл/полупроводник и особенно перспективны для сверхбольших интегральных схем. В настоящее время формирование контактов CoSi_2/Si наиболее хорошо изучено в случае грани Si(111). Для кремниевой же технологии наибольший интерес представляет грань Si(100). Однако формирование межфазовой границы в этой системе является существенно более сложным, а в самых последних работах была даже обнаружена самоорганизация кластеров дисилицида кобальта, что открывает возможность использования не только планарных контактов CoSi_2/Si (100), но и систем квантовых точек CoSi_2 [1,2].

Как показали многочисленные исследования, свойства пленок дисилицида кобальта, формируемых на поверхности Si(100), очень чувствительны как к исходному состоянию подложки, так и к режиму силицидообразования [1–9]. При этом в условиях, когда на поверхности Si(111) легко образуются эпитаксиальные слои CoSi_2 (111), на данной грани растут зерна дисилицида кобальта, по-разному ориентированные относительно подложки [3,9–13]. Для преодоления этих сложностей, связанных с проблемой зародышеобразования, были разработаны методики, основанные на использовании так называемых шаблонов (templates), представляющих собой предварительно сформированные сверхтонкие слои CoSi_2 (100) [9,10,14,15]. Выращивание на них силицидных пленок сводится к достраиванию этих совершенных слоев. При этом наилучшие результаты достигаются при одновременном напылении Co и Si, когда снимается проблема массопереноса компонентов системы [9,16,17].

Однако на практике не всегда можно использовать молекулярно-лучевую эпитаксию [18]. Поэтому исследование специфики роста слоев CoSi_2 на Si(100) в условиях реактивной и твердофазной эпитаксии по-прежнему остается актуальной задачей. В настоящей работе для ее решения мы применили новый структурный метод, позволяющий визуализировать атомное строение

нанометрового приповерхностного слоя [19–21]. Метод основан на анализе пространственных распределений неупруго отраженных электронов средней энергии. Ранее он уже успешно зарекомендовал себя при изучении эпитаксиального роста сверхтонких пленок CoSi_2 на грани Si(111) [22,23].

1. Техника эксперимента

Подробное описание прибора, с помощью которого было выполнено настоящее исследование, имеется в [24]. Здесь мы отметим лишь наиболее существенные его особенности. Образец облучается электронным пучком с энергией 2 keV, падающим на поверхность под скользящим углом ($\sim 10^\circ$). Ток в пучке составляет $\sim 10^{-7}$ А, а его поперечное сечение не превышает 0.1 мм. Исследуются пространственные распределения электронов, рассеянных в приповерхностном слое образца и потерявших при отражении не более 10% от первоначальной энергии. Регистрация электронов осуществляется с помощью малогабаритного энергоанализатора тормозящего поля с двумя сферическими сетками. Поток электронов, прошедших сквозь сетки анализатора, усиливается микроканальной пластиной и формирует на люминесцентном экране искомую дифракционную картину, которая регистрируется через оптическое окно вакуумной камеры с помощью видеокамеры, совмещенной с компьютером. Картина наблюдается в телесном угле, соответствующем конусу с полураствором 57° .

Измерения проводились в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-8}$ Па). Подложки монокристаллического кремния, на которых формировались слои дисилицида кобальта, вырезались из пластин КЭФ-1 и имели размер $22 \times 14 \times 0.25$ мм. Точность выведения грани (100) на поверхность кристалла была не хуже чем $20'$. Предварительно образцы подвергались обработке по методу Ширази [25]. Дальнейшая их очистка проводилась прогревом в вакууме [22], что в совокупности обеспечивало

