

## ФОРМУВАННЯ СИЛІЦИДІВ МЕТАЛУ ПРИ ІОННОМУ БОМБАРДУВАННІ ШАРУВАТИХ СТРУКТУР

д.ф.-м.н. А.К. Гнап, Г.В. Прохоров, к.ф.-м.н. М.М. Пеліхатий, Б.А. Гнап

*Проведено дослідження процесів формування для наноелектроніки силіцидів в шаруватих структурах тугоплавких структур метал-кремній (Me, W, Mo, Ti, V) методом зворотного розсіювання іонів.*

**Постановка проблеми.** Метод зворотного розсіювання високоенергетичних іонів знайшов широке використання у вивченні іонно-легованих напівпровідників та структур на основі метал-напівпровідник [1, 2].

Формуванням силіцидів металів дослідники займаються давно і серйозно (фірми Японії, США), бо це ті матеріали, які можуть бути заміною полікристалічного кремнію в розводці великих інтегральних схем, так як мають більшу від нього провідність [3, 4]. Такі матеріали можливо стравлювати (без використання розчинів кислот) плазовими потоками фтористих газів ( $CF_4$ ,  $SF_6$ ). При високотемпературній обробці силіцидів, на їх поверхні можна утворювати захисні плівки  $SiO_2$ .

Відомо, що тонкі плівки силіцидів металів формуються термічним та електронно-променевим напиленням кремнію та металу з двох джерел на підкладку, після чого проводять відпал одержаних структур при високих температурах.

**Мета дослідження.** Високі температури в процесах наноелектроніки небажані, тому нами було проведено дослідження процесів формування силіцидів при низьких температурах за рахунок іонного бомбардування.

**Експериментальні методи і зразки.** Напилення плівок тугоплавких металів проводилось термічним розпиленням. Перед нанесенням металу кремнієві підкладки стравлювались в розчині з буферними домішками, щоб власний окисел кремнієвої пластинки не перешкоджав утворенню силіциду. Металеві плівки заданої товщини напиляли на зразки, що були вирізані з однієї кремнієвої пластини.

Опромінення шаруватих структур проводилось на електростатичному прискорювачі іонами аргону ( $E = 800$  кеВ) дозами  $D_1 = 10^{16}$  см<sup>-2</sup> і  $D_2 = 5 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> при  $T = 300$  °С і при кімнатній температурі. Густина струму пучка іонів підтримувалась постійною ( $10^4$  мкА/м<sup>2</sup>). Іонами Ag<sup>+</sup> опромінювались шаруваті структури з товщинами металевих плівок: Мо

(h = 2500 Å), W (h = 2000 Å), Ti (h = 3000 Å), V (h = 3000 Å). Вибір товщини плівок визначався вимогами максимального виходу з металевого шару атомів віддачі (при заданій енергії пучка іонів аргону).

Для обчислення середніх значень проєктованих пробігів  $R_p$  первинно зміщених іонів в мішенях (шаруватих структурах) використовувалася наближена формула Шіотта [5]:

$$\bar{R}_p = \frac{60E(\text{кеВ}) M_2 (M_1 + M_2) (z_1^{2/3} + z_2^{2/3})^{1/2}}{\rho(\text{г/см}^3) z_1 z_2 M_1},$$

де  $M$  – маса падаючого іона;  $z_1$  та  $z_2$  – заряди ядер падаючого іона та атому зразка;  $E$  – енергія пучка іонів (кеВ);  $\rho$  – густина речовини (в г/см<sup>3</sup>).

Отримані у відповідності з формулою розраховані значення пробігів іонів  $\text{Ar}^+$  у досліджуваних зразках наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Значення  $R_p$ [Å], розраховані за формулою

Іон/зразок	Енергія іонів, кеВ				
	200	400	600	800	1000
$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{V}$	782	1564	2346	3128	3910
$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Mo}$	704	1408	2112	2816	3520
$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{W}$	492	984	1476	1968	2460
$\text{Ar}^+ \rightarrow \text{Si}$	1800	3600	5400	7200	9000

Для аналізу процесів утворення силіцидів під час бомбардування іонами аргону проводилася реєстрація спектрів зворотного, резерфордівського розсіювання протонів ( $E = 1 \text{ MeV}$ ) від опромінених шаруватих структур і контрольних неопромінених зразків. Енергетичні спектри зворотно розсіяних протонів від структур Mo-Si, V-Si, Ti-Si, W-Si і чистого кремнію, наведені на рис. 1 – 3. На кожному зразку були дві зони, які опромінювалися різними дозами  $D_1 = 10^{16}$  і  $D_2 = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . За одержаними спектрами визначалася залежність розподілу домішок тугоплавких металів в кремнії від дози, температури опромінення та порівнювали їх зі спектром зворотного розсіювання від чистого кремнію.

