

Сухвало Северина Владимировна – кандидат физико-математических наук (ИФТТ и ПП НАН Беларуси).

Власов Владимир Вениаминович – кандидат физико-математических наук (ИФТТ и ПП НАН Беларуси).

Рудь Вячеслав Григорьевич – главный редактор журнала «Вестник БГУ».

УДК 539.2116.2

В.А. ПИЛИПЕНКО, В.А. ГОРУШКО, В.Н. ПОНОМАРЬ, И.В. ПИЛИПЕНКО

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ БЫСТРОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

It was found that the formation of TiSi_2 by rapid thermal annealing requires lower temperature (by 100 °C) and less time (by several orders of magnitude) than in the process of prolonged heat treatment.

Анализ современного состояния методов создания металлизации СБИС показывает, что наиболее полно всем требованиям, предъявляемым к материалу металлизации, отвечают алюминий и его сплавы. Однако для субмикронных интегральных микросхем с многоуровневой разводкой межсоединений необходим поиск методов, улучшающих свойства алюминиевой металлизации.

Одним из методов, улучшающих свойства алюминиевой металлизации, является проведение быстрой термообработки (БТО) пленок алюминия сразу после их напыления. Однако его применение не позволяет снять ограничения по использованию алюминия для уменьшения сопротивления затвора и межсоединений, выполненных поликристаллическим кремнием.

Применение силидизации затворов и межсоединений на основе поликристаллического кремния позволяет значительно уменьшить недостатки многоуровневой алюминиевой металлизации. Такой подход открывает возможность применения сплавов алюминия для субмикронной технологии создания СБИС. Для этих целей наиболее приемлемым по своим свойствам является дисилицид титана.

На основании проведенной классификации методов получения силицидов было установлено, что более полно требованиям планарной технологии отвечает метод диффузионного синтеза [1]. Формирование силицида в этом случае происходит за счет диффузионного перемешивания кремниевой подложки с пленкой металла при их двухстадийной термообработке. Для получения силицидов на основании данного метода требуется обработка системы металл–полупроводник при температурах 400–1000 °C в течение 10–60 мин. Однако в этом случае возникают нежелательные диффузионные процессы в уже сформированных слоях, а также образование и рост структурных нарушений, механических и термических напряжений.

Указанные недостатки в значительной степени уменьшаются при использовании для диффузионного синтеза силицидов методов БТО, обеспечивающих высокие скорости нагрева и охлаждения при сохранении эффективности процесса длительной термообработки. БТО в зависимости от длительности импульса может осуществляться как в твердой, так и в жидкой фазах. В последнем случае ($\tau < 10^{-5}$ с) происходит быстрое плавление тонкого приповерхностного слоя материала с последующей его рекристаллизацией. Фазовый состав и свойства сформированных слоев определяются временем нахождения приповерхностного слоя в жидком состоянии, скоростью движения фронта рекристаллизации и температурой эвтектики диаграммы состояния металл – кремний [2]. При этом формирование однородных по стехиометрическому составу слоев затруднено.

При БТО в твердой фазе наиболее перспективным является режим теплового баланса, при котором используются длительности импульса от еди-

ниц до десятков секунд [3]. В этом режиме отсутствуют резкие градиенты температуры по толщине образца, приводящие к возникновению термоустойчивых комплексов точечных и протяженных дефектов, улучшаются воспроизводимость и термообработка.

Исследования твердофазных реакций между тонкими пленками титана и кремния в условиях стационарного и импульсного нагрева при изготовлении БИС показали, что формирование предельной по содержанию кремния силицидной фазы требует проведения двухстадийной термообработки, цель которой – исключение взаимодействия титана с двуокисью кремния, приводящего к формированию окислов и низших силицидов титана [4]. Так, исследование процесса взаимодействия титана с двуокисью кремния, проведенное в работе [5], показало следующее. Атомы титана начинают взаимодействовать с окисной пленкой толщиной 3–4 нм после термообработки при 520 °С в течение 30 мин и образуют тонкие слои силицидов Ti_5Si_3 и $TiSi$. В случае слоев двуокиси кремния толщиной 200 нм реакция между титаном и такой пленкой начинается при температуре обработки 750 °С в течение 15 мин. При этом образуется многослойная структура $TiO/Ti_5Si_3/SiO_2/Si$, которая не претерпевает изменений даже при воздействии температур 750–1000 °С в течение 5 ч. Аналогичные результаты были получены в работе [6], но начало взаимодействия между пленкой титана и двуокисью кремния наблюдалось при температуре 600 °С. Авторами было высказано предположение, что термообработка в атмосфере азота подавляет не только диффузию кремния в пленку титана, но и взаимодействие титана с двуокисью кремния.

