

**МАТЕРИАЛЫ**

УДК 621.382.049.77:669.23

**МАТЕРИАЛЫ И ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ САМОСОВМЕЩЕННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР ИЗДЕЛИЙ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

В.В. БАРАНОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*Поступила в редакцию 19 ноября 2003*

Систематизированы опубликованные результаты исследований автора в области материалов пленочных элементов твердотельных приборов и интегральных микросхем и технологии их формирования с использованием принципа самосовмещения топологического рисунка. Рассмотрены физические основы создания самосовмещенных твердотельных структур с заданными свойствами на основе силицидов и оксидов переходных металлов, таких, как Ta, Nb, Mo, Al, Ni, Co, Pt, Pd, сплавы W–Ti, Mo–Re и другие на пластинах монокристаллического кремния в инертных и химически активных средах. Кратко описаны использованные методики контроля основных свойств твердотельных структур и важнейшие закономерности их формирования, в том числе, установленные эффекты изменения основного диффундирующего компонента при высокотемпературном синтезе силицидов кобальта, восходящей диффузии при обработке структур ионными пучками высоких энергий, образования "релаксационного слоя" вблизи границы раздела фаз. Приведены сведения об использовании предложенных материалов и разработанных процессов в изделиях твердотельной электроники и микроэлектроники.

*Ключевые слова:* переходные металлы, кремний, твердофазные реакции.

**Введение**

За последние два десятилетия в области материаловедения и технологии тонкопленочных структур и элементов накоплен значительный опыт использования большого числа проводящих материалов, новых технологических процессов и маршрутов применительно к широкому классу полупроводниковых приборов и интегральных микросхем, в том числе высокой степени интеграции. Возрастание требований к их качеству и надежности, масштабирование БИС и СБИС приводят к ужесточению и появлению новых требований, которым должны удовлетворять пленочные структуры. Например, при масштабировании БИС в  $m$  раз сопротивление пленочных проводников изменяется в  $1/m$  раз (даже без учета вертикального масштабирования), а переходное сопротивление контактов — в  $1/m^2$  раз. Свидетельствами повышенного внимания к проблеме получения высококачественных пленочных структур являются возросший на рубеже веков поток научных публикаций и сообщений на научных конференциях и семинарах. Среди ранее опубликованных научных результатов коллег, работающих в этой достаточно широкой области можно отметить публикации [1–6].

При переходе в процессе масштабирования БИС к субмикронным топологическим размерам элементов структуры, в том числе пленочных, большое значение имеет сокращение ко-

личества литографических операций в технологическом маршруте и повышение коэффициента самосовместимости структур, т.е. отношения числа разнотипных фрагментов базовой ячейки, имеющих вертикальные границы, к числу операций литографии в маршруте. Это объясняется тем, что операции литографической обработки вносят негативный вклад в воспроизводимость технологии, т.е. приводят к снижению процента выхода годных кристаллов. Подобная задача решается при максимальном увеличении количества микроциклов (блоков операций) по формированию пленочных структур, не требующих завершающей литографической обработки. Для реализации таких макроопераций достаточно многообещающими являются переходные металлы и их сплавы, в частности металлы платиновой группы [7], а среди технологических методов – процессы, основанные на твердофазных реакциях этих металлических материалов с кремнием и активными газовыми средами, такими, как кислород, азот и некоторые другие [8]. При этом обеспечивается образование переходных слоев контактов металл / кремний с заданными свойствами и формирование эффективных защитно-пассивирующих покрытий заданной топологии на кристаллах БИС или дискретных полупроводниковых приборов без литографических операций.

### Теоретический анализ

Рассматривая физическую модель контакта металл/полупроводник (на рис. 1, *a* для определенности показана модель с полупроводником *n*-типа проводимости), можно записать выражение для высоты барьера Шоттки в следующем виде:

$$\phi_V^n = \kappa (\phi_m - \chi) + (1 - \kappa) (E_o - \phi_o) + \phi_\varepsilon, \quad (1)$$

где  $\kappa = \varepsilon_o \varepsilon_i / (\varepsilon_o \varepsilon_i + q \delta D_s)$ ;  $\phi_m$  — работа выхода электронов из металла;  $\chi$  — энергия электронного сродства полупроводника;  $E_o$  — ширина запрещенной зоны полупроводника;  $\phi_o$  — нейтральный уровень поверхностных состояний, отсчитываемый от потолка валентной зоны;  $\phi_\varepsilon$  — поправка на действие сил изображения;  $\varepsilon_o$  — диэлектрическая постоянная ( $8,86 \cdot 10^{-14}$  Ф·см<sup>-1</sup>);  $\varepsilon_i$  — относительная диэлектрическая проницаемость слоя диэлектрика толщиной  $\delta$  на границе раздела металл / полупроводник;  $q$  — заряд электрона ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл);  $D_s$  — плотность поверхностных состояний [9].

Для контакта того же металла с дырочным полупроводником высота барьера равна

$$\phi_V^p = \kappa (\chi - \phi_m + E_o) + (1 - \kappa) \phi_o + \phi_\varepsilon \quad (2)$$

и при этом выполняется следующее равенство:

$$\phi_V^n + \phi_V^p = E_o, \quad (3)$$

из которого следует, что если какой-либо металл имеет низкий энергетический барьер в контакте с полупроводником одного типа проводимости ( $\phi_V^n$ ), то в контакте с полупроводником противоположного типа проводимости будет образовываться относительно высокий барьер ( $E_o - \phi_V^n$ ).

Данный вывод послужил теоретической основой для создания в планарных полупроводниковых структурах контактных систем, отличающихся металлами, контактирующими с областями противоположного типа проводимости, например эмиттером и базой биполярных транзисторов. Конструктивно такое решение может быть реализовано при использовании пленки, например, из высокочистого алюминия или сплава Al-Si (1,5%) для обеспечения контакта к базе (*p*-Si) и создании дополнительного подслоя, например, из молибдена на участках контакта с эмиттером (*n*-Si). Для мощных СВЧ транзисторов это достаточно простое решение позволило получить приборы, имеющие выходную мощность до 20 Вт на частоте 1 ГГц [10], которые использованы в средствах стыковки космических аппаратов, например, в космическом корабле "Союз" и программе "Союз-Аполлон".

Идея применения различных по физическим свойствам материалов опробована и при создании затворов, расположенных на одном кристалле МОП- транзисторов с индуцированным каналом противоположного типа проводимости [11]. При этом КМОП БИС могут работать при пониженном напряжении питания и имеют лучшую помехозащищенность.