Плівки металів видаляли з поверхні опромінених і контрольних зразків з використанням травників [5]:

Mo – 1,5%  $\text{H}_2$  (киплячий розчин);

V –  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$  (при  $T = T_{\text{кімн.}}$ );

W – 2 ч 25%  $\text{CuSO}_4 + 1 \text{ ч } \text{HNO}_4\text{OH}$  (травник Мілнера-Сааса);

Ti –  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$  (при  $T = T_{\text{кімн.}}$ ).

Травлені зразки відмивали в дистильованій деіонізованій воді і сушили потоком сухого повітря, після чого проводилася реєстрація спектрів зворотного розсіювання протонів.

**Результати досліджень.** Профілі розподілу V і Mo, одержані розрахунком спектрів зворотного розсіювання від зразків, в яких були видалені плівки металу, наведено на рис. 1.

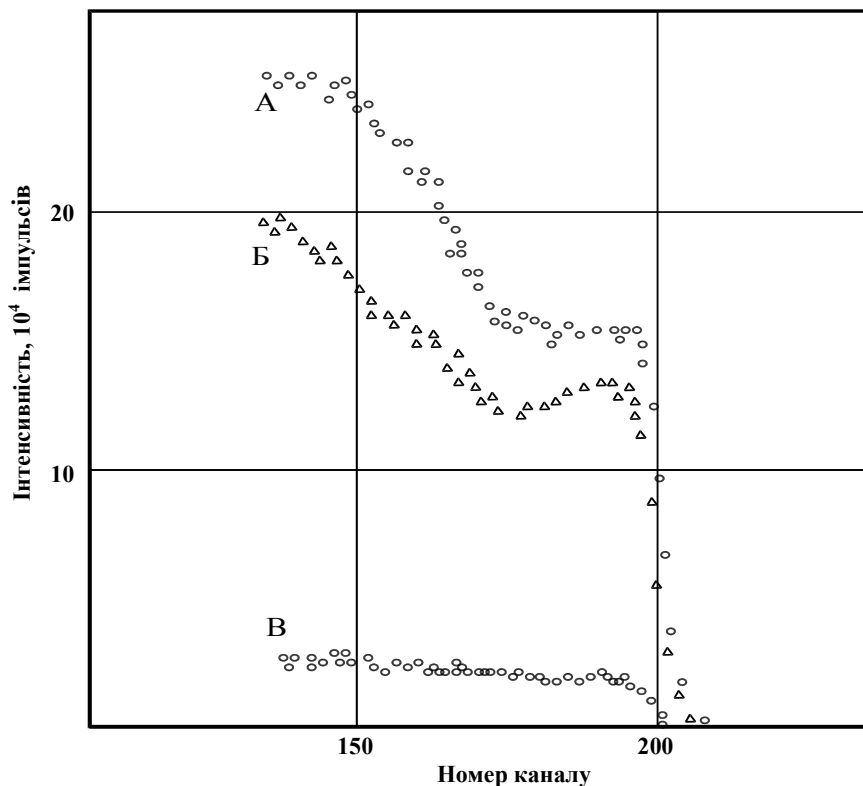


Рис. 1. Спектри зворотного розсіювання протонів від структури V-Si, опроміненої іонами аргону ( $E = 800$  кеВ,  $D = 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ ) після стравлювання плівки металу: А –  $h = 2000$  Å; Б –  $h = 1000$  Å, В – кремнію

