

## СИНТЕЗ ПЛЕНОК $TiSi_2$ В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ

© 2009 В. М. Иевлев<sup>1</sup>, С. Б. Кушев<sup>2</sup>, С. А. Солдатенко<sup>2</sup>, Ю. В. Горожанкин<sup>2</sup>,  
С. В. Канькин<sup>1</sup>, М. И. Маркевич<sup>3</sup>, А. М. Чапланов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный технический университет, Московский проспект 14, 394026 Воронеж, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт НАН р. Беларусь, ул. Академика Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь

Поступила в редакцию: 14.07.2009 г.

**Аннотация.** Методами ПЭМ и ДБЭ исследован фазовый состав, субструктура и морфология пленок силицидов титана, синтезированных двумя методами: конденсация Ti на поверхность монокристаллических пластин Si при  $T = 970$  К в вакууме  $P = 10^{-7}$  Па; импульсная фотонная обработка (ИФО) излучением ксеноновых ламп гетероструктур пленка Ti на (111)Si в вакууме  $10^{-3}$  Па. Показано, что с уменьшением средней толщины пленки  $TiSi_2$ , синтезированной первым методом, ее морфология и фазовый состав изменяются в последовательности: сплошная (С54), лабиринтная (С54) + островки (С49), островковая (С49). При ИФО гетероструктур Ti-Si: сплошная (С54), лабиринтная (С54), лабиринтная (С49).

**Ключевые слова:** фазовый состав, субструктура, морфология, тонкие пленки, импульсная фотонная обработка (ИФО), термический отжиг.

### ВВЕДЕНИЕ

Вследствие высокой электропроводности и термической стабильности пленки  $TiSi_2$  структурного типа С54 применяются в СБИС в качестве омических контактов и элементов межсоединений [1]. Синтез пленок  $TiSi_2$  осуществляют в процессе твердофазной реакции Ti с Si, активируемой отжигом [2]. Как показали исследования [3], фаза  $TiSi_2$ (С54) формируется в результате происходящего при образовании силицида полиморфного превращения из  $TiSi_2$  структурного типа С49. Согласно равновесной диаграмме состояний системы Ti-Si фаза  $TiSi_2$ (С49) считается метастабильной во всем температурном диапазоне. Одной из причин ее образования является более низкое значение энергетического барьера зародышеобразования для С49, чем С54 [3]. Установлено, что с уменьшением линейных размеров тонких пленок, начиная от 0,3 мкм, температура фазового перехода С49 → С54 возрастает до величин, неприемлемых по технологии СБИС [4]. Этот факт ограничивает использование  $TiSi_2$  в качестве высокопроводящего материала для систем металлизации субмикронного размера. Температура фазового превращения понижается с уменьшением уровня концентрации примесей (O, C), при увеличении дисперсности

пленки С49 [3], при легировании пленки Ti сурьмой [2]. Снижение температуры фазового перехода наблюдали при конденсации Ti в условиях СВВ на атомарно-чистые подложки, нагретые до температуры, обеспечивающей синтез  $TiSi_2$  [5], быстром термическом отжиге (БТО) излучением вольфрамово-галогенных ламп [6]. В частности, при увеличении скорости нагрева от 5 до 200 К/с температура фазового перехода снижается на 20 К. Эффект связывается с увеличением дисперсности фазы С49 при БТО.

Импульсная фотонная обработка (ИФО) излучением мощных ксеноновых ламп (ИФО) позволяет достигать более высоких скоростей нагрева (около 1000 К/с), чем при БТО [7], а наличие в спектре излучения ксеноновых ламп коротковолновой области (спектр излучения от 200 нм) способствует активации твердофазных процессов [8, 9].

Поэтому в настоящей работе было проведено сравнительное исследование размерной зависимости превращения С49 → С54 на пленках силицидов разной морфологической организации, синтезированных двумя способами: методом вакуумной конденсации Ti на нагретые до 970 К подложки Si(111) и методом ИФО гетероструктур Ti/(111)Si [9].

