

СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИЛИЦИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ПЛАЗМОАКТИВИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ

¹Черкесова Н.В. *, ¹Мустафаев Г.А., ²Мустафаев А.Г.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства

*natasha07_2002@mail.ru

Проведено исследование свойств пленок силицида титана, полученного методом химического газофазного плазмоактивированного осаждения (ХГПО). Исследованы зависимость отношения Si/Ti в пленках силицида титана от отношения SiH₄/TiCl₄ и удельного сопротивления слоя силицида титана, полученных разными методами от температуры отжига в среде аргона Ar. Показано, что удельное сопротивление слоев силицида титана, полученных методом ХГПО, достигает самых низких значений при более низких температурах отжига, что обусловлено малым содержанием примесей в пленках и при ускоренном отжиге в интервале температур 600–950 °С, отношение Si/Ti становится равным 2. Показано, что на поверхности пленок силицида титана может быть выращен SiO₂ в парах H₂O при 800 °С или в сухом O₂ при 900–950 °С.

Ключевые слова: силицид титана, удельное сопротивление, осаждение, окисная пленка, внутренние напряжения, скорость травления, коэффициенты теплового расширения.

PROPERTIES OF TITANIUM SILICIDE FILMS OBTAINED BY CHEMICAL GAS-PHASE PLASMA-ACTIVATED DEPOSITION

¹Cherkesova N.V., ¹Mustafaev G.A., ²Mustafaev A.G.

¹Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov

²Dagestan State University of National Economy

The characteristics of titanium silicide films formed using chemical gas-phase plasma-activated deposition (CGPD) have been investigated. The Si/Ti ratio in titanium silicide films is explored in relation to the SiH₄/SiCl₄ ratio, as well as the resistivity of the titanium silicide layer generated by different ways in relation to the annealing temperature in the argon Ar medium. It is demonstrated that the resistivity of titanium silicide layers obtained by the HGPO method is lowest at lower annealing temperatures, which is due to the low impurity content of the films, and that with accelerated annealing in the temperature range 600–950 °C, the Si/Ti ratio equals 2. It is shown that on the surface of titanium silicide films there can be SiO₂ was grown in H₂O vapors at 800 °C or in dry O₂ at 900–950 °C.

Keywords: titanium silicide, resistivity, deposition, oxide film, internal stresses, etching rate, thermal expansion coefficients.

Введение

Тугоплавкие силициды металлов привлекают большое внимание, из-за более низкого удельного сопротивления, чем поликремний и лучшей, чем у алюминия термостабильностью [1–7]. Методом физического парофазного осаждения (ФПО) можно получить тугоплавкие силициды металлов: TiSi₂, WSi₂ и TaSi₂. Однако метод химического газофазного осаждения имеет ряд преимуществ. Среди этих преимуществ – более высокая чистота процесса и возможность получать более однородное покрытие на рельефе.

Силицид титана является лучшим материалом, по сравнению с другими силицидами для применения в производстве СБИС [1]. Он имеет самое низкое удельное сопротивление (10×10^{-6} Ом·см), самую низкую температуру спекания (600 °С) и стабильность свойств до 950 °С.

В работе исследовались свойства пленок силицида титана, полученного методом химического газофазного плазмоактивированного осаждения (ХГПО) в реакторе горячей стенки.

Результаты и обсуждение

Технология получения пленок силицида титана заключается в плазменной очистке образца без нарушения вакуума, за которой следует трехступенчатое осаждение слоев аморфного Si, силицида титана и верхнего слоя – аморфного Si.

Плазменное травление удаляет окисную пленку с поликремния, на который обычно осаждается силицид титана. Первый аморфный слой Si требуется, чтобы поставлять избыточный Si для последующего отжига, так как осаждаемый слой Ti-Si всегда обогащен Ti. Верхняя пленка аморфного Si защищает титан от окисления. В конце процесса система продувается потоком O₂, чтобы окислить и удалить следы Ti.

В результате этой операции на верхнем аморфном Si растет окисная пленка толщиной около 10 нм. В процессе для плазменной очистки подложек используются газы NF₃ и Ar, а для осаждения – SiH₄, TiCl₄ и Ar.

Состав выращенных пленок определялся методом резерфордовского обратного рассеяния для исследования влияния параметров процесса на состав полученных слоев. Ход зависимости для трех различных условий проведения процесса при частоте – 50 кГц с добавлением H₂ и без него и при 420 кГц без H₂, был идентичен. На *рис. 1* представлена зависимость отношения Si/Ti в пленках силицида титана сразу после осаждения от отношения SiH₄/TiCl₄.

