

Получение тонких пленок силицидов тугоплавких металлов распылением литых композитных мишеней

Е. Д. Штинов, В. Г. Глебовский, В. Н. Мотузенко

Показана возможность изготовления литых мишеней из силицидов тугоплавких металлов с помощью методов вакуумной металлургии. В качестве примера представлены результаты исследования получения мишеней и тонких пленок дисилицидов вольфрама и молибдена. Распыление производили с помощью лазерного испарения и магнетронного распыления мишеней из дисилицидов, полученных методом высокочастотной бестигельной левитации и электронно-лучевой зонной плавки в вакууме. Изучены условия обоих видов распыления, обеспечивающие нанесение дисилицидных пленок с относительно низким удельным электросопротивлением. Структура тонких пленок исследована методами рентгеноструктурного анализа и оже-электронной спектроскопии.

Введение

Силициды тугоплавких металлов используются в качестве материала для низкорезистивных контактов и межсоединений в микроэлектронных приборах. Одноразмерная природа масштабирования таких приборов обуславливает латеральные и вертикальные конфигурации слоев. Дополнительным требованием к таким приборам является исключение эффектов межслоевой электромиграции, что предполагает использование тугоплавких силицидов. Это значительно расширяет представление о барьерных слоях и токопроводящих соединениях. Одним из наиболее часто используемых методов получения силицидных слоев является лазерное и магнетронное напыление пленки чистого металла на поверхность Si с последующим высокотемпературным гомогенизирующим отжигом полученной структуры. Альтернативным методом является магнетронное или лазерное распыление силицидных мишеней, полученных методами порошковой или вакуумной металлургии. К сожалению, порошковая технология не обеспечивает надлежащую плотность спрессованного материала, вследствие чего происходит “разбухание” мишени при нагреве в процессе магнетронного распыления. С другой стороны, получение массивных слитков силицидов тугоплавких металлов является затрудни-

тельным из-за повышенной хрупкости силицидов, растрескивания при затвердевании и невозможности их механической обработки. Используя метод высокочастотной левитации, нам удалось получать небольшие слитки силицидов, химический состав которых был гомогенен, а плотность — близкой к теоретической. Существенным достоинством литых силицидов является низкое содержание газовых примесей. Дальнейшая процедура изготовления силицидных магнетронных мишеней любого размера оказалась относительно простой: мозаичные мишени набираются из плоских слитков силицидов. Вакуумная левитационная плавка и литые мишени позволяют выполнить два основных требования, предъявляемых к магнетронным мишеням и напыленным пленкам: получение дисилицида заданного химического состава (дисилицид) и достижение высокой чистоты. Так, из WSi_2 были изготовлены составные мишени диаметром 152 мм для магнетронного распыления. Для лазерной абляции использовали прямоугольные слитки дисилицидов объемом 1,5 – 2 см³. Задача настоящего исследования состояла в изучении возможности получения тонких пленок стехиометрических дисилицидов тугоплавких металлов лазерным и магнетронным распылением литых мишеней, полученных методами высокочастотной левитации и электронно-лучевой зонной плавки.

Эксперимент

Пленки силицидов наносили тремя способами: (1) лазерным испарением литых силицидов, (2) магнетронным распылением составных литых мишеней, (3) магнетронным со-распылением металлических и кремниевой мишеней.

В качестве исходных материалов для получения силицидов использованы металлы и кремний высокой чистоты (5N). Высокочистые металлы (W, Mo, Nb, Ta, V, Co, Ni и др.), предназначенные как для получения магнетронных литых дисилицидных мишеней, так и для