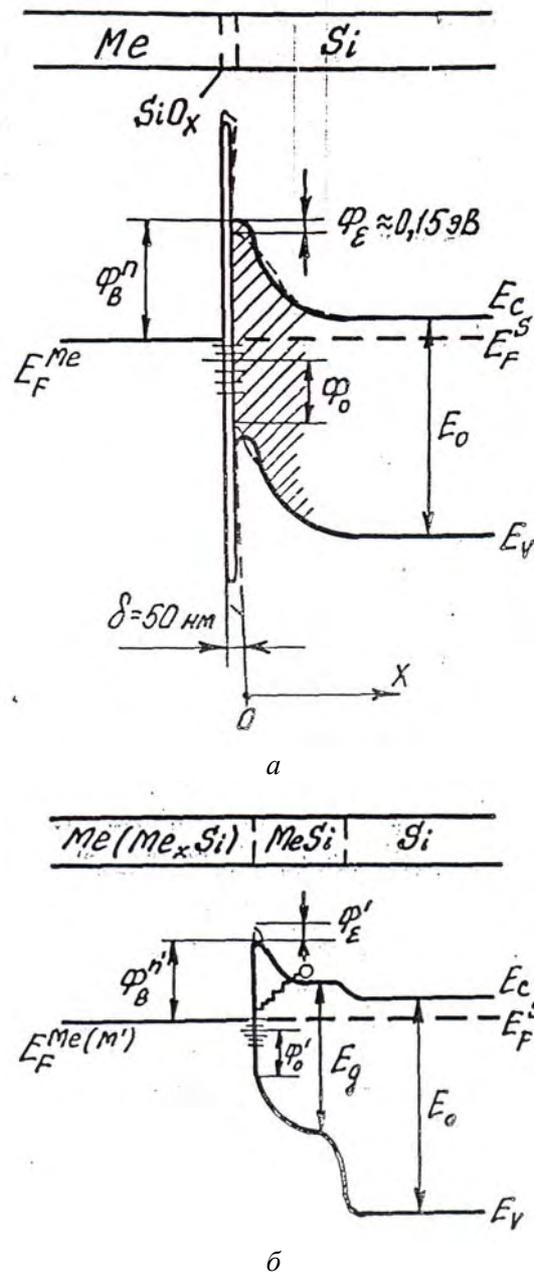


Рис. 1. Физическая (а) и физико-химическая (б) модели контактов металл/*n*-Si

Однако простая физическая модель контактов металл/полупроводник не дает объяснения достаточно низким значениям переходного сопротивления ( $\rho_k$ ) контактов с кремнием на основе большинства силицидобразующих металлов, таких, как Ni, Co, Pt, Pd и др. Так,  $\phi_{Pt} = 5,32 \text{ эВ}$  и в соответствии с физической моделью это должно обеспечивать низкий барьер с *n*-Si и высокий барьер с *p*-Si. Вместе с тем, наблюдается почти полное совпадение значений  $\rho_k$  для омических контактов с кремнием обоих типов проводимости на уровне  $\sim 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  при концентрации примесей в *n*- и *p*-Si порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

В связи с этим [12] предложена физико-химическая модель тонкопленочных контактов силицидобразующих металлов с кремнием, в основе которой лежит обоснованное допущение

того, что в переходном слое существует тонкий слой, имеющий полупроводниковый характер проводимости и более узкую по сравнению с кремнием ширину запрещенной зоны. На рис. 1,б приведена энергетическая диаграмма контакта в *n*-Si, в которой учитывается наличие слоя со свойствами узкозонного полупроводника. В этом случае высоту барьера Шоттки можно представить в виде:

$$\phi_V^{n'} = \kappa' (\phi_m - \chi_{\text{mSi}}) + (1 - \kappa) (\phi_o') - \phi_\epsilon, \quad (4)$$

где  $\kappa' \approx \kappa$ ;  $\phi_m$  — работа выхода электронов из металла или низшего силицида;  $\chi_{\text{mSi}}$  — энергия электронного сродства высшего силицида;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны высшего силицида;  $\phi_o'$  — нейтральный уровень поверхностных состояний.

С учетом того, что

$$\phi_V^{n'} + \phi_V^{p'} = E_g \quad (5)$$

и  $E_g < E_o$  отличия высоты барьеров Шоттки для контактов с кремнием противоположного типа проводимости оказываются меньшими, чем в случае контакта, не имеющего такого переходного слоя.

Снижение высоты барьера Шоттки контактов, например с *n*-Si при переходе от обычной модели к физико-химической, определяется соотношением:

$$\Delta\phi_V^n = \phi_V^{n-} - \phi_V^{n'} \approx \kappa_y [(\phi_m - \phi_{m'}) + (\chi_{\text{mSi}} - \chi)] + (1 - \kappa_y) [(E_o - E_g) + (\phi_o' - \phi_o)] + 2\phi_\epsilon, \quad (6)$$

где  $\kappa_y$  — условное значение коэффициента ( $\kappa_y \approx \kappa$ ).

Из формулы (6) следует, что высота барьера уменьшается тем больше, чем значительнее отличия между  $\phi_m$  и  $\phi_{m'}$ ,  $\chi_{\text{mSi}}$  и  $\chi$ ,  $E_o$  и  $E_g$ ,  $\phi_o'$  и  $\phi_o$ , а также чем больше величина  $\phi_\epsilon$ , которая зависит от уровня легирования и может достигать 0,15 эВ. Следовательно, условия протекания тока через контакт по механизму термоэлектронной эмиссии значительно улучшаются и это способствует снижению величины  $\rho_k$ , особенно при невысоких уровнях легирования кремния. Другой причиной низких значений  $\rho_k$  омических контактов на основе силицидов переходных металлов является образование в переходном слое рекомбинационных центров (на рис. 1,б рекомбинационная составляющая показана зигзагообразной линией).

Экспериментальные результаты исследований электрических свойств контактов на основе силицидов переходных металлов, опубликованные в [13-16], подтверждают выводы, вытекающие из предложенной физико-химической модели.

Пленочные структуры на основе оксидов переходных металлов, формируемые по самосовмещенной технологии, оказывают влияние на дрейф носителей заряда в интегральных биполярных транзисторах вследствие того, что изменяется результирующий связанный заряд пассивирующего диэлектрика, например  $\text{SiO}_2 / \text{Ta}_2\text{O}_5$ , который находится по периферии контактов. В [17], согласно теории Са-Нойса-Шокли, описывающей процессы поверхностной рекомбинации, построена модель процессов дрейфа носителей заряда в транзисторных структурах с учетом влияния пассивирующего диэлектрика. Полученное численными методами решение системы уравнений непрерывности и Пуассона для характерных участков транзисторной структуры позволяет определить, например, величину поверхностной составляющей обратного тока эмиттера в зависимости от плотности заряда в диэлектрике в области как положительных, так и отрицательных значений. На рис. 2 такие зависимости приведены в графическом виде.

Модель, учитывающая влияние двухслойного пассивирующего диэлектрика  $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  на работу диодов Шоттки, построена в [18] в предположении о вкладе в обратный ток двух составляющих — вертикальной и горизонтальной. Итоговая аналитическая зависимость от смещения для второй составляющей  $I_2 = f(V)$ , которая на практике существенно зависит от зарядовых свойств диэлектрика, получена путем интегрирования локальных токов, протекающих через краевые участки шириной  $W$  контакта Шоттки:

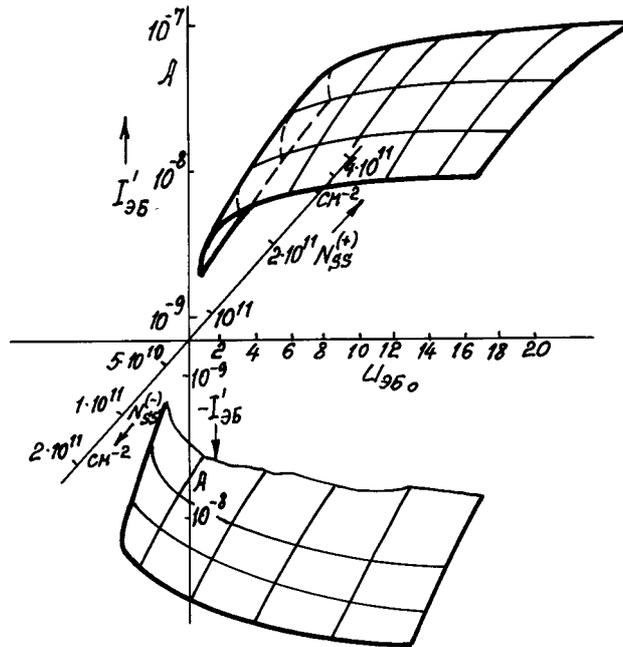


Рис. 2. Зависимости обратного тока эмиттера величины смещения и плотности заряда в пассивирующем диэлектрике

$$r=W,$$

$$I_2(V) = \int S(r) A^{**} T^2 \exp(-q \Phi_b(r) / kT) [\exp(qV / kT) - 1] dr, \quad (7)$$

$$r=0,$$

где  $S$  — площадь контакта;  $r$  — координата цилиндрического поля;  $A^{**}$  — эффективная постоянная Ричардсона ( $A^{**} \approx 1,2 \cdot 10^6 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-2}$ );  $\Phi_b$  — высота потенциального барьера, которая зависит от работы выхода металла, рода полупроводника, концентрации легирующей примеси и других факторов, определяемых поверхностными состояниями полупроводника и технологией формирования;  $V$  — напряжение смещения;  $T$  — абсолютная температура;  $k$  — постоянная Больцмана ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ ).