Розглянемо умови формування силіциду в структурі Ni-Si. Утворення нікелевого силіциду між плівкою Ni і поверхневим шаром кремнію проходить послідовно стадії росту трьох фаз: силіцид, збагачений металом  $Ni_2Si$ , моносиліцид  $NiSi$ , дисиліцид  $NiSi_2$ . На рис. 2 показано спектри, які свідчать про утворення  $Ni_2Si$  і  $NiSi$ . При більш високих температурах утворюється  $NiSi_2$ . Встановлено, що ця фаза зростає епітаксially на Si. Ріст фази  $Ni_2Si$  починається на поверхні розділу між Ni і Si при температурах 200 – 250 °С. Кінетика росту  $Ni_2Si$  відповідає параболічній залежності товщини шару  $Ni_2Si$  від часу відпалу. Енергія утворення  $Ni_2Si$  в температурному інтервалі 200 – 325 °С –  $1,5 \pm 0,2$  еВ.

Аналогічні дослідження кінетики росту було проведено для двох високотемпературних фаз NiSi і Ni<sub>2</sub>Si. Перехід Ni<sub>2</sub>Si в NiSi починається на поверхні розділу між Si і Ni<sub>2</sub>Si. Утворення NiSi відбувається з більшою швидкістю при температурах вищих 350 °С, і фаза, що утворилася, залишається стабільною до 750 °С. При температурах, вищих 750 °С, на кремнієвих підкладках відбувається епітаксимальний ріст NiSi<sub>2</sub>. Якщо замість термічного відпалу скористатися для формування силіцидів Ni в структурах Ni-Si

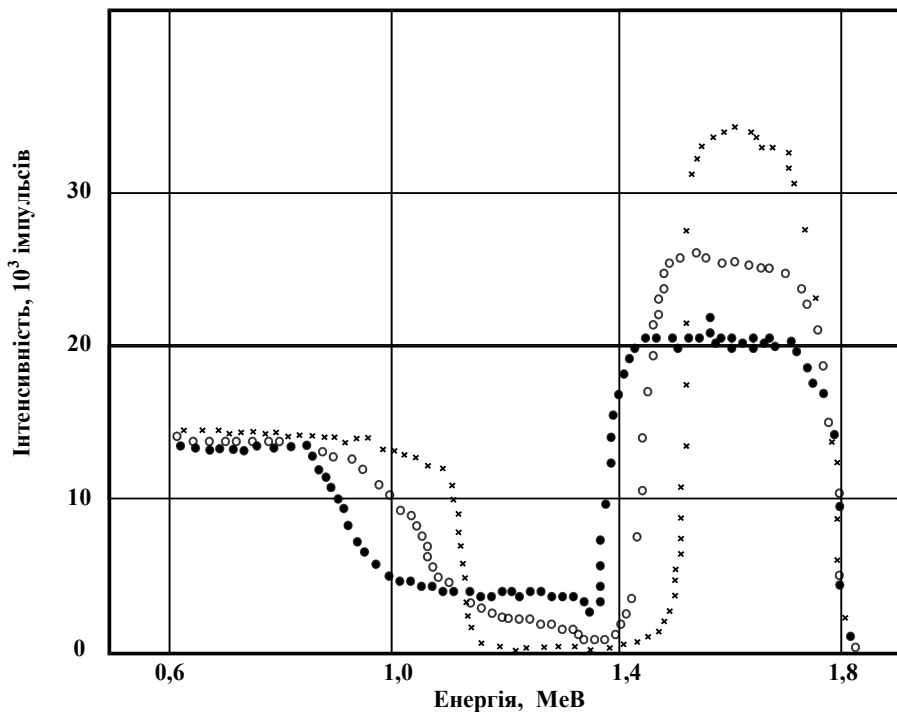


Рис. 2. Спектри зворотного розсіювання протонів від структури Ni-Si, які показують утворення Ni<sub>2</sub>Si і NiSi: x – після наплення півки Ni ( $h = 2000 \text{ \AA}$ ); o – відпал структури при 350 °С на протязі 20 хвилин (утворення Ni<sub>2</sub>Si); • – відпал структури при 400 °С на протязі 2-х годин (утворення NiSi)

імплантацією інертних газів, наприклад, Ag, то ріст нової фази спостерігається при імплантації іонів Ag<sup>+</sup> ( $E = 1 \text{ MeV}$ ) навіть при кімнатній температурі. Опромінення при  $T = 150 \text{ °C}$  сприяє формуванню дисиліциду NiSi<sub>2</sub>. Опромінення зразків різними дозами показало, що товщина силіциду збільшується лінійно. В досліджуваних системах, які включають тугоплавкі метали, дисиліцид є домінуючою зростаючою фазою без проходження етапів утворення моносиліциду.