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза первым способом перед помещением в вакуумную установку поверхность пластин Si очищали химическим травлением в растворе плавиковой кислоты, а затем промывали в дистиллированной воде. Для удаления собственного оксида непосредственно перед нанесением металла Si-подложки прогревали при  $T_{II} = 1270$  К в течение 10 мин. Пленку силицида переменной толщины синтезировали при сублимации иодидного Ti и конденсации на нагретые до 970 К монокристаллические пластины Si в вакууме  $2 \cdot 10^{-7}$  Па в установке УСУ-4 с безмасляными средствами откачки.

Для ИФО исходные гетероструктуры Ti/Si(111) с различной толщиной пленки Ti (15, 35, 70 нм) создавали методом магнетронного распыления и конденсации Ti на (111)Si в среде Ar ( $7 \cdot 10^{-1}$  Па) при температуре подложки 520 К. Поверхность пластин Si перед нанесением металла освежали в буферном травителе состава  $HF:H_2O = 1:10$  в течение 20 с, а затем отмывали в перекисно-аммиачной смеси  $H_2O_2 : NH_4OH = 7:1$  с последующей промывкой в деионизованной воде.

ИФО проводили в вакууме при давлении  $P = 10^{-2}$  Па излучением ксеноновых ламп (спектр от 0,2 до 1,2 мкм): пакет импульсов длительностью  $10^{-2}$  с в течение 1,8 с, что соответствовало энергии излучения, поступающей на образец,  $E_{II} = 285$  Дж·см<sup>-2</sup>.

Температурные и энергетические режимы синтеза ( $T_{II}$  и  $E_{II}$ ) подбирались по пороговым значениям, достаточных для образования пленки  $TiSi_2$  (C54) сплошной морфологии.

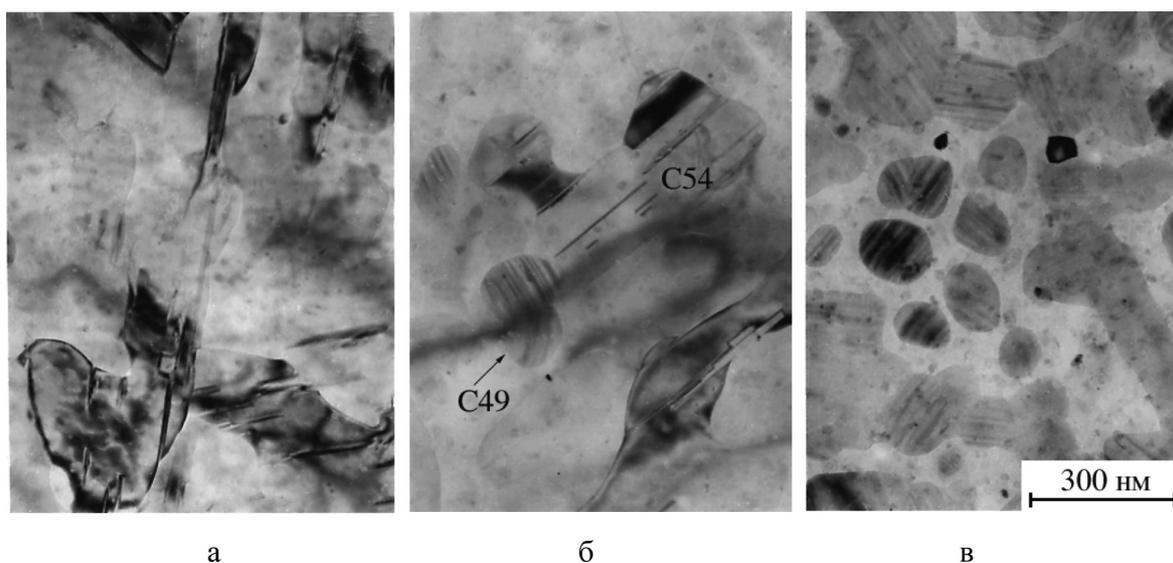
Фазовый состав, субструктуру и ориентацию островковых, лабиринтных и сплошных пленок исследовали на электронных микроскопах ЭМВ-100 БР и ПРЭМ-200. Образцы для ПЭМ готовили методом химической полировки [10].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### ТЕРМИЧЕСКОЕ ИСПАРЕНИЕ И КОНДЕНСАЦИЯ Ti НА НАГРЕТУЮ ДО 970 К ПЛАСТИНУ Si

При конденсации Ti на поверхность нагретой пластины кремния морфология, образующегося силицида на разных стадиях роста, контролируется процессами дискретного зарождения силицида, роста островков и их срастанием. На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения участков разной средней толщины пленки  $TiSi_2$ , сформированной первым методом. Для субструктуры сплошной пленки  $TiSi_2$  (C54) характерны зерна (1—3 мкм) анизотропной формы, содержащие узкие двойниковые прослойки с осью двойникования [001] (рис. 1а). Большинство зерен силицида имеют закономерные ориентационные соотношения с кремнием из перечня соотношений, обсуждавшихся в работе [9].