Предложенный подход позволяет провести расчет вольтамперных характеристик диодов Шоттки с пассивирующим твердотельную структуру многослойным диэлектриком на стадии проектирования приборов и обоснованный выбор технологии ее формирования.

### Методы получения и методики исследования пленочных структур

Перспективные методы селективного химического осаждения металлов из газовой фазы в технологии интегральных микросхем с целью формирования самосовмещенных пленочных структур описаны в [19].

Для получения пленок высокочистых металлов и сплавов использованы также традиционные методы нанесения в вакууме, такие, как электронно-лучевое испарение, магнетронное и ионно-лучевое распыление в инертной среде и при некотором остаточном давлении, например, азота. Планаризацию пленок алюминия и его сплавов на пластинах кремния со структурами БИС, требующими использования двухуровневой разводки, проводили при использовании в процессе вакуумного нанесения пленки ВЧ смещения на держателе пластин [20]. Формирование самосовмещенных контактов на основе силицидобразующих металлов, например Pd и его сплавов Pt, проводили путем нанесения пленки металла или сплава на кремниевые пластины со вскрытыми в маскирующем слое  $\text{SiO}_2$  окнами к активным структурам и последующего изотермического или импульсного отжига в инертной или активной среде [21-26]. С целью повыше-

ния стабильности пленочных структур в ряде случаев дополнительно проводили их ионную обработку [27].

Для формирования пленок оксидов переходных металлов, таких, как  $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  и др., проводили сквозное термическое окисление нанесенных на поверхность  $SiO_2$  соответствующих пленок чистых металлов. Окисление вели в кислородсодержащей среде при температурах обычно не выше  $550^\circ C$  [28]. Такие температуры позволяют использовать маску из пленки алюминия или сплава Al-Si для получения требуемого топологического рисунка, а процесс, таким образом, обеспечивает возможность самосовмещения с разводкой на основе алюминия.

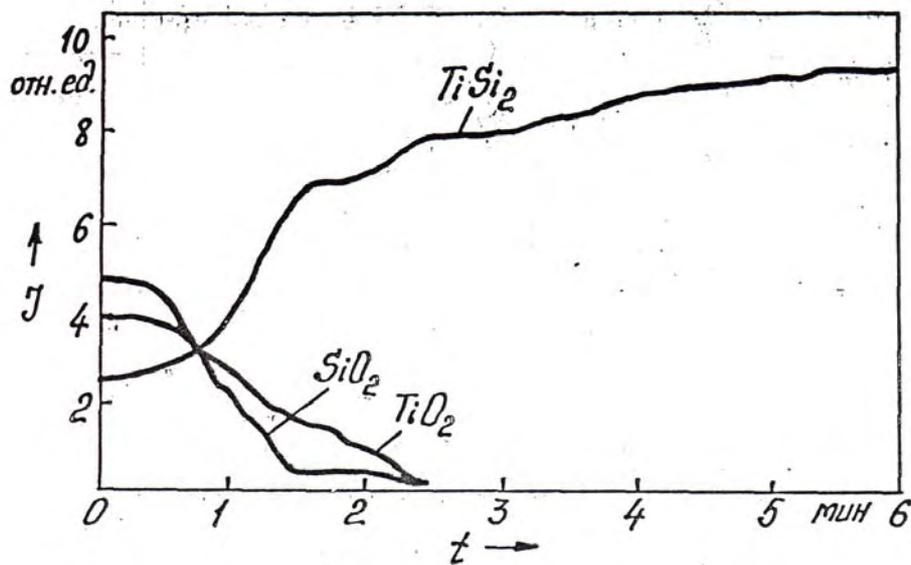
Исследования состояния структуры сформированных пленочных элементов проводили методами оптической микроскопии, лазерной эллипсометрии, электронно-зондового микроанализа на установках Kamebaks, Nanolab-7 с рентгеновской приставкой типа LINK SYSTEM, резерфордского обратного рассеяния (POP) ионов гелия, масс-спектрологии вторичных ионов на приборе LAZ-4000 фирмы RIBER, фотоэлектронной спектроскопии для химического анализа на измерительном комплексе ESCA-LAB, оже-электронной спектроскопии на установках LAZ - 2000 и LAZ – 600, ИК спектроскопии в измерительном комплексе фирмы BRUKER, рентгеноструктурного анализа на установках ДРОН-1,5, ДРОН-2, растровой и просвечивающей электронной микроскопии на электронных микроскопах JSM-840, УЭМВ-100К и др., которые описаны, например в [29, 30]. Величину остаточных механических напряжений в пленочных структурах определяли по методике  $\sin^2\psi$  [6].

Электрические свойства пленочных структур исследовали с помощью специализированных тестовых образцов, которые обеспечивали возможность измерений переходного сопротивления контактов, снятия их вольтамперных и вольтфарадных характеристик МОП структур, изучение контактов с субмикронными топологическими размерами, определение параметров надежности пленочных элементов [31, 32].

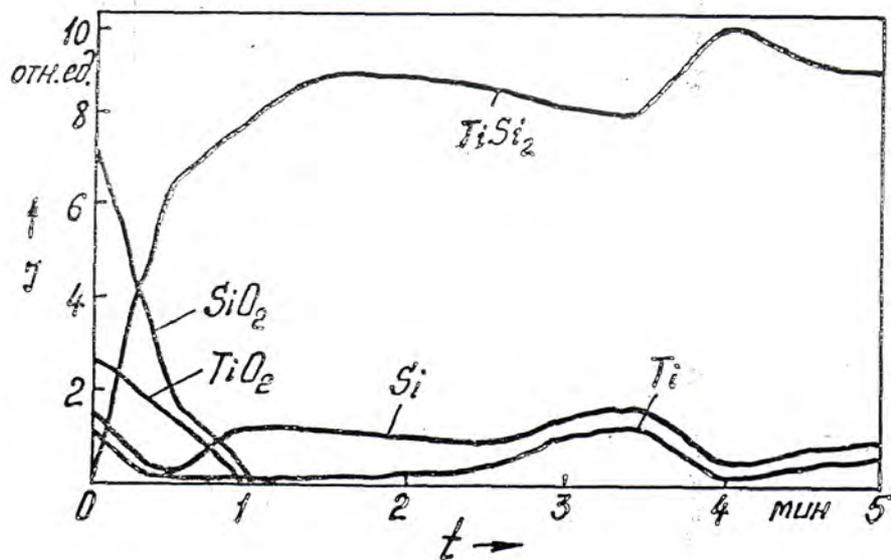
### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исследования процессов формирования самосовмещенных пленочных структур на основе имеющего низкое удельное сопротивление дисидицида титана по методу твердофазных реакций с помощью модуля ИК излучения, встроенного в вакуумную установку и позволяющего проводить импульсную термообработку *in situ*, показали, что на границе раздела Si/Ti возможно образование двух фаз –  $TiSi_2$  и  $Ti_5Si_3$ . С целью подавления бокового роста пленки силицида как вариант использовали отжиг в среде азота при давлении  $\sim 0,26$  Па. Такой прием имеет существенное значение при формировании затворов КМОП БИС, например, в словарной шине микронной ширины. При этом, однако, имеет место перераспределение примеси в зоне срастания пленка – подложка. В [33] построена модель процесса перераспределения бора при формировании пленок  $TiSi_2$  быстрым термическим отжигом.