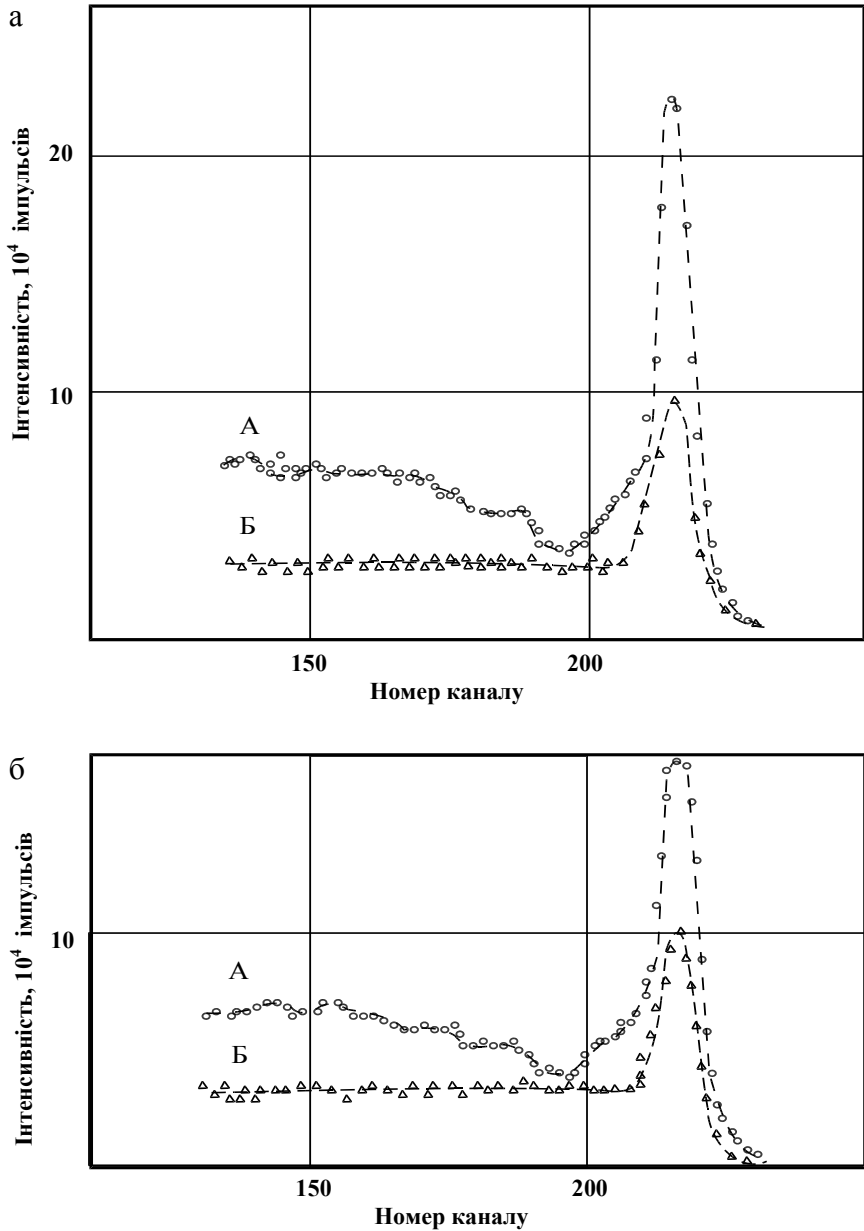


Рис. 3. Спектри зворотного розсіювання протонів від структури W-Si, що була опромінена іонами аргону ( $E = 900$  кеВ): а – товщина півки  $h = 3000\text{\AA}$ ; доза  $D = 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ ; б – А – температура опромінення  $20^\circ\text{C}$ ; Б –  $T = 300^\circ\text{C}$ ; товщина півки  $h = 2000\text{\AA}$ ; доза  $D = 5 \cdot 10^{15}$   $\text{см}^{-2}$

Розглянемо структуру ванадій на кремнії. В процесі напилення плівки V на кремнієву підкладку дифузія атомів металу в кремній не спостерігається, про що свідчить якісне співпадання спектру зворотнього розсіювання та чистого кремнію із спектром зворотного розсіювання контрольного непроміненого зразка з плівкою V і після її стравлювання (рис. 1).