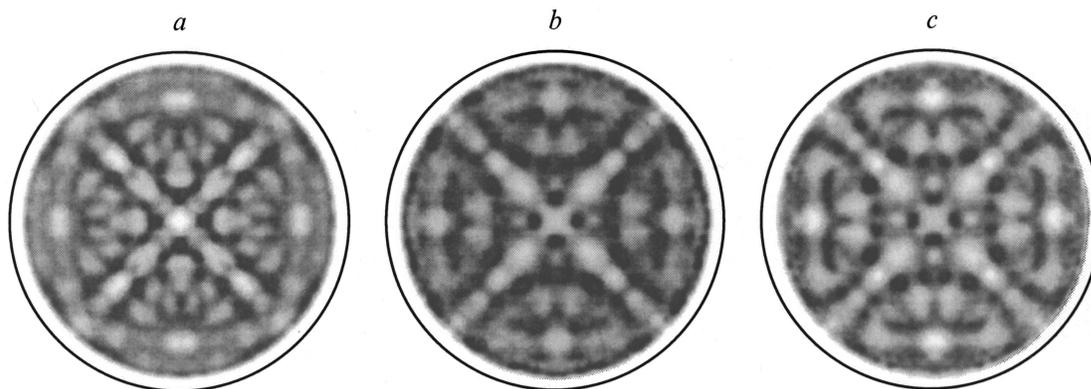


Рис. 1. Дифракционные картины, наблюдавшиеся при нанесении кобальта на поверхность монокристалла кремния, нагретого до температуры 350°C. *a* — исходная картина от грани Si(100), *b* — после нанесения 10 ML Co, *c* — после повторного нанесения 10 ML Co и прогрева образца до 600°C.

получение атомно-чистой поверхности кремния с реконструкцией типа (2×1) .

Для напыления кобальта использовался источник, в котором проволока из материала с чистотой 99.99% разогревалась электронной бомбардировкой. Скорость напыления кобальта составляла примерно 2 ML/min. При этом один монослой (ML) Co принимался равным $6.78 \cdot 10^{14}$ at./cm², что соответствует поверхностной концентрации атомов Si на грани (100). Контроль элементного состава поверхности образцов осуществлялся методом электронной Оже-спектроскопии. Все измерения проводились при комнатной температуре после остывания образцов.

2. Результаты измерений и их обсуждение

Ввиду неоднозначности интерпретации данных, относящихся к самым ранним стадиям силицидообразования, представлялось целесообразным начать работу с исследования пленок CoSi₂ с толщиной, превосходящей глубину анализа использованного метода, для которых подложка не вносит непосредственного вклада в формирование наблюдаемых дифракционных картин. Поэтому измерения были проведены для пленок, полученных нанесением на Si(100) десяти и более монослоев кобальта. Температура подложки при этом выбиралась равной 350°C, когда, согласно [14], уже протекает реакция силицидообразования.

Исходная дифракционная картина Si(100) показана на рис. 1, *a*. Данные представлены в виде двумерных карт распределения интенсивности отражения электронов по полярному и азимутальному углам вылета, построенных в стереографической проекции при использовании линейной шкалы серых оттенков. Светлые области в этом случае обозначают максимумы угловых распределений, а черные, наоборот, — минимумы. Центр картины соответствует вылету электронов вдоль нормали к поверх-

ности, а внешняя окружность — вылету электронов при полярном угле 60°.

Напыление кобальта существенно меняет наблюдаемую картину. С ростом дозы адсорбата в диапазоне 1–10 ML постепенно ослабевают дифракционные максимумы, связанные с подложкой, и появляются другие особенности. Их развитие и усиление приводит к формированию новой дифракционной картины, представленной на рис. 1, *b*, которая визуализирует строение выращенных слоев силицида кобальта. Симметрия этой картины остается такой же, как и у подложки, однако вид ее меняется существенно. Что касается элементного состава сформированного слоя, то, согласно данным Оже-спектроскопии, отношение низкоэнергетических пиков Co ($M_{2,3}VV$) и Si (L_{VV}) с энергией 53 и 92 eV равно примерно 0.1, что характерно для CoSi₂ с поверхностью, обогащенной кремнием [14,26].