Для оценки взаимодействия титана и двуокиси кремния проводилось измерение толщины двуокиси кремния методом эллипсометрии до напыления титана, а также после его напыления и последующих процессов быстрой термообработки при температуре от 650 до 800 °С и удаления непрореагировавшего титана с поверхности двуокиси кремния. Уменьшение толщины двуокиси кремния свидетельствовало о начале взаимодействия между титаном и двуокисью кремния. Исследования показали, что такое взаимодействие начинается при температуре 730–750 °С и толщине слоя двуокиси кремния 200 нм, что хорошо согласуется с приведенными данными. Это указывает на то, что механизм взаимодействия между титаном и двуокисью кремния имеет такой же характер, как и в случае длительной термообработки. Таким образом, верхним температурным пределом для формирования дисилицида титана была принята величина 720 °С. В дальнейшем представлены только результаты по исследованию взаимодействия титана с кремнием при быстрой термообработке.

Анализ спектров обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия (рис. 1) свидетельствует о том, что диффузионное перемешивание кремния и титана начинается в случае обработки при температуре выше 620 °С, приводя, по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 2, а), к образованию в пленке металла силицидов, богатых металлами Ti_5Si_3 и $TiSi$. Такой ход реакции хорошо согласуется с общим правилом формирования силицидов, согласно которому при низких температурах обработки первыми образуются богатые металлом силициды. При соответствующих кинетических условиях образование богатого металлом силицида продолжается, пока не израсходуется весь металл. Затем начинает образовываться следующая фаза, богатая кремнием [6]. Такие закономерности обычно имеют место при традиционной длительной термообработке, которая обеспечивает последовательный переход от богатого металлом силицида к силициду, обогащенному кремнием. Это означает, что совместное присутствие двух силицидов в пленке практически невозможно. В случае БТО, как мы видим, в пленке металла образуются сразу два обогащенных металлом силицида. Очевид-

но, что на первом этапе при БТО имеет место в основном диффузия кремния в металл и одновременное формирование двух фаз силицидов, обогащенных металлом. Повышение температуры обработки вызывает увеличение толщины силицидного слоя и смещение фазового состава в сторону образования соединений с большим содержанием кремния. Так, при температуре 660 °С образуются соединения, содержащие одновременно три фазы силицида – Ti_5Si_3 , $TiSi$ и $TiSi_2$ (рис. 2, б). При этом в соединении наблюдается лишь фаза дисилицида титана с базоцентрированной орторомбической структурой (C49). Следует отметить, что величина пиков $TiSi_2$ в рентгенограммах значительно превышает величину пика Ti_5Si_3 . Это означает, что формирование силицидов при данной температуре протекает уже за счет диффузии кремния в формируемую пленку силицида. Следовательно, можно утверждать, что на первом этапе происходит полное превращение титана в силициды различных фаз. При температуре 700 °С (рис. 2, в) на рентгенограммах исчезает дифракционный пик, идентифицирующий в составе силицида титана его высокотемпературную фазу Ti_5Si_3 . В этом случае происходит дальнейший рост дифракционного пика низкотемпературной фазы силицида титана $TiSi_2$ и уменьшение дифракционного пика, соответствующего $TiSi$. Увеличение температуры обработки БТО до 720 °С (рис. 2, г) приводит к исчезновению дифракционного пика, соответствующего $TiSi$, и на рентгенограммах остаются лишь пики, ответственные за дисилицид титана ($TiSi_2$) с гранецентрированной структурой (C54). Дальнейшее увеличение температуры обработки не вызывает фазовых превращений в системе, что свидетельствует о достижении системой дисилицид титана – кремний равновесного состояния, соответствующего в исследованном диапазоне режимов термообработки образованию гранецентрированного дисилицида титана со структурой C54.

