

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕТОДОМ РОР ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ СИЛИЦИДА ПЛАТИНЫ ПРИ БЫСТРОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ СИСТЕМЫ ПЛАТИНА-КРЕМНИЙ

В.А. Солодуха¹⁾, О.В. Мильчанин²⁾, В.А. Пилипенко¹⁾, И.В. Ушаков³⁾, В.А. Горушко¹⁾

¹⁾ОАО «ИНТЕГРАЛ» - управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ»,
ул. Казинца 121А, 220108 Минск, Беларусь, office@bms.by

²⁾Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем
имени Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, niipfr@bsu.by

³⁾Научно-исследовательский технологический университет «МИСЦ»,
Ленинский пр. 4, Москва, Россия, ushakoviv@mail.ru

Проведены исследования структурно-фазовых изменений системы платина-кремний при быстрой термообработке в среде азота в диапазоне температур от 200°C до 550°C с шагом 50 К и времени 7 с. Показана высокая эффективность процесса БТО для формирования термостабильных силицидов платины в системе (наноразмерная пленка (40 нм) Pt)/(Si (111) подложка). В диапазоне температур 200°C ≤ T ≤ 300°C за 7 с процесса БТО на границе металлической пленки с подложкой происходит наращивание слоя Pt₂Si за счет диффузии атомов Pt в кремний через слой растущего силицида. Температуре T=300°C характерно полное использование пленки Pt за 7 с в процессе силицидообразования однофазной системы Pt₂Si. При 350°C ≤ T < 450°C регистрируется формирование двухфазной системы Pt₂Si → PtSi, начиная от межфазной границы Si/Pt₂Si преимущественно за счет встречной диффузии атомов Si в слой Pt₂Si. Температуре БТО T=450°C соответствует образование термостабильной равновесной структуры PtSi по всей толщине силицида, что на 50-100°C ниже и значительно быстрее, чем при длительной равновесной термообработке.

Ключевые слова: быстрый термический отжиг; силициды платины; структурно-фазовый анализ; диффузионные процессы.

RBS CHARACTERIZATION OF PLATINUM SILICIDE LAYER FORMATION BY RAPID THERMAL PROCESSING OF PLATINUM-SILICON SYSTEM

V.A. Solodukha¹⁾, O.V. Milchanin²⁾, V.A. Pilipenko¹⁾, I.V. Ushakov³⁾, V.A. Gorushko¹⁾

¹⁾Open Joint Stock Society "INTEGRAL",

121A Kazintsa Str., 220108 Minsk, Belarus, office@bms.by

²⁾Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, niipfr@bsu.by

³⁾National University of Science and Technology MISIS,
4 Leninsky Ave., Moscow, Russia, ushakoviv@mail.ru

The paper covers the performed investigations of the structural-phase changes of the system Platinum-Silicon during the rapid thermal treatment (RTT) in the nitrogen medium within the temperature range from 200°C to 550°C with a step of 50 K and the time period of 7 s. There was demonstrated high effectiveness of the RTT process for formation of the thermal stable platinum silicides in the system (nano-dimensional film (40 nm) Pt)/(Si (111) substrate). Within the temperature range of 200°C ≤ T ≤ 300°C during 7 s of the RTT process on the border of the metallic film with the substrate there takes place growth of the layer Pt₂Si at the expense of the Pt atoms diffusion into silicon through the layer of the growing silicide. It is peculiar for the temperature T=300°C to use completely the film of Pt for 7 s in the process of the silicide formation of the single phase system of Pt₂Si. At 350°C ≤ T < 450°C formation is registered of the double phase system of Pt₂Si → PtSi, starting from the inter-phase boundary of Si/Pt₂Si predominantly at the expense of the oncoming diffusion of Si atoms into the layer of Pt₂Si. The RTT temperature T=450°C marks formation of the thermal stable balanced structure of PtSi along the entire thickness of silicide, which is 50-100°C lower and substantially faster, than during the continuous balanced thermal treatment.