Бор и другие примеси внедрения оказывают существенное влияние на процесс образования силицидов и оксидов по твердофазным реакциям и поэтому были проведены целенаправленные исследования по этому вопросу. Так, в [34] путем анализа оже-профилей по методике АСК, поставленной в ИОФ РАН, установлено, что при разгерметизации объема вакуумной камеры в поверхностных слоях пленок Ti возможно растворение кислорода, который впоследствии участвует в образовании фазы  $TiO_2$  и препятствует формированию силицида. При этом на растворимость кислорода оказывает влияние также плотность исходной металлической пленки, зависящая от температуры подложки в процессе нанесения. Это видно из сопоставления профилей, показанных на рис. 3, а, б. В процессе роста пленки  $TiSi_2$  кислород оттесняется к поверхности и наряду с остаточным кислородом в рабочей зоне печи участвует в образовании слоев  $TiO_2$  и  $SiO_2$ .



a



b

Рис. 3. Оже- электронные профили пленочных структур Ti / Si для образцов, полученных при нанесении пленок Ti на кремниевую подложку при 25°C (a) и 350°C (б)

Исследования кинетики формирования по твердофазным реакциям силицидов кобальта в различных температурных интервалах проведены методами рентгеноструктурного анализа и РОР ионов  $\text{He}^+$  с энергией 2 МэВ на образцах, содержащих в Si ионно-легированный слой меченых атомов Хе с концентрацией  $2,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Установлено, что при температуре изотермического отжига ниже  $\sim 375^\circ\text{C}$  в переходном слое контактов поликристаллический Si / Co преобладает фаза  $\text{Co}_2\text{Si}$ , в интервале  $400\text{-}450^\circ\text{C}$  – фаза  $\text{CoSi}$ , а при температурах  $\sim 550^\circ\text{C}$  и выше – фаза  $\text{CoSi}_2$ . Характерные спектры обратного рассеяния ионов  $\text{He}^+$  приведены на рис. 4 [35].

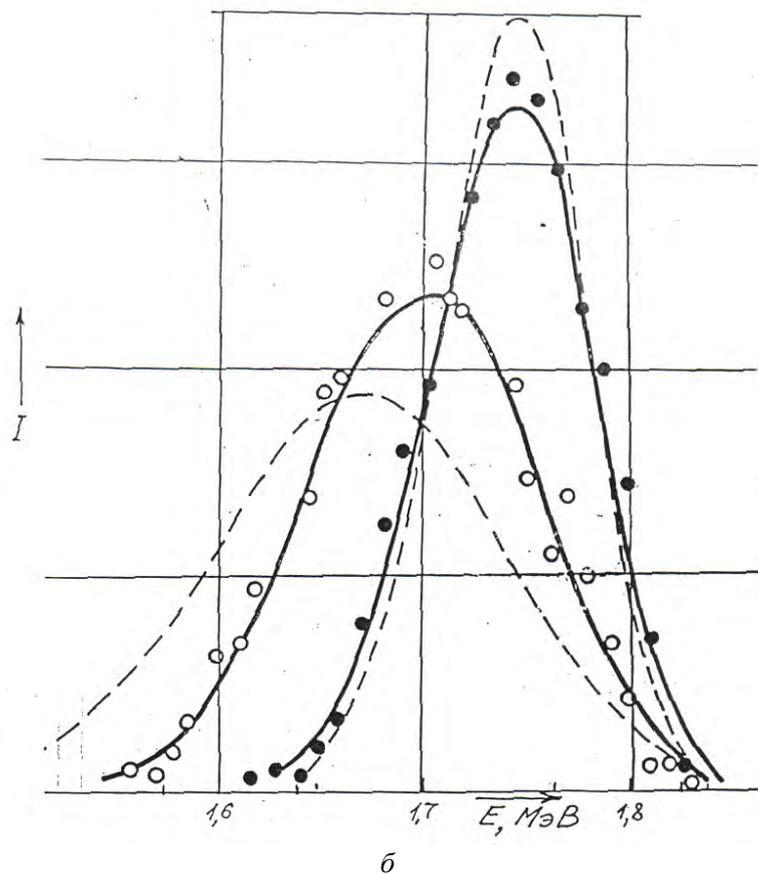
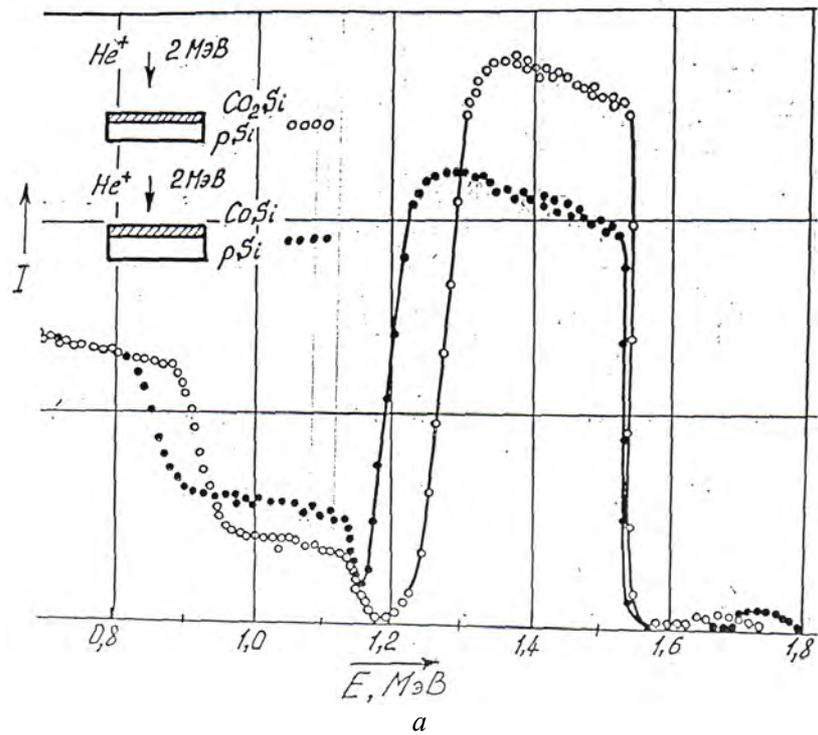
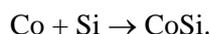


Рис. 4. Спектры обратного рассеяния ионов гелия пленочных структур Co / p-Si в широком интервале значений энергии (а) и после вычитания фона в области больших энергий (б) для двух партий образцов: до (-o-) и после (-•-) термообработки в вакууме при 440°C, 25 мин

