



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8303341

Nederland

⑲ NL

- ⑤④ **Werkwijze voor het produceren van een heterostructuur, welke een heteroepitaxiaal, uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal omvat; voorwerp dat een heterostructuur omvat.**
- ⑤① Int.Cl.³: C30B 25/02, H01L 21/31.
- ⑦① Aanvrager: Western Electric Company, Incorporated te New York.
- ⑦④ Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

- ②① Aanvraag Nr. 8303341.
- ②② Ingediend 29 september 1983.
- ③② Voorrang vanaf 30 september 1982.
- ③③ Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③① Nummer van de voorrangsaanvraag: 429291 .
- ⑥② --

- ④③ Ter inzage gelegd 16 april 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Titel: Werkwijze voor het produceren van een heterostructuur, welke een heteroepitaxiaal, uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal omvat; voorwerp, dat een heterostructuur omvat.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het produceren van een heterostructuur door epitaxiale groei van kristallijn, uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal op een substraat.

Heteroepitaxie, d.w.z. de epitaxiale groei van een laag van
 5 materiaal op een substraat dat in chemische samenstelling van de epitaxiale laag verschilt, is sinds enige tijd een gebied van actief onderzoek. Deze pogingen hebben geleid tot enkele technologisch belangrijke toepassingen. Bijvoorbeeld zijn III-V of II-VI halfgeleiders gecombineerd met ternaire materialen in heteroepitaxiale systemen.
 10 Een voorbeeld van deze toepassing is het systeem $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ dat op grote schaal in optisch-electronische inrichtingen wordt toegepast. In een patroon aangebrachte monokristallijne lagen van III-V verbindingen zijn ook gegroeid op III-V substraten (Amerikaans octrooi-schrift 3.928.092, gepubliceerd 23 december 1975, van W.C. Ballamy et
 15 al). Halfgeleiderlagen worden ook epitaxiaal gegroeid op isolatoren. Een voorbeeld van een dergelijk heteroepitaxiaal systeem van technologisch belang is silicium op saffier. Ook zijn halfgeleiderverbindingen, in het bijzonder de III-V verbindingen, op saffiersubstraten gegroeid. Voor een algemeen overzicht wordt bijvoorbeeld gewezen op Heteroepitaxial Semiconductors for Electronic Devices, G.W. Cullen en C.C. Wang,
 20 uitgevers, Springer-Verlag, New York (1978).

Ondanks de pogingen van de laatste jaren, is het aantal heteroepitaxiale systemen dat in voldoende mate is ontwikkeld om toepassing in inrichtingen toe te staan, gering. In het bijzonder is momenteel
 25 het aantal aangetoonde heteroepitaxiale structuren, welke een epitaxiale metaallaag omvatten, zeer beperkt. Dergelijke systemen zijn echter niet alleen nodig om driedimensionale geïntegreerde schakelingen te maken, maar zou de realisatie van nieuwe inrichtingsstructuren, bijvoorbeeld een transistor op metaalbasis, mogelijk maken. Van de beschreven
 30 heterostructuren, die een epitaxiale metaallaag bevatten, zijn CoSi_2 op Si, en NiSi_2 op Si het belangrijkste.

Wanneer CoSi_2 of NiSi_2 epitaxiale films worden gegroeid op

Si(111) door een van de tot op heden met succes toegepaste technieken, bijvoorbeeld door metaalafzetting bij lage temperatuur en reactie bij hoge temperatuur, of door epitaxie met een moleculaire bundel, is gebleken, dat het gevormde epitaxiale materiaal vaak twee typen kristallieten bevat. Beide typen hebben de oppervlakte normaal (111) richting met het substraat gemeenschappelijk, maar het ene heeft een orientatie die over 180° om de normaal is geroteerd, in vergelijking tot het substraat, en het andere heeft een orientatie die identiek is aan die van het substraat. Eerstgenoemde type zal hier worden aangeduid als type B, en laatstgenoemde type als type A. Wanneer korrels van beide orientaties in epitaxiaal materiaal aanwezig zijn, zijn de totale hoeveelheden van elk vaak gelijk. De korrels zijn natuurlijk gescheiden door korrelgrenzen met een hoge hoek, die in significante mate bijdragen aan electronen-verstrooiing in het materiaal, waardoor de bruikbaarheid van dergelijk materiaal als contactmateriaal in Very Large Scale Integration (VLSI) halfgeleiderinrichtingen wordt verminderd. Verder is een silicide laag die zowel A als B type kristallieten bevat, typerend niet geschikt om als substraatlaag te dienen voor de groei van een volgend heteroepitaxiaal materiaal van inrichtingskwaliteit, bijvoorbeeld een verdere Si-laag, zoals vereist zou zijn bij de vervaardiging van driedimensionale geïntegreerde schakelingen.

Hoewel epitaxiale lagen van CoSi_2 en NiSi_2 onlangs gegroeid zijn op Si(111), kon monokristallijn NiSi_2 niet gegroeid worden op Si(100), als gevolg van [111] kristalvlakaansluiting van het NiSi_2/Si grensvlak. K.C. Chiu et al, Applied Physics Letters, Vol. 38, blz. 988-990, (1981). Epitaxiale groei van monokristallijn metaalsilicide van hoge kwaliteit op Si(100) is echter van groot technologisch belang omdat de huidige silicium technologie vrijwel uitsluitend (100)-georiënteerd materiaal gebruikt.

Silicide-silicium heterostructuren en een techniek voor het vervaardigen van deze structuren zijn beschreven door Bean et al in een Amerikaanse octrooiaanvraag nr. 156.649, ingediend op 5 juni 1980. De daarin beschreven techniek omvat het blootstellen van een monokristallijn silicium substraat aan een damp, die een silicide vormend metaal omvat, terwijl het substraat op een gepaste temperatuur wordt gehouden, waarbij het metaal in situ reageert met het silicium

0303341

onder vorming van een metaalsilicide éénkristal. De door deze techniek gevormde heteroepitaxiale silicide lagen hebben typerend een hoge graad van perfectie, zoals wordt vastgesteld door Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) en kanaalvorming, en door transmissie in electronen-
5 microscopie.