Keywords: rapid thermal processing; platinum silicide; structural-phase analysis; diffusional processes.

Введение

Силициды металлов успешно используются длительное время для создания диодов Шоттки и омических контактов при изготовлении интегральных схем (ИС) и дискретных приборов [1]. В современной КМОП технологии чаще применяют слои TiSi₂, CoSi₂ и NiSi₂. Силициды платины в этой технологии перспективны при формировании самосовмещенных контактов для субмикронной и наноразмерной элементной базы электроники [2]. В последние годы особый интерес вызывает применение PtSi в качестве контактов стока и истока в

полевых транзисторах. Сочетание хорошей селективной травимости по отношению к силициду платины непрореагировавшего после термообработки металла делает PtSi подходящим кандидатом для следующего поколения МОП технологий.

В настоящее время имеется множество способов создания тонкопленочных силицидов, среди которых широкое применение нашел метод твердофазного синтеза [1-4], так как он обеспечивает получение стабильных слоев силицидов с оптимальной стехиометрией и, следовательно, минимальным для данного материала сопротивлением

и требует для проведения отжига гораздо меньших температур, чем при прочих методах. Последнее условие важно в случае формирования контактов к ионноимплантированным структурам.

В целом, температура, время и среда термообработки оказывают влияние на фазовый состав, кристаллическую структуру, размер зерна, механические и электрические свойства силицида. Однако длительные равновесные термообработки обладают рядом недостатков, основными из которых являются диффузионное перераспределение примеси в ранее сформированных ионноимплантированных слоях и образование развитого микрорельефа на границе раздела силицид-кремний [1-4], избежать которых можно путем уменьшения времени проведения процесса твердофазного синтеза. Это достигается при использовании быстрой термической обработки.

В данной работе проводились исследования структурно-фазовых изменений системы платина-кремний при быстрой термообработке галогеновыми лампами.

Основная часть

Для изучения структурно-фазовых изменений, имеющих место при формировании слоев силицида платины, и анализа морфологии его границы раздела с кремнием методом магнетронного распыления мишени из платины с чистотой 99.95% на установке MPC 603 с криогенной откачкой до давления не хуже 5×10^{-5} Па наносились пленки платины толщиной 40 нм на подложки из монокристаллического кремния КЭФ 0.5 ориентации (111). Быстрые термообработки (БТО) проводились на установке Jipelec JetFirst 100 галогеновыми лампами в среде азота в диапазоне температур от 200°C до 550°C с шагом 50 К и времени 7 с. Для сравнения осуществлялось формирование силицида платины при 20 с процессе БТО, а также стандартным методом с применением длительной одностадийной ($T=550^\circ\text{C}$, $t=30$ мин) и двухстадийной ($T=360^\circ\text{C}$, $t=180$ мин – первая стадия и $T=550^\circ\text{C}$, $t=30$ мин – вторая стадия) термообработок в инертной газовой среде. Контроль температуры осуществлялся термодатчиком с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Элементный и фазовый состав в тестовых структурах после нанесения платины и термообработок изучался методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с энергией 1.4 МэВ на ускорительном комплексе AN-2500 фирмы High Voltage Engineering (Нидерланды). Энергетические спектры рассеянных ионов регистрировались полупроводниковым детектором с разрешением 15 кэВ при угле рассеяния 170° . Спектры РОР обрабатывались с помощью программного комплекса HEAD-6, созданного в НИИПФП им. А.Н.Севченко БГУ.

Структурно-фазовый анализ изучаемых систем проводился также с использованием рентгеновской дифракции на установке Rigaku Ultima IV (Япония) на линии $\text{CuK}\alpha$.