Анализ спектров для каналов, соответствующих энергиям 1,6-1,8 МэВ, где регистрируется рассеяние от атомов Хе, показывает, что для образцов с преимущественной фазой как  $\text{Co}_2\text{Si}$ , так и  $\text{CoSi}$ , имеет место распределение Гаусса. Рассчитаны также кривые распределения атомов Хе в предположениях, что диффузионным компонентом твердофазной реакции является только Si или только Co. Сопоставление экспериментальных и расчетных распределений Хе позволило установить, что фаза  $\text{CoSi}$  образуется в условиях, когда преимущественным компонентом является Co. Смещение распределения Хе показывает, что рост слоя  $\text{CoSi}$  происходит путем увеличения фазы на границе раздела  $\text{Co}_2\text{Si} / \text{CoSi}$  и  $\text{CoSi} / \text{Si}$ . Рассматриваемые реакции можно представить в виде



При этом полагается, что атомы Co, высвободившиеся по первой реакции, диффундируют через слой  $\text{CoSi}$  и взаимодействуют на границе раздела  $\text{CoSi} / \text{Si}$ . Проведена оценка энтропии для этих реакций. Скорость роста слоя  $\text{CoSi}$  ограничивается скоростью протекания реакций. При температурах отжига выше  $\sim 425^\circ\text{C}$ , когда в результате диффузии Co изменяется характер связей атомов Si ввиду более высокой подвижности последних, а также при продолжительном отжиге, когда проявляется недостаток Co, механизм диффузии изменяется и процесс роста силицида ( $\text{CoSi}$  или  $\text{CoSi}_2$ ) будет определяться диффузией Si.

Используя бомбардировку в вакууме пучком ионов аргона пленок молибдена в ходе их твердофазной реакции с кремнием, в [27] показано, что, помимо такого фактора, как радиационно-стимулированная диффузия, одной из причин, обеспечивающих возможность снижения температуры последующей термообработки, служит очистка пленки от примесей внедрения. Такая очистка сопровождается снижением величины остаточных механических напряжений в Mo-пленках с 60 до 33 МПа.

Механические напряжения в пленочных структурах оказывают большое влияние на процессы формирования переходного слоя силицидов переходных металлов при высокотемпературном синтезе, свойства омических контактов и барьеров Шоттки, а также на зарядовые характеристики получаемых термическим окислением пленок оксидов вентильных металлов. Поэтому они явились предметом активных исследований, результаты которых опубликованы, например, в [36-44].

В частности, в [36] путем решения уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах построена физико-математическая модель процесса термообработки структур ИК излучением с учетом баланса энергии падающего на кремниевую пластину излучения и проведен расчет механических напряжений в системе пленка-подложка. При определенных условиях термообработки в системе пленка-подложка возможна релаксация механических напряжений [37], что положительно сказывается на стабильности свойств пленочных структур.

Помимо условий термообработки, на величину механических напряжений в пленочных структурах большое влияние оказывают технологические режимы нанесения пленок в вакууме, например, магнетронным распылением, такие, как мощность разряда, температура пластин в процессе нанесения пленки и другие факторы, которые определяют условия зарождения и роста твердой фазы из потока поступающих на подложку частиц. Так, для пленок сплава W-Ti, широко используемого в технологии ТТЛШ БИС в качестве барьерного слоя, препятствующего взаимодействию с кремнием вышележащего слоя Al или сплава Al-Si, в [38], показано, что отмеченные выше факторы позволяют управлять величиной механических напряжений в широких пределах. При этом значения остаточных напряжений изменяются от отрицательных значений в сотни мегапаскалей (напряжения растяжения) до положительных значений (напряжения сжатия) (рис. 5, а, б). Варьирование режимов в широких пределах обеспечивалось на установке магнетронного распыления "Varian M2I" (США).

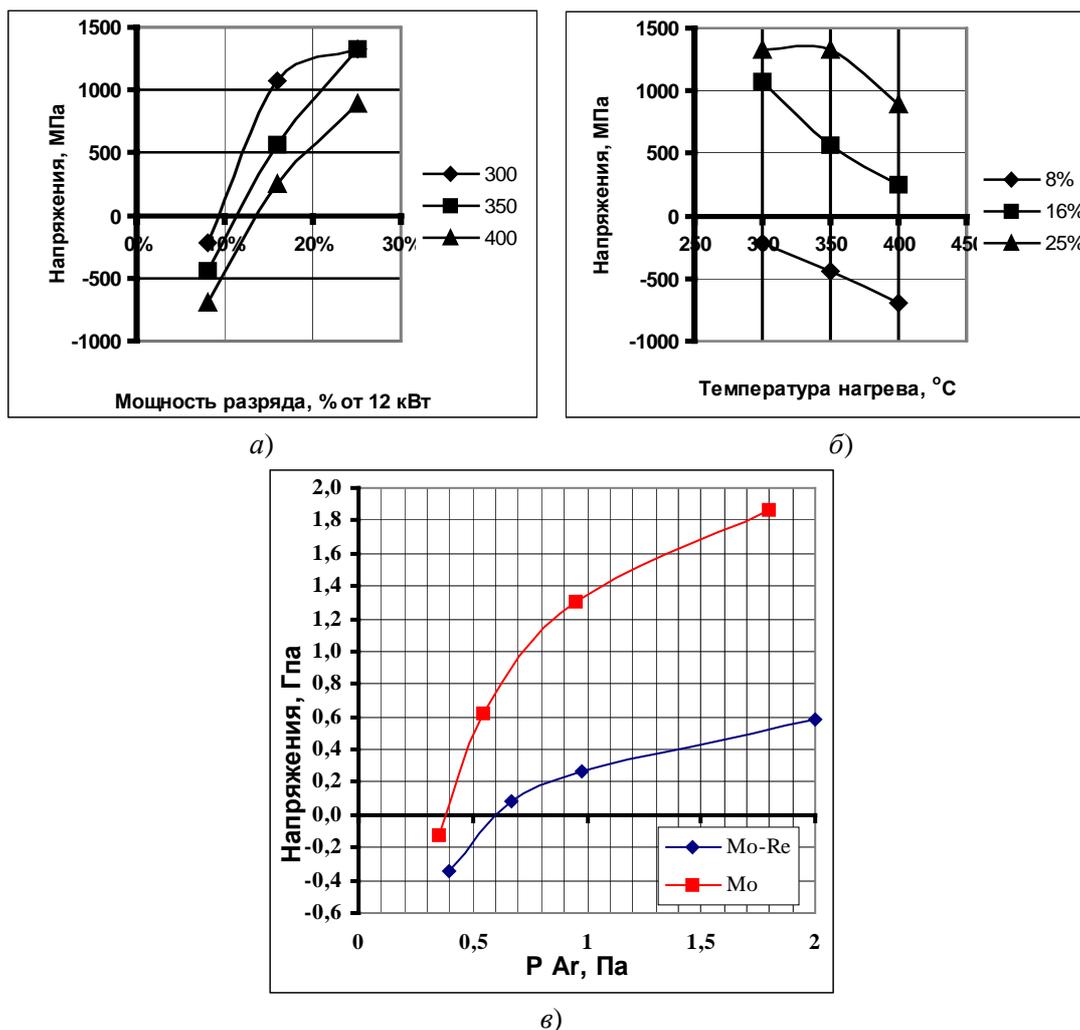


Рис. 5. Зависимости остаточных напряжений в пленках W-Ti: *а* — от мощности разряда при различных температурах нагрева; *б* — от температуры нагрева при различной мощности (% от 12 кВт) разряда; *в* — от давления аргона в пленках Mo и Mo-Re (*в*)

Аналогичное влияние на механические напряжения в пленках Mo [39] и сплава Mo-Re [40] оказывает такой фактор, как давление аргона. Из рис. 5, *в* видно, что в пленках патентованного сплава Mo-Re величина механических напряжений в несколько раз ниже, чем для чистого Mo, что можно объяснить так называемым "рениевым" эффектом.

