

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА АТОМНОЕ ОТНОШЕНИЕ Si/МЕТАЛЛ

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

С увеличением степени интеграции и уменьшением размеров элементов СБИС проблемы создания контактов и межсоединений к сверхтонким структурам, невозможно решить с помощью только металлических пленок возрастают требования по обеспечению термической стабильности материалов, используемых в качестве контактов и межсоединений. Перспективными материалами для использования в системах металлизации являются силициды тугоплавких металлов. В работе для оценки термической стабильности силицидов исследовано изменение атомного отношения Si/металл в пленках силицидов тугоплавких металлов W, Mo и Ta, подвергнутых отжигу в инертном газе и термическому окислению. Показано, что в результате тепловой обработки, толщина пленок, обогащенных кремнием уменьшается, а пленок обогащенных металлом – увеличивается. Термообработка пленок TaSix, WSi_y и MoSi_z на кремниевых подложках, приводит к равновесным значениям параметров: $x = y = 2,2$, $z = 2,1$, сохраняющимся вне зависимости от характера среды осаждения.

Ключевые слова: пленка, силицид тугоплавких металлов, граница раздела, легирование, подложка, окисление, термообработка, диффузия.

RESEARCH OF THE EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE OF REFRACTORY METAL SILICIDE FILMS ON THE ATOMIC RATIO Si/METAL

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

¹Kabardino-Balkarian State University

²Dagestan State University of National Economy

With an increase in the degree of integration and a decrease in the size of VLSI elements, the problems of creating contacts and interconnects to ultrafine structures cannot be solved using only metal films – the requirements for ensuring the thermal stability of materials used as contacts and interconnects increase. Refractory metal silicides are promising materials for use in metallization systems. In order to evaluate the thermal stability of silicides, we studied the change in the Si/metal atomic ratio in films of silicides of refractory metals W, Mo, and Ta subjected to annealing in an inert gas and thermal oxidation. It is shown that, as a result of heat treatment, the thickness of silicon-enriched films decreases, while that of metal-enriched films increases. Heat treatment of TaSix, WSi_y, and MoSi_z films on silicon substrates leads to equilibrium values of the parameters: $x = y = 2,2$, $z = 2,1$, which remain irrespective of the nature of the annealing environment.

Keywords: film, refractory metal silicide, interface, doping, substrate, oxidation, heat treatment, diffusion.

Введение

Силициды металлов получают большее распространение в качестве материалов контактов и межсоединений сверхбольших интегральных схем (СБИС) [1–7]. Уменьшение размеров элементов БИС, обусловленное постоянным совершенствованием технологии, привело к ужесточению требований к материалам, применяемым при изготовлении БИС [8, 9]. В работе для оценки термической стабильности силицидов исследовано изменение атомного отношения Si/металл в пленках силицидов тугоплавких металлов W, Mo и Ta, подвергнутых отжигу в инертном газе и термическому окислению.

Результаты и обсуждение

Пленки силицидов осаждались в установке магнетронного распыления с двумя катодами – из тугоплавкого металла и кремния Si, легированного сурьмой Sb. Регулировка мощности позволяла получать пленки с различными отношениями Si/металл на подложках (100) Si или SiO₂. Пленки TaSi_x и WSi_x осаждались при скорости вращения подложки 5 об./мин, а пленки MoSi_x – при скорости 15 об./мин.

Во всех случаях толщина пленок была равна 250 нм. В табл. 1 приведены состав пленок силицидов тугоплавких металлов.

Таблица 1

Состав плёнок силицидов тугоплавких металлов

WSi _{2,3}	TaSi _{1,8}	MoSi _{2,0}
WSi _{2,5}	TaSi _{2,2}	MoSi _{2,4}
WSi _{2,7}	TaSi _{2,6}	MoSi _{2,9}
WSi _{2,9}	TaSi _{3,0}	

Отжиг слоев производился в атмосфере Ar при температуре 920 и 1100 °С. Окисление проводилось во влажном водяном паре при 920 °С в течение 40 мин после предварительного отжига в атмосфере Ar при 700 °С [10].