При меньшей толщине сконденсированного Ti пленка  $TiSi_2$  имеет лабиринтную морфологию, в сквозных порах которой расположены островки фазы C49 (рис. 1б) размером около 150 нм. Для субструктуры фазы C49 характерна высокая плотность ( $10^6$  см<sup>-1</sup>) дефектов упаковки по плоскостям (010). Их образование компенсирует в определенной мере несоответствие кристаллических решеток на межфазной границе  $TiSi_2$ (C49)-Si, сопряженных



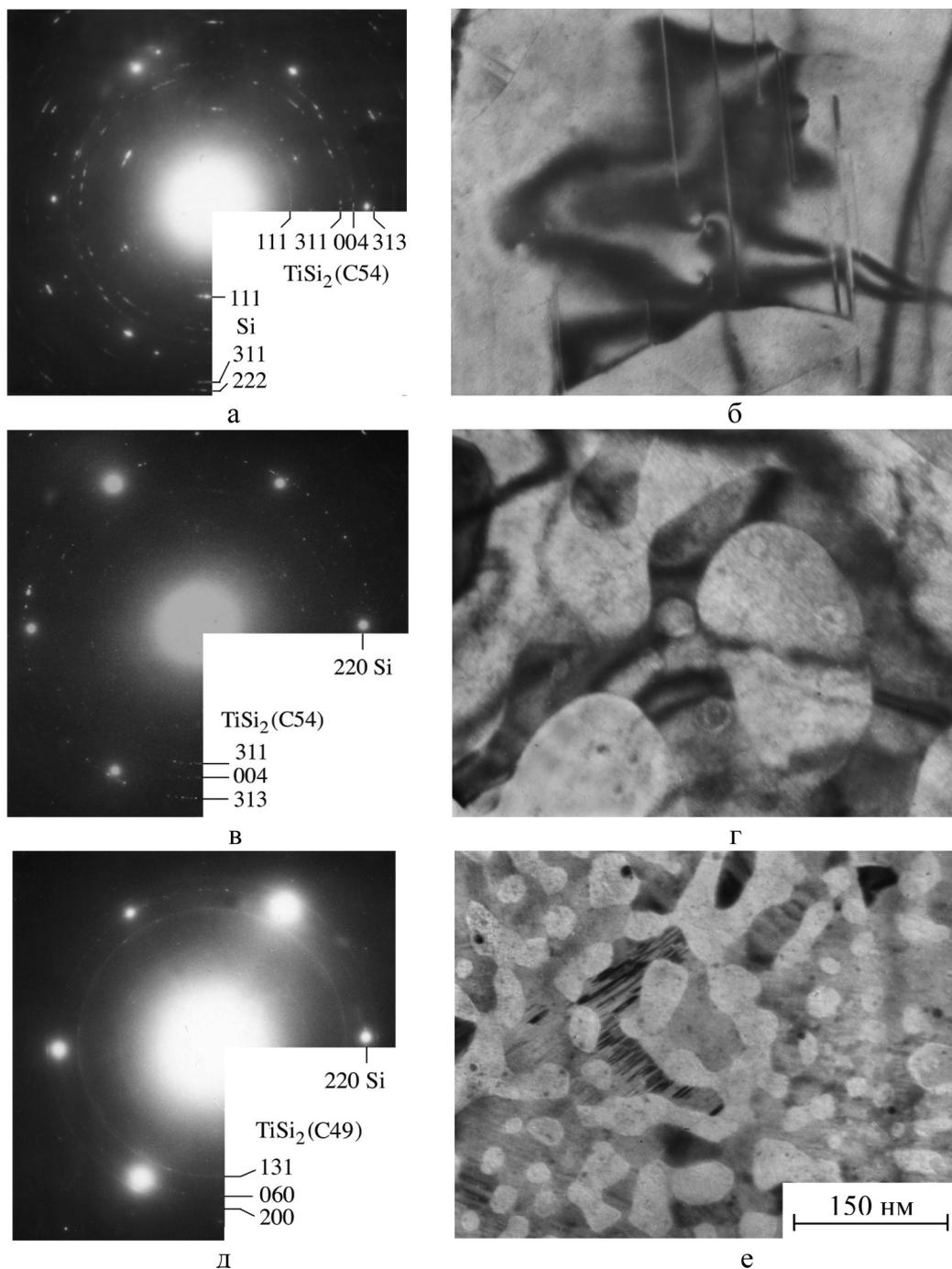
**Рис. 1.** ПЭМ-изображения, иллюстрирующие размерный эффект полиморфного превращения  $TiSi_2$ , наблюдаемый с уменьшением толщины пленки: а — сплошная пленка из кристаллов фазы C54, б — лабиринтная пленка (C54), содержащая островки фазы C49, в — островковая пленка  $TiSi_2$  (C49).

