

## ЭФФЕКТ ФОТОННОЙ АКТИВАЦИИ СИНТЕЗА ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ В ГЕТЕРОСИСТЕМЕ (111)Si-Ni-Pt

© 2007 В. М. Иевлев<sup>1</sup>, С. А. Солдатенко<sup>2</sup>, С. Б. Куцев<sup>2</sup>, Ю. В. Горожанкин<sup>2</sup>, В. М. Вахтель<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет,

<sup>2</sup> Воронежский государственный технический университет

Поступила в редакцию 16.10.2007

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы фазовые, субструктурные и ориентационные превращения при импульсной фотонной обработке (ИФО) излучением ксеноновых ламп ( $\lambda = 0,2\text{—}1,2$  мкм) и изотермическом отжиге (ТО) в течение 30 мин гетероструктур Pt(25 нм) — Ni(20 нм) — (111)Si(0,38 мм) — Ni(20 нм) — Pt(25 нм). Гетероструктуры облучали только с одной стороны. Время облучения (длительность пакета импульсов) изменяли от 1,3 до 2,0 с, что соответствовало изменению энергии поступающего на образец излучения ( $E_{\text{и}}$ ) от 185 до 285 Дж·см<sup>-2</sup>. ТО проводили при температурах 350, 400, 500, 600, 700, 800 °С в течение 30 мин. С учетом эквивалентности температурного режима, устанавливаемого при ИФО по толщине пластины Si (режим теплового баланса), и наблюдаемых температурных порогов образования силицидных фаз при ТО сделан вывод, что при одинаковой последовательности образующихся силицидных фаз при увеличении  $E_{\text{и}}$  на облучаемой стороне твердофазная реакция проходит с опережением по сравнению с необлучаемой. Эффект фотонной активации проявляется в снижении значений температурных порогов силицидообразования приблизительно на 100—150 °С. Определены образующиеся силицидные фазы: при ИФО (Pt-Ni)<sub>2</sub>Si (185 Дж·см<sup>-2</sup>) → Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si — Ni<sub>1-y</sub>Pt<sub>y</sub>Si → Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si (245 Дж·см<sup>-2</sup>) при ТО Ni<sub>2</sub>Si (350 °С) → Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si — Ni<sub>1-y</sub>Pt<sub>y</sub>Si → Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si (800 °С). Три эквивалентные позиции силицидов в ориентационных соотношениях (010), [100] Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si (Ni<sub>1-y</sub>Pt<sub>y</sub>Si, (Pt-Ni)<sub>2</sub>Si) II (111), [112], [121] и [211] Si обеспечивают высокую дисперсность их структуры. Сопряжение на межфазной границе Ni<sub>1-y</sub>Pt<sub>y</sub>Si — Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si частично когерентное, период рядов дислокаций несоответствия около 15 нм, вектор Бюргерса типа [100] или <301>. При  $E_{\text{и}} = 245$  Дж·см<sup>-2</sup> и  $T = 800$  °С, фаза Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si не ориентирована и имеет крупноблочную (до 2 мкм) субструктуру.

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки сложных силицидов системы Pt-Ni-Si нашли широкое применение в технологии СБИС для создания низкоомных термостабильных омических контактов с мелкозалегающим переходом и диодов Шоттки с заданной высотой барьера Шоттки [1, 2]. Традиционно силицидные гетероструктуры формируют в результате твердофазной реакции при длительном термическом отжиге (ТО) тонких пленок металлов на кремниевой подложке. В ряде работ было показано, что в диапазоне технологических температур отжига 400—500 °С и времени около 30 минут при равном соотношении металлических компонентов на Si формируется двухслойная силицидная гетероструктура Pt<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si — Ni<sub>1-y</sub>Pt<sub>y</sub>Si. В то же время, необходимая гомогенная структура образуется при температуре выше 700 °С [3—7]. Относительно высокая температура и длительное время отжига не приемлемы для сохране-

ния мелкозалегающего легирования [8] и приводят к агломерации силицидной металлизации [9]. Применение таких способов обработки, как электронно-лучевая [10], ионно-лучевая [11] и фотонная обработка излучением лазера [10, 12], галогеновых [13] или ксеноновых [14] ламп значительно ускоряет синтез силицидов вследствие более эффективных механизмов активации процесса.

Как показали уже первые результаты [14, 16], эффект импульсной фотонной обработки (ИФО) излучением ксеноновых ламп проявляется в столь существенном ускорении процесса, что для завершения силицидообразования в слое толщиной 0,1—0,2 мкм достаточно длительности ИФО около 1 с. В то же время, особенности твердофазной реакции образования и субструктура сложных силицидов, образующихся в условиях ИФО, недостаточно изучены, ограничены количественные данные об эффекте ИФО.

Цель данной работы — исследовать эффект ИФО в фазовых, ориентационных и субструктурных превращениях, протекающих в гетероструктуре (111)Si — пленка Ni — пленка Pt, оценить величину снижения температуры образования силицидных фаз при ИФО по сравнению с термообработкой.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные гетероструктуры Pt(25 нм) — Ni(20 нм) — (111)Si (380 мкм) — Ni(20 нм) — Pt(25 нм) формировали последовательным ионно-плазменным распылением и конденсацией металлов на установке “УРМ-040” на обе поверхности пластины кремния при давлении рабочего газа (Ar)  $5,5 \cdot 10^{-1}$  Па.

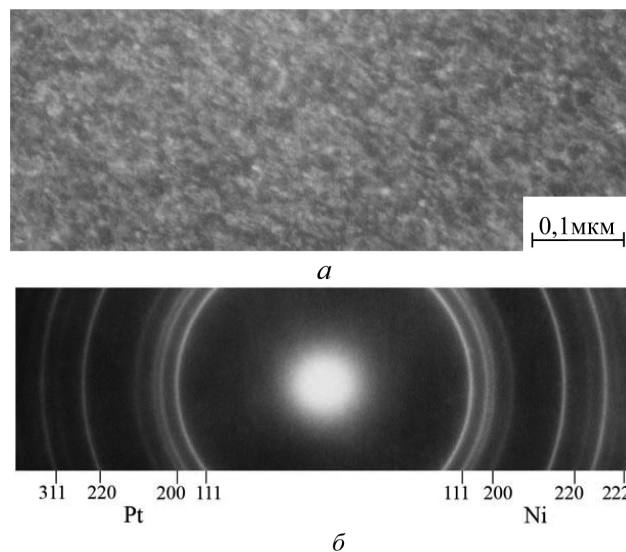
Импульсную фотонную обработку проводили в вакууме  $10^{-3}$  Па излучением ксеноновых ламп (спектральный диапазон  $\lambda = 0,2—1,2$  мкм) в интервале величин энергии поступающего на поверхность образца излучения  $E_{\text{и}} = 185—285$  Дж·см $^{-2}$  (время облучения соответственно 1,3—2 с). Облучение проводили с одной стороны; при этом исходили из того, что температурное поле по глубине образца однородно, то есть температурные режимы с обеих сторон пластины практически одинаковы [17, 18]. Это дает возможность оценить эффект ИФО в активации процесса силицидообразования, поскольку с учетом спектра используемого излучения можно считать, что на необлученной стороне реализуется режим быстрого термического отжига (БТО).

Поверхность пластин Si перед помещением в вакуумную установку обрабатывали в перекисно-аммиачной смеси  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{NH}_4\text{OH} = 6:1$  и промывали в деионизованной воде. Перед конденсацией металлов поверхность Si очищали ионным травлением (Ar $^+$ ).