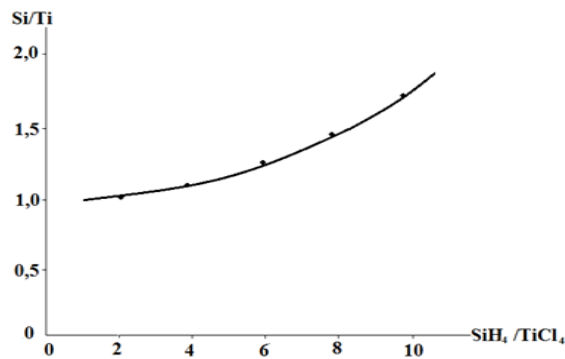


Рис. 1. Зависимость отношения Si/Ti в пленках силицида титана от отношения SiH₄/TiCl₄

Из исследований установлено, что во-первых, ни частота, ни присутствие H₂ не влияют на окончательный состав пленок во-вторых, невозможно вырастить этим методом слой с отношением Si/Ti < 1.

Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) и оже-спектрометрия обнаружили в пленках наличие примесей – Cl₂, O₂, H₂, C и Ar. Эти два метода дали сравнимые значения концентраций хлора и кислорода: 3 ат. % Cl и 0,2 ат. % O (оже-метод) и 4 ат. % Cl и 0,7 ат. % O (ВИМС).

Для отжига пленок использовался как отжиг в печи, так и ускоренный термический процесс. На *рис. 2* представлена зависимость удельного сопротивления слоя силицида титана от времени отжига в печи для двух температур отжига в среде Ar.

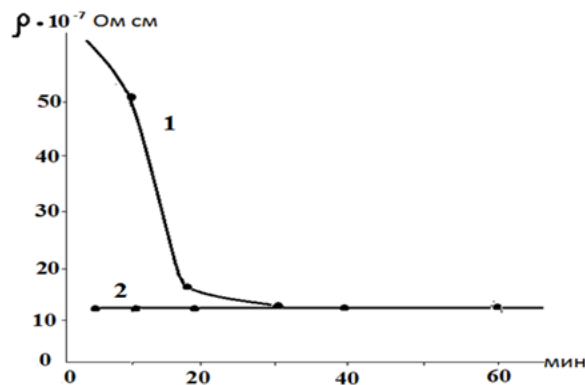


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления слоя силицида титана от времени отжига для двух температур отжига в среде Ar: 1 – 600 °C, 2 – 650 °C

На *рис. 3* приведена зависимость удельного сопротивления от температуры отжига в печи для пленок силицида титана, полученных разными методами: 1 – ХГПО; 2 – химическое газофазное осаждение, активированное лазерным лучом; 3 – ФПО.

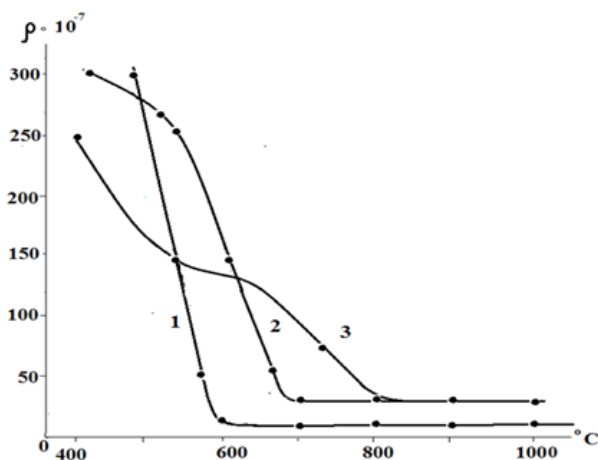


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления от температуры отжига для пленок силицида титана, полученных разными методами: 1 – ХГПО; 2 – химическое газофазное осаждение, активированное лазерным лучом; 3 – ФПО

Из *рис. 3* видно, что удельное сопротивление слоя силицида титана, полученное методом ХГПО, достигает самых низких значений при более низких температурах отжига, что обусловлено малым содержанием примесей в пленках (особенно С и O₂).

Обычно слои силицида титана сразу после осаждения характеризуются отношением Si/Ti=1,1, как показано на *рис. 1*. ВИС, оже-спектроскопия и метод Резерфордовского обратного рассеяния показали, что как при обычном, так и при ускоренном отжиге в интервале температур 600–950 °С, отношение Si/Ti становится равным 2, что соответствует стехиометрическому составу TiSi₂. Если отжиг проводится при 950 °С необходимо, чтобы в реакторе не содержалось не только O₂, но и N₂, так как было установлено, что при отжиге, проводившемся при температурах выше 950 °С, в атмосфере N₂ пленка превращалась в смесь TiN и Si. Образование TiN нежелательно, поскольку, хотя TiN и является проводящей пленкой, обладает удельным сопротивлением в несколько раз выше, чем TiSi₂ [8].