Состав пленок силицидов контролировался методом обратного рассеяния ионов ⁴He⁺ с энергией 2,3 МэВ. Полученные спектры энергетических потерь преобразовывались в зависимости концентрации от глубины.

На *рис. 1* приведен спектр обратного рассеяния для осажденной пленки силицида Ta.

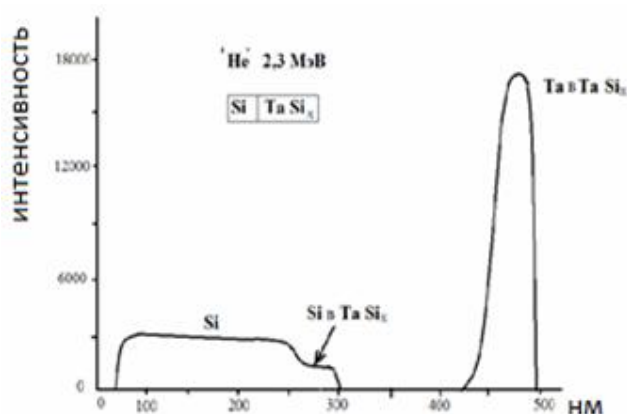


Рис. 1. Спектр обратного рассеяния для осажденной пленки силицида Ta

Пример трансформации этого спектра в зависимость концентрации от глубины приведен на *рис. 2* (подложка Si).

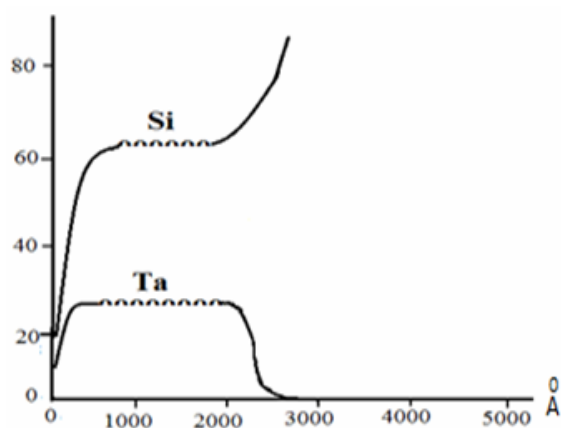


Рис. 2. Зависимость концентрации от глубины

Отношение Si/металл в данном случае составляет 2,6 при толщине пленки TaSi_x 240 нм. В результате отжига при температуре 920 °С в течение 30 мин отношение Si/металл изменяется до 2,2, а толщина слоя составляет 230 нм. Отжиг той же длительности при 1100 °С дает более сложную картину: плоский участок зависимости, характеризующий слой TaSi_{2,2} толщиной 90 нм вблизи поверхности пленки, сменяется протянувшимся на 200 нм хвостом, где концентрация металла медленно падает до нуля, а концентрация Si растет, достигая значения концентрации в объемном материале. Появление хвоста может быть связано с тем, что при температуре ≥ 1100 °С становится все более благоприятным эпитаксиальное осаждение атомов Si на поверхность монокристаллического Si. Другая причина может заключаться в шероховатости границы раздела силицид/Si при высоких температурах.

Отжиг при 920 °С в течение 240 мин той же пленки TaSi_x не вызывает изменения профиля обратного рассеяния по глубине, полученного в результате получасового отжига при той же температуре. Стехиометрия и толщина этого слоя силицида не изменяются и после окисления в водяном паре при 920 °С в течение 40 мин.

Сравнение результатов отжига при 1100 °С в течение 30 и 120 мин показывает, что последний дает обогащенный Si силицид вблизи поверхности (Si/Ta-2,3) при несколько более длинном хвосте.