Vanwege de grote technologische belofte van heteroepitaxiaal gegroeide lagen van materiaal van inrichtingskwaliteit, en vanwege het beperkt aantal systemen waarin een dergelijke groei tot op heden is gerealiseerd, is een breed toepasbare methode voor het groeien van
10 dergelijke lagen van aanzienlijk belang. In het bijzonder is een methode voor het groeien van in hoge mate perfect metaalsilicide op silizium van groot belang voor de halfgeleiderindustrie. En verder is een groei-techniek die beheersing van de oriëntatie van het gevormde epitaxiale materiaal mogelijk maakt, van extra technologisch en wetenschappelijk
15 belang.

Definities.

Onder een uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal wordt hier een materiaal verstaan, dat in essentie bestaat uit materiaal met de nominale chemische samenstelling $A_x B_y C_z$, waarin A, B, ...
20 willekeurige chemische elementen zijn, en tenminste x en y verschillend van nul zijn.

Epitaxiaal materiaal is kristallijn materiaal, dat gegroeid is op een éénkristal substraat, waarbij het epitaxiaal materiaal tenminste één kristallografische as gemeenschappelijk heeft met het substraat.

25 Een heteroepitaxiaal materiaal is een epitaxiaal materiaal, waarbij de concentratie van tenminste één chemisch element wezenlijk verschillend is in substraat materiaal t.o.v. die in het epitaxiale materiaal.

Een matrijslaag is een dunne laag van materiaal, gevormd op een substraat met het doel om de kristallografie van materiaal, in het
30 bijzonder uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal, dat daarop epitaxiaal gegroeid is, te beïnvloeden. De chemische samenstelling van de matrijslaag is typerend in essentie gelijk aan die van het epitaxiale materiaal, dat daarop moet worden gegroeid.

35 Matrijsvormend (M-F) materiaal is materiaal dat op het substraat is afgezet in een vorm die in essentie ongeordend is, welk materiaal

0 0 0 0 4 1

een transformatie kan ondergaan, waarbij de matrijslaag wordt gevormd. De transformatie omvat typerend een transformatie van de ongeordende toestand in de kristallijne toestand, en kan verder een reactie omvatten met een chemisch element, waarvan de concentratie in het M-F materiaal
5 in hoge mate verschilt van zijn concentratie in het substraat. M-F materiaal omvat tenminste één van de chemische bestanddelen van het daarop te groeien epitaxiale materiaal, en verschilt in chemische samenstelling van het substraat-materiaal.

Met transportelement wordt een element bedoeld, dat in grotere
10 hoeveelheden dan sporen hoeveelheden aanwezig is in zowel het substraat-materiaal als het daarop gevormde heteroepitaxiale, uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal, en dat met M-F materiaal onder gepaste reactieomstandigheden kan reageren onder vorming van matrijsmateriaal.

In deze aanvraag wordt een methode beschreven voor
15 het produceren van een heterostructuur, welke een epitaxiaal, uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal op een substraat omvat. De methode omvat het op een in essentie ruimtelijk uniforme wijze afzetten van een dunne laag van M-F materiaal, typerend met een dikte van minder dan ongeveer 10 nm, op het in essentie atomair schone substraat,
20 of op een deel daarvan, terwijl het substraat op een relatief lage afzettingstemperatuur is, waarbij typerend een in essentie ongeordende afzetting resulteert. De methode omvat verder een verhoging van de temperatuur van het substraat, met de daarop afgezette dunne laag van M-F materiaal, tot een gepaste transformatietemperatuur, waarbij
25 het afgezette materiaal een transformatie ondergaat, waarbij typerend geordend epitaxiaal materiaal wordt gevormd. Op dit getransformeerde materiaal, dat hier met een algemene term wordt aangeduid als de matrijslaag, wordt vervolgens materiaal afgezet voor het groeien van de epitaxiale laag, waarbij epitaxiale kristalgroei plaatsvindt wanneer
30 het substraat op een gepaste, typerend hogere groei-temperatuur wordt gehouden, en waarbij de kristallografie van de epitaxiale laag door de matrijslaag wordt beheerst.

De methode volgens de uitvinding voor de heteroepitaxiale vorming van uit meerdere bestanddelen opgebouwd materialen wordt geacht
35 een brede toepasbaarheid te hebben. In het bijzonder wordt gemeend, dat hij van toepassing is op de groei van uit meerdere bestanddelen opge-

bouwdepitaxiaal materiaal, hetzij in de vorm van een laag zonder patroon, hetzij in de vorm van een laag met patroon, op uit meerdere bestanddelen opgebouwde substraten alsmede op uit één bestanddeel opgebouwde substraten. Voorbeelden van systemen die voor toepassing van de werkwijze volgens de uitvinding geschikt worden geacht, zijn epitaxiale metallische of isolerende lagen op Si, Ge, III-V and II-VI halfgeleiders. Geprefereerde systemen zijn de metaalsiliciden en germinaten op Si resp. Ge, met inbegrip van andere siliciden dan die met (111) orientatie, bijvoorbeeld CoSi_2 of NiSi_2 met (100) orientatie op (100) Si substraten. Voor de hand liggende variaties van de methode, bijvoorbeeld groei op de matrijslaag van epitaxiaal materiaal dat in chemische samenstelling verschilt van de matrijslaag, worden eveneens omvat.

De methode volgens de uitvinding maakt typerend het gebruik mogelijk van lagere epitaxiale groeitemperaturen en van kortere groeitijden dan de reaktiemethoden volgens de stand van de techniek. Dit is vanzelfsprekend commercieel belangwekkend. Verder staat de methode de groei toe van werkelijk monokristallijn materiaal, bijvoorbeeld NiSi_2 , resulteert hij in wezenlijk gladde grensvlakken in systemen, die bij methoden volgens de stand van de techniek onderhevig zijn aan kristalvlakaansluiting, bijvoorbeeld (100) NiSi_2 , en levert typerend speldegatenvrij materiaal van inrichtingskwaliteit.