В полученных пленках были измерены внутренние напряжения по изгибу подложек перед осаждением пленок, после него и после отжига в печи при 650 и 800 °С. В качестве подложек использовался чистый и окисленный Si. Было установлено, что температура отжига не влияет на величину внутренних напряжений. Некоторое различие в значениях внутренних напряжений было обнаружено для образцов с предварительной очисткой в NF₃. Результирующие напряжения в слоях всегда были растягивающими. Основная причина возникновения таких напряжений – различие в коэффициентах теплового расширения между пленкой и подложкой.

Дальнейшее исследование свойств ХГПО пленок силицида титана показало, что на поверхности слоев может быть выращен SiO₂ в парах H₂O при 800 °С или в сухом O₂ при 900–950 °С. Обычно пленки силицида титана имеют избыток Si [1], который и будет расходоваться на выращивание окисла. Если потребуются более толстые слои, существуют две возможности для их получения: либо вырастить более толстый слой аморфного Si под слоем TiSi₂ или над ним, либо использовать Si подложки. При этом необходимо очень тщательно очищать поверхность подложки перед осаждением, так как примеси на поверхности раздела пленка-подложка или в слое силицида препятствуют диффузии Si к поверхности, и в результате пленка TiSi₂ превращается в смесь окислов Si и Ti. Плазменное травление в NF₃ не оставляет заметных следов примесей на поверхности.

При сухом травлении в Cl₂, Cl₂/H₂ или Cl₂/SF₆ наблюдался подогрев ХГПО пленок TiSi₂, как после осаждения, так и после отжига. Анизотропное травление слоев силицида титана было получено при использовании CCl₄/H₂. Скорости травления следующие: 1 – силицид титана после осаждения – 5 нм/с, а после отжига – 4,7 нм/с; 2 – поликремний – 3,7 нм/с; 3 – термический окисел – 0,6 нм/с; 4 – позитивный резист – 1,3 нм/с.

Таким образом, метод ХГПО дает возможность получать слои силицида титана хорошего качества со стабильным травлением, которые могут успешно использоваться при производстве полупроводниковых приборов.

ХГПО характеризуется высокой чистотой процесса и возможностью осаждать однородное покрытие на рельефе, что дает этому методу определенные преимущества перед ФГО.

Выводы

Проведено исследование свойств пленок силицида титана, полученного методом химического газофазного плазмоактивированного осаждения. Показано, что удельное сопротивление слоев силицида титана, полученных методом ХГПО, достигает низких значений при более низких температурах отжига, что обусловлено малым содержанием примесей в пленках, а при ускоренном отжиге в интервале температур 600–950 °С, отношение Si/Ti становится равным 2. Показано, что на поверхности пленок силицида титана может быть выращен SiO₂ в парах H₂O при 800 °С или в сухом O₂ при 900–950 °С. Показано, что пленки силицида титана, полученного методом химического газофазного плазмоактивированного осаждения могут успешно использоваться при производстве полупроводниковых приборов и ИС.

Библиография

1. Мустафаев Г.А., Черкесова Н. В. Силициды тугоплавких металлов: учебное пособие. Нальчик, 2021. 95 с.
2. Yang L.Y., Zhang D.H., Li C.Y., Foo P.D. Comparative study of Ta, TaN and Ta/TaN bi-layer barriers for Cu-ultra low-k porous polymer integration // *Thin solid films*. 2004. P. 176–181.
3. Громов, Д.Г., Мочалов А.И. Свойства контактной системы TiN/CoSi₂, сформированной твердофазным синтезом из пленки сплава Ti–Co–N // *Известия вузов. Электроника*. 1998. № 1. С. 24–30.
4. Mustafaev G.A., Khasanov A.I., Cherkesova N.V., Mustafaev A.G. Technology for the formation of refractory metals for micro- and nanoelectronics products // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences. 2020. P. 12048.
5. Патент РФ № 2698540. Способ изготовления контактно-барьерной металлизации / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев. Опубл. 28.08.2019. Бюл. № 13.
6. Патент РФ № 2751983. Способ изготовления силицида титана / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова. Опубл. 21.07.2021. Бюл. № 21.
7. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Панченко В.А., Черкесова Н.В. Метод ионного перемешивания для формирования силицидного слоя // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. № 12. С. 868–874.
8. Громов Д.Г., Мочалов А.И., Пугачевич В.П., Сулимин А.Д., Евдокимов В.А., Волк Ч.П. Самосовмещенное формирование контактного слоя CoSi₂ и диффузионно-барьерного слоя TiN // *Известия вузов. Электроника*. 1999. № 3. С. 20–25.