Дальнейшее увеличение дозы напыления до ~ 20 ML приводит к постепенному ослаблению дифракционной картины и появлению диффузного фона. Одновременно существенно уменьшается Оже-сигнал кремния и возрастает пик Оже-электронов Co, что свидетельствует о росте неупорядоченной пленки кобальта с примесью кремния. Из этого следует, что сформированный при нанесении первых 10 ML Co слой дисилицида кобальта уже представляет собой значительный диффузионный барьер, препятствующий дальнейшему росту CoSi₂ при температуре 350°C. Отжиг образца до $T = 600^\circ\text{C}$ в течение ≈ 1 min восстанавливает дифракционную картину (рис. 1, *b*), а также величину отношения Оже-сигналов кобальта и кремния, наблюдавшуюся после напыления 10 ML Co. Дальнейший процесс роста силицидной пленки при последующих нанесениях кобальта и прогревах образца до 600°C протекает по описанному выше сценарию. Это следует, в частности, из практически полного совпадения всех особенностей дифракционных картин, полученных после первого напыления кобальта (рис. 1, *b*) и нанесения 20 ML (рис. 1, *c*). Различие картин касается лишь их контрастности, которая возрастает с увеличением толщины силицидного слоя.

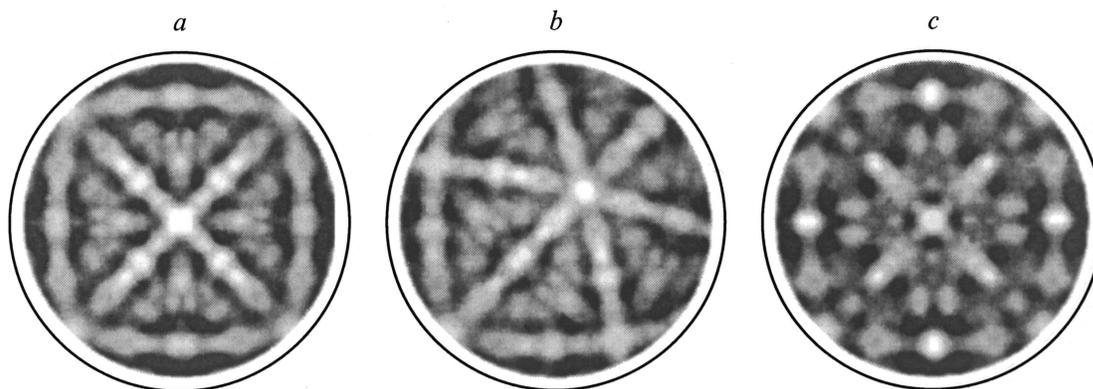


Рис. 2. Дифракционные картины разных граней CoSi_2 , полученные с помощью компьютерной обработки экспериментальных данных для $\text{CoSi}_2(111)$. *a* — $\text{CoSi}_2(100)$, *b* — $\text{CoSi}_2(221)$. Картина *c* получена путем суммирования картин от четырех доменов (221), развернутых друг относительно друга по азимуту на 90° .

Обратимся теперь к анализу дифракционной картины, типичной для пленок CoSi_2 , выращенных на $\text{Si}(100)$. Поскольку на этой подложке возможно формирование слоев CoSi_2 с различной ориентацией, рассмотрим сначала дифракционные картины от разных граней дисилицида кобальта. Такие картины можно получить путем компьютерной обработки экспериментальных данных, приведенных в [22] для $\text{CoSi}_2(111)$. В основе этой процедуры [27] лежит экспериментальный факт, состоящий в том, что при повороте кристалла соответствующая ему дифракционная картина поворачивается как целое на тот же угол. Поэтому, если картину от $\text{CoSi}_2(111)$ повернуть так, чтобы в центре экрана (при нулевом полярном угле) оказалось некоторое кристаллографическое направление $\langle hkl \rangle$, мы будем иметь дифракционную картину, соответствующую требуемой грани (hkl) . При этом недостающую область картины можно восполнить экстраполяцией полученной части изображения, используя элементы симметрии грани (hkl) .