При окислении обогащенной Ta пленки TaSi_{1,8} толщиной 260 нм наблюдается сегрегация избыточного металла на поверхности и образование лежащего ниже слоя TaSi_{2,2} толщиной 270 нм. Отжиг той же пленки не вызывает сегрегации Ta, однако приводит к образованию слоя TaSi_{2,2} толщиной 290 нм.

Аналогичные эксперименты проводились и с пленками силицидов Mo и W, которые имеют различные атомные отношения Si/металл сразу после осаждения. Результаты для пленок силицидов трех видов суммированы на *рис. 3–5*, где изображены зависимости атомных отношений Si/металл Ta, W и Mo, соответственно, от различных видов обработки.

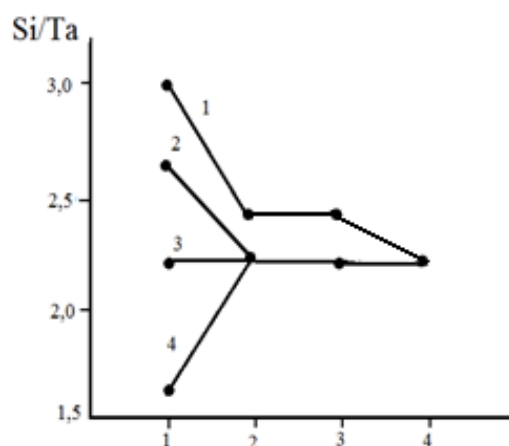


Рис. 3. Зависимости атомных отношений Si/металл Ta от различных видов обработки

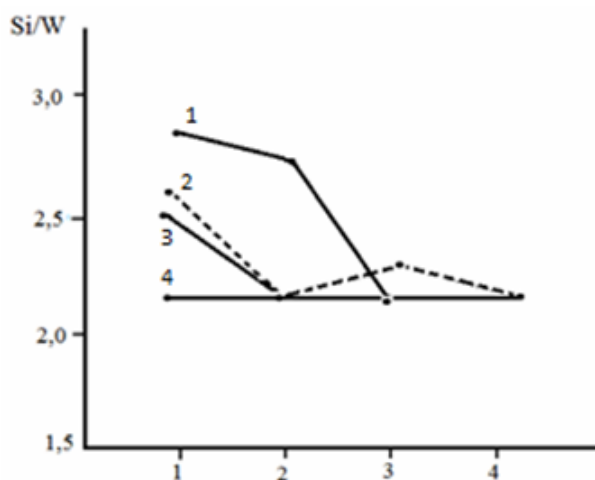


Рис. 4. Зависимости атомных отношений Si/металл W от различных видов обработки

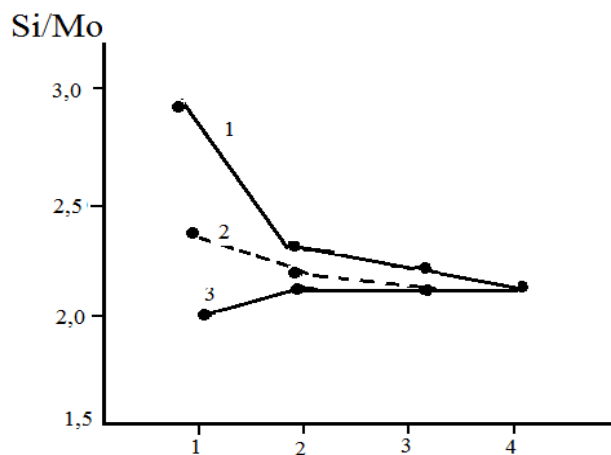


Рис. 5. Зависимости атомных отношений Si/металл Mo, от различных видов обработки

Здесь: 1 – сразу после осаждения (по данным обратного рассеяния), 2 – отжиг в Ar при 920 °C в течение 30 мин, 3 – окисление во влажном паре при 920 °C в течение 40 мин, 4 – отжиг в Ar при 1100 °C в течение 30 мин.