по ориентационным соотношениям с хорошим согласованием плотноупакованных плоскостей [9]. Сосуществование двух фаз  $TiSi_2$  в пленках с лабиринтной морфологией иллюстрирует размерный эффект полиморфного превращения.

При еще меньшей толщине пленки (рис. 1б) наблюдаются островки фазы C49, размером до 150 нм, поликристаллических агрегатов разной формы из нескольких островков.

### ИФО ГЕТЕРОСТРУКТУР (111)Si-Ti

При ИФО гетероструктуры  $Ti/(111)Si$  морфологическая неустойчивость исходной сплошной высокодисперсной поликристаллической пленки  $Ti$  (размер зерен от 15 до 25 нм) предопределяет лабиринтную морфологию силицида. На рис. 2 представлены электронограммы и микрофотографии, характеризующие фазовый состав, морфологию и субструктуру пленок, полученных в результате



**Рис. 2.** Электронограммы и ПЭМ-изображения гетероструктур  $(111)Si-TiSi_2$  различной морфологии для толщины исходных пленок  $Ti$ : 75 нм — а, б; 35 нм — в, г; 15 нм — д, е.

ИФО гетероструктур (111)Si-Ti с разной толщиной исходной пленки Ti. Из электронограммы рис. 2а следует, что при  $E_{и} = 285 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  и толщине пленки Ti около 70 нм образуется сплошная поликристаллическая пленка  $TiSi_2$  (C54) с размером зерен от 1 до 3 мкм (рис. 2б), содержащих характерные для C54 узкие микродвойники и дефекты упаковки по плоскости (001).

При уменьшении толщины пленки Ti в два раза (около 35 нм) формируется поликристаллическая пленка  $TiSi_2$  (C54) с лабиринтной морфологией (рис. 2в, з). Силицид покрывает около 40% поверхности пластины Si и при ширине перешейков лабиринтной пленки до 70 нм их толщина согласно оценке составляет 200 нм. Как видно из рис. 2з, лабиринтная пленка C54 не содержит микродвойники, характерные для сплошной пленки. Такая особенность субструктуры объясняется упругой аккомодацией позиционного и размерного несоответствия кристаллических решеток Si и  $TiSi_2$  для лабиринтной пленки. Кроме того, в сквозных порах отсутствуют островки C49, наблюдаемые в порах лабиринтных пленок, сформированных первым методом, что связано с иным механизмом формирования пленок.

При толщине пленок Ti 15 нм образуются пленки  $TiSi_2$  (C49) с лабиринтной морфологией, которые состоят только из фазы C49. Оценочная толщина пленок составляет 80 нм.

Увеличение энергии до  $E_{и} = 310 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  приводит к образованию островковых пленок  $TiSi_2$  (C54) с размерами островков от 300 до 500 нм.

Из рис. 2 следует, что как и в первом случае имеет место размерный эффект полиморфного превращения C49 → C54 в котором определяющую роль играют поперечные размеры полос, образующих лабиринтную морфологию силицида.

