

Študij rasti titanovega silicida

A Study of Titanium Silicide Growth

Godec M.¹, IMT Ljubljana

P. Panjan, A. Cvelbar, B. Navinšek, Institut Jožef Stefan Ljubljana

A. Zalar, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Ljubljana

Silicidi so zadnjih deset let tema intenzivnih raziskav, predvsem zaradi vse pogostejše uporabe v integriranih vezjih. Med njimi je najpomembnejši $TiSi_2$ zaradi nizke električne upornosti, velike stabilnosti in kompatibilnosti s procesom izdelave integriranih vezij. Predstavljeni so modeli napovedovanja nastanka prve faze oziroma zaporedja nastanka faz pri pregrevanju Si-Ti sistema. Na primeru večplastne strukture je prikazan študij rasti titanovega silicida. Nastanek posameznih silicidnih faz smo zasledovali z in-situ meritvijo upornosti, s presežno elektronsko mikroskopijo prerezov (XTEM), z rentgensko difraktografijo in z Augerjevo profilno analizo.

Ključne besede: silicidi, $TiSi_2$, večplastna struktura

The silicides have been a topic of intensive research last ten years due to their frequent applications in integrated circuits. Among them, $TiSi_2$ with low resistivity, high stability and self-aligning properties, seems to be the most important. The models to predict first phase and subsequent sequence of phase formation in Si-Ti system are presented. A study of titanium silicide growth in a case of multilayer structure is shown. The silicide phase formation was monitored by in-situ resistivity measurements, cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM), Auger electron spectroscopy (AES) depth profiling and the X-ray diffraction technique.

Key words: silicides, $TiSi_2$, multilayer structure

1. Uvod

Kovinske plasti v kontaktu s silicijem reagirajo med pregrevanjem na višjih temperaturah in v večini primerov pride do nastanka silicidov⁽¹⁾. Za uporabo v mikroelektroniki so pomembni silicidi prehodnih kovin, ki so obstojni pri visokih temperaturah in imajo nizko električno upornost.

Močno dopiran polisilicij, ki se je uporabljal za lokalne povezave in krmilno elektrodo, danes izpodrivajo silicidi, ki imajo nižjo specifično električno upornost in so kompatibilni s procesom izdelave. Njihova prednost pred čistimi kovinami je tudi stabilnost kontaktov in samopasivacijske lastnosti v oksidativnem okolju. Silicide uporabljajo v CMOS tehnologiji za izvir/ponor in krmilno elektrodo, v bipolarni tehnologiji pa za kontaktiranje zunanje baze in emitor⁽²⁾, pri izdelavi infrardečih detektorjev in v integrirani optiki.

Med silicidi ima $TiSi_2$ najnižjo upornost, je visoko stabilen in kompatibilen s procesom izdelave integriranih vezij. Pri študiju reakcije Ti-Si v trdnem stanju je težko napovedati zaporedja nastanka faz. Še vedno ni povsem jasno, ali je to pogojeno z naravo Ti-Si reakcije, ali pa na to vplivajo različni pogoji priprave silicida.

Do sedaj smo študirali reakcije tanke titanove plasti s silicijevo podlago⁽³⁾, tokrat pa smo se odločili uporabiti večplastno

strukturo. Tak sistem omogoča, da se reakcije pojavijo na več mejah hkrati. Tako je mogoče zasledovati interdifuzijo, takoj ko nastopi.

2. Ti/Si reakcija

Končni reakcijski produkt pri pregrevanju tanke titanove plasti na silicijevo podlagi je vedno faza $TiSi_2$, ki je v ravnotežju s podlago^(1,4).

Skoraj nemogoče je natančno napovedati prvo zmes, ki nukleira pri interakciji med tanko plastjo titana in silicijevo podlago. Postavljenih je bilo veliko empiričnih pravil za napovedovanje reakcije v trdnem⁽⁵⁾. Vendar nobeno od teh ne velja za Ti/<Si> reakcijo.