Как видно из рис. 3 и 4, в пленках силицидов Ta и W на Si отношение Si/металл после тепловой обработки стремится к ~ 2,2, в то время как стехиометрия пленок MoSi₂ стремится к ~ 2,1 (рис. 5). Эти результаты в определенных пределах не зависят от стехиометрии пленок силицидов сразу после осаждения.

Те же виды термообработки не вызывают заметных изменений стехиометрии пленок силицидов, осажденных на подложки SO₂. Это свидетельствует о том, что силициды не могут обмениваться атомами Si с подложкой SiO₂ с той же легкостью, какая наблюдается для подложек Si.

Выводы

Показано, что термообработка полученных одновременным осаждением компонентов пленок TaSi_x, WSi_y и MoSi_z (x, y, z в пределах 1,8–3,0) на подложках Si приводит к равновесным значениям параметров: x = 2,2, y = 2,2, z = 2,1. Эти изменения стехиометрии сохраняются вне зависимости от того, является ли среда инертной или окисляющей. Обогащенные Si дисилициды, имеющие сразу после осаждения отношения Si/металл больше указанных выше равновесных значений, будут при термообработке отдавать атомы Si подложке. То есть, обогащенные Si пленки будут уменьшать свою толщину, а обогащенные металлом увеличивать ее в результате тепловой обработки.

При термообработке пленок силицидов на SiO₂ не выявлено изменений стехиометрии. Вероятно, силициды не могут терять или приобретать атомы Si в подложке SiO₂ с той легкостью, какая наблюдается для подложки Si.

Высокотемпературный (≥ 1100 °C) отжиг силицидов на Si приводит к заметному расширению границы раздела силицид/Si, которое скорее всего связано с ее неровностью при высоких температурах. Этот эффект устанавливает верхний предел термообработки силицидов. Основной пик соответствовал энергии 1,513 эВ. Изучение однородности слоев по толщине и составу показало, что изменение состава было менее 1 %.

Библиография

1. Einspruch N.G., Cohen S.S., Gildenblat G.S. VLSI Electronics: Microstructure Science: VLSI Metallization. Academic Press, 1987. 454 p.
2. Erler F., Romanus H., Lindner J., Spiess L. High Temperature Stable WSi₂-Contacts on p-6H-Silicon Carbide // MRS Proceedings. 1999. V. 572. P. 111–116.
3. Королёв М.А., Крупкина Т.Ю., Ревелева М.А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем. Ч. 1: Технологические процессы изготовления кремниевых интегральных схем и их моделирование / под общей ред. чл.-корр. РАН проф. Ю.А. Чаплыгина. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007. 400 с.

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. 12048–012048.
5. Hoon J.-W., Chan K.-Y., Tou T.-Y. DC magnetron sputter – deposited tungsten silicide films for microelectronic applications // Microelectronics International. 2011. V. 28, N. 2. P. 30–33.
6. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Влияние конструкции на характеристики субмикронных КНИ МОП-транзисторов // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 7. С. 8–13.
7. Koike J., Hosseini M., Ando D., Sutou Y. New contact metallization scheme for finfet and beyond // 2018 IEEE 2nd Electron Devices Technology and Manufacturing Conference. 2018. P. 169–171.
8. Qu X.-P., Lu H., Peng T., Ru G.-P., Li B.Z. Effects of preannealing on the diffusion barrier properties for ultrathin W–Si–N thin film // Thin Solid Films. 2004. V. 67. P. 462–463.
9. Babbar H.L., Anagnostopoulos C.N., Fischer J.R. Al/SiO₂/WSi₂/Si double-level metallization for charge-coupled-device imagers // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 1985. V. 3, N. 6. P. 1645–1649.
10. Патент РФ № 2539801. Способ изготовления тонкого слоя диоксида кремния / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Опубликовано 27.01.2015. Бюл. № 3.