Ter toelichting van de uitvinding dient de tekening, waarin fig. 1 schematisch een dunne laag van materiaal zoals afgezet, op een substraat toont;

fig. 2 schematisch het substraat toont met een daarop gevormde matrijslaag;

fig. 3 schematisch het substraat toont met een daarop gegroeide epitaxiale laag;

fig. 4 schematisch een heteroepitaxiale structuur toont, welke een substraat, een daarop gegroeide epitaxiale laag, en een verder op de eerste epitaxiale laag gegroeide epitaxiale laag omvat;

fig. 5 schematisch in een patroon aangebracht epitaxiaal materiaal op een met een masker afgedekt substraat toont, en

fig. 6 experimenteel bepaalde relaties toont tussen de dikte van een op een Si (111) substraat afgezette nikkellaag en de orientatie

van het epitaxiale NiSi_2 , dat op de daaruit gevormde matrijslaag is gegroeid.

Een belangrijk aspect van de methode volgens de uitvinding is de vorming van een dunne matrijslaag. Dit wordt gerealiseerd door een
5 M-F materiaal in een gepaste dikte op het substraat af te zetten, en het M-F materiaal in een daarop volgende transformatie, welke een reactie met één of meerdere transportelementen kan omvatten, in de matrijslaag te transformeren.

Het M-F materiaal wordt afgezet terwijl het substraat op een
10 gepaste lage afzettingstemperatuur is, bijvoorbeeld op kamertemperatuur. Als gevolg van deze afzetting bij lage temperatuur, is het M-F materiaal, zoals het is afgezet, typerend in een ongeordende toestand.

Volgend op de afzetting van het M-F materiaal wordt de
15 temperatuur van het substraat verhoogd tot een gepastetransformatie-temperatuur, typerend lager dan de groeitemperatuur van hette groeien epitaxiale materiaal, waarbij het afgezette materiaal een transformatie ondergaat onder vorming van de matrijslaag. De transformatie omvat typerend een ordeningstransformatie, die resulteert in het verschijnen van ordening op lange afstanden in te voren ongeordend materiaal, en
20 kan een reactie omvatten, waarbij het M-F materiaal en één of meerdere van het substraat afkomstige transportelementen reageren onder vorming van matrijstmateriaal. Een voorbeeld van eerstgenoemde is de vorming van monokristallijn NiSi_2 matrijstmateriaal uit mede-afgezet ongeordend stoichiometrisch Ni en Si, en een voorbeeld van laatstgenoemde is de
25 vorming van dergelijk matrijstmateriaal uit Ni, dat op een Si-substraat is afgezet.

Vorming van een matrijslaag wordt schematisch getoond in de fig. 1 en 2. Fig. 1 toont de laag 11 van M-F materiaal op substraat 10, fig. 2 toont matrijslaag 21, gevormd door een M-F transformatie bij
30 de transformatietemperatuur, op substraat 10.

Een verder aspect van de uitvinding is de mogelijkheid in de gepaste heteroepitaxiale systemen de kristallijne orientatie van de epitaxiale laag te beheersen door een parameter van de matrijslaag, typerende dikte, te regelen. In dergelijke systemen is het typerend nodig
35 dat de dikte van het afgezette M-F materiaal nauwkeurig geregeld wordt,

in aanmerking nemende, dat reactie van het M-F materiaal met het transportelement (of de transportelementen) typerend materiaal geeft met een andere soortelijke dichtheid dan de aanvankelijke afzetting.

Na vorming van de matrijslaag op het oorspronkelijke substraat, moeten voldoende hoeveelheden van tenminste sommige van de bestanddelen van het epitaxiale materiaal daarop worden afgezet, en moet epitaxiaal materiaal van de gepaste chemische samenstelling een kristallijne orientatie en perfectie onder gepast gekozen omstandigheden worden gegroeid. Dit brengt met zich mee, dat het substraat gedurende een tijdje tijdens en/of na de afzetting op een gepaste groeitemperatuur wordt gehouden die typerend hoger is dan de M-F transformatietemperatuur. Verder kan dit beperkingen stellen aan de afzettingssnelheid, alsmede aan de chemische samenstelling van de afzettingen. In deze stap van de werkwijze volgens de uitvinding kunnen bijvoorbeeld alle chemische bestanddelen van het epitaxiale materiaal vrijwel gelijktijdig en in de gepaste stoichiometrische verhouding worden afgezet, of kunnen één of meerdere van de chemische bestanddelen van het epitaxiale materiaal vrijwel ontbreken uit de flux, om uit het substraatmateriaal afkomstig te zijn. Verder kunnen de bestanddelen in een procedure die één stap omvat, of in een procedure die meerdere stappen omvat, worden afgezet. Eerstgenoemde situatie duidt op procedures, waarbij de epitaxiale laag op een nagenoeg continue wijze tot de uiteindelijke dikte wordt gegroeid en laatstgenoemde situatie op procedures, waarbij de laag in een opeenvolging van afzettingstappen/groei stappen tot de uiteindelijke dikte wordt opgebouwd.

Fig. 3 toont schematisch heteroepitaxiale laag 31, gegroeid op substraat 10 met de werkwijze volgens de uitvinding. Opgemerkt wordt, dat typerend de matrijslaag in dit stadium (of in latere stadia) van de heterostructuur producerende werkwijze niet afzonderlijk kan worden geïdentificeerd, omdat het matrijsmateriaal typerend deel gaat uitmaken van het epitaxiale materiaal. Dit is echter niet noodzakelijkerwijze het geval, en uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding, resulterend in epitaxiaal materiaal, dat op een later identificeerbare matrijslaag is gegroeid, wordt ook omvat.