Nobeden od teh modelov direktno ne upošteva termodinamičnih podatkov, kot sta npr. tvorbeno toplota in entropija. Pred kratkim je Pretorius⁽⁶⁾ predlagal model efektivne tvorbene toplote (EHF). S tem modelom je na osnovi termodinamičnih podatkov mogoče direktno napovedati nastanek prve faze in nadaljnega zaporedja nastanka faz. Ta model definira efektivno tvorbeno toploto, ki je odvisna od razpoložljive koncentracije atomov, ki reagirajo na meji. Reakcije tankih plasti v trdnem so neravnotežni procesi in efektivna koncentracija na rastni meji je neodvisna od relativne debeline obeh komponent, ki reagirata. Za efektivno koncentracijo izberemo kar koncentracijo evtektika z najnižjo temperaturo (oz. najnižjo temperaturo likvidusa).

¹ mag. Matjaž GODEC, dipl. inž. met.
Institut za kovinske materiale in tehnologije
Lepi pot 11, 61000 Ljubljana

Z modelom učinkovite tvorbenne toplote lahko zelo dobro napovemo zaporedje nastanka posameznih faz za skoraj vse silicide. Težava se pojavi pri titanu. Fazni diagram Ti-Si ima dva minimuma na likvidus krivulji, oba pri temperaturi 1330 °C. Ravno zato je lahko prva faza, ki nukleira na meji, nekje vmes med obema eutektikoma. Različni avtorji zato poročajo o različnih prvih fazah (Ti_5Si_3 ⁽⁷⁾, TiSi ⁽⁸⁾ in TiSi_2 ⁽⁹⁾), nastalih na meji Ti-Si.

3. Poskus in metode dela

V naprševalniku Balzers Sputron smo napršili večplastno strukturo Si/Ti. Skupno število plasti v sendviču je bilo 11 (5 titanovih in 6 silicijevih). Debelina Ti plasti je bila 25 nm, debelina silicijeve pa 57 nm. Pripadajoče razmerje titanovih atomov proti silicijevim, v skupnem številu, je bilo 1:1,85. Za podlage smo uporabili silicijeve rezine orientacije (100) (za AES, XTEM in XRD) in Al_2O_3 keramiko (za meritve upornosti).

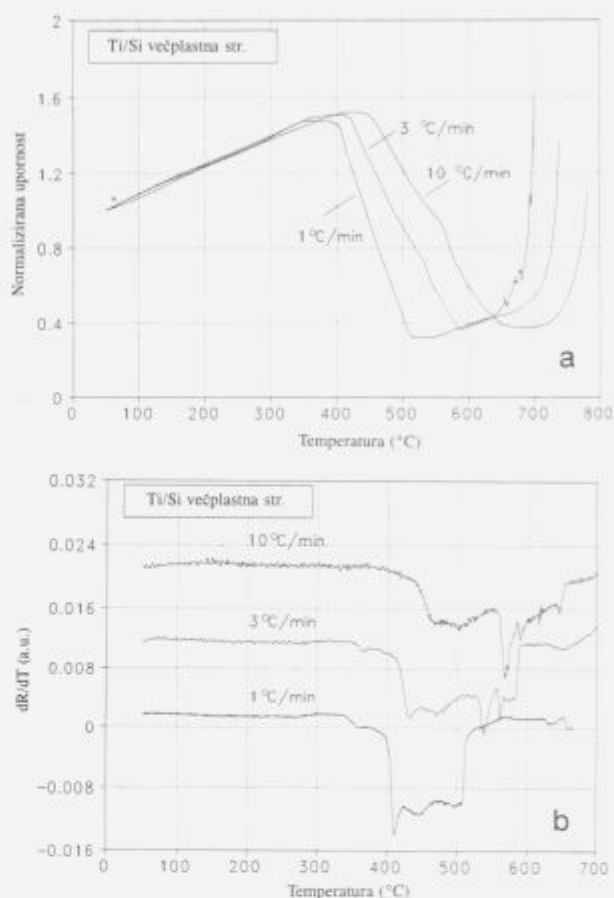
Večplastne strukture smo pregrevali v cevni peči s konstantnim pretokom argona pri normalnem tlaku s tremi različnimi hitrostmi segrevanja (1 °C/min., 3 °C/min. in 10 °C/min). Vzorce za nadaljnje analize smo segrevali do temperatur 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 700 °C, nekatere od njih pa smo na tej temperaturi pregrevali 30 minut.

