
ФИЗИКА

КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

CONDENSED STATE PHYSICS

УДК 620.191:621.373.820

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК СИЛИЦИДА ПЛАТИНЫ, СФОРМИРОВАННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ БЫСТРОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

**В. М. АНИЩИК¹⁾, В. А. ГОРУШКО²⁾,
В. А. ПИЛИПЕНКО¹⁾, В. В. ПОНАРЯДОВ¹⁾, В. А. СОЛОДУХА³⁾**

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Государственный центр «Белмикроанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл»,
ул. Казинца, 121А, 220108, г. Минск, Беларусь

³⁾ОАО «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108, г. Минск, Беларусь

Приведены результаты исследования изменения удельного сопротивления системы Pt – Si при формировании силицида платины методом его диффузионного синтеза с применением быстрой термообработки и изменением температуры в широких пределах (200–550 °С). Пленки платины толщиной 35 нм наносились на подложку

Образец цитирования:

Анищик ВМ, Горушко ВА, Пилипенко ВА, Понарядов ВВ, Солодуха ВА. Электропроводность пленок силицида платины, сформированных с применением быстрой термообработки. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2019;1:27–31.

For citation:

Anishchik VM, Harushka VA, Pilipenka UA, Ponariadov VV, Saladukha VA. Conductivity of platinum silicide films formed with application of rapid thermal treatment. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2019;1:27–31. Russian.

Авторы:

Виктор Михайлович Анищик – доктор физико-математических наук, профессор; декан физического факультета.

Валентина Алексеевна Горушко – ведущий инженер.

Владимир Александрович Пилипенко – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор технических наук; профессор кафедры физики полупроводников и наноэлектроники физического факультета.

Владимир Васильевич Понарядов – кандидат физико-математических наук, доцент; заместитель декана физического факультета.

Виталий Александрович Солодуха – кандидат технических наук; генеральный директор.

Authors:

Victor M. Anishchik, doctor of science (physics and mathematics), full professor; dean of the faculty of physics.

anishchik@bsu.by

Valiantsina A. Harushka, leading engineer.

office@bms.by

Uladzimir A. Pilipenka, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (engineering); professor at the department of semiconductor physics and nanoelectronics, faculty of physics.

office@bms.by

Vladimir V. Ponariadov, PhD (physics and mathematics), do-
cent; deputy dean of the faculty of physics.

ponariadov@bsu.by

Vitali A. Saladukha, PhD (engineering); general director.

vsaladukha@integral.by

монокристаллического кремния путем магнетронного распыления мишени из платины с криогенной откачкой до давления $P \leq 5 \cdot 10^{-5}$ Па в атмосфере чистого аргона. Быстрая термическая обработка проводилась с помощью облучения нерабочей стороны пластины некогерентным световым потоком в атмосфере азота. Установлено, что при температуре от 200 до 300 °С происходит рост удельного сопротивления пленки за счет образования фазы Pt₂Si. Повышение температуры обработки до 350 °С приводит к уменьшению удельного сопротивления, что обусловлено образованием при такой температуре пленки, состоящей из двух фаз силицида платины Pt₂Si и PtSi, а при 450 °С наблюдается увеличение удельного сопротивления, что соответствует удельному сопротивлению пленки с содержанием лишь одной фазы силицида платины PtSi. Дальнейшее повышение температуры до 550 °С не влияет на величину удельного сопротивления, что свидетельствует о завершении формирования моносилицида платины при температуре 450 °С. Показано, что изменение удельного сопротивления пленки платины на кремнии при обработке от 200 до 400 °С обусловлено действием *d*-электронов металла при формировании высокоомной фазы Pt₂Si ($\rho = 35,2$ мкОм · см), а в случае образования при температуре свыше 450 °С – действием низкоомной фазы PtSi ($\rho = 28,0$ мкОм · см) как *d*-электронов металла, так и *s*- и *p*-электронов кремния.

Ключевые слова: быстрая термическая обработка; силицид платины; удельное сопротивление; твердофазный синтез.