В литературе в основном обсуждаются три возможные ориентации эпитаксиальных слоев CoSi_2 , соответствующие граням (100), (110) и (221). Четырехкратной зеркально-поворотной симметрией, свойственной картине, показанной на рис. 1, *c*, обладает лишь грань $\text{CoSi}_2(100)$. Дифракционная картина для этой грани представлена на рис. 2, *a*. Она, как видно из сравнения данных рис. 1, *c* и 2, *a*, не соответствует эксперименту, и, следовательно, выращенная пленка имеет иную ориентацию. Далее была проанализирована возможность ориентации (110). Поскольку эту грань характеризует ось вращения второго порядка, наблюдаемую в эксперименте четырехкратную симметрию можно получить, если принять во внимание возможность формирования на грани (100) подложки двух типов физически эквивалентных доменов (110), повернутых друг относительно друга на 90° [9], и просуммировать их дифракционные картины. Полученная таким образом картина также оказалась не похожей на экспериментальную. Это свидетельствует о том, что зерна $\text{CoSi}_2(110)$ в нашем случае не образуются.

Рассмотрим теперь третью возможную ориентацию слоев CoSi_2 . Дифракционная картина, соответствующая грани (221), показана на рис. 2, *b*. Ее симметрия самая низкая, и она обладает лишь одной плоскостью зеркального отражения. Поэтому четырехкратная симметрия наблюдаемого изображения может возникнуть только в случае существования на поверхности подложки четырех типов физически эквивалентных доменов $\text{CoSi}_2(221)$, развернутых по азимуту на 90° . Суммарная картина, полученная суперпозицией вкладов от таких доменов, приведена на рис. 2, *c*. Хорошо видно, что она практически полностью совпадает с результатами эксперимента (рис. 1, *c*). Данный факт указывает на то, что сформированная пленка CoSi_2 состоит из зерен, в которых плоскости (221) ориентированы параллельно поверхности подложки. Что же касается азимутальной ориентации этих зерен, то из сопоставления картин, показанных на рис. 1, *a* и 2, *b*, следует, что плоскости (110) дисилицида кобальта параллельны плоскостям (110) кремния.

Причину роста зерен $\text{CoSi}_2(221)$ на грани $\text{Si}(100)$ в условиях реактивной эпитаксии можно понять, если учесть неустойчивость грани (100) в процессе силицидообразования и возможность ее фасетирования [10,28]. Возникновение фасеток может инициироваться интенсивным массопереносом кремния, происходящим в ходе формирования дисилицида кобальта при повышенной температуре, который приводит к перестройке поверхности кристалла и появлению огранки ее плоскостями (111). На фасетках $\text{Si}(111)$ в процессе поступления кобальта эпитаксиально растут домены $\text{CoSi}_2(111)$, которые в условиях реактивной эпитаксии характеризуются азимутальной ориентацией *B*-типа, антипараллельной подложке [22]. Движущей силой процесса является формирование наиболее энергетически выгодной межфазовой границы $\text{CoSi}_2(111)/\text{Si}(111)$. При этом в растущих доменах $\text{CoSi}_2(111)$ вследствие их *B*-ориентации параллельными плоскостям (100) поверхности исходной подложки оказываются именно плоскости (221), что

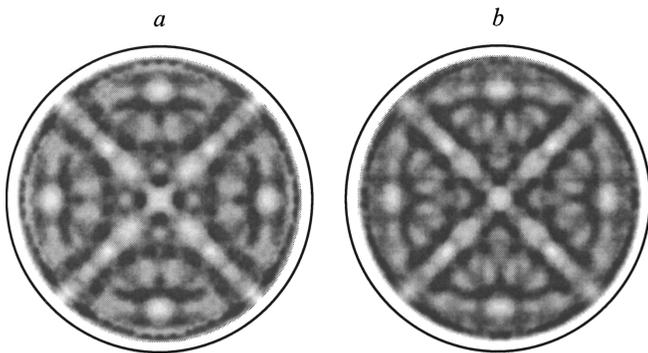


Рис. 3. Дифракционные картины от пленки дисилицида кобальта на кремнии, подвергнутой отжигам до температур 1000 (а) и 1200° (b).