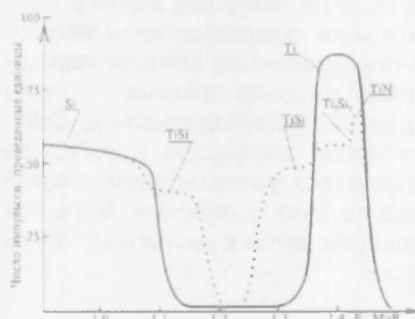


Рис. 1. Спектры обратного рассеяния ионов $4He^+$ с энергией 2 МэВ для пленки титана (50 нм) на кремнии до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) БТО в атмосфере азота при температуре 620 °С и длительности импульса 5 с

Увеличение длительности термообработки практически не изменяет последовательность и температурные границы образования силицидных фаз. Следует отметить, что, в отличие от ранее опубликованных данных [6] о наличии в пленке дисилицида титана некоторого количества растворенного кислорода, в нашем случае на начальном этапе фор-

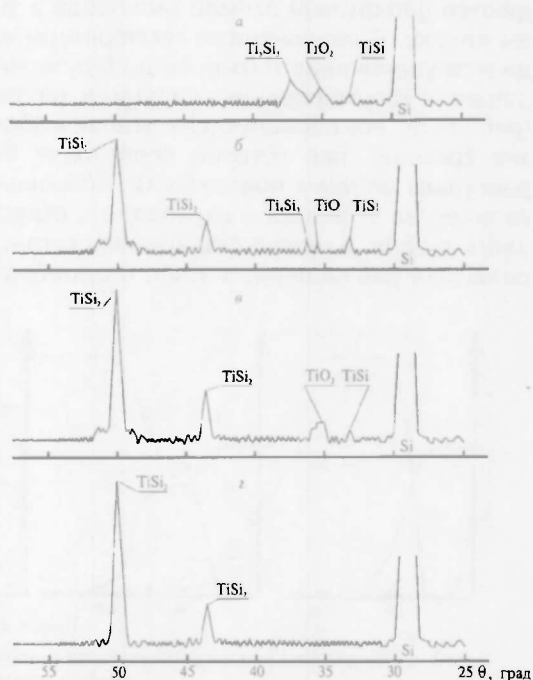


Рис. 2. Рентгенограммы слоев титана на кремнии после БТО в течение 5 с при температуре: а – 620 °С, б – 660 °С, в – 700 °С и г – 720 °С

мирования силицида ($T=620\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$) обнаруживаются фазы TiO_2 и TiO (рис. 2, а, б). На конечной же стадии формирования дисилицида титана ($T=720\text{ }^{\circ}\text{C}$) названные фазы исчезают, что связано, по-видимому, с восстановлением окислов при столь высоких температурах и вытеснением кислорода растущей фазой TiSi_2 .

Исходя из приведенных данных о фазовых превращениях, протекающих в пленке титана на кремнии при формировании дисилицида титана с применением БТО, можно утверждать, что они (фазовые превращения) имеют следующую последовательность: $\text{Ti} \xrightarrow{620\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiSi} \xrightarrow{660\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{TiSi} + \text{TiSi}_2(\text{C49}) \xrightarrow{700\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{TiSi} + \text{TiSi}_2(\text{C54}) + \text{TiSi}_2(\text{C49}) \xrightarrow{720\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{TiSi}_2(\text{C54})$.

Важной особенностью таких фазовых превращений является то, что они протекают при более низких температурах и за значительно более короткое время, чем при длительной термической обработке. Так, стабильная фаза TiSi_2 при БТО формируется при температуре $700\text{--}720\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 5 с, а в случае термообработки при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ – за 30 мин, т. е. температура образования меньше на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а время – на несколько порядков. Данный факт указывает на действие стимулирующих факторов при формировании дисилицида титана с применением БТО. Такими стимулирующими факторами, снижающими энергию активации образования различных фаз силицида титана, могут быть разрыв связей кремний – кремний и электронное возбуждение в кремнии под действием фотонного потока.

Детальное перераспределение атомов титана, кремния, кислорода и углерода в процессе БТО изучали с помощью электронной Оже-спектроскопии. Как показали данные исследования (рис. 3), процесс формирования силицида титана состоит в перераспределении титана, кремния, кислорода и углерода при термообработке. Как и в случае традиционной термообработки, первоначальные структурные превращения пленки титана сопровождаются диффузией атомов кислорода и углерода по границам зерен в объеме пленки. С увеличением температуры и времени термообработки наблюдается увеличение размеров диффузионно-перемешанной области, приводящее к формированию силицида на границе раздела кремний – титан (рис. 3, б). На последующих этапах наблюдается преобладающая диффузия кремния, при которой происходит оттеснение кислорода и углерода растущим слоем к поверхности, сопровождающееся уменьшением общего количества углерода и кислорода в структуре за счет испарения. Большая часть титана, а можно сказать весь титан, превращается в различные фазы силицида уже на первом этапе термообработки.