Результаты ИФО сопоставляли с результатами изотермического отжига (30 мин) исходных гетероструктур в вакууме  $10^3$  Па при температуре 350, 400, 500, 600, 700, 800 °С.

Фазовый состав, ориентацию и субструктуру гетероструктур исследовали на электронном микроскопе ЭМВ-100БР и электронографе ЭГ-100М. Для исследований образцы готовили утонением пластины кремния с обратной стороны методом химической полировки в растворе  $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 5$ .

Расчет электронограмм проводили по стандартной методике с использованием данных [19]. Наличие тонких участков кремния позволяло оп-



**Рис.1.** Микрофотография (а) и электронограмма (б) исходной пленочной гетероструктуры, сформированной на подложках (111) Si для всех видов обработки.

ределять ориентационные соотношения силицидов с подложкой, а также использовать рефлексы от Si в качестве эталонных для анализа фазового состава пленок и расчета параметров кристаллических решеток.

Анализ элементного состава по глубине гетероструктур проводили методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (РОР) на аналитическом комплексе электростатического генератора ЭГ-5 с пучком ионов  $2\text{H}^+$  энергией 2,035 МэВ.

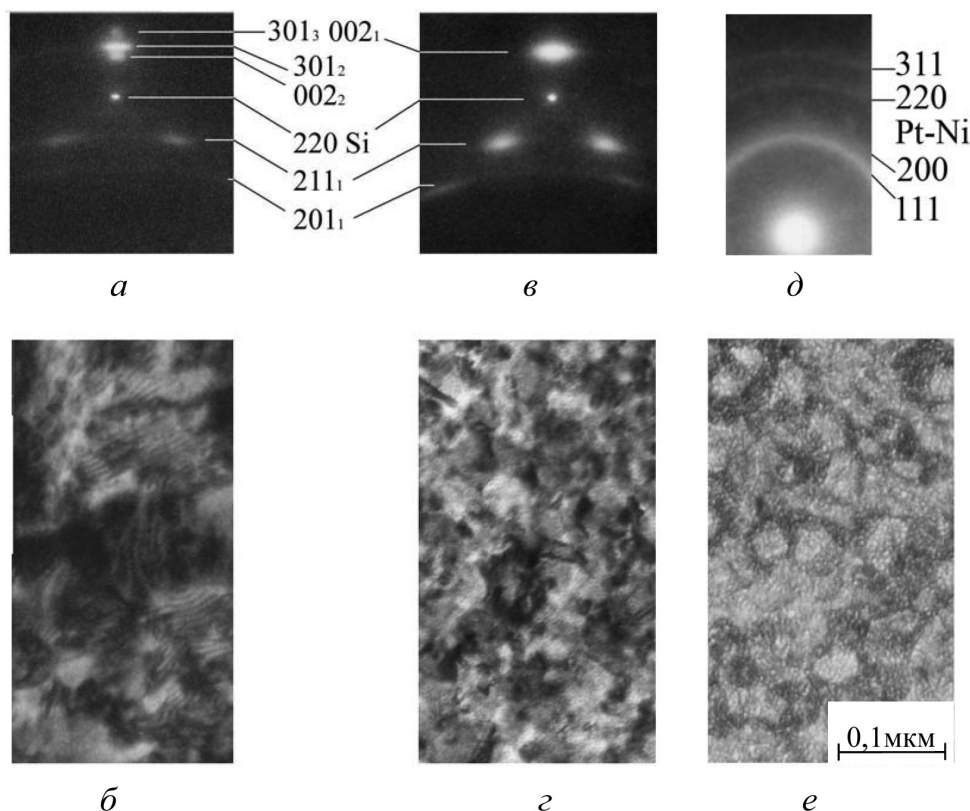
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронограмма и микрофотография исходной биметаллической гетероструктуры Pt — Ni, используемой для всех режимов обработки. Темнопольный анализ показал, что пленки имеют высокодисперсную субструктуру с размером зерен Pt и Ni, не превышающим 15 нм.

#### Фотонная обработка

На рис. 2 приведены фрагменты электронограмм и микрофотографии гетероструктур, формирующихся при ИФО с  $E_{\text{и}} = 185$  Дж·см $^{-2}$  на облученной (а, б) и необлученной сторонах (в, г) пластины кремния.

Из электронограмм следует, что на облученной стороне образуются следующие силицидные фазы: металлообогащенный силицид  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$  с орторомбической решеткой близкой к решетке  $\text{Pd}_2\text{Si}$



**Рис. 2.** Увеличенные фрагменты электронограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ИФО с  $E_{\text{и}} = 185 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  на облученной стороне (а, б) и необлученной стороне (в, г) пластины кремния; индексы отражений соответствуют: 1 — металлообогащенному силициду  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$ ; 2 — силициду  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ ; 3 —  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ ; д, е — фрагмент микроэлектронограммы и электронномикроскопического изображения поверхностной пленки твердого раствора Pt-Ni.

( $P\bar{6}2m$ ) и сложные силициды  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  и  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  с решетками типа PtSi и NiSi соответственно. Кроме того, на поверхности силицидной гетероструктуры имеется твердый раствор Pt-Ni. Как видно из рис. 2 д, е, для слоя Pt-Ni характерны высокая дисперсность и пористость<sup>1</sup>.

Рассчитанные параметры решеток силицидов: для  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$   $a = 0,598 \text{ нм}$ ,  $b = 0,560 \text{ нм}$ ,  $c = 0,344 \text{ нм}$ ; для  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$   $a = 0,588 \text{ нм}$ ,  $b = 0,547 \text{ нм}$ ,  $c = 0,350 \text{ нм}$ ; для  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$   $a = 0,569 \text{ нм}$ ,  $b = 0,520 \text{ нм}$ ,  $c = 0,335 \text{ нм}$ . Образующаяся в этом режиме обработки силицидная гетероструктура имеет слоистое строение:  $(111)\text{Si} - \text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} - \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si} - (\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$ . Для всех силицидных фаз характерна двухосная текстура и нанокристаллическая субструктура с размером зерен до 40 нм. При одинаковой сингонии решеток образовавшихся силицидов, ориентационные соотношения могут быть записаны в общем виде:

$$(010), [100] \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si} (\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}, (\text{Pt-Ni})_2\text{Si}) \parallel (111), [11\bar{2}], [1\bar{2}1] \text{ и } [\bar{2}11] \text{ Si} \quad (1)$$

В результате расслоения силицидов при параллельной взаимной ориентации на электронномикроскопических изображениях наблюдается муар с периодом 5,6 нм (рис. 2 б) для действующих отражений 101 обеих силицидных фаз.

На необлученной стороне в этом же режиме, т.е. фактически в условиях БТО, формируется только однофазный силицид  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$ . Силициды  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  и  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ , как более высокотемпературные продукты реакции, отсутствуют. Параметры решетки металлообогащенного силицида  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$  и его ориентация те же. Темнопольный анализ показал, что средний размер зерен силицида составляет около 20 нм.

Рис. 3 характеризует гетеструктуры, образующиеся при  $E_{\text{и}} = 215 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  на облученной и необлученной сторонах пластины Si. С обеих сторон формируются двухслойные силицидные гетероструктуры  $(111)\text{Si} - \text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} - \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ , которые

<sup>1</sup> В виду идентичности субструктуры слоя Pt-Ni, ее описание в других гетероструктурах опущено.