и наблюдается на опыте. Таким образом, обнаруженный рост зерен CoSi_2 (221) обусловлен фасетированием поверхности исходного кристалла кремния плоскостями (111) в процессе силицидообразования. Отметим, что возникающая в таких условиях граница раздела CoSi_2 –Si не является плоской, и ее шероховатость в значительной степени определяет рельеф растущей пленки.

Большое значение для практических приложений тонких силицидных пленок имеет выявление области их термической стабильности. Известно, что высокотемпературный отжиг пленок дисилицида кобальта приводит сначала к появлению оголенных участков подложки (pinholes), а затем к образованию островков CoSi_2 [14,29]. Процесс термического разрушения слоя CoSi_2 на кремнии мы исследовали на примере пленки, полученной нанесением на кристалл 40 ML кобальта. С этой целью образец подвергался ступенчатому отжигам при возрастающих температурах (вплоть до $T = 1200^\circ\text{C}$), а в промежутках между циклами нагрева снимались дифракционные картины. При этом в них прослеживались заметные изменения. Примеры картин, наблюдавшихся после двух из таких отжигов, показаны на рис. 3, а и б. Интерпретация экспериментальных данных проводилась с помощью компьютерного моделирования. Измеренные картины сравнивались с расчетными, полученными путем суммирования картин от островков CoSi_2 (221) и от оголенной подложки Si (100), которое проводилось с варьированием статистических весов слагаемых. В качестве реперных картин от суммируемых фаз использовались экспериментальные данные, представленные соответственно на рис. 1, а и с. Сопоставление результатов расчетов с экспериментом проводилось с помощью факторов надежности подобно тому, как это делалось ранее при исследовании процесса силицидообразования на грани Si (111) [22].

Результаты проведенного анализа показали, что с ростом температуры отжига действительно происходит изменение морфологии пленки и постепенное оголяется подложка. В частности, после отжига образца до температур 1000, 1120 и 1200°С незанятые силицидом участки поверхности подложки занимают соответственно 8,

34 и 50% ее площади. Оголенные участки подложки были обнаружены и для пленок формирующихся на начальных стадиях реактивной эпитаксии. Так, после напыления 10 ML кобальта (рис. 1, b) они занимали около 10% площади поверхности, а при последующем нанесении 10 ML и отжиге образца до 600°С их доля уменьшилась до 4%.

Таким образом, применение нового структурного метода к исследованию процесса формирования дисилицида кобальта на поверхности Si(100)- 2×1 показало, что в условиях реактивной эпитаксии при $T = 350^\circ\text{C}$ на ней образуется пленка, состоящая из зерен CoSi_2 (221), развернутых друг относительно друга по азимуту на 90° . Такая доменная структура обусловлена фасетированием поверхности подложки плоскостями (111) в процессе силицидообразования. На фасетках (111) растут эпитаксиально слои CoSi_2 (111) с *B*-ориентацией, что и приводит к тому, что параллельными поверхности подложки оказываются плоскости (221) дисилицида кобальта. На начальной стадии процесса формируемая пленка не является сплошной, и около 10% площади поверхности подложки остается оголенной. Получение сплошных пленок CoSi_2 с более совершенной структурой требует после напыления кобальта дополнительного отжига образца до более высоких температур.