Fig. 4 toont schematisch een dubbele heterostructuur, namelijk een eerste epitaxiale laag 31, bijvoorbeeld een metaalsilicide laag,

die door de werkwijze volgens de uitvinding op substraat 10 is gegroeid, en een tweede epitaxiale laag 40, bijvoorbeeld een siliciumlaag, die op laag 31 is gegroeid. Een dergelijke dubbele heterostructuur is illustratief voor met behulp van de werkwijze van de uitvinding gegroeide structuren, die o.a. bruikbaar zijn in driedimensionale halfgeleider inrichtingen, bijvoorbeeld transistors op metaalbasis. Groei van laag 40 geschiedt typerend volgens conventionele epitaxie-methoden.

Fig. 5 toont schematisch in een patroon aangebracht, uit meerdere bestanddelen opgebouwd epitaxiaal materiaal op een substraat, zoals met de methode volgens de uitvinding wordt geproduceerd. Op substraat 10 wordt een in een patroon aangebrachte maskerlaag 50 gevormd, bijvoorbeeld een SiO_2 -laag, die volgens conventionele technieken op Si is gevormd en in een patroon gebracht. Op het aldus van een masker voorziene substraat wordt M-F materiaal afgezet, bijvoorbeeld ongeveer 1,8 nm nikkel. Door het samenstel op een geschikte transformatie-temperatuur te verwarmen, wordt een matrijslaag gevormd in de blootliggende substraatgebieden, bijvoorbeeld door reactie met een substraatmateriaal. Op het substraat wordt daarna verder materiaal afgezet, bijvoorbeeld nikkel, waaruit epitaxiaal materiaal 51 wordt gevormd in de voordien blote gebieden van het substraat, bijvoorbeeld monokristallijn NiSi_2 , terwijl het op het maskermateriaal (52) afgezette materiaal geen epitaxiaal materiaal vormt, bijvoorbeeld nikkel blijft. Typerend bestaan etsmethoden waarbij materiaal 51 langzamer wordt weggeëtsd dan materiaal 52, zodat het mogelijk is om laatstgenoemde materiaal te verwijderen zonder dat allereerst genoemde materiaal wordt verwijderd, hetwelk resulteert in een patroon van heteroepitaxiaal materiaal op een partieel van een masker voorzien substraat.

Een belangrijk aspect van de uitvinding is een vereiste van een zeer hoge mate van schoon zijn gedurende het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding. Dit impliceert typerend werken onder UHV omstandigheden, typerend verminderde drukken van minder dan ongeveer $1,3 \times 10^{-6}$ Pa, en preparering van het substraatoppervlak, bijvoorbeeld door sputteren of warmtebehandeling, welke resulteert in verwijdering van verontreinigingen.

353541

Elke afzettingsmethode, voor hetzij het M-F materiaal, hetzij het materiaal dat de epitaxiale laag vormt, welke verenigbaar is met de bovenaangegeven eis van schoon zijn, is potentieel voor het uitvoeren van de uitvinding bruikbaar. Dergelijke methoden omvatten verdamping, epitaxie met moleculaire bundel, en sputteren.

Zoals bovenstaand vermeld, zijn monokristallijne epitaxiale metaalsiliciden op silicium van groot belang voor toepassingen bij halfgeleiderinrichtingen. De werkwijze volgens de uitvinding kan met voordeel worden toegepast op de groei van deze heterostructuren, in het bijzonder op de groei van structuren, die CoSi_2 op Si of NiSi_2 op Si omvatten, en groei van metaalsiliciden op silicium is een geprefereerde toepassing van de methode volgens de uitvinding. Deze toepassing zal thans nader worden toegelicht.

Opdat de methode volgens de uitvinding epitaxiaal monokristallijn metaalsilicide van hoge kwaliteit levert, moet het silicium substraatoppervlak atomair schoon zijn en in essentie onbeschadigd zijn, voordat daarop M-F materiaal wordt afgezet.

Het M-F materiaal, bijvoorbeeld Co of Ni, met of zonder Si, wordt met elke gepaste techniek, bijvoorbeeld door MBE of door verdamping op het substraatoppervlak afgezet. De afzettingssnelheid ligt typerend tussen ongeveer 0,01 nm/sec en ongeveer 1 nm/sec en gedurende de afzetting moet het substraat op een betrekkelijk lage temperatuur worden gehouden, typerend op een temperatuur van minder dan ongeveer 200°C, bij voorkeur minder dan ongeveer 100°C. Als gevolg van de lage afzettingstemperatuur, is het M-F materiaal in een ongeordende toestand, d.w.z. een toestand waarin geen ordening over lange afstanden kan worden gedetecteerd met bijvoorbeeld LEED.

De dikte van de afgezette laag van M-F materiaal bepaalt de dikte van de daaruit gevormde matrijslaag, en de dikte van de matrijslaag kan een invloed hebben op de groei van epitaxiaal materiaal daarop. Bijvoorbeeld is gevonden, dat de dikte van de M-F nikkellaag de oriëntatie kan bepalen van het epitaxiale NiSi_2 , dat gegroeid is op de matrijslaag die uit het afgezette nikkel is gevormd door middel van een reactie op een Si(111) substraat. Dit wordt bij wijze van voorbeeld

toegelicht door fig. 6, die het experimenteel vastgestelde verband toont tussen de gemiddelde dikte van de M-F nikkellaag (zoals afgezet) en het percentage NiSi_2 met A-oriëntatie die in een 100 nm dikke laag van daarop gegroeid epitaxiaal NiSi_2 , zoals dit verband bestaat onder
5 een bepaald stel experimentele condities dat door de uitvinders is toegepast.