Таким образом, несмотря на то, что образование силицида в первом способе происходит в процессе конденсации атомов Ti на поверхность пластины Si, нагретой до температур синтеза, а во втором — в результате твердофазной реакции

пленки Ti с кремнием, размерный эффект превращения C49 → C54 является общим явлением. Показано, что при ИФО можно получить фазу C54 с поперечными размерами 0,07 мкм.

*Работа поддержана грантами РФФИ № 08-08-90028 Бел\_а, 09-03-97558-р\_центр\_а, БРФФИ № Ф07МС-008 и Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-3898.2008.3.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Shi-Li, Ostling M. Metal silicides in CMOS technology: Past, Present, and Future Trends // Critical reviews in solid state and material science. 2004. V. 28. № 1. P. 1—129.
2. Mann R. W., Clevenger L. A., Agnello P. D., White F. R. Silicides and local interconnections for high performance VLSI applications // IBM J. Res. Develop. 1995. V. 39. № 4. P. 408—417.
3. Ma Z., Allen L.H. Kinetic mechanisms of the C49 to C54 polymorphic transformation in titanium disilicide thin films: A microstructure-scaled nucleation-mode transition // Phys.Review B. 1994. V. 49. № 19. P. 13501—13511.
4. La Via F., Mammoliti F., Grimaldi M.G. Influence of defects on the kinetic of C49-C54  $TiSi_2$  transformation // Applied Physics Letters. 2004. V.85. № 23. P. 5577—5579.
5. Ezoe. K., Yamamoto T., Ishii K., Matsumoto S. The effect of elevated silicon substrate temperature on  $TiSi_2$  formation from a Ti film // Thin Solid Films. 2000. V. 369. № 1—2, 3. P. 244—247.
6. Hu Y.Z., Tay S.P., Yang J., Thakur R. [et al]. Influence of rapid thermal ramp rate on phase transformation of titanium silicides // Electrochemical Society Proceedings. 1999. V. 99. № 10. P. 229—236.
7. Пилипенко В.А. Быстрые термообработки в технологии СБИС // Минск: Изд. центр БГУ, 2004. 531 с.
8. Иевлев В.М., Солдатенко С.А., Куцев С.Б., Горюжанкин Ю.В. Влияние фотонной активации на твердофазное взаимодействие в гетероструктуре (111)Si-Ni-Pt // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 808—815.
9. Иевлев В.М., Куцев С.Б., Солдатенко С.А. и др. Структура и закономерности сопряжения на межфазной границе пленок  $TiSi_2$  на (111)Si // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 12. С. 1471—1479.
10. Хирш П., Хови А., Николсон Р. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир, 1968. 574 с.

*Иевлев Валентин Михайлович* — академик РАН, профессор Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208735, e-mail: rnilme@mail.ru

*Куцев Сергей Борисович* — профессор Воронежского государственного технического университета; тел.: (4732) 467633, e-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

*Ievlev Valentin M.* — Academician of RAS, professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208735; e-mail: rnilme@mail.ru

*Kushev Sergey B.* — professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467633, e-mail: kusheev@phis.vorstu.ru

*Солдатенко Сергей Анатольевич* — сотрудник Воронежского государственного технического университета; тел.: (920) 2351239, e-mail: cossack408@mail.ru

*Горожанкин Юрий Васильевич* — инженер Воронежского государственного технического университета; тел.: (4732) 467633

*Канныкин Сергей Владимирович* — сотрудник Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 467633

*Маркевич Мария Ивановна* — доцент Физико-технического института НАН р. Беларусь; тел.: +37 (517) 2636472, e-mail: a.chaplanov@gmail.com

*Чапланов Аркадий Михайлович* — профессор Физико-технического института НАН р. Беларусь, e-mail: a.chaplanov@gmail.com

*Soldatenko Sergey A.* — researcher, Voronezh State Technical University; tel.: (920) 2351239, e-mail: cossack408@mail.ru

*Gorozhankin Yuriy V.* — engineer, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 467633

*Kannikin Sergey V.* — researcher, Voronezh State University; tel.: (4732) 467633

*Markevich Mariya Iv.* — professor, Physical-Technical Institute NA of Sciences of the Republic of Belarus; tel.: +37 (517) 2636472, e-mail: a.chaplanov@gmail.com

*Chaplanov Arcady. M.* — Full Professor, Physical-Technical Institute NA of Sciences of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus, e-mail: a.chaplanov@gmail.com