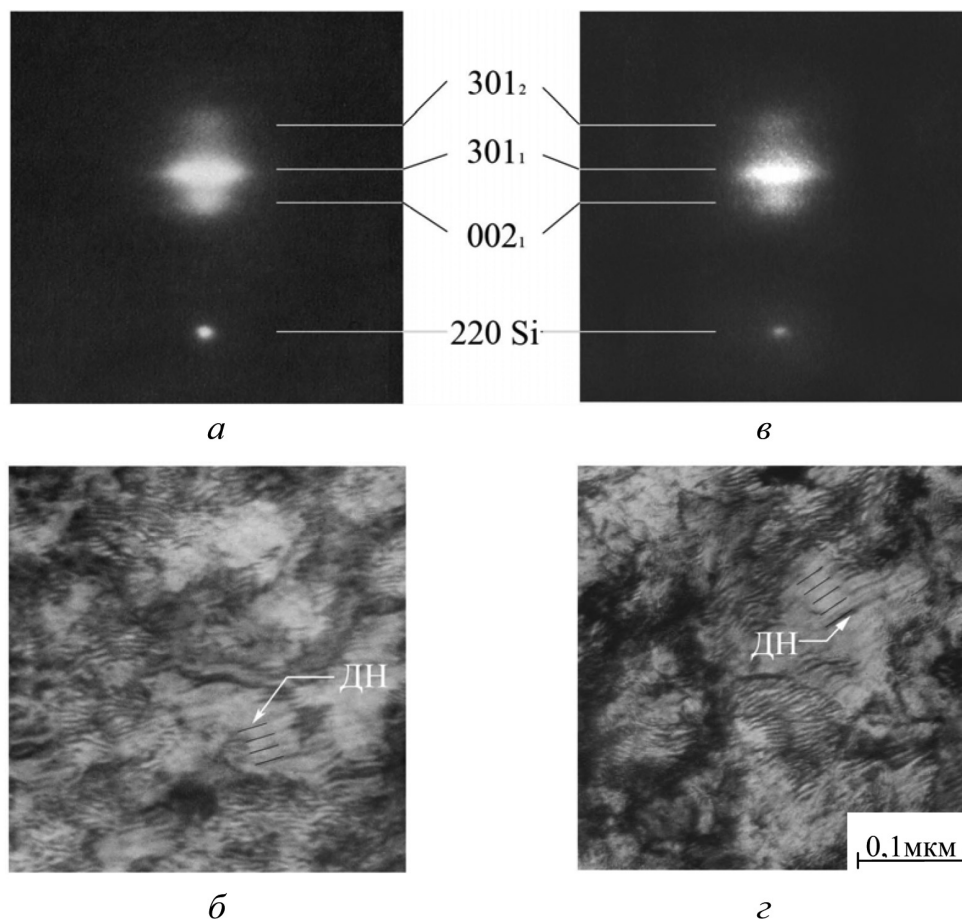
могут отличаться лишь толщиной соответствующих слоев. Силицидные фазы взаимно параллельны и ориентированы по соотношению (1), имеют параметры решетки  $a = 0,586$  нм,  $b = 0,544$  нм,  $c = 0,348$  нм для  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ ;  $a = 0,569$  нм,  $b = 0,520$  нм,  $c = 0,330$  нм для  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ .

Анализ контраста электронномикроскопических изображений показывает, что для силицидных фаз также характерна поликристаллическая субструктура с размером зерен до 50 нм. Сохранение высокой дисперсности субструктуры обусловлено зарождением фаз в трех эквивалентных ориентациях на (111)Si. Муаровые картины с периодами  $P_{M101} = 5,4\text{—}6,1$  нм для двойной дифракции на плоскостях (101) и  $P_{M301} = 4,4\text{—}5,0$  нм на плоскостях (301) параллельных силицидных фаз подтверждают расслоение силицидов по толщине. В условиях ослабления действующего отражения на межфазной границе (010) $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  — (010) $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  выявляются дислокации несоответствия (ДН на

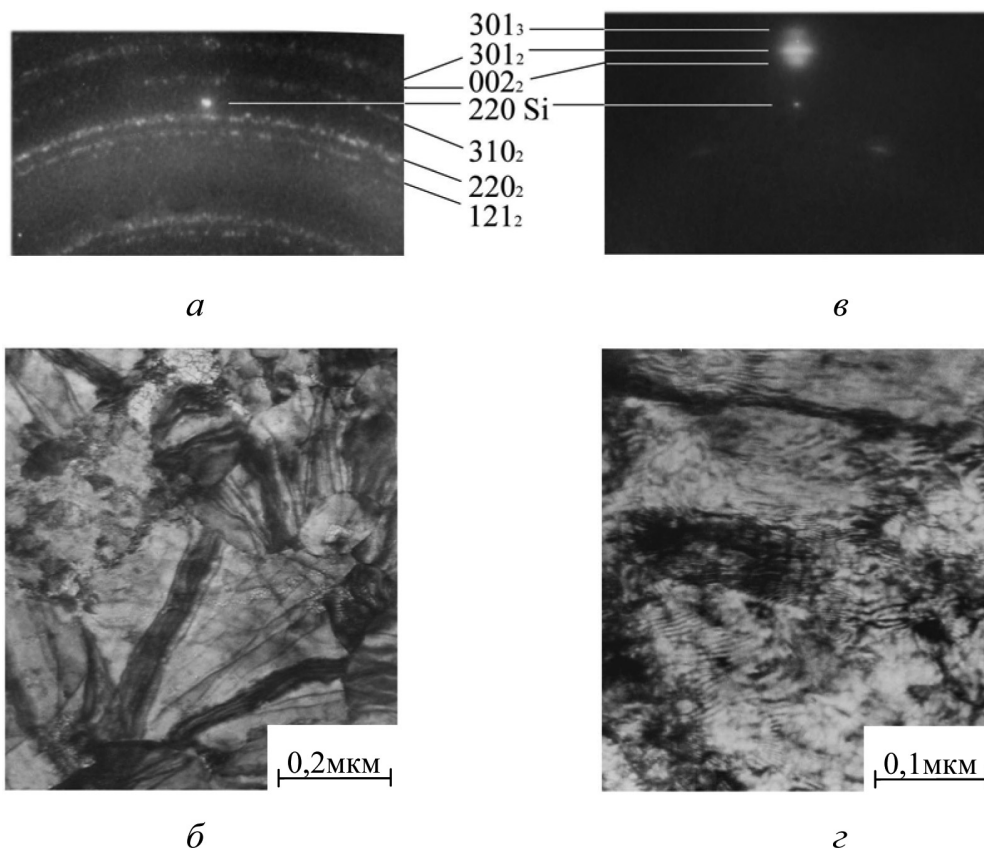
рис. 3), образующие ряды с периодом РДН = 12—15 нм. При полной компенсации размерного несоответствия решеток на межфазной границе период рядов дислокаций совпадает с удвоенным периодом муара.

При параллельном сопряжении силицидов для компенсации несоответствия  $f = 0,04$  и для  $|b| = 0,57$  нм необходима сетка дислокаций с периодом около 13 нм вдоль плотноупакованных направлений. Несовпадение расчетных и наблюдаемых периодов дислокационной сетки и муара указывает на возможную недислокационную частичную компенсацию размерного несоответствия решеток силицидов.