Енергетичний спектр протонів ( $E = 1 \text{ MeV}$ ), зворотно розсіяних від структури V-Si (товщина плівки  $h = 3000 \text{ \AA}$ ), що була попередньо опромінена іонами  $\text{Ag}^+$  ( $E = 800 \text{ keV}$ ,  $D = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), наведений на рис. 1, показує, що іонне опромінювання супроводжується проникненням іонів V в кремнієву підкладку. Про це свідчать фактори:

- зміна профілю розподілу кремнію;
- зміщення ванадієвої частини спектру в область низьких енергій;
- зменшення висоти піку V.

Результати порівняння глибини і форми кремнієвого плато опроміненого і контрольного зразків V-Si дозволяють стверджувати, що утворюється сполучення  $\text{VSi}_2$ .

Таким чином, при реакції ванадію з Si єдина фаза, яка зростає, є дисілідид. Початковий ріст  $\text{VSi}_2$  протікає за лінійним законом. Кінетика росту відповідає параболічному закону з енергією активації 2,1 eV. Можна припустити, що відхилення від лінійної залежності зумовлено тим, що ріст фази дисілідиду обмежується дифузією через зростаючу плівку.

Аналіз спектрів зворотного розсіяння протонів від опромінених шаруватих структур Mo-Si, W-Si й Ti-Si показує, що як і у випадку структури V-Si, в результаті опромінення іонами  $\text{Ag}^+$  при  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  утворюються дисілідиди  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  і  $\text{TiSi}_2$ , хоча на діаграмах стану тугоплавкий метал – кремній присутні й інші фази. Відносно формування силіцидів в структурі Ti-Si, то при опроміненні зразків іонами  $\text{Ag}^+$  при кімнатній температурі утворюється сполучення TiSi. Дисілідиди тугоплавких металів, які спостерігаються, як правило, виявляють лінійну залежність росту на ранній стадії реакції. Однак присутність проміжного окисного шару між металом і кремнієм може перешкоджати утворенню силіциду.

Тому при виборі технологічної схеми металізації для виробництва необхідно передбачити операцію видалення окисного шару, так як наявність окисних плівок під шаром металу може призвести до небажаних ефектів.

Тугоплавкі метали такі, як Ti й V, утворюють і окисли, і силіциди. Нанесені на товсті шари окислу, вони формують сильні адгезійні зв'язки. Тому Ti і V можна застосовувати як проміжні шари між шаром окислу і металами із слабкою адгезією. Але ці ж метали утворюють і окисні шари.

Обробка одержаних спектрів зворотного розсіювання протонів від опромінених структур тугоплавкий метал – кремній проводилася за методи-

кою, яка базується на можливості визначення залежності гальмуючої здатності від енергії. В результаті виконаних розрахунків та проведеного аналізу визначено оптимальне співвідношення між товщиною плівки металу і енергією бомбардуючих іонів, при якому спостерігається максимальний ефект потрляння атомів тугоплавкого металу до кремнієвої підкладки.

Одержані результати співпадають з даними роботи [4], в якій проведено порівняння процесів твердофазного утворення силіцидів методами відпалу і іонного легування та показано, що силіциди, які були сформовані під час звичайної термообробки і зумовлені проникненням іонів, мають однакові характеристики.

В звичайних процесах дисиліциди тугоплавких металів починають утворюватися при відпалі при температурах приблизно 600 °С, не дивлячись на різницю в температурах плавлення цих матеріалів. Це означає, що перенесення атомів тугоплавкого металу до місця реакції не є лімітованим процесом. В протилежному разі спостерігався б значно більш широкий температурний інтервал утворення силіцидів.