CONDUCTIVITY OF PLATINUM SILICIDE FILMS FORMED WITH APPLICATION OF RAPID THERMAL TREATMENT

V. M. ANISHCHIK^a, V. A. HARUSHKA^b,
U. A. PILIPENKA^a, V. V. PONARIADOV^a, V. A. SALADUKHA^c

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^b«Belmikroanaliz» of the branch «Belmikrosistemy», JSC «Integral»,
121A Kazinca Street, Minsk 220108, Belarus

^cJSC «Integral», 121A Kazinca Street, Minsk 220108, Belarus

Corresponding author: V. V. Ponariadov (ponariadov@bsu.by)

This paper presents the results obtained in studies of variations in resistivity of Pt – Si system in the process of the platinum silicide film formation by the diffusion synthesis method with the use of rapid thermal treatment when temperature varies over a wide range (200–550 °C). Films 35 nm thick were deposited on monocrystalline silicon substrates by magnetron sputtering of the platinum target using cryopumping down to the pressure no less than $5 \cdot 10^{-5}$ Pa in the atmosphere of pure argon. Rapid thermal treatment consisted in irradiation of the unload side of a plate with an incoherent luminous flux in the nitrogen atmosphere. It was found that at temperatures from 200 to 300 °C resistivity of the film is growing due to the Pt₂Si phase formation. An increases of temperature up to 350 °C results in lowering of resistivity attributed to the formation of a film comprising two phases of platinum silicide: Pt₂Si and PtSi, whereas in the case of thermal treatment at 450 °C one can observe an increase in resistivity corresponding to that of a film containing a single phase of platinum silicide – PtSi. Further increase of temperature up to 550 °C had no effect on the resistivity value pointing to the fact that the formation of platinum monosilicide was completed at 450 °C. It is demonstrated that variations in resistivity of platinum films on silicon in the case of thermal treatment at temperatures from 200 to 400 °C are due to the action of *d*-electrons of this metal during the formation of the high-resistance phase Pt₂Si ($\rho = 35.2$ μΩ · cm). The formation of the low-resistance phase PtSi ($\rho = 28.0$ μΩ · cm) at $T \geq 450$ °C is associated with variations in resistivity both due to metal *d*-electrons and silicon *s*- and *p*-electrons.

Key words: rapid thermal treatment; platinum silicide; specific resistance; solid phase synthesis.

Введение

С увеличением плотности тока в полупроводниковых приборах и интегральных микросхемах возникает проблема стабильности межслойных соединений и контактов к активным и пассивным элементам схемы. Так как с уменьшением линейных размеров полупроводниковых приборов уменьшается глубина залегания *p* – *n*-переходов, то это ограничивает применение в качестве токопроводящих систем алюминия, резко снижающего их надежность в силу своей подверженности электромиграции.

В современной технологии создания интегральных микросхем и полупроводниковых приборов одним из перспективных направлений является использование в качестве токопроводящих систем силицидов тугоплавких металлов. Это обусловлено тем, что они обеспечивают формирование контактов к мелкозалегающим $p-n$ -переходам, барьеров Шоттки, межсоединений на основе системы силицид – поликристаллический кремний.

К преимуществам силицидов относят их устойчивость к химическим реактивам, термообработке, окислительной атмосфере, стабильность механических и электрических свойств, низкие механические напряжения, стойкость к электромиграции, минимальное проникновение в глубь $p-n$ -переходов [1]. Основной метод их формирования – твердофазный синтез за счет взаимодействия кремния с соответствующей пленкой металла при температуре от 400 до 1000 °С, которая является одним из важнейших параметров данного процесса. Температура, время и среда – определяющие факторы в формировании фазового состава, кристаллической решетки, размера зерна, механических и электрических параметров получаемого силицида. В этом плане термообработка играет ключевую роль в диффузионном синтезе силицидов. Однако длительное применение столь высоких температур приводит к существенному изменению микрорельефа границы раздела силицид – кремний. При этом чем выше температура и время обработки, тем более развитым формируется указанный микрорельеф [2]. В случае диодов Шоттки это приводит к значительному увеличению токов утечки. Высокие температуры сопровождаются также нежелательными диффузионными процессами в уже сформированных слоях, образованием и ростом структурных нарушений, механических и термических напряжений. Использование быстрой термической обработки для получения силицидов позволяет заметно снизить время их формирования без существенного изменения температуры процесса и тем самым исключить вышеуказанные отрицательные явления.