Использование барьерных слоев на основе сплавов W-Ti и Mo-Re (с присадками) наряду со схмотехнической проработкой позволило освоить технологию новой серии биполярных микросхем (ТТЛШ БИС), которые получили применение в аппаратуре широкого и космического назначения, в частности, корабле "Буран".

С целью выявления распределения напряжений по толщине структур пленки подвергали химическому травлению через фоторезистивную маску и затем анализировали уход топологии от задаваемой маски ("клин травления"). Методические трудности при оценке угла травления возникали в случае, когда угол наклона боковой стенки пленочного элемента был больше 90°. Поэтому изготавливали "сколы" структур и на растровом электронном микроскопе получали снимки профилей пленочных структур. Если допустить, что структура и состав пленки однородны по всему сечению и учесть изотропный характер химического травления, то гипотетический профиль пленки после травления будет иметь вид, показанный на рис. 6, *а* (идеальный профиль). Такая его форма определяется динамикой процесса растворения участков пленки, незащищенных фоторезистивной маской. Любые неоднородности строения пленки (дефекты,

примеси, остаточные механические напряжения и др.) приводят к изменению скорости травления пленки, что фиксируется на фотографии профиля [41].

Для иллюстрации новой методики оценки распределения остаточных механических напряжений в пленках на рис. 6, б, в показаны профили пленок Мо и сплава Мо-Re. Из рисунка видно, что в пленках сплава Мо-Re распределение механических напряжений по толщине значительно более равномерное по сравнению с пленками Мо.

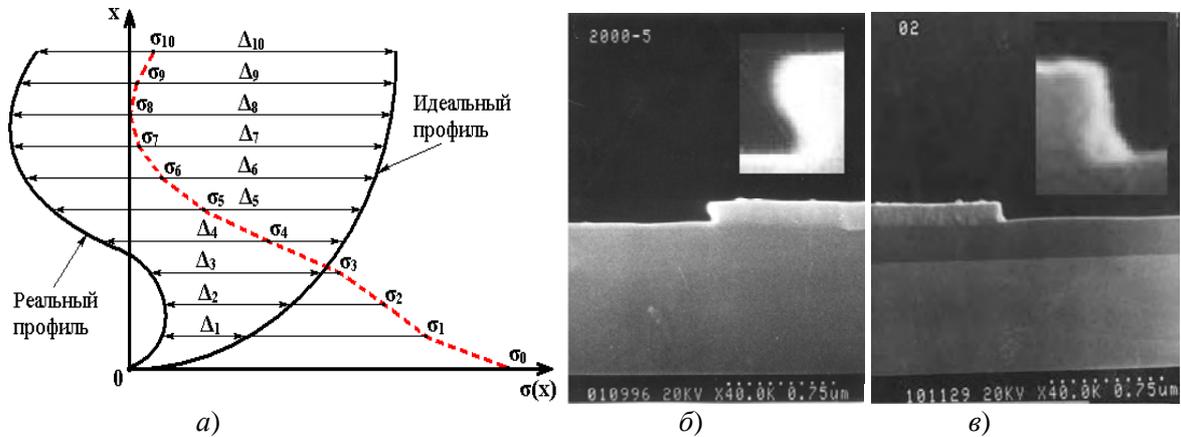


Рис.6. Гипотетический (а) и реальный профили травления пленок Мо (б) и Мо-Re (в)

Данное обстоятельство оказывает влияние на электрические свойства контактов на основе сплава Мо-Re, в частности барьеров Шоттки [42]. На рис. 7 приведены вольтамперные характеристики диодов Шоттки. Из рисунка видно, что уровень обратных токов при использовании сплава Мо-Re значительно ниже. Сравнительно низкий уровень механических напряжений характерен также для контактов Шоттки на основе субсилицида палладия [43].

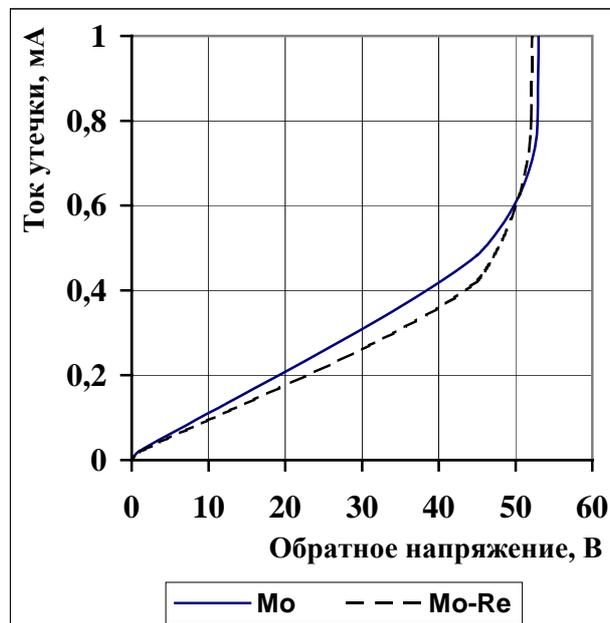


Рис. 7. Обратные ветви вольтамперных характеристик диодов Шоттки на основе Мо и сплава Мо-Re

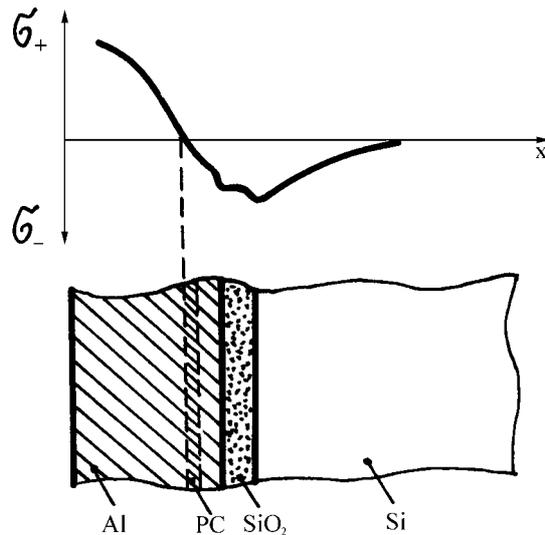


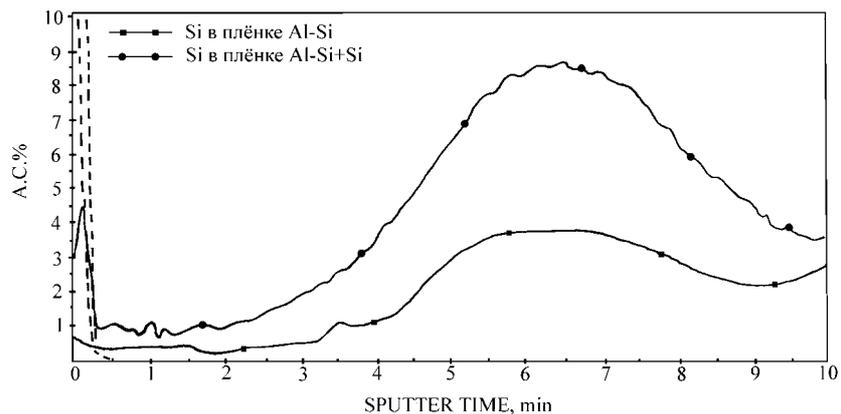
Рис. 8. Схематическое изображение распределения остаточных механических напряжений в пленке Al на окисленной Si-подложке; PC – релаксационный слой

Характер профилей травления пленок различных переходных металлов и алюминия указывает также еще на одно важное обстоятельство – концентрацию напряжений вблизи границы раздела с кремниевой подложкой (см. рис. 6. б). Если проанализировать для простоты структуру пленка сплава Al-Si / подложка Si и принять во внимание более низкий предел прочности Al по сравнению с монокристаллическим Si и его термическим оксидом, а также то, что толщина Si-подложки более чем на два порядка величины превышает толщину пленки Al-сплава, то логично полагать, что процесс релаксации упругих напряжений будет происходить именно в пленке. Причем он наиболее заметен в промежуточном ("релаксационном") слое системы "подложка-пленка", где имеет место изменение знака механических напряжений (рис. 8).