Za AES globinsko profilno analizo smo uporabili PHI SAM 545 A analizator. Strukturno Ti-Si smo zasledovali z rentgenskim difraktometrom (Cu-K α). Prečne prereze vzorcev za analizo v transmisijskem elektronskem mikroskopu (XTEM) JEOL 2000 FX smo pripravili z ionskim jedkanjem. Večplastno strukturo Ti/Si smo za meritve upornosti napršili na Al_2O_3 keramiko superstrates z natisnjenimi zlatimi kontakti, na katere smo z bondiranjem pritrtili zunanje kontakte.

4. Rezultati in diskusija

Kinetiko rasti silicidne plasti smo zasledovali z meritvijo upornosti "in-situ"⁽¹¹⁾. Slika 1a prikazuje, kako se je upornost večplastne strukture spreminjala s temperaturo. Pri različnih hitrostih segrevanja imajo krivulje zamik in delno spremenjen naklon. Če je hitrost segrevanja nižja, je čas za potek reakcije daljši, zato se lahko izvede tudi pri nižji temperaturi. Nastanek posameznih faz lepše vidimo iz prvega odvoda, ki je prikazan na sliki 1b. Vse tri krivulje so si zelo podobne, imajo dva platoja, ki sta verjetno povezana s prisotnostjo ene od silicidnih faz. Temperaturni koeficient upornosti se pri nastanku nove faze spremeni (koleno na krivulji).

Transmisijski elektronski posnetek prereza (XTEM) večplastne strukture je prikazan na sliki 2a. Titanove plasti so temnejše s stebričasto kristalno strukturo, medtem ko so silicijeve plasti amorfne. Uklon na sliki 2a kaže na to, da ima titan teksturo v smeri rasti, z ravninami (0110) pretežno vzporedno z mejnimi ploskvami večplastne strukture. Po segrevanju do temperature 500 °C kristalna struktura titanove tanke plasti na obeh straneh meje izgine in pojavi se amorfni 15 nm debel pas (slika 2b), na sredini plasti pa ostane polikristalen titan debeline 10 nm. Uklon teh plasti ima dva obroča od amorfne silicija ($d=0,328$) in amorfne silicida ($d=0,248$) in še dva refleksa od neizreagirane titana (slika 2b). Amorfizacija polikristalne plasti je značilna za sisteme, kjer je toplota mešanja obeh komponent velika in hkrati eden od elementov veliko lažje difundira kot drugi⁽¹²⁾. V primeru Ti-Si sistema je nastanek amorfne faze pogojen s slabo gibljivostjo Ti v Si pri temperaturi, ko se difundira. Zelo verjetno pa k začetni amorfizaciji pripomore tudi ionsko bombardiranje med samim procesom naprševanja. Pri segreva-



Slika 1: a) Odvisnost upornosti od temperature segrevanja večplastne strukture Ti/Si. b) Prvi odvodi krivulj upornosti

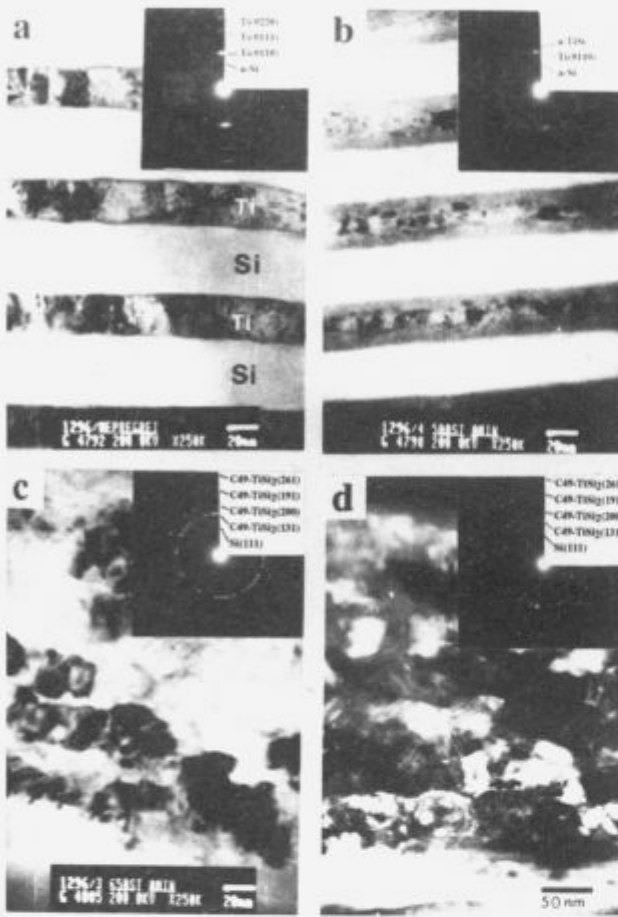
Figure 1: a) Dependence of resistivity on temperature for the Ti/Si multilayer. b) First derivatives of these resistivity curves