Zoals men uit kromme 60 van fig. 6 kan zien, bestaat een diktevoorschrift waarin groei van B-type epitaxiaal materiaal sterk bevorderd wordt [gemiddelde dikte van de nikkelafzetting minder
10 dan ongeveer 0,7 nm], een voorschrift waarin het epitaxiale materiaal een mengsel van A-type en B-type kristallieten is [gemiddelde dikte van de nikkelafzetting tussen ongeveer 0,7 nm en ongeveer 1,5 nm], een voorschrift waarin de groei van A-type epitaxiaal materiaal sterk bevorderd wordt [gemiddelde dikte van de nikkelafzetting tussen
15 ongeveer 1,5 nm en ongeveer 2,1 nm], en tenslotte een verder voorschrift waarin het epitaxiale materiaal een mengsel van A-type en B-type kristallieten is. Omdat het epitaxiale materiaal slechts A- en/of B-type materiaal bevatten, is kromme 61, die het percentage van B-type NiSi_2 toont, het spiegelbeeld om de 50% lijn van kromme 60.

20 Volgend op de afzetting van het M-F materiaal bij lage temperatuur, wordt een laag van matrijsmateriaal gevormd door de substraattemperatuur te verhogen tot op de gepaste transformatietemperatuur. De transformatietemperatuur hangt o.a. af van de chemische samenstelling van het te vormen epitaxiale materiaal. Voor NiSi_2 op Si(111) is bijvoorbeeld gevonden, dat transformatietemperaturen tussen ongeveer 400°C
25 en ongeveer 600°C typerend matrijsmateriaal leveren volgens de uitvinding, en voor CoSi_2 op Si(111) is dit het geval voor transformatietemperaturen tussen 400°C en ongeveer 700°C. Het is in het algemeen gunstig om de temperatuur betrekkelijk snel te verhogen tot de
30 transformatietemperatuur. In NiSi_2 op Si(111) is bijvoorbeeld gevonden, dat verhoging van de temperatuur in ongeveer 15 seconden vanaf kamertemperatuur tot de transformatietemperatuur, epitaxiaal materiaal van betere kwaliteit levert dan verhoging van de temperatuur in
35 ongeveer 5 minuten. De tijd op de transformatietemperatuur, vereist voor een wezenlijke voltooiing van de transformatie, is in het algemeen kort, typerend minder dan ongeveer 5 minuten. LEED observatie van

getransformeerd materiaal, d.w.z. matrijstmateriaal, toont typerend patronen, die karakteristiek zijn voor kristallijnmateriaal.

Het M-F materiaal in metaalsilicide/Si systemen bestaat bij voorkeur in essentie uit het metaal. Bijvoorbeeld zijn in de
5 CoSi_2/Si en NiSi_2/Si systemen de geprefereerde M-F materialen Co resp. Ni. In deze systemen is het transportelement Si. Bij de transformatietemperatuur reageert Si van het substraat chemisch met het M-F metaal onder vorming van geordend epitaxiaal matrijstmateriaal dat typerend een chemische samenstelling heeft die gelijk is aan die
10 van het daarop te groeien epitaxiale materiaal.

De door reactie van een laag van M-F metaal met Si gevormde matrijslaag heeft typerend een andere dikte dan de oorspronkelijke laag van M-F metaal. Bijvoorbeeld vormt een nikkelafzetting met een gemiddelde dikte van x na reactie met silicium NiSi_2 met een gemiddel-
15 de dikte van ongeveer $3,65 x$.

Na de vorming van de matrijslaag door verwarming van het substraat met daarop afgezet M-F metaal, kan de groei van epitaxiaal silicide op het samengesteld substraat, gevormd door het met de matrijs bedekte oorspronkelijke Si-substraat, volgens elke gepaste
20 techniek worden gerealiseerd, typerend bij temperatuur boven ongeveer 600°C . Dit vereist afzetting van een gepaste hoeveelheid metaal of metaal en silicium op het samengestelde substraat. Voorbeelden van afzettingmethoden zijn verdamping, MBE, en sputteren. De totale chemische samenstelling van de afzetting kan hetzij in essentie gelijk
25 zijn aan die van het te vormen epitaxiale silicide (bijvoorbeeld door gezamenlijkeafzetting van metaal en silicium), hetzij een wezenlijk lagere concentratie van silicium bevatten (bijvoorbeeld door afzetting van metaal alleen).

Verscheidende afzettingsprocedures en groei-procedures kunnen
30 in deze stap van de werkwijze volgens de uitvinding worden gebruikt. Bijvoorbeeld kan het materiaal worden afgezet terwijl het samengestelde substraat wordt gehouden op een temperatuur waarbij epitaxiale groei optreedt. Een voorbeeld hiervan is de groei van NiSi_2 op Si(111) door afzetting, typerend met een snelheid tussen ongeveer 0,01
35 en 1 nm/sec, van nikkel op het samengestelde substraat dat op een temperatuur tussen 700 en 850°C wordt gehouden.

8713341

Een andere mogelijk afzettings- en groeiprocedure omvat de gezamenlijke afzetting van metaal en silicium in ongeveer stoichiometrische verhouding, terwijl het samengestelde substraat op een gepaste verhoogde temperatuur wordt gehouden en de afzettingssnelheden zodanig zijn ingesteld, dat epitaxiale groei tegelijk met de afzetting van materiaal kan optreden. Bijvoorbeeld kunnen epitaxiale CoSi_2 films worden gegroeid door gezamenlijke afzetting van silicium en kobalt in een atoomverhouding van 2:1 op het oppervlak van een samengesteld Si(111) substraat volgens de uitvinding, d.w.z. een met matrijs bedekt Si(111) substraat, dat op ongeveer 600-650°C wordt gehouden.