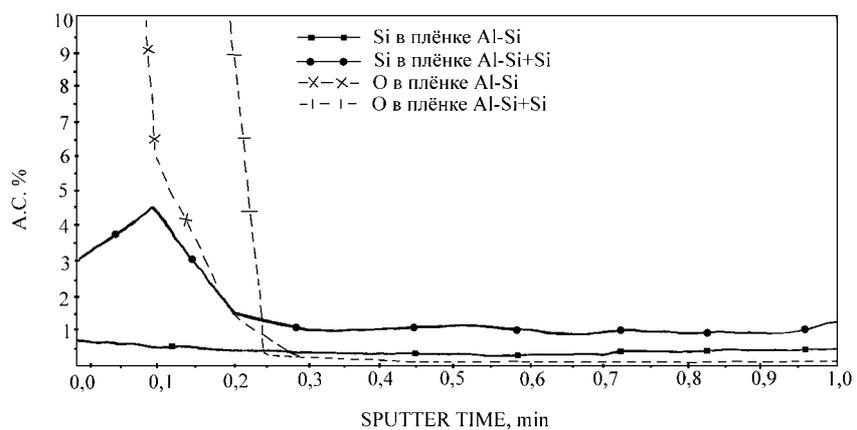
Для подтверждения такого положения проведен цикл физических экспериментов на пленках сплава Al-Si [43], в котором исследованы распределения по глубине пленки одного из компонентов сплава (Si). Особенность эксперимента заключалась в нанесении в едином вакуумном цикле пленки высокочистого Si (толщиной около 40 нм) поверх пленки сплава Al-Si, находящейся на окисленной подложке монокристаллического Si. Оже-электронное профилирование (рис. 9) показывает, что Si, первоначально нанесенный на поверхность указанной структуры, в процессе старения Al-сплава (при термообработке) как бы "уходит на глубину" и оказывается в некотором внутреннем слое в количестве, значительно превышающем предел растворимости Si в Al в твердом состоянии, который, как известно, составляет 1,57%. Полученный результат рассматривается как следствие низкотемпературной диффузии Si в Al, стимулируемой полями остаточных механических напряжений. Распределения остальных примесей в Al, в частности кислорода, подчиняется условию его нахождения в химической связи с кремнием на поверхности пленки, о чем также свидетельствуют результаты оже-электронного анализа. По мере перераспределения атомов Si в пленке, когда они мигрируют в направлении "релаксационного слоя", изменяется и распределение кислорода, что подтверждает вывод о его преимущественно связанном с Si состоянии.

Указанные закономерности изменения структуры пленок по толщине ответственны также за формирование при определенных условиях (глубокий исходный вакуум, высокие скорости нанесения и др.) пленок сплава Al-Si с блочной структурой [44].

Пленочные структуры на основе термических оксидов переходных металлов, применяемые для пассивации кристаллов, например, мощных диодов Шоттки и для интегральных конденсаторов, также весьма чувствительны к остаточным механическим напряжениям в структуре и кривизне пластин кремния. При этом плотность зарядовых состояний в структуре может изменяться в широких пределах – от  $4 \cdot 10^{12}$  до  $1,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  [45, 46].



а



б

Рис. 9. Распределения кремния (Si) и кислорода (O) по глубине в плёнке Al-Si (1%) толщиной 0,58 мкм и Al-Si (1%) толщиной 0,58 мкм + 40 нм Si по всей толщине пленки (а) и в поверхностном слое толщиной 50 нм (б)

На рис. 10 показан внешний вид изделий твердотельной электроники и микроэлектроники, в которых использованы материалы и технологии, предложенные по кратко изложенным выше результатам исследований.

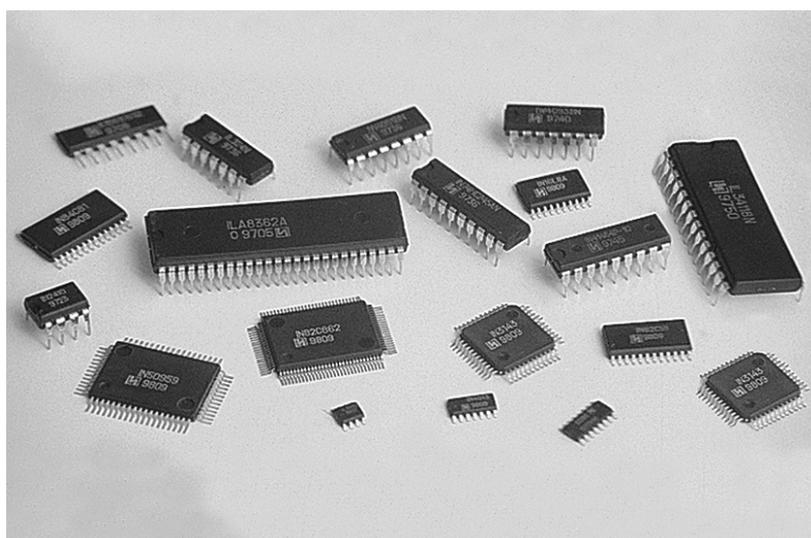


Рис. 10. Изделия твердотельной электроники и микроэлектроники

## Заклучение

Материалы и процессы формирования пленочных элементов с использованием принципа самосовмещения топологического рисунка являются эффективным техническим средством при создании твердотельных приборов и интегральных микросхем с повышенным уровнем требований к электрическим параметрам и надежности, которые в настоящее время имеют высокую конкурентоспособность на мировом рынке.

Автор выражает благодарность академику А.П. Достанко за ориентацию в науке и полезные дискуссии, а также другим соавторам, без которых комплексные исследования по данному направлению были бы невозможны.

## MATERIALS AND TECHNOLOGIES OF SELF-ALIGNED THIN FILM STRUCTURES FORMATION FOR SOLID-STATE DEVICES AND VLSI APPLICATIONS

V.V. BARANOV

### Abstract

The published author's results in the field of materials of thin film elements of solid-state devices and integrated circuits and their technology with a principal of layout self-alignment are systematized. The basic physical principals of self-aligned solid-state structures with the demanded properties on the basis of silicides and oxides of such metals as Ta, Nb, Mo, Al, Ni, Co, Pt, Pd, alloys W-Ti, Mo-Re and others on the wafers of crystal silicon in the noble and chemical active media are described. The used controlling methods of the main properties of solid-state structures and the significant their formation regularities are briefly described. Among them are: the discovered effects of alternating the main diffusing component under a high-temperature synthesis of cobalt silicides, rising diffusion under the structures treatment with the high energy ion beams, forming "the relaxing layer" nearby phases interface. Some data about practical using the proposed materials and the developed processes in certain solid-state and microelectronic devices are given.