При  $E_{\text{и}} \geq 230$  Дж·см<sup>-2</sup>, на облучаемой поверхности формируется однофазный силицид  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ . Параметры его решетки уменьшаются с увеличением энергии облучения от  $a = 0,578$  нм,  $b = 0,540$  нм,  $c = 0,344$  нм при  $E_{\text{и}} = 230$  Дж·см<sup>-2</sup> до  $0,574$  нм,  $b = 0,536$  нм,  $c = 0,342$  нм при  $E_{\text{и}} =$



**Рис. 3.** Увеличенные фрагменты электронограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ИФО с  $E_{\text{и}} = 215$  Дж·см<sup>-2</sup> на облученной стороне (а, б) и необлученной стороне (в, г) пластины кремния. Индексы отражений соответствуют: 1 — силициду  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ ; 2 —  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ ; ДН — дислокации несоответствия.



**Рис. 4.** Увеличенные фрагменты электронограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ИФО с  $E_{\text{и}} = 230 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  на облученной стороне (*а, б*) и необлученной стороне (*в, г*) пластины кремния. Индексы отражений соответствуют: 2 — силициду  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ ; 3 —  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ .

$245 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ , что связано с увеличением содержания Ni за счет его диффузии из слоя твердого раствора Pt — Ni. В то же время, на необлученной поверхности двухфазная слоистая силицидная гетероструктура сохраняется до  $E_{\text{и}} = 245 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ . Рис. 4 иллюстрирует фазовые и субструктурные различия пленок силицидов для  $E_{\text{и}} = 230 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ : в условиях ИФО (*а, б*) и БТО (*в, г*).

В первом случае сформировалась поликристаллическая пленка  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  с двухмодальным распределением зерен по размерам:  $d_1 \approx 0,05 \text{ мкм}$  и  $d_2 \approx 0,5 \text{ мкм}$ . Крупные кристаллиты находятся в окружении ориентированных по соотношению (1) зерен высокодисперсной матрицы. Наличие изгибных контуров экстинкции на электронномикроскопическом изображении крупных кристаллитов (рис. 4 *б*) свидетельствуют об их изгибной деформации. Такая субструктура пленки с одновременным изменением текстуры, как правило, реализуется в результате вторичной рекристаллизации [20], когда рост зерен крупно-кристаллитной моды происходит за счет поглощения зерен высокодисперсной матри-

цы. Движущей силой вторичной рекристаллизации является отрицательная разность свободных энергий крупных кристаллитов и высокодисперсной матрицы, связанная с изменением энергии упругой деформации и поверхностей раздела в результате ориентационной и субструктурной перестройки. Действительно, с одной стороны плоскость (010) решетки PtSi не является плотноупакованной в отличие от плоскостей (100), {101} и (001). С другой стороны относительная устойчивость высокодисперсной матрицы поддерживается хорошим сопряжением с монокристаллом кремния по соотношению (1).

По ослаблению относительной интенсивности рефлексов, соответствующих силициду  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ , сформировавшемуся на обратной стороне подложки (рис. 4*в*), можно судить о меньшей толщине слоя этой фазы, чем при  $E_{\text{и}} = 215 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ . Уменьшение толщины сложного силицида на основе NiSi происходит вследствие диффузии Ni и Si из него в слой  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ , что отражается в изменении параметров решетки силицида  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  в сторону NiSi ( $a = 0,584 \text{ нм}$ ,  $b = 0,542 \text{ нм}$ ,  $c = 0,347 \text{ нм}$ ).

Таблица 1

Распределение элементов по глубине  
гетероструктур, полученных ИФО  
при  $E_{\text{и}} = 230 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$

| Глубина,<br>нм | Концентрация элементов, ат. % |      |      |      |
|----------------|-------------------------------|------|------|------|
|                | Pt                            | Ni   | Si   | O, C |
| 15             | 15,9                          | 19,2 | 48,9 | 8    |
| 31             | 20,0                          | 22,5 | 47,5 | 5    |
| 46             | 20,2                          | 22,8 | 47,0 | 5    |
| 61             | 17,1                          | 26,9 | 50,1 | 3    |
| 80             | 15,6                          | 26,5 | 41,9 | 8    |
| 101            | 5,1                           | 10,5 | 80,5 | 2    |

На рис. 5 представлен спектр РОР, характеризующий элементный состав и распределение элементов по глубине гетероструктур, полученных ИФО при  $E_{\text{и}} = 230 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ . В таблице 1 сведены результаты расчета глубинного профиля элементного состава, согласно которым в интервале глубин от 15 нм до 79 нм элементный состав соответствует стехиометрии твердорастворного силицида  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  с величиной  $x = 0,52\text{—}0,62$ , возрастающей с приближением к межфазной границе. Интересно отметить, что параметр  $x$  для этого образца, оцененный согласно правилу Вегарда, близок к указанному интервалу и равен 0,5. Монотонное изменение параметра  $x$  по глубине гетероструктуры свидетельствует о гомогенности этого силицида.

На рис. 6 приведены фрагменты электронограмм и микрофотографии гетероструктур, сформированных при  $E_{\text{и}} = 245 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  на облученной (а, б) и необлученной сторонах (в, г) пластины. В этом режиме облучения на обеих сторонах формируется гомогенный поликристаллический слой сложного силицида  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  с параметрами решетки  $a = 0,574 \text{ нм}$ ,  $b = 0,536 \text{ нм}$ ,  $c = 0,342 \text{ нм}$ , размеры зерен которого достигают 2 мкм и не имеют преимущественной ориентации. Средний размер зерен на облученной стороне — 0,8 мкм, на обратной — 0,5 мкм). Дальнейшее увеличение  $E_{\text{и}}$  существенно не изменяет субструктуру силицида. Практически неизменными остаются и параметры решетки, что свидетельствует о насыщении  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  никелем,

содержание которого задается соотношением толщин металлов исходной гетероструктуры.

При  $E_{\text{и}} = 285 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  пленка силицида на обеих сторонах кремниевой пластины формировалась кристаллизацией из расплава. Этот факт подтверждает одинаковый температурный режим на обеих сторонах, поскольку плавление происходит при одной температуре.

Сопоставление фазового состава и субструктуры силицидов для ряда значений  $E_{\text{и}}$  на обеих сторонах пластины показывает, что эффект ИФО проявляется в опережении твердофазной реакции в гетероструктуре, подвергаемой прямому воздей-