5 Zeer dunne matrijzen, bijvoorbeeld die welke de vorming van B-type NiSi_2 bevorderen, worden bij voorkeur zo kort mogelijk op temperaturen gehouden, die wezenlijk hoger zijn dan de hoogste transformatietemperaturen voor het systeem in kwestie. Bijvoorbeeld worden matrijzen, die gevormd zijn door afzetting van minder dan 15 ongeveer 0,7 nm nikkel op Si(111) liefst niet langer dan een paar minuten op temperaturen boven ongeveer 650°C gehouden. Dergelijke matrijzen kunnen echter worden "gestabiliseerd" door de dikte van de getransformeerde laag na de M-F transformatie op gepaste wijze te vergroten. In het Si(111)/ NiSi_2 systeem kan dit bijvoorbeeld worden 20 gedaan door nikkel [bijvoorbeeld 2 nm dik] af te zetten bij ongeveer 650°C, of door een veelvoud van lage temperatuur nikkelafzetting/transformatie cyclussen.

Andere afzettings- en groeiprocedures voor epitaxiaal materiaal die voor het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding kunnen 25 worden gebruikt, zijn hetzij aan de deskundigen wel bekend, hetzij door de deskundigen gemakkelijk te ontwerpen, en de omvang van de uitvinding wordt dan ook geacht niet afhankelijk te zijn van de methode of procedure die gebruikt is voor het groeien van het epitaxiale materiaal op een samengesteld substraat volgens de uitvinding. 30

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de voorbeelden.

Voorbeeld 1.

Een Si(111) substraat werd ontvet en gedompeld in HF, waarna het in een vacuümkamer werd geplaatst. Nadat UHV condities waren 35 bereikt [basisdruk ongeveer $1,3 \times 10^{-8}$ Pa], werd het substraat

gesputterd door 1,5 KeV argon en op ongeveer 850°C gegloeid. Vlak voordat M-F metaal werd afgezet, werd het substraat gedurende ongeveer 2 minuten op ongeveer 1100°C verhit en de gelegenheid gegeven langzaam af te koelen. Het oppervlak gaf het scherpe
5 7 x 7 LEED patroon dat karakteristiek is voor een schoon Si(111) oppervlak, en bevat geen verontreinigingen behalve een verwaarloosbare hoeveelheid koolstof. Een nikkellaag met een gemiddelde dikte van $\pm 1,8$ nm werd op het op kamertemperatuur gehouden schone substraat oppervlak afgezet [door elektronen kanon verdamping met een snelheid
10 van ongeveer 0,1 nm/sec], gevolgd door snelle verhitting van het substraat tot op de transformatietemperatuur van ongeveer 500°C, op welke temperatuur het gedurende ongeveer 4 minuten werd gehandhaafd. Nadat de substraattemperatuur was verhoogd tot ongeveer 775°C en daarop werd gehouden, werd ongeveer 25 nm nikkel door
15 e-kanon verdamping afgezet, met een snelheid van ongeveer 0,2 nm/sec. Dit resulteerde in een gelijktijdige groei van een laag van NiSi_2 , met een dikte van ongeveer 100 nm, die uitsluitend bestond uit A-type monokristallijn materiaal, zoals bepaald met RBS en TEM, waarbij de conventioneel bepaalde kanaalvorming χ_{\min} minder dan
20 ongeveer 3% was.

Voorbeeld II.

Nadat een Si(100) substraat was geprepareerd op in essentie de in voorbeeld I beschreven wijze, werd een nikkellaag met een gemiddelde dikte van ongeveer 1 nm daarop afgezet met ongeveer
25 0,1 nm/sec, terwijl het substraat ongeveer op kamertemperatuur was. Na snelle verhoging van de substraattemperatuur gedurende ongeveer 4 minuten tot ongeveer 550°C en een verdere verhoging van de temperatuur tot ongeveer 650°C, werden 20 nm nikkel afgezet. De resulterende, ongeveer 80 nm dikke, (100) georiënteerde monokristallijne NiSi_2 laag
30 was continu en had een χ_{\min} van minder dan 5%. Bovendien bleek het Si/ NiSi_2 grensvlak binnen het scheidend vermogen van RBS vlak te zijn. Dit staat in tegenstelling met analoge (100) films volgens de stand van de techniek, die grensvlakken met grove kristalvlakaansluiting hebben, en typerend een χ_{\min} van niet minder dan $\pm 12\%$ hebben.

35 Voorbeeld III.

Een Si(100) substraat werd in essentie op de bovenstaand be-

schreven wijze geprepareerd, een Co laag met een gemiddelde dikte van ongeveer 0,5 nm werd afgezet met ongeveer 0,1 nm/sec, terwijl het substraat op ongeveer kamertemperatuur was. Daarna werd de substraat temperatuur verhoogd gedurende ongeveer 4 minuten tot ongeveer 5 600°C, gevolgd door afzetting van 20 nm Co bij ongeveer 700°C, met een snelheid van ongeveer 0,02 nm/sec, hetwelk resulteerde in de vorming van een monokristallijne epitaxiale CoSi_2 film met een dikte van ongeveer 74 nm.

Voorbeeld IV.

10 Op een Si(111) oppervlak werd een 0,3 μm dikke SiO_2 laag door thermische-oxidatie gegroeid. Nadat door de laag met behulp van standaard fotolitografie en plasma etstechnieken ramen waren geëtst, en na verhitting van het van een masker voorziene substraat in UHV gedurende ongeveer 10 minuten tot ongeveer 900°C om 15 natief oxide uit de raamgebieden van het substraat te verwijderen, werd een in een patroon gelegde laag van epitaxiaal monokristallijn NiSi_2 gevormd in de raamgebieden door een techniek die in essentie was zoals beschreven in voorbeeld I. Nadat epitaxiale groei van het materiaal door reactie met Si van het substraat, bleef een laag 20 van nikkel op het SiO_2 achter. Deze werd door chemisch etsen in 150 delen CH_3COOH , 50 delen HNO_3 en 3 delen HCl bij 50°C verwijderd.

Voorbeeld V.

In een patroon aangebracht (100) NiSi_2 werd gevormd op een Si(100) oppervlak met een procedure, die in essentie was zoals beschre- 25 ven in voorbeeld IV.