### Литература

1. Ту К.Н., Мейер Дж.У. Образование силицидов // Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции. М.: Мир. 1982. С. 361-407.
2. Nicolet M-A., Lau S.S. VLSI Electronics: Microstructure Science. 1983. Vol. 6. P.329-464.
3. Мьюрарка Ш.П. Силициды для СБИС: Пер. с англ. В.В. Баранова / Под ред. Ю.Д. Чистякова. М.: Мир. 1986. 176 с.
4. Достанко А.П., Баранов В.В., Шаталов В.В. Пленочные токопроводящие системы СБИС / Под ред. Ю.Д. Чистякова. Мн.: Выш. шк. 1989. 238 с.
5. Борисенко В.Е. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве / Под ред. В.А. Лабунова. Мн.: Навука і тэхніка. 1992. 248 с.
6. Емельянов В.А. Технология микромонтажа интегральных схем / Под ред. В.В. Баранова. Мн.: Беларуская навука. 2002. 335 с.
7. Баранов В.В. Материалы НТК молодых ученых. Мн.: Ротапринт БПИ. 1980. Ч. II. С. 65-66.
8. Sigmond R.S., Baranov V.V., Hegerberg R. Proceedings of the 7th International Conference on Gas Discharges and Their Applications. London. 1982. P. 227-230.
9. Родерик Э.Х. Контакты металл-полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
10. Достанко А.П., Баранов В.В., Цуканов Л.Н. и др. // Электронная промышленность. 1975. № 2(38). С.45-46.
11. Достанко А.П., Баранов В.В. Депонированная рукопись № 3043/75, сборник ВИМИ "РИПОРТ". 1975. № 7. 35 с.
12. Баранов В.В., Достанко А.П. // Докл. АН БССР. 1987. Т. 31, № 1. С. 39-42.
13. Baranov V.V., Kostyukevich A.A. // Proceedings of International Conference on Electrical Contacts and Components. China. Beijing. 1989. PP.192-197.
14. Яцак В.Ю., Глебовский В.Г., Баранов В.В. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1991. № 6. С. 107-112.

15. *Varanov V.V., Savilov A.V., Zelenkov V.A.* // Proceedings of Int. Conference on Electronic Components and Materials. China. Huangzhou. 1992. P. 90-92.
16. *Баранов В.В., Костюкевич А.А.* // Сб. материалов Междунар. науч.-техн. семинара "Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств". 2000. Новополоцк. С. 36-38.
17. *Достанко А.П., Баранов В.В., Сакович Е.Л., Шилкин В.Г.* // Докл. АН БССР. 1991. Т. 35, № 11. С. 986-990.
18. *Баранов В.В., Соловьев Я.А. Зеленков В.А.* // Сб. материалов Междунар. науч.-техн. семинара "Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств". 2000. Новополоцк. С. 32-36.
19. *Баранов В.В., Дереченник С.С.* Применение селективного химического осаждения металлов из газовой фазы в технологии интегральных схем. Мн.: БелНИИНТИ. 1990. 52 с.
20. *Баранов В.В., Попов С.В., Семенчук В.В.* Межвузовский сборник "Физико-химические основы технологии микроэлектроники" / Под ред. И.Н. Сорокина. М.: МИЭТ. 1991. С. 67-71.
21. *Sun Chengyong, Varanov V.V., Pikul M.I. et al.* // Journal of Xidian University. China. 1992. Vol. 19, No.2. PP.59-63.
22. *Баранов В.В., Соловьев Я.А., Тарасиков М.В., Фоменко Н.К.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2003. № 1(15)/4. С. 89-91.
23. *Баранов В.В., Ануфриев Л.П., Глухманчук В.В. и др.* // Тр. VIII Междунар. научн.-техн. конф. "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники". Таганрог. 2002. Ч.1. С.157-159.
24. *Ануфриев Л.П., Баранов В.В., Глухманчук В.В. и др.* // Тр. IV Междунар. науч.-практ. конф. "Современные информационные и электронные технологии". Одесса. 2003. С. 251.
25. *Баранов В.В., Костюкевич А.А.* // Сб. матер. Междунар. науч.-техн. семинара "Современные проблемы проектирования и производства радиоэлектронных средств". Новополоцк. 2000. С. 36-38.
26. *Dostanko A.P., Varanov V.V., Kostyukevich A.A. et al.* // Proceedings of the 6th International Conference. Krakow. Poland. 1999. P.321-326.
27. *Достанко А.П., Баранов В.В., Ануфриев Л.П. и др.* // Электронная обработка материалов. 2001. № 1 (207). С.43-45.
28. *Лесникова В.В., Баранов В.В., Турцевич А.С. Кравцов С.В.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 7. С. 157-160.
29. *Емельянов В.А. Баранов В.В., Буйко Л.Д. Петлицкая Т.В.* Методы контроля параметров твердотельных структур СБИС. Мн.: Бестпринт, 1998. 108 с.
30. *Баранов В.В., Достанко А.П., Лесникова В.П. и др.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 2. С.84-90.
31. *Баранов В.В., Семенчук В.В., Сакович Е.Л.* // Межвуз. сб. "Физико-химические основы технологии микроэлектроники" / Под ред. И.Н. Сорокина. М.:МИЭТ. 1991. С.109-114.
32. *Varanov V.V., Ivkine V.M.* / Proceedings of Material Research Society Conference. San Francisco. USA. 1995. P. 85-88.
33. *Баранов В.В., Костюкевич А.А., Достанко А.П.* // 35 Internationales Wissenschaftliches Kolloquium B5, B6, B7. Ilmenau. DDR. 1990. P.67\_68.
34. *Varanow W.W., Sawilow A.W. Miljaew W.A. Schirkow A.W.* // IHR 32-th Internationales Wissenschaftliches Kolloquium. Ilmenau. DDR. 1987. 32(5). L15-L18.
35. *Баранов В.В., Достанко А.П.* // Электронная техника. Сер.3. Микроэлектроника. 1984. Вып.3. С. 89-94.
36. *Костюкевич А.А., Баранов В.В., Емельянов В.А.* // Материалы науч.-техн. конф. "Новые технологии изготовления многокристалльных модулей". БГУИР. 2000. С. 129-132.
37. *Varanov V.V., Emelyanov V.A. Kostyukevich A.A.* // Proceedings of International Conference THERMIC 2003. Aix-en-Provence. France. September 2003. P. 123-126.
38. *Баранов В.В., Колос В.В., Холенков В.Ф.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2002. № 2(14)/2. С.51-52.
39. *Ануфриев Л.П., Баранов В.В., Глухманчук В.В. и др.* // Материалы, технологии, инструменты. 2002. № 2. С. 9-13.
40. *Баранов В.В., Глухманчук В.В., Соловьев Я.А., Тарасиков М.В.* // Сб. докл. 15-го Междунар. симпозиума "Тонкие пленки в оптике и электронике". Харьков. 2003. С.339- 342.
41. *Баранов В.В., Достанко А.П., Соловьев Я.А.* // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46. № 4. С.119-122.
42. *Баранов В.В., Глухманчук В.В., Соловьев Я.А.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2001. № 1 (11)/3. С.239-240.
43. *Баранов В.В., Ануфриев Л.П., Соловьев Я.А., Тарасиков М.В.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2001. № 1 (11)/3. С.240- 241
44. *Баранов В.В., Достанко А.П., Колос В.В., Холенков В.Ф.* // Материалы, технологии, инструменты. 1999. №3. С.83-86.
45. *Баранов В.В., Колос В.В., Холенков В.Ф.* // Тр. IV Междунар. науч.-практ. конф. "Современные информационные и электронные технологии". Одесса. 2003. С.286.
46. *Баранов В.В., Пономарь В.Н. Петлицкая Т.В. Соловьев Я.А.* // Изв. Белорус. инж. акад. 2002. № 2 (14) / 2. С.23 – 25.
47. *Varanov V.V., Emelyanov V.A., Petlitskaya T.V. Derechennick S.S.* // Proceedings of the 3-rd International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics. POLYTRONIC 2003. Montreux. Switzerland. October 2003. P.147–150.