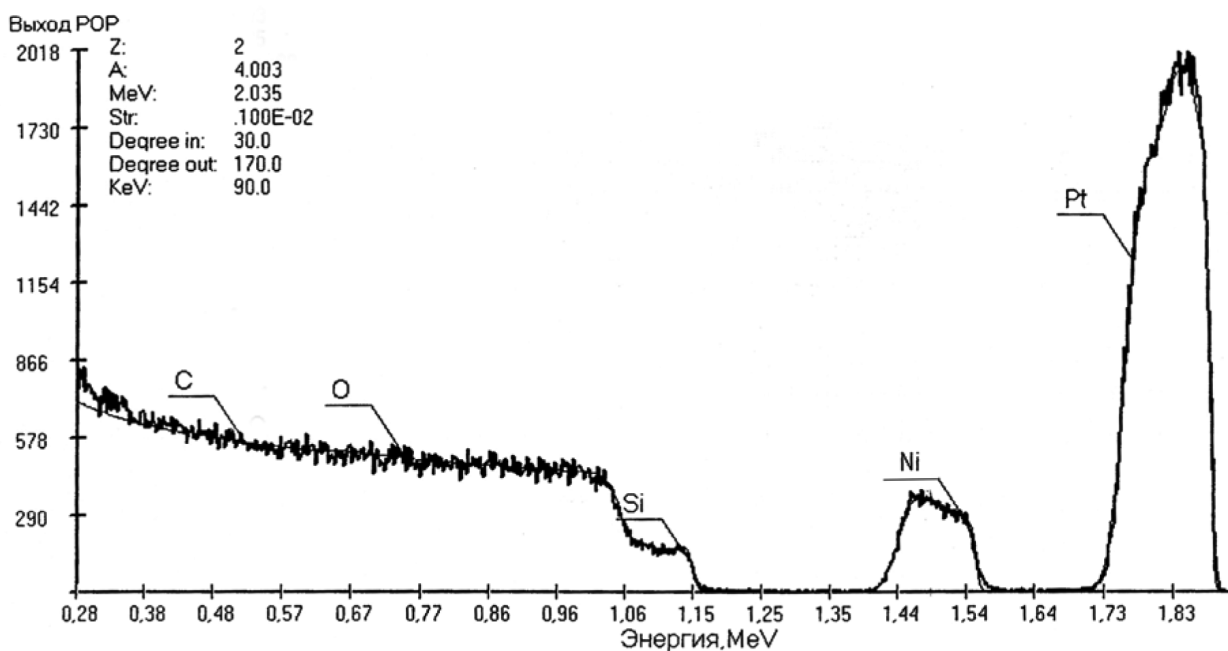


Рис. 5. Спектр обратного резерфордского рассеяния для гетероструктур, полученных ИФО при  $E_{\text{и}} = 230 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ .

твию светового излучения. В обоих случаях выявляется стадия образования силицида  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$ .

### Изотермический отжиг

На рис. 7 приведены электронограммы и микрофотографии, характеризующие гетероструктуры, сформированные при  $T = 350^\circ\text{C}$  (а) и  $400^\circ\text{C}$  (б).

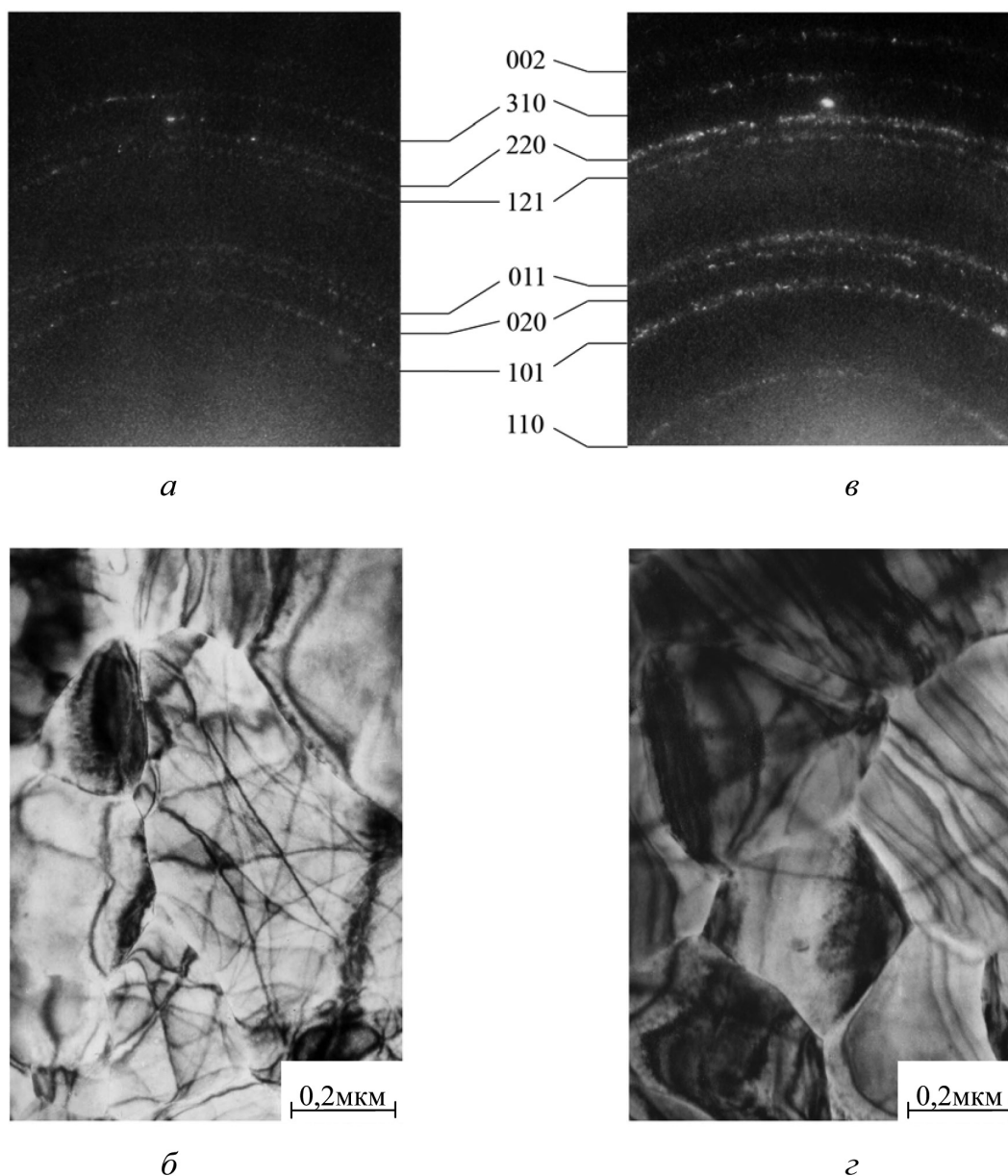
Из них следует, что в условиях изотермического отжига реакционная диффузия в системе протекает менее активно, и первым в реакцию ( $T = 350^\circ\text{C}$ ) вступает Ni, пленка которого контактирует с подложкой. Образуется  $\text{Ni}_2\text{Si}$  гексагональной модификации ( $P6_3/mmc$   $a = 0,3805$  нм и  $c =$

$0,4890$  нм), и реализуется гетероструктура  $\text{Pt} - (\text{Pt-Ni}) - \text{Ni}_2\text{Si} - (111)\text{Si}$ . Вследствие малого размерного несоответствия с кремнием ( $f = -0,004$ ) слой силицида эпитаксиально ориентирован с подложкой по соотношению:

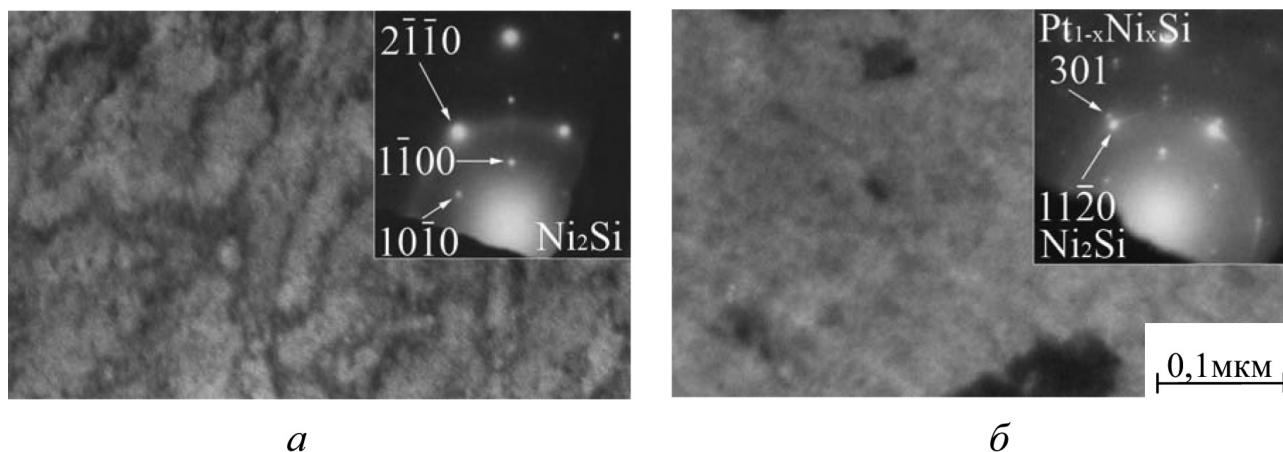
$$(0001)[11\bar{2}0]\text{Ni}_2\text{Si} \parallel (111)[\bar{1}\bar{1}0]\text{Si}. \quad (2)$$

Изгибные контура экстинкции на изображении подтверждают одноориентационную эпитаксию силицида.