Voorbeeld VI.

In een patroon aangebracht (100) NiSi_2 werd gevormd als in voorbeeld V, gevolgd door groei daarop van epitaxiaal (100)-georiënteerd monokristallijn Si door conventionele MBE-afzetting 30 van Si met een snelheid van ongeveer 0,5 nm/sec, bij een substraattemperatuur van ongeveer 500°C.

CONCLUSIES.

1. Werkwijze voor het produceren van heterostructuur, welke een epitaxiaal uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal omvat op een substraat van materiaal dat in chemische samenstelling van het uit meerdere bestanddelen opgebouwde materiaal verschilt, waarbij op
5 ten minste een deel van een oppervlak van het substraat bij een groeitemperatuur op epitaxiale wijze een epitaxiale laag wordt gegroeid van het op het substraat afgezette, uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal omvattende materiaal, met het kenmerk, dat voor de genoemde groeistap op een in essentie ruimtelijk uniforme wijze op ten minste
10 een deel van het substraat een effectieve hoeveelheid materie wordt afgezet, die aangeduid wordt als matrijsvormend materiaal, welk matrijsvormend materiaal ten minste één van de chemische bestanddelen omvat van het uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal en in chemische samenstelling verschilt van het substraatmateriaal, ter-
15 wijl het substraat tijdens de afzetting van het matrijsvormend materiaal op een afzettingstemperatuur is die wezenlijk lager is dan een transformatietemperatuur van het matrijsvormend materiaal, waardoor de afzetting van het matrijsvormend materiaal in wezenlijk ongeordende vorm is, en dat na de afzettingsstap maar nog voorafgaande aan de groeistap.
20 de temperatuur van het substraat met het matrijsvormend materiaal daarop wordt verhoogd tot op de transformatietemperatuur, die lager is dan de groeitemperatuur, waardoor een matrijsmateriaal op het substraat wordt gevormd, waarbij het aldus geproduceerde samenstel het genoemde oppervlak van het substraat vormt.
- 25 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het matrijsvormend materiaal wordt afgezet in een gemiddelde dikte van minder dan 10 nm.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het substraatmateriaal bestaat uit een materiaal, gekozen uit silicium, germanium,
30 de III-V halfgeleiders en de II-VI halfgeleiders en het uit meerdere bestanddelen opgebouwd materiaal bestaat uit een materiaal gekozen uit meerdere bestanddelen omvattende metallische materialen en meerdere bestanddelen omvattende isolerende materialen.

010354

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het substraatmateriaal in essentie bestaat uit materiaal, gekozen uit silicium en germanium, en het uit meerdere bestanddelen opgebouwde materiaal in essentie bestaat uit een materiaal, gekozen uit
5 metaalsiliciden en metaal germanaten.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het substraatmateriaal in essentie bestaat uit silicium, het uit meerdere bestanddelen opgebouwde materiaal uit een metaalsilicide, en het matrijsvormende materiaal in essentie uit een metaal bestaat.
- 10 6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het matrijsvormende materiaal in essentie bestaat uit Co of Ni.
7. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, met het kenmerk, dat het uit meerdere bestanddelen opgebouwde materiaal in essentie bestaat uit een materiaal, gekozen uit CoSi_2 en NiSi_2 .
- 15 8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het matrijsvormende materiaal wordt afgezet bij een temperatuur van minder dan 200°C .
9. Werkwijze volgens conclusie 7 of 8, met het kenmerk, dat de transformatietemperatuur tussen 400 en 700°C wordt gehouden.
- 20 10. Werkwijze volgens conclusies 7, 8 of 9, met het kenmerk, dat de groeitemperatuur op een waarde boven 600°C wordt gehouden.
11. Werkwijze volgens één van de conclusies 7-10, met het kenmerk, dat het matrijsvormende materiaal wordt afgezet op een substraat met een in essentie (111) of (100) kristallografische orientatie.
- 25 12. Werkwijze volgens één van de conclusies 7-11, met het kenmerk, dat de effectieve dikte van het matrijsvormende materiaal kleiner dan $2,1$ nm is.
13. Werkwijze volgens één of meer van de conclusies 7-12, met het kenmerk, dat het in de groeistap afgezette materiaal de bestanddelen
30 bevat van het uit meerdere bestanddelen opgebouwde materiaal in nage-
noeg dezelfde verhoudingen als het uit meerdere bestanddelen
opgebouwde materiaal.
14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat het
35 materiaal in de groeistap wordt afgezet door gezamenlijke afzetting en
silicium alsmede een metaal, gekozen uit Co en Ni bevat, in atoom-

verhoudingen van in essentie 2:1.

15. Werkwijze volgens één of meer van de conclusies 7-12, met het kenmerk, dat het in de groeistap afgezette materiaal geen Si bevat in een effectieve hoeveelheid voor het vormen van de laag van een eerste materiaal, en de vorming van het uit meerdere bestand-
5 delen opgebouwde materiaal een chemische reactie omvat met Si, dat van het substraat afkomstig is.

16. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat tenminste een deel van het substraat bedekt is door een in het patroon
10 aangebrachte maskerlaag.

17. Werkwijze volgens één of meer van de conclusies 1-16, met het kenmerk, dat de groeistap meer dan eens wordt uitgevoerd.

18. Voorwerp,omvattende een heterostructuur die met de werkwijze volgens één of meer van de conclusies 1-17 is geproduceerd.