Методика эксперимента

Для исследования изменения удельного сопротивления системы Pt – Si при формировании силицида платины методом его диффузионного синтеза с применением быстрой термообработки пленки платины толщиной 35 нм наносились на подложку монокристаллического кремния КЭФ 0,5 (111) путем магнетронного распыления мишени из платины с чистотой 99,93 % на установке MRC-603 с криогенной откачкой до давления $P \leq 5 \cdot 10^{-5}$ Па. В качестве рабочей среды использовался аргон, чистота которого составляла 99,993 %. Быстрая термическая обработка проводилась в режиме теплового баланса путем облучения нерабочей стороны пластины некогерентным световым потоком в атмосфере азота в течение 7 с при 200–550 °С. Источником излучения в установке служили кварцевые галогенные лампы накаливания. Контроль температуры осуществлялся термодатчиком, обеспечивающим измерение реальной температуры образца с точностью до $\pm 0,5$ °С.

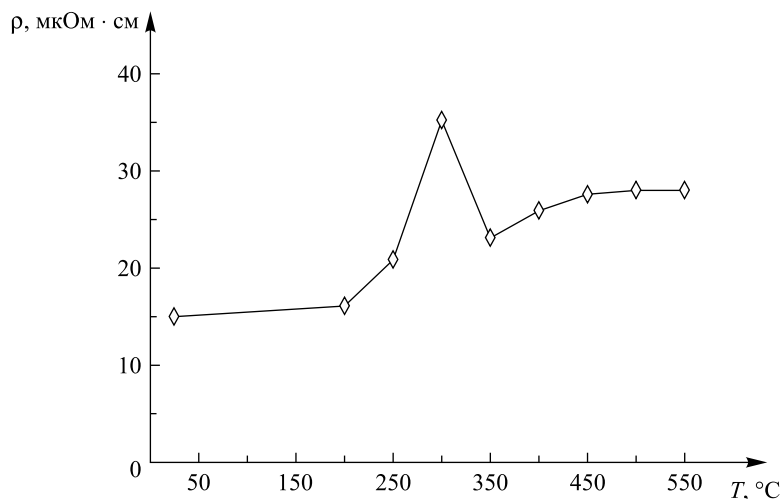
Измерение поверхностного сопротивления R_s , характеризующего объемное сопротивление (интегральное сопротивление), приходящееся на квадрат поверхности, проводилось на четырехзондовой установке RS-30. Через два токовых зонда пропускался ток 100 мА, а на двух потенциальных зондах измерялась величина падения напряжения. Погрешность измерений при доверительной вероятности 0,997 составляла ± 4 % [3]. Величина удельного сопротивления ρ (Ом · см) пленки рассчитывалась по формуле

$$\rho = R_s h,$$

где R_s – поверхностное сопротивление, Ом/□; h – толщина пленки, см.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Удельное сопротивление силицидов является наиболее важным критерием при оценке их в качестве материала токопроводящих систем полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. Исследование изменения данного параметра системы Pt – Si при формировании силицида платины методом его диффузионного синтеза с применением быстрой термообработки показало (см. рисунок), что при температуре от 200 до 300 °С происходит рост удельного сопротивления пленки от 16,1 до 35,2 мкОм · см за счет образования фазы Pt₂Si. Это значение хорошо согласуется с литературными данными для фазы Pt₂Si, сформированной с применением длительных термообработок, которое составляет 34–36 мкОм · см [1]. Повышение температуры обработки до 350 °С приводит к уменьшению удельного сопротивления до 20,9 мкОм · см, что обусловлено образованием при такой температуре пленки, состоящей из двух фаз силицида платины Pt₂Si и PtSi. При 450 °С наблюдается увеличение удельного сопротивления до 28,0 мкОм · см, что соответствует, по литературным данным [1], удельному сопротивлению пленки с содержанием лишь одной фазы силицида платины PtSi. Дальнейшее повышение температуры до 550 °С не вносит изменений в величину удельного сопротивления, что свидетельствует о завершении формирования моносилицида платины при 450 °С.



Зависимость удельного сопротивления ρ пленки формируемого силицида Pt от температуры T быстрой термообработки системы Pt – Si

Resistivity ρ of the formed Pt silicide film as a function of temperature T during rapid thermal treatment of the Pt – Si system

Из приведенной зависимости видно, что сформированный при низких температурах быстрой термической обработки силицид платины, обогащенный металлом, обладает более высоким удельным сопротивлением, чем силицид, сформированный при более высоких температурах. Для объяснения такого поведения величины удельного сопротивления при переходе от силицида Pt_2Si к $PtSi$ рассмотрим процесс формирования их электронной структуры, определяющей электропроводность данных токопроводящих систем.