Утворення силіцидів, збагачених металом, при 200 °С, що складає близько 30% абсолютної температури плавлення Si, формулює питання щодо механізму, який забезпечує при таких низьких температурах відрив атомів Si від власної решітки. Надходженням атомів Si до місця реакції обмежуються процеси утворення як дисиліцидів, так і силіцидів, збагачених металом. Механізм надходження Si при високих температурах може бути іншим, ніж при низьких температурах. При температурах вище 600 °С енергія фононів в Si достатня для відриву атомів Si від поверхні. При температурах нижче 200 °С, енергії фононів не вистачає для розриву ковалентних зв'язків в кремнії, тому спрацьовує інший механізм вивільнення атомів Si з кристалічної решітки.

Найважливіше в кінетиці утворення силіциду – це забезпечення надходження атомів Si до місця реакції при розриві зв'язків. При утворенні дисиліцидів тугоплавких металів розрив зв'язків відбувається в ослаблених точках поверхні Si, таких, як перехили і сходи на дислокаціях. Необхідна висока температура, щоб енергія фононів була достатньою для вивільнення поверхневих атомів. Надходження атомів кремнію обмежується швидкістю розриву зв'язків. Тому збільшення товщини шару дисиліциду на ранній стадії відбувається лінійно.

Можна припустити, що процес формування силіцидів тугоплавких металів при нагріванні кремнію до 300 °С і опромінення іонами Ar<sup>+</sup> (E = 800 кеВ) призводить до радіаційно-стимульованої дифузії, на той час, як динамічні ефекти перемішування за рахунок атомних зіткнень незначні. При збільшенні товщини плівки Mo більше 2500 Å (для структури V-Si понад 3000 Å)

силіциди не утворюються. Хоча, як показують проведені розрахунки, пробіг іонів  $Ag^+$  в  $Mo$  при  $E = 1 \text{ MeV}$  складає  $3520 \text{ \AA}$ , а в  $V$  –  $3910 \text{ \AA}$ . З точки зору теорії при товщині плівки, яка співпадає з довжиною пробігу  $R_p(\text{Å})$  при даній енергії повинен спостерігатись ефект імплантації. Одержані розходження експериментальних даних з теоретичними розрахунками підтверджують висновок, що за формування силіцидів відповідальні процеси радіаційно-стимульованої дифузії. Переміщення атомів  $Mo$  і  $V$  в кремнієву підкладку за рахунок механізму пружних зіткнень, мабуть є незначними.

**Висновки.** Таким чином, аналіз одержаних результатів показує, що опромінення структур тугоплавких метал-кремній іонами  $Ag^+$  при вказаних режимах призводить до проникнення атомів металу в кремній і до формування силіцидів тугоплавких металів ( $MoSi_2$ ,  $WSi_2$ ,  $VSi_2$  і  $TiSi_2$ ). Крім того, здатність тугоплавких металів  $V$  і  $Ti$  утворювати окисли і силіциди (наприклад, формування  $TiSi$  при опроміненні іонами  $E = 800 \text{ keV}$  при  $T = T_{\text{кімн}}$ ) можна використовувати для створення проміжних сполучених шарів між металом і  $SiO_2$  при розробці технологічної схеми металізації багатощарових структур.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Шипатов Э.Т. Обратное рассеяние быстрых ионов. – Ростов: Изд. Ростов. ун-та, 1988. – 151 с.
2. Гражданкин В.Н., Шипатов Э.Т. Восстановление спектров упругого рассеяния ионов // Изд. СССР, Физика. – 1983. – Вып. 9. – С. 124.
3. Таруи Я. Основы технологии СБИС. Пер. с японск. – М.: Радио и связь, 1985. – 480 с.
4. Вербицкий В.Г. Ионные нанотехнологии в электронике. – К.: МП „Леся”, 2002. – 376 с.
5. Бекерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.

Надійшла 2.04.2004

**ГНАП Арлен Карлович**, д.ф.-м.н., професор, професор кафедри вищої математики і фізики Харківського національного аграрного університету. В 1965 році закінчив ХГУ. Область наукових інтересів – радіофізика та електроніка.

**ПРОХОРОВ Григорій Валерійович**, аспірант Української Національної академії зв'язку (м. Одеса). Область наукових інтересів – радіофізика та електроніка.

**ПЕЛІХАТИЙ Микола Михайлович**, к.ф.-м.н., старший науковий співробітник, завідувач науково-дослідної лабораторії. Область наукових інтересів – радіаційна фізика та екологія.

**ГНАП Богдан Арленович**, студент.