При  $400^\circ\text{C}$  формируется гетероструктура  $\text{Pt} - (\text{Pt-Ni}) - \text{Ni}_2\text{Si} - \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si} - (111)\text{Si}$ . В ней металлообогащенный силицид  $\text{Ni}_2\text{Si}$  сохраняет



**Рис. 6.** Увеличенные фрагменты электронограм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ИФО с  $E_{\text{и}} = 245$  Дж·см $^{-2}$  на облученной стороне (а, б) и необлученной стороне (в, г) пластины кремния.



**Рис. 7.** Фрагменты электронограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а) и  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б).

ориентацию (2). Размер зерен поликристаллической платины практически не меняется. Силицид  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ , ( $a = 0,588\text{ нм}$ ,  $b = 0,547\text{ нм}$ ,  $c = 0,350\text{ нм}$ ) контактирует с подложкой в ориентации (1). Темнопольный анализ показал, что средний размер его зерен составляет около 20 нм.

На рис. 8 представлены электронограммы и микрофотографии гетероструктур, сформировавшихся при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а, б) и  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в, г). Из них следует, что в этих режимах формируются двухслойные силицидные гетероструктуры, аналогичные полученным при ИФО в режиме БТО для  $E_{\text{и}} = 215\text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$  и  $230\text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ .

Из сопоставления фрагментов электронограмм рис. 3 и рис. 8 следует, что при ТО силицид  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  образуется одновременно в двух модификациях: основная фаза по интенсивности отражений на электронограмме — гексагональная ( $a = 0,328\text{ нм}$  и  $c = 0,522\text{ нм}$ ) в ориентации

$$(0001)[11\bar{2}0]\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} \parallel (111)[1\bar{1}0]\text{Si} \quad (3)$$

и орторомбическая ( $a = 0,569\text{ нм}$ ,  $b = 0,520\text{ нм}$ ,  $c = 0,330\text{ нм}$ ) в ориентации (1). При ИФО наблюдается только орторомбическая фаза. Рассчитанные параметры решетки  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  совпадают с параметрами того же силицида, образующегося при ИФО.

Высокая дисперсность субструктуры  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  (размер субзерен до 50 нм) обусловлена как сосуществованием двух модификаций, так и разориентацией субзерен гексагональной фазы до  $2^{\circ}$ . Картины муара (рис. 8 б) с периодами  $P_{\text{M101}} = 5,0\text{ нм}$  для двойной дифракции на плоскостях (101) и  $P_{\text{M301}} = 4,0\text{ нм}$  на плоскостях (301) параллельно сопряженных силицидных фаз свидетельствуют об их расслоении по толщине. Увеличение периодов муара

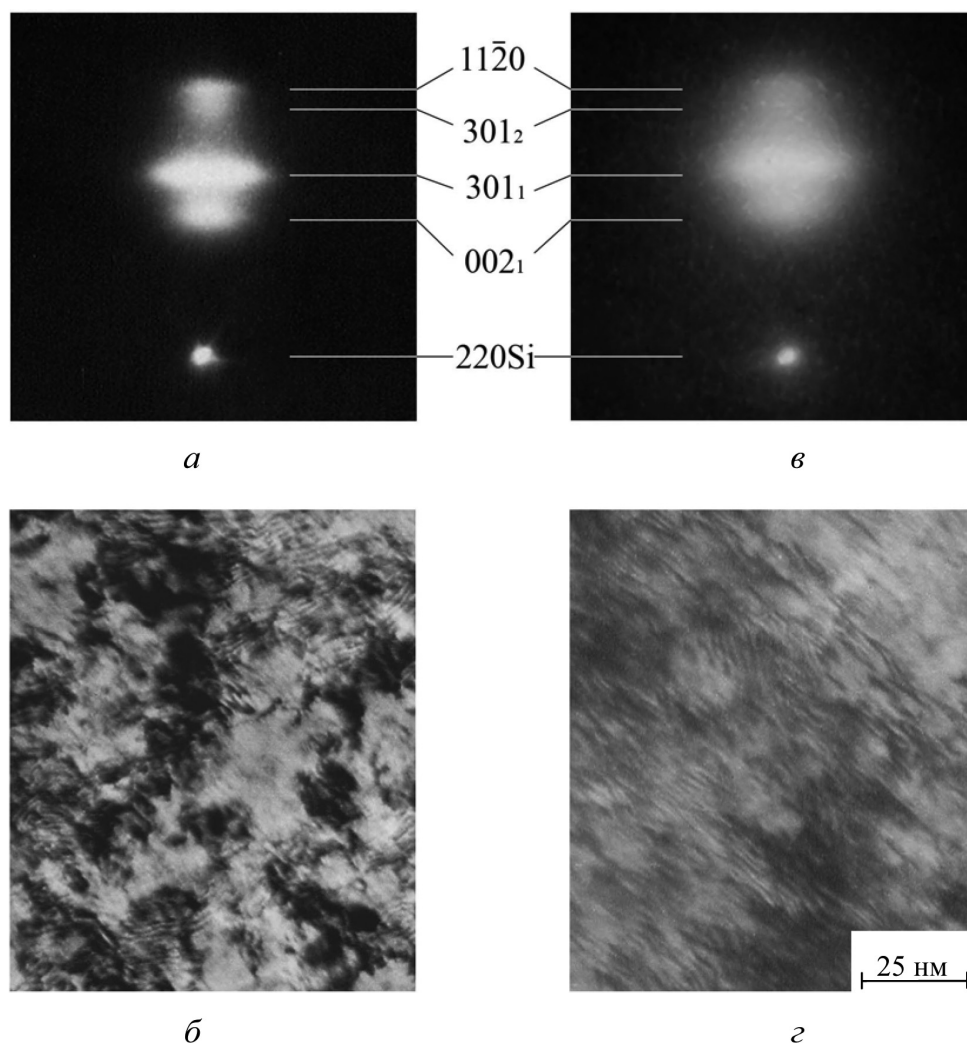
( $P_{\text{M101}} = 5,4\text{ нм}$  и  $P_{\text{M301}} = 4,4\text{ нм}$ ) на электронно-микроскопическом изображении гетероструктуры, полученной при  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 8 г), указывает на сближение параметров кристаллических решеток силицидов. Действительно, с увеличением температуры отжига параметры решетки  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  приближаются к параметрам  $\text{NiSi}$  ( $a = 0,584\text{ нм}$ ,  $b = 0,542\text{ нм}$ ,  $c = 0,346\text{ нм}$ ), вследствие увеличения содержания Ni.