Определение влияния температуры БТО на процесс твердофазного синтеза PtSi проводилось путем анализа спектров РОР (рис. 1 и рис. 2) и

спектров рентгеновской дифракции после отжига системы пленки Pt-Si при различных температурах (рис. 3). Средняя скорость роста температуры до заданной величины в интервале $T=200-550^\circ\text{C}$ увеличилась от 28.6°K/c для $T=200^\circ\text{C}$ до 78.6°K/c для температуры отжига 550°C . При достижении требуемой температуры нагрев образца автоматически выключался.

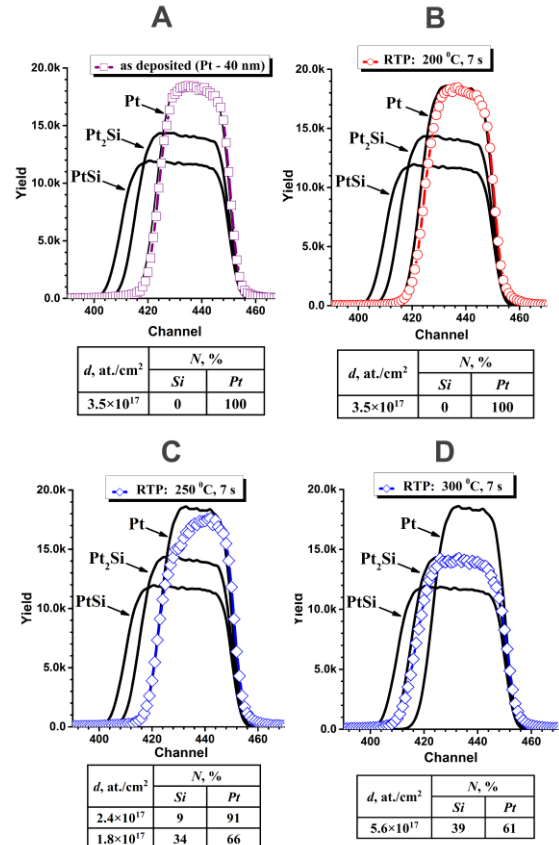


Рис.1. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные РОР спектры от слоя металлизации после нанесения пленки платины на кремний и БТО при температурах: В – 200°C, С – 250°C, D – 300°C

Fig.1. Computed (solid) and experimental RBS spectra from the metallization layers on silicon after deposition of films Pt (A) with the thickness of 40 nm and the subsequent RTP modes. RTP ($t = 7$ s) temperatures: B – 200°C, C – 250°C, D – 300°C

Для удобства анализа на рис. 1 и рис. 2 представлены совмещенные друг с другом расчетные спектры (сплошные линии) для слоев Pt, PtSi₂ и PtSi, а также экспериментальные спектры (обозначенные геометрическими точечными фигурками) для различных режимов изохронной термообработки (7 с). Это позволило проследить все фазовые изменения, происходящие в рассматриваемой системе Pt-Si при БТО.

На основании данного анализа следует, что диффузионное перемешивание платины на границе с кремниевой подложкой начинается уже при температуре 200°C (рис. 1, B), в то время как при длительной термической обработке данный процесс начинается при $T=200-220^\circ\text{C}$ и времени ее проведения вплоть до 480 минут [4].