nju 600 °C smo opazili metastabilno fazo C49-TiSi₂ (slika 2c). Tudi pri segrevanju do 650 °C posamezne plasti niso popolnoma premešane (slika 2d). Prehoda iz metastabilnega v stabilni silicid nismo opazili tudi pri pregrevanju vzorca 30 minut na temperaturi 700 °C.

Rentgenske meritve so potrdile te rezultate in se ujemajo s tistimi, ki smo jih dobili s strukturo <Si>/Ti (slika 3). Do 550 °C z rentgenom ne zaznamo nobene nove faze, sledimo le zmanjševanju (0002) titanovega vrha. Rentgen zazna metastabilno fazo TiSi₂ že pri 550 °C. Do 700 °C se rentgenski spekter ne spreminja več.

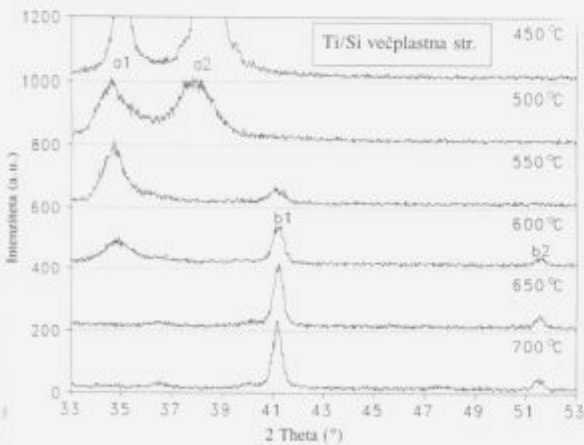
Slika 4a prikazuje AES globinski profil vzorca večplastne strukture <Si>/Ti po nanosu plasti. Meja med silicijem in titanom je ostra in brez nečistoč. AES globinski profil enake večplastne strukture, segrete do temperature 525 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min, je prikazan na sliki 4b. Na meji se je pojavil koncentracijski gradient, ki označuje začetek interdifuzije. Po segrevanju vzorca do temperature 600 °C so plasti popolnoma premešane.

Iz rezultatov strukturne analize je mogoče pojasniti meritve električne upornosti. Povečanje upornosti na začetku segrevanja je sorazmerno s povečanjem temperaturnega koeficienta upornosti. Velik padec upornosti pri temperaturi 450 °C označuje začetne procese difuzije. Pri temperaturi 560 °C, kjer ima krivulja koleno, se začne kristalizacija faze TiSi₂. Najnižja vrednost upornosti predstavlja nastanek te faze.



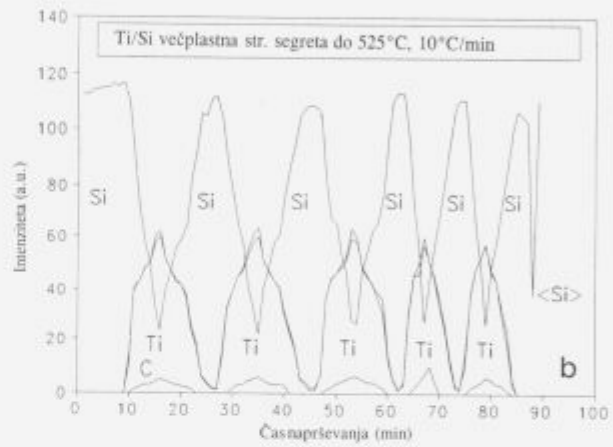
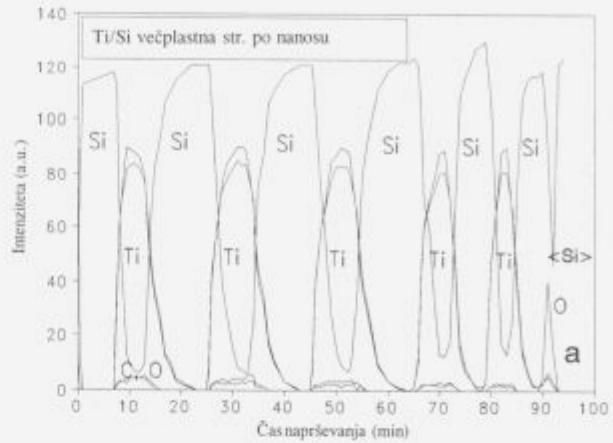
Slika 2: TEM posnetek prereza večplastne strukture Ti/Si: a) po nanosu, b) segrete do 500 °C, c) segrete do 600 °C, d) segrete do 700 °C in pregrete 30 minut na tej temperaturi