На рис. 9 представлен спектр POP, характеризующий элементный состав и распределение элементов по глубине гетероструктур, полученных ТО при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В таблице 2 сведены результаты расчета глубинного профиля элементного состава, согласно которым элементный состав гетероструктуры на глубине 30 нм соответствует стехиометрии твердорастворного силицида  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  с величиной  $x = 0,2$ , а на глубине 54 нм — соответствует стехиометрии твердорастворного силицида  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  с величиной  $y = 0,1$ . При приближении к межфазной границе на глубине 73 нм величина  $y = 0,06$ . Такое поведение глубинного профи-

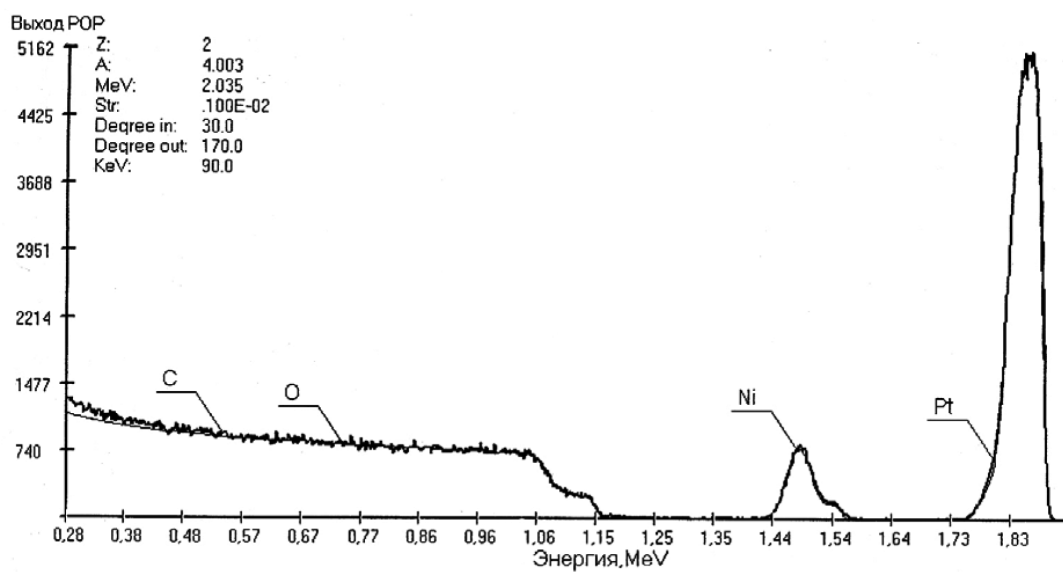
Таблица 2  
Распределение элементов по глубине гетероструктур, полученных ТО при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$

| Глубина, нм | Концентрация элементов, ат. % |      |      |      |
|-------------|-------------------------------|------|------|------|
|             | Pt                            | Ni   | Si   | O, C |
| 36          | 36,0                          | 9,1  | 49,0 | 2    |
| 54          | 3,7                           | 33,9 | 46,3 | 8    |
| 73          | 2,0                           | 32,1 | 61,9 | 2    |





**Рис. 8.** Увеличенные фрагменты электронограмм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ТО:  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а, б) и  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в, г).

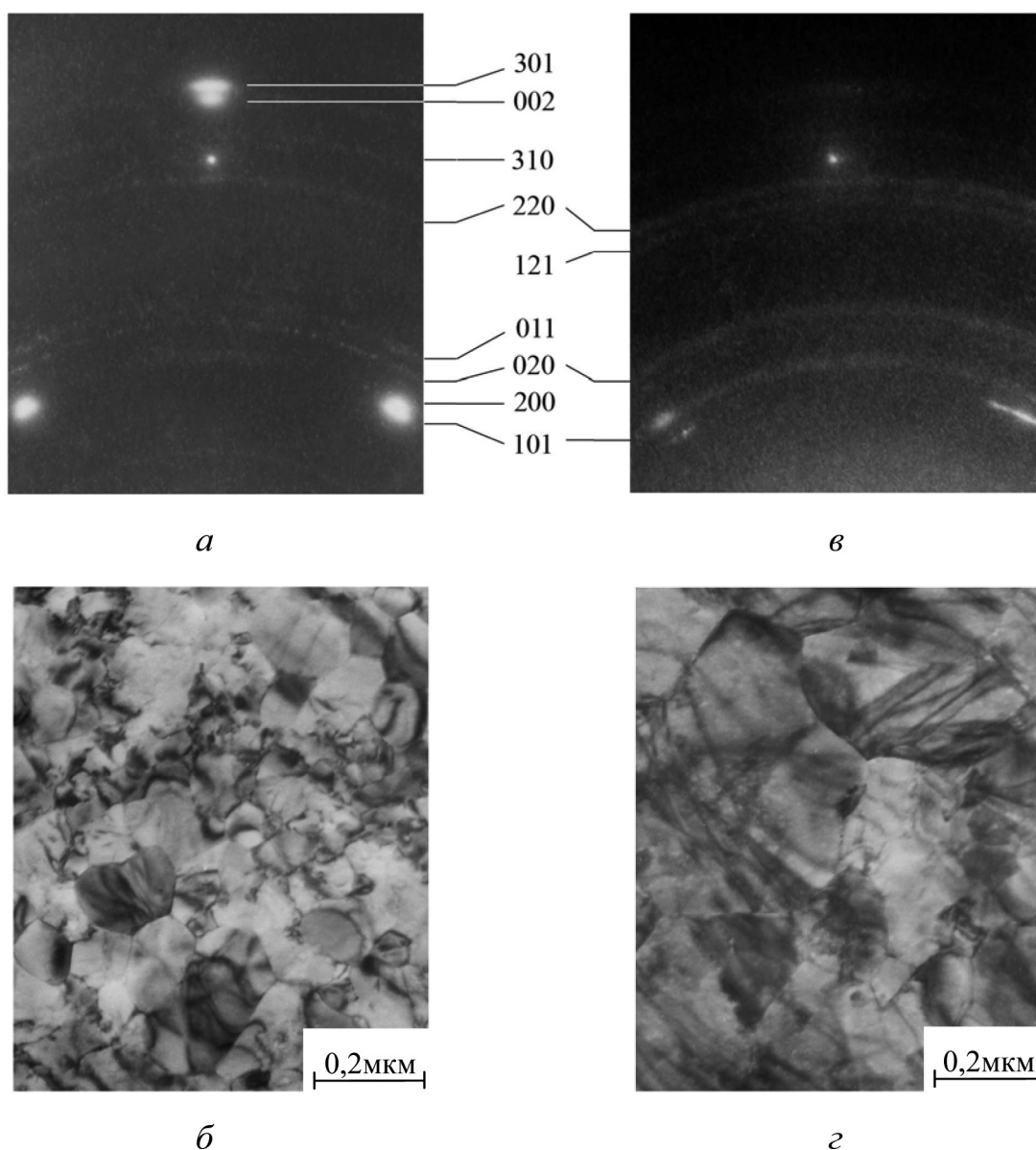


**Рис. 9.** Спектр обратного резерфордского рассеяния для гетероструктур, полученных ТО при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

ля элементного состава согласуется с результатами фазового и структурного анализа методом ПЭМ и подтверждает вывод о расслоении по толщине пленки силицидных фаз.