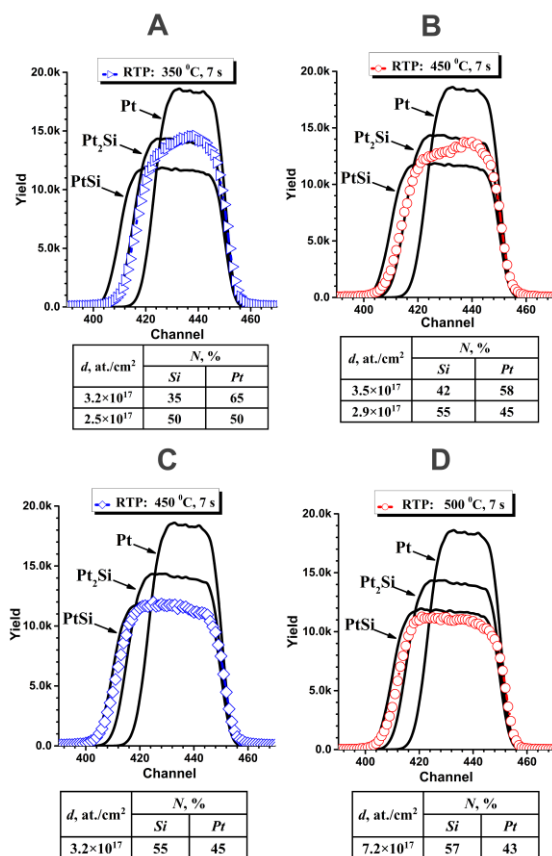


Рис.2. Расчетные (сплошные линии) и экспериментальные RBS спектры от слоя металлизации после нанесения пленки платины на кремний и БТО. Температуры БТО: А – 350°C, В – 400°C, С – 450°C, D – 500°C

Fig.2. Computed (solid) and experimental RBS spectra from the metallization layers on silicon after deposition of films Pt and the subsequent RTP modes. RTP (t = 7 s) temperatures: A – 350°C, B – 400°C, C – 450°C, D – 500°C

Повышение температуры БТО до 250°C приводит к частичному использованию пленки Pt для формирования на границе раздела с Si тонкого слоя фазы Pt₂Si (рис. 1, C), в результате чего на кремниевой подложке образуется двухслойная система Pt-Pt₂Si. При этом слой у границы раздела с кремнием содержит 34% Si и 66% Pt. По мере удаления от границы раздела концентрация кремния и платины изменяется, достигая на поверхности величин 9% и 91% соответственно. Данный результат полностью подтверждается рентгеноструктурными исследованиями рассматриваемой системы, которые показывают наличие в данном образце пиков от кристаллических плоскостей, соответствующих фазам как Pt₂Si, так и Pt (рис. 3, B).

Дальнейшее повышение температуры БТО до 300°C обеспечивает полный переход пленки Pt в слой силицида фазы Pt₂Si, который содержит, как показывает расчет, 39% Si и 61% Pt (рис. 1, D). При длительной термической обработке такой переход происходил при температуре 260-280°C и времени 240 минут [4], т.е. при БТО данный процесс идет гораздо быстрее. Столь быстрая диффузия Pt в Si через зарождающуюся фазу Pt₂Si

при таких температурах может осуществляться только по ее межзеренному пространству, увеличивая коэффициент диффузии атомов металла по сравнению с диффузией в объеме зерен. Так как размер зерен Pt₂Si при БТО очень мал и составляет около 14 нм (данные просвечивающей электронной микроскопии не приводим), то площадь ее межзеренного пространства очень велика, что и обеспечивает быструю диффузию Pt через слой Pt₂Si к границе раздела с Si и рост ее толщины. При соответствующих кинетических условиях образование такого силицида продолжается пока не израсходуется весь металл.

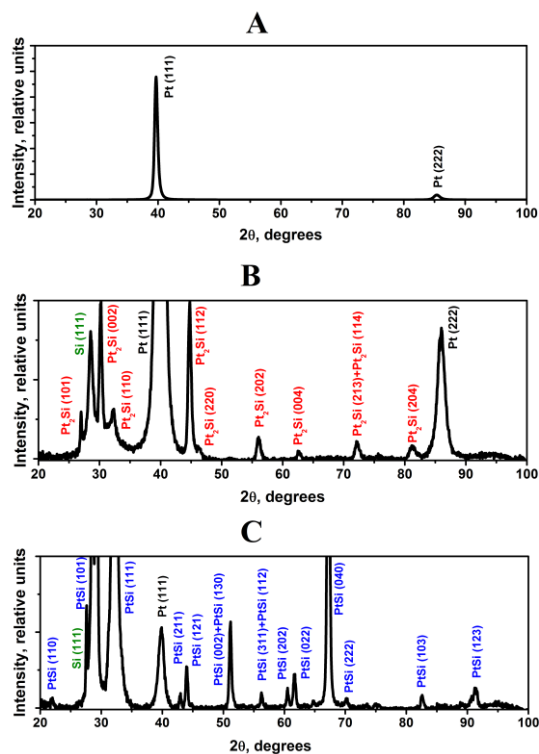


Рис.3. Рентгенограммы слоев Pt на кремнии до (А) и после БТО пленки Pt при температурах: В – 250°C, С – 450°C.