Figure 2: Cross-sectional TEM micrographs of Ti/Si multilayer structure: a) as-deposited, b) heated to 500 °C, c) heated to 650 °C and d) heated to 700 °C for 30 min at 700 °C



Slika 3: Rentgenski uklonski spektri večplastne strukture <Si>/Ti/Si, segrete do 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C, pri hitrosti segrevanja 10 °C/minuto. Oznaka a1 predstavlja vrh Ti (0110), a2 vrh Ti (0002), b1 vrh C49-TiSi₂ (150) in b2 vrh C49-TiSi₂ (200)

Figure 3: X-ray diffraction pattern of the <Si>/Ti/Si multilayer heated at heatin rate 10 °C/min to 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C and 700 °C. Letters a1, a2, b1 and b2 designate peaks of Ti(0110), Ti(0002), C49-TiSi₂(151) and C49-TiSi₂(200)



Slika 4: AES globinski profil večplastne strukture Ti/Si: a) po nanosu, b) po segretju do 525 °C

Figure 4: AES sputter depth profiles of the Ti/Si multilayer structure: a) as-deposited, b) after heating to 525 °C

Sklepi

Pripravili smo večplastno strukturo <Si>/Ti/Si, na kateri smo zasledovali procese nastajanja titanovega silicida. Rezultate strukturne analize smo primerjali z rezultati "in-situ" meritev upornosti in ugotovili naslednje:

- a) Do reakcije med silicijem in titanom v večplastnem sistemu Ti/Si pride nad temperaturo 450 °C (pri hitrosti segrevanja 10 °C/min).
- b) Prva faza, ki smo jo zaznali, je bila amorfn Ti-Si.
- c) Kristalizacija amorfne faze se pojavi pri temperaturi 480 °C (pri hitrosti ogrevanja 10 °C/min). Nastane metastabilna faza C49-TiSi₂.
- č) Hitrost segrevanja vpliva na temperaturo prehoda posameznih faz.
- d) Zaporedje nastanka faz je: a-TiSi → C49-TiSi₂ → C54-TiSi₂.

Literatura

- ¹ S. P. Murarka, *Silicides for VLSI applications*, Academic Press, New York, 1983
- ² K. Maex, *Material Science & Engineering*, R11, 2-3, 1993

- ³ P. Panjan, M. Godec, B. Navinšek, A. Žabkar, A. Zalar, Z. Krivokapić and B. Praček, *Vacuum*, 40, 1-2, 1990, 169
- ⁴ M. - A. Nicolet and S. S. Lau, N. G. Einspruch and G. B. Larrabe (eds.), *VLSI Electronics Microstructure Science*, Academic Press, New York, 1983, 329
- ⁵ R. M. Walser and R. W. Bene, *Appl. Phys. Lett.*, 38, 1981, 922
- ⁶ R. Pretorius, T. K. Marais and C. C. Theron, *Mat. Sc. and Engineering, Reports: A Review Journal*, 10, 1993, 1
- ⁷ K. Shenai, P. A. Piacente, N. Lewis, G. A. Smith, M. D. McConnell and B. J. Baliga, *J. Vac. Sci. Technol.*, B6, 1988, 1728
- ⁸ C. A. Pico and M. G. Lagally, *J. Appl. Phys.*, 64, 1988, 4957
- ⁹ R. Bayers and R. Sinclair, *J. Appl. Phys.*, 57, 1985, 5240
- ¹⁰ M. Godec, P. Panjan, B. Navinšek, J. Gasperič, M. Remškar and V. Kraševc, *Kovine zlitine tehnologije*, 27, 1-2, 1993, 101
- ¹¹ A. Cvelbar, P. Panjan and B. Navinšek, v tisku (*Vacuum*)
- ¹² R. B. Schwartz and W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, 51, 1983, 415