Электроннограммы и микрофотографии, представленные на рисунке 10, характеризуют фазовый состав, ориентацию и субструктуру гетероструктур, полученных в результате ТО при  $T = 700$  (а, б) и  $800$  °С (в, г). В этих режимах образуется однофазный силицид  $Pt_{1-x}Ni_xSi$  с параметрами кристаллической решетки:  $a = 0,578$  нм,  $b = 0,540$  нм,  $c = 0,344$  нм (для  $T = 700$  °С) и  $a = 0,574$  нм,  $b = 0,536$  нм,  $c = 0,342$  нм (для  $T = 800$  °С). При  $T = 700$  °С формируется поликристаллическая суб-

структура силицида, состоящего из отдельных кристаллитов (до 0,3 мкм) произвольной ориентации, включенных в блок матричной структуры, образованной из субзерен размером 100 нм в ориентации (1). Из сравнения с аналогичными результатами для ИФО ( $E_{\text{и}} = 245$  Дж·см<sup>-2</sup> необлученная сторона) видно, что длительное время отжига при  $T = 700$  °С обеспечивает развитие процесса собирательной рекристаллизации высокодисперсного ориентированного силицида, в то время как вторичная рекристаллизация проходит менее эффективно. При  $T = 800$  °С формируется пленка силицида  $Pt_{1-x}Ni_xSi$ , имеющая субструктуру без преимущественной ориентации и размеры кристаллитов



**Рис. 10.** Увеличенные фрагменты электронограм и электронномикроскопические изображения гетероструктур, формирующихся при ТО:  $T = 700$  °С (а, б) и  $800$  °С (в, г).

Таблица 3

Соответствие пороговых значений образования одинаковых фаз:  
энергии при ИФО и температуры при ТО

| ИФО                     |                                                                                                         |                                                                               | ТО                                                                            |       |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Еи, Дж·см <sup>-2</sup> | фазы облученной стороны пластины                                                                        | фазы обратной стороны пластины                                                | фазы                                                                          | Т, °С |
| 185                     | $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si} + (\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$ | $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$                                                   | $\text{Ni}_2\text{Si}$                                                        | 350   |
| 215                     | $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$                             | $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$   | $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$   | 500   |
| 230                     | $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$                                                                 | $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$ | $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si} + \text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$ | 700   |
| 245                     | $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$                                                                 | $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$                                       | $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}^*$                                       | 800   |

\* — крупнозернистый силицид

до 2 мкм (рис. 10 в, з), аналогичную субструктуру пленки, полученной в процессе ИФО при  $E_{\text{и}} = 245$  Дж·см<sup>-2</sup> (рис. 5).

Из сопоставления структур, образующихся при ТО и ИФО, видно сходство структурно-фазовых превращений: металлообогащенный силицид → формирование слоевой гетероструктуры  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  —  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$  → распад  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$  и образование гомогенного крупнозернистого силицида  $\text{Pt}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ . При ИФО на облученной стороне пластины кремния твердофазная реакция опережает реакцию на обратной стороне. Эффект ИФО можно оценить, сопоставляя пороговые значения образования одинаковых фаз:  $T$  при ТО и  $E_{\text{и}}$  при ИФО (см. табл. 3).

Из таблицы следует, что эффект фотонной активации проявляется в снижении значений температурных порогов силицидообразования приблизительно на 100—150 °С.

### ВЫВОДЫ

Эффект фотонной активации проявляется в следующем:

1. Образование металлообогащенного твердорастворного силицида  $(\text{Pt-Ni})_2\text{Si}$  в процессе ИФО при  $E_{\text{и}} = 185$  Дж·см<sup>-2</sup> за 1,3 с и  $\text{Ni}_2\text{Si}$  в процессе ТО при  $T = 350$  °С за 30 мин, свидетельствует о более высокой диффузионной активности компонентов в первом процессе.

2. Эффект фотонной активации твердофазной реакции проявляется в снижении значений температурных порогов образования соответствующих силицидных фаз на 100—150 °С.

3. При ИФО образуется только орторомбический силицид  $\text{Ni}_{1-y}\text{Pt}_y\text{Si}$ , при ТО одновременно в гексагональной (основная фаза) и орторомбической модификациях.

Работа выполнена при поддержке 06-03-96503р-центр-офи, НШ — 7098.2006.3.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ellwanger R.S., Morgan A.E., Stacy W.T., Tamminga J. The Schottky barrier height of platinum nickel silicide // J.Vac.Sci. and Tech.B: Microelectronics and Nanometer Structure. 1983 V. 1. № 3. P. 533—539.
2. Lee P.S., Pey K.L., Mangelinch D. [et all]. New salicidation technology with Ni(Pt) alloy for MOSFETs // IEEE Electron devices Lett. 2001. V. 22. P 568—572.
3. Mantovani S., Nava F., Nobili C. [et all]. Pt — Ni bilayers on n-type silicon: Metallurgical and electrical behavior // J.Appl. Phys. 1984. V. 55. № 4. P. 899—908.
4. Finstad T.G., Nicolet M-A. Silicide formation with bilayers of Pd-Pt, Pd-Ni and Pt-Ni // J.Appl. Phys. 1979. V. 50. № 1. P. 303—307.
5. Ottaviani G., Tu K.N., Chu W.K. [et all]. NiSi Formation at the NiPt/Si System // J.Appl.Phys. 1982. V. 53. № 7. P. 4903—4906.
6. Lee P.S., Pey K.L., Mangelinch D. [et all]. Layer inversion of Ni(Pt)Si on mixed phase Si films // Electrochem. Solid-State Lett. 2002. V. 5. № 3. P. G15—G17.
7. Иевлев В.М., Шведов Е.В., Солдатенко С.А., Кущев С.Б., Горожанкин Ю.В. Формирование силицидов при изотермическом отжиге тонкой пленки твердого раствора (Ni-Pt) и пленочной гетероструктуры Pt — Ni на кремнии. // Вестник ВГТУ. Серия “Материаловедение”. 2004. Вып. 1.15. С. 34—38.

8. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
9. Lee P.S., Pey K.L., Mangelinch D., [et all]. On the morphological changes of Ni- and Ni(Pt)-silicides // J. Electrochem.Soc. 2005. V. 152. № 4. P. G305—G308.
10. Shibata T., Sigmon T.N., Gibbons J.E., Regoline J. L. Silicide formation using a scanning CW laser beam // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 5. P. 637—652.
11. Tsaor K.Y., Lian Z.L., Mayer J.W. Ion-beam-induced silicide formation // Appl.Phys.Lett. 1979. V. 34. № 2. P. 168—170.
12. Shibata T., Gibbons J.E., Sigmon T.N. Silicide formation using a scanning CW laser beam // Appl.Phys.Lett. 1980. V. 38. № 7. P. 566—569.
13. Saiton S., Ishiware H., Asano T. [et all]. Single crystalline silicide formation // Jap. J.Appl. Phys. 1981. V. 20. № 9. P. 1649—1656.
14. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Злобин В.П. Структура и состав силицидов, образующихся при фотонном отжиге Pt на Si // ФХОМ. 1986. № 2. С. 128—130.
15. Nylandsted Larsen A., Chevallier J., Sorensen T. Growth of nickel silicides on silicon by short duration incoherent light exposure // Functional materials. 1999. V. 6. № 5. P. 920—925.
16. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Санин В.Н. Твердофазный синтез силицидов при импульсной фотонной обработке гетеросистем Si — Me (Me: Pt, Pd, Ni, Mo, Ti) // ФХОМ. 2002. № 1. С. 27—31.
17. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Сербин О.В. и др. Эффект двухсторонней импульсной фотонной обработки гетероструктур Me-Si // Вестник ВГТУ. Сер. Материаловедение. 2001. № 1.10. С. 77—79.
18. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. — Pensilvania: ICPDS, 1997.
19. Пилипенко В.А. Быстрые термообработки в технологии СБИС // Минск. Изд. центр БГУ. 2004. 531 с.
20. Ghazlene H.B., Beaufriere P., Authier A. Crystallography of PtSi films on (001) silicon // J.Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 3998—4004.