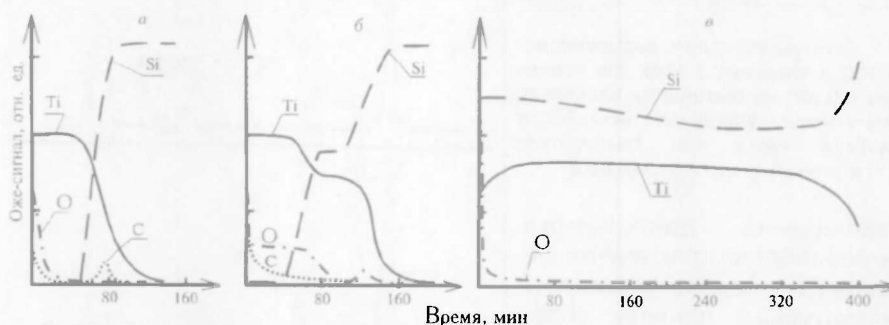


Рис. 3. Оже-профили распределения титана, кремния, кислорода и углерода в структуре титан – кремний:
а – до, б – после БТО при температуре $620\text{ }^{\circ}\text{C}$, в – $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 с

Исследование микрорельефа поверхности формируемого силицида кремния методом растровой электронной микроскопии под углом 45° показало, что силицид, сформированный при температуре $620\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеет сильно

развитый микрорельеф. Увеличение температуры обработки приводит к резкому уменьшению микрорельефа поверхности. Данный факт указывает на то, что с повышением температуры происходит выравнивание фронта диффузии при силицидообразовании, приводящее к сглаживанию поверхности формируемого силицида титана. Сравнение морфологии поверхности дисилицида титана, сформированного с применением БТО и длительной термической обработки пленки титана при температуре 850 °С в течение 30 мин, показало, что микрорельеф поверхности силицида в этом случае значительно ниже, чем для пленок, сформированных традиционным методом.

Изучение зависимости среднего размера зерна формируемого силицида титана от режимов БТО свидетельствует о том, что время термообработки на размер зерна практически не влияет. Основное и определяющее влияние оказывает температура обработки. Рост зерен дисилицида титана начинается одновременно с ростом дисилицидной фазы и продолжается до полного превращения формируемого силицида титана в дисилицид титана. Средний размер зерна составляет при этом 125 нм и имеет энергию активации роста $1,2 \pm 0,1$ эВ.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Проведение быстрой термообработки пленки титана в вакууме приводит к его окислению за счет остаточного кислорода в рабочей камере установки. Для исключения окисления пленки титана при БТО ее обработку необходимо проводить в среде азота.

2. Применение быстрой термообработки для формирования дисилицида титана позволяет проводить его синтез при температуре на 100 °С ниже и за время, на несколько порядков меньшее, чем при длительной термообработке. Это позволяет формировать дисилицид титана в одну стадию без взаимодействия его с двуокисью кремния, что очень важно в технологии СБИС.

3. В отличие от длительной термообработки в структуре формируемого силицида титана на низкотемпературной стадии БТО образуются одновременно практически все его фазовые модификации, при этом микрорельеф поверхности сглаживается с увеличением температуры и при образовании конечной фазы он (микрорельеф) значительно менее развитый по сравнению с образованием дисилицида титана в процессе длительной термообработки. Впервые была установлена возможность нитридации поверхностного слоя тугоплавких металлов путем их быстрой термообработки в среде азота.

1. Анищик В.М., Пилипенко И.В., Пилипенко В.А. и др. // Физические основы быстрой термообработки. Создание многоуровневой металлизации. Мн., 2000.

2. White W., Peercy P.S. // Laser and Electron Beam Processing of Materials. New York, 1981. P. 530.

3. Лабунев В.А., Борисенко В.Е., Заровский Д.Н. и др. // Зарубеж. электрон. техн. 1985. № 8.

4. Yoshida T., Fukumoto M., Ohzone T. // J. Electrochem. Soc. 1988. Vol. 135. № 2. P. 481.

5. Hsu C. C. et al. // J. of Vacuum Science and Technology. 1987. Vol. A5. № 4. P. 1402.

6. Murarka S. P. // Ibid. 1986. Vol. 4. № 6. P. 1325.

Поступила в редакцию 07.12.2000

Пономарь Владимир Николаевич – кандидат физико-математических наук.

Пилипенко Владимир Александрович – член-корреспондент НАН Беларуси, заместитель директора ГЦ «Белмикроанализ».

Пилипенко Ирина Владимировна – аспирантка. Научный руководитель В.Н. Пономарь

Горушко Валентина Алексеевна – ведущий инженер ГЦ «Белмикроанализ».