Электронная структура платины представляет собой элемент, внешними уровнями которого являются $5d$ (предпоследний) с одним незаполненным состоянием из 10 возможных и $6s$ с одним заполненным состоянием из 2 имеющихся. У кремния на последнем уровне $3p$ заполнены 2 из 6 состояний. При образовании кристалла из одноименных атомов с отдельными квантовыми состояниями образуется зона, содержащая в соответствии с принципом Паули $2N$ вакантных мест для электронов. В случае формирования кристалла из разных элементов происходит перекрытие их внешних зон с образованием зоны новой кристаллической решетки, которая может быть как полностью, так и частично заполнена электронами. Поскольку на электропроводность оказывают влияние только частично заполненные зоны, то удельное сопротивление силицида платины определяется перекрытием внешних d - и s -зон платины с внешними s - и p -зонами кремния, другими словами, $d-s-p$ -гибридизацией с участием d - и s -электронов платины и s - и p -электронов кремния.

Формирование $d-s-p$ -гибридизации в ходе твердофазного синтеза различных фаз силицида платины происходит следующим образом. Из $5d$ -уровня платины образуется $5d$ -зона с $10N$ вакантными местами, из которых $9N$ заполнены электронами, находящимися в атомах платины в $5d$ -состояниях. Уровень платины $6s$ формирует зону $6s$ с $2N$ вакантными местами, половина из которых заполнена электронами, находящимися в атомах платины в $6s$ -состояниях. Образование силицида платины приводит к тому, что $2N$ электронов кремния из его $3p$ -зоны переходят на более низко лежащие свободные состояния $5d$ и зоны $6s$ платины, заполняя их. При этом зона кремния $3p$ оказывается пустой, а зоны $5d$ и $6s$ формируемого силицида платины увеличиваются на $2N$ валентных электронов, что приводит к полному заполнению вакантных мест в данных зонах. Поскольку для фазы силицида платины, обогащенного металлом, основную роль в электрической проводимости играют d -электроны металла, то удельное сопротивление Pt_2Si имеет более высокое значение, чем $PtSi$, где данные электроны играют такую же роль, как s - и p -электроны кремния.

Заключение

Проведение быстрой термической обработки при низких температурах (не более 300 °C) приводит к образованию фазы силицида платины, обогащенной металлом и имеющей более высокое удельное сопротивление. При температурах свыше 450 °C образуется силицид платины, не обогащенный металлом, в котором d -, s - и p -электроны играют одинаковую роль в электропроводности, обеспечивая уменьшение удельного сопротивления за счет наличия в кремнии незаполненной $3p$ -зоны.

Библиографические ссылки

1. Мьюрарка ШП. *Силициды для СБИС*. Баранов ВВ, переводчик; Чистяков ЮД, редактор. Москва: Мир; 1986. 176 с.
2. Комаров ФФ, Мильчанин ОВ, Ковалева ТБ, Солoduха ВА, Соловьёв ЯА, Турцевич АС. Низкотемпературный метод формирования контактного слоя силицида платины для силовых диодов Шоттки. *Доклады НАН Беларуси*. 2013;57(2):38–42.
3. Батавин ВВ, Концевой ЮА, Федорович ЮВ. *Измерение параметров полупроводниковых материалов*. Москва: Радио и связь; 1985.

References

1. Mewrarka ShP. *Silitsidy dlya SBIS* [Silicides for VLSIs]. Baranov VV, translator; Chistyakov YuD, editor. Moscow: Mir; 1986. 176 p. Russian.
2. Komarov FF, Mil'chanin OV, Kovaleva TB, Solodukha VA, Solov'ev YaA, Turtsevich AS. [Low temperature method of the platinum silicide contact layer formation for power diodes Shottky]. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2013;57(2):38–42. Russian.
3. Batavin VV, Kontsevoi YuA, Fedorovich YuV. *Izmerenie parametrov poluprovodnikovyykh materialov* [Parameter measurements of semiconductor materials]. Moscow: Radio i svyaz'; 1985. Russian.

Статья поступила в редколлегию 31.10.2018.
Received by editorial board 31.10.2018.