Список литературы

- [1] I. Goldfarb, G.A.D. Briggs. Phys. Rev. **B60**, 7, 4800 (1999).
- [2] H.L. Meyerheim, U. Dobler, A. Puschmann. Phys. Rev. **B44**, 11, 5738 (1991).
- [3] D.D. Chambliss, T.N. Phodin, J.E. Rowe. Phys. Rev. **B45**, 3, 1193 (1992).
- [4] P.A. Bennett, S.A. Parikh, D.G. Cahill. J. Vac. Sci. Technol. **A11**, 1680 (1993).
- [5] M. Sosnowski, S. Ramae, W.L. Broun, Y.O. Kim. Appl. Phys. Lett. **65**, 2943 (1994).
- [6] G. Rangelov, P. Augustin, J. Stober, Th. Fauster. Phys. Rev. **B49**, 11, 7535 (1994).
- [7] O.P. Karpenko, S.M. Yalisove. J. Appl. Phys. **80**, 11, 6211 (1996).
- [8] H. Ikegami, H. Ikeda, S. Zaima, Y. Yasuda. Appl. Surf. Sci. **117/118**, 275 (1997).
- [9] S.M. Yalisove, R.T. Tung, D. Lorentto. J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 3, pt 1, 1472 (1989).
- [10] J.R. Jimenez, L.J. Schowalter, L.M. Hsiung, K. Rajan, S. Hashimoto, R.D. Thompson, S.S. Iyer. J. Vac. Technol. **A8**, 3, pt 2, 3014 (1990).
- [11] L.J. Schowalter, J.R. Jimenez, L.M. Hsiung, K. Rajan, S. Hashimoto, R.D. Thompson, S.S. Iyer. J. Crystal Growth **111**, 948 (1991).
- [12] C.W.T. Bulle-Lieuwma, A.H. van Ommen, J. Hornstra, C.N.A.M. Aussems. J. Appl. Phys. **71**, 5, 2211 (1992).
- [13] V. Scheuch, B. Voigtlander, H.P. Bonzel. Surf. Sci. **372**, 71 (1997).
- [14] J.M. Gallego, R. Miranda, S. Molodsov, C. Laubschat, G. Kaindl. Surf. Sci. **239**, 3, 203 (1990).
- [15] V. Buschmann, M. Rodewald, H. Fuess, G. van Tendeloo. J. Crystal Growth **191**, 430 (1998).

- [16] R. Tung, F. Schrey, S.M. Yalisove. *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1, 2005 (1989).
- [17] R. Stadler, C. Schwarz, H. Siringhaus, H. von Kanel. *Surf. Sci.* **271**, 355 (1992).
- [18] B. Ilge, G. Palasantzas, J. de Nijis, L.J. Geerlings. *Surf. Sci.* **414**, 279 (1998).
- [19] N.S. Faradzhev, M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin. *Phys. Low-Dim. Struct.* **3/4**, 93 (1997).
- [20] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova. *Prog. Surf. Sci.* **59**, 1–4, 53 (1998).
- [21] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин. *Завод. лаб.* **67**, 4, 24 (2001).
- [22] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Д.А. Валдайцев, Н.С. Фараджев. *ФТТ* **43**, 3, 549 (2001).
- [23] I.I. Pronin, D.A. Valdaitsev, N.S. Faradzhev, M.V. Gomoyunova, P. Luches, S. Valeri. *Appl. Surf. Sci.* **175/176**, 83 (2001).
- [24] И.И. Пронин, Д.А. Валдайцев, М.В. Гомоюнова, Н.С. Фараджев, А.Г. Банщиков. *ЖТФ* **68**, 12, 80 (1998).
- [25] A. Ishizaka, Y. Shiraki. *J. Electrochim. Soc.* **133**, 666 (1986).
- [26] U. Starke, W. Weiss, K. Heinz, G. Rangelov, Th. Fauster, G.R. Casto. *Surf. Sci.* **352–354**, 89 (1996).
- [27] И.И. Пронин, Н.С. Фараджев, М.В. Гомоюнова. *ФТТ* **40**, 7, 1364 (1998).
- [28] K. Rajan, L.M. Hsiung, J.R. Jimenez, L.J. Schowalter, K.V. Ramanathan, R.D. Thompson, S.S. Iyer. *J. Appl. Phys.* **70**, 9, 4853 (1991).
- [29] W. Weiss, U. Starke, K. Heinz, G. Rangelov, Th. Fauster, G.R. Casto. *Surf. Sci.* **347**, 117 (1996).