1/2

FIG. 1

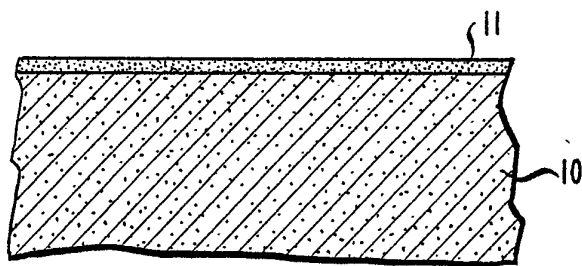


FIG. 2

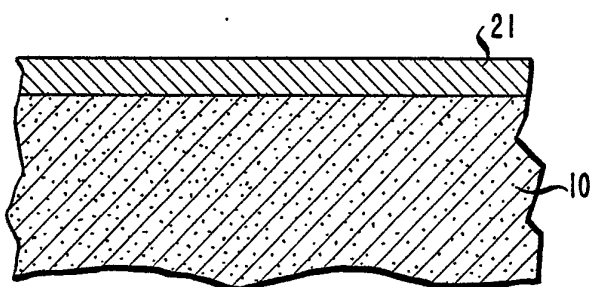


FIG. 3

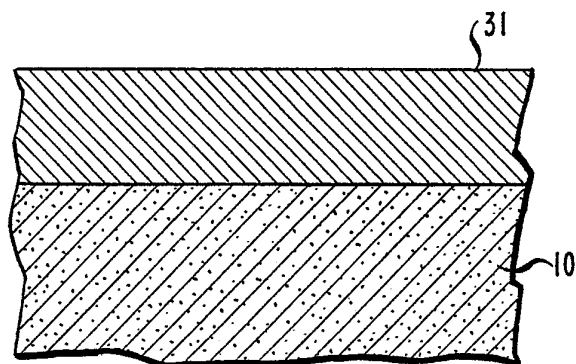
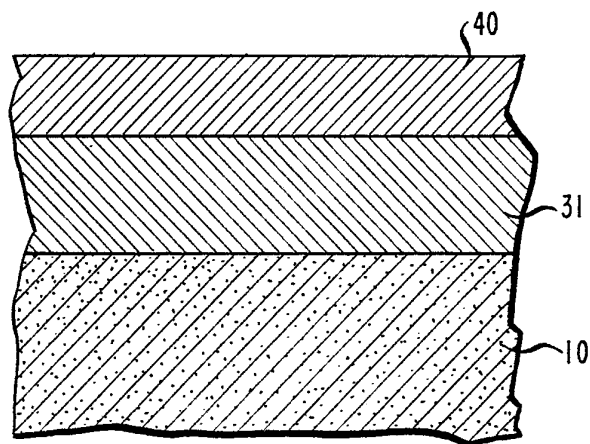


FIG. 4



2525341

FIG. 6

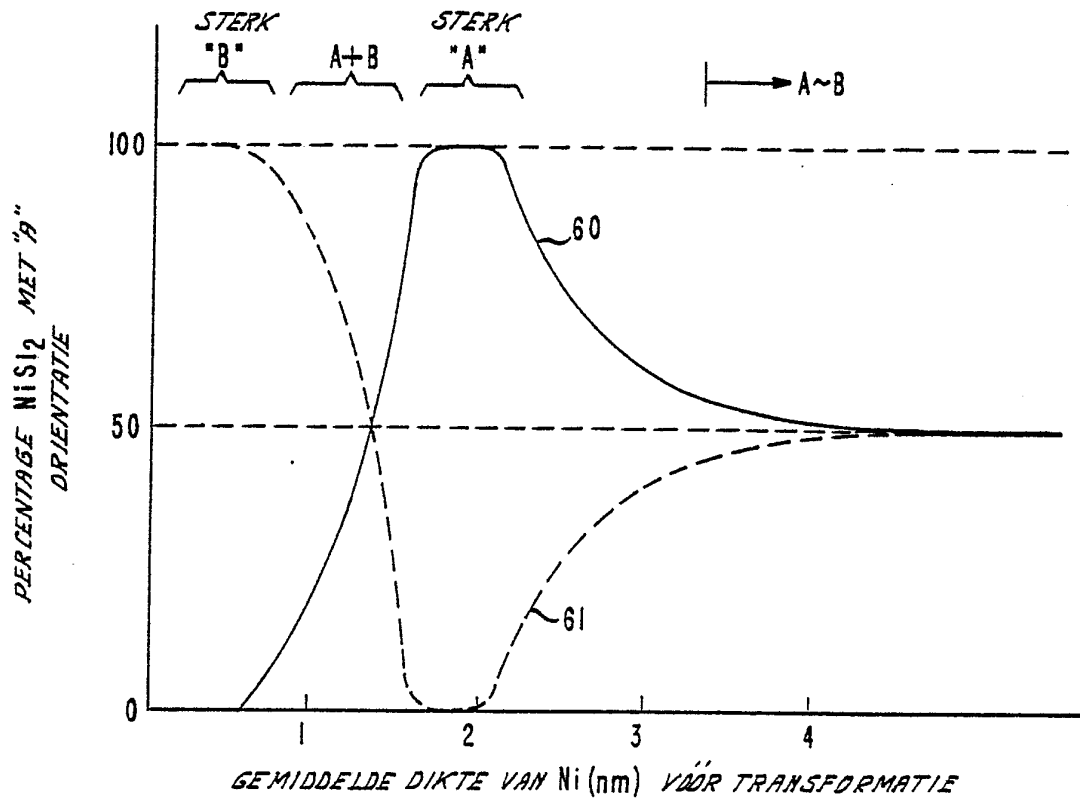
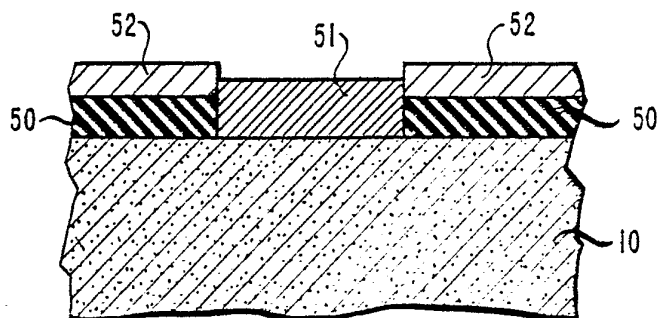


FIG. 5



83-654