Fig.3. Spectra of the X-ray diffraction from the samples of the systems Pt/Si after deposition of the platinum layers (A) and the subsequent RTP modes. RTP (t = 7 s) temperatures: B – 250°C, C – 450°C.

Рост температуры до 350°C приводит к зарождению на границе пленки с подложкой фазы PtSi за счет вступления в реакцию свободных атомов Pt с Si (рис. 2, A). При этом формируется пленка, имеющая двухфазную структуру PtSi-Pt₂Si. На границе раздела с кремнием образуется фаза PtSi, что связано с достаточным количеством атомов Si и Pt для формирования этого силицида, благодаря потоку атомов Si из подложки. В пленке Pt₂Si, расположенной ближе к поверхности системы, атомов кремния остается недостаточно для образования фазы PtSi (35% Si и 65% Pt, рис. 2, A) из-за достаточно низкого коэффициента диффузии их через растущий слой PtSi.

С повышением температуры до 400°C данная пленка по-прежнему представляет двухфазную систему PtSi-Pt₂Si (рис. 2, B), однако концентрация

атомов кремния в приповерхностном слое увеличивается до 42%, а платины уменьшается до 58%, что способствует увеличению толщины слоя PtSi и уменьшению слоя Pt₂Si.

Нагрев пленки Pt до 450°C обеспечивает образование однофазной пленки PtSi, имеющей в своем объеме небольшой избыток атомов Si, что связано, по-видимому, с его повышенной диффузией в пленку Pt при данной температуре (рис. 2, С). Так, данная пленка содержит 55% атомов Si и 45% атомов Pt. Этот результат полностью подтверждается рентгеноструктурными исследованиями, которые свидетельствуют о наличии в данном образце только пиков, соответствующих кристаллическим плоскостям фазы PtSi (рис. 3, С).

Ранее показано [1-3], что кинетика роста слоя Pt₂Si и PtSi следует параболической зависимости от времени, как в случае равновесных, так и быстрых термообработок: $d^2=Dt$, где d – толщина слоя силицида, D – коэффициент диффузии Pt в первом случае и атомов кремния во втором случае, t – время. Коэффициент диффузии описывается уравнением Аррениуса $D=D_0e^{-E_a/kT}$, с параметрами E_a и D_0 , где E_a – активационная энергия и D_0 – предэкспоненциальная константа, k – постоянная Больцмана. В литературе, обобщающей результаты экспериментов для системы Pt-Si [2], E_a изменяется в диапазоне 1.2-1.63 эВ для фазы Pt₂Si и 1.45-1.83 эВ для PtSi, а D_0 изменяется от 0.043 до 37 см²/с для фазы Pt₂Si и 0.63-27 см²/с для PtSi. Величина D_0 , в основном, зависит от наличия и концентрации примесей, среди которых наиболее важной является кислород.

В нашем случае, были получены толщины сформированных силицидных слоев из данных просвечивающей электронной микроскопии поперечного сечения для температур БТО 300°C (формирование фазы Pt₂Si) и 450°C (формирование фазы PtSi), равные 66 и 86нм соответственно. Рассчитанные по формуле $d^2=Dt$ коэффициенты диффузии имели следующие значения: $D(300^\circ\text{C}) = 6.41 \times 10^{-12}$ см²/с и $D(450^\circ\text{C}) = 8.06 \times 10^{-12}$ см²/с, что хорошо согласуется с данными других экспериментов [2] и говорит об отсутствии существенного количества кислородных атомов в процессе силицидообразования.

Дальнейшее увеличение температуры до 500°C и 550°C не приводит к существенным изменениям фазового состава сформированной пленки силицида платины, который практически полностью совпадает с составом, формируемым при 450°C (рис. 2, С, D). Это означает, что процесс взаимодействия кремния с платиной за счет растворения кремния в объеме пленки силицида полностью завершается при температуре 450°C.

Сравнительный анализ РОР спектров от моносилицида платины, сформированного с использованием БТО и длительного одностадийного отжига при температуре 550°C в течение 30 мин или двухстадийного при температуре 350°C в течение 180 мин + 550°C в течение 30 мин свидетельствует о том, что они практически идентичны. Это

означает, что твердофазный синтез PtSi с применением БТО протекает за гораздо меньшее время (на порядки величины меньше), чем при длительных равновесных термообработках.

Заключение

Показана высокая эффективность процесса БТО для формирования термостабильных силицидов платины в системе (наноразмерная пленка (40 нм) Pt)/(Si (111) подложка) при обработке в атмосфере N₂. В диапазоне температур 200°C ≤ T ≤ 300°C за 7 с процесса БТО на границе металлической пленки с подложкой происходит наращивание слоя Pt₂Si за счет диффузии атомов Pt в кремний через слой растущего силицида. Температуре T=300°C характерно полное использование пленки Pt за 7 с в процессе силицидообразования однофазной системы Pt₂Si. При 350°C ≤ T < 450°C регистрируется формирование двухфазной системы Pt₂Si → PtSi, начиная от межфазной границы Si/Pt₂Si преимущественно за счет встречной диффузии атомов Si в слой Pt₂Si. Температуре БТО T=450°C соответствует образование термостабильной равновесной структуры PtSi по всей толщине силицида, что на 50-100°C ниже и значительно быстрее, чем при длительной равновесной термообработке.

Библиографические ссылки

1. Murarka S.P. Silicides for VLSI applications. New York: Academic Press; 1983.
2. Faber E.J., Wolters R.A.M., Schmitz J. On the kinetics of platinum silicide formation. *Appl. Phys. Lett.* 2011; 98(8):082102-082104.
3. Солодуха В.А., Турцевич А.С., Соловьев Я.А., Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Ковалева Т.Б. и др. Формирование барьеров Шоттки на основе никель-платинового силицидного сплава. *Микроэлектроника* 2014; 43(1): 9-16.
4. Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Ковалева Т.Б., Солодуха В.А., Соловьев Я.А., Турцевич А.С. Низкотемпературный метод формирования контактного слоя силицида платины для силовых диодов Шоттки. *Доклады НАН Беларуси* 2013; 53(2): 38-42.

References

1. Murarka S.P. Silicides for VLSI applications. New York: Academic Press; 1983.
2. Faber E.J., Wolters R.A.M., Schmitz J. On the kinetics of platinum silicide formation. *Appl. Phys. Lett.* 2011; 98(8): 082102-082104.
3. Soloduha V.A., Turcevich A.S., Solov'ev Ja.A., Komarov F.F., Mil'chanin O.V., Kovaleva T.B. et al. Formirovanie bar'eroev Shottki na osnove nikel'-platinovogo silicidnogo splava. [Formation of the Nickel-Platinum Alloy Silicide Schottky Barrier]. *Mikrojelektronika* 2014; 43(1): 9-16. (In Russian).
4. Komarov F.F., Mil'chanin O.V., Kovaleva T.B., Soloduha V.A., Solov'ev Ja.A., Turcevich A.S. Nizkotemperaturnyj metod formirovanija kontaktного sloja silicida platiny dlja silovyh diodov Shottki. [Low-temperature method of platinum silicide contact layer formation for power Schottky diodes]. *Doklady NAN Belarusi* 2013; 53(2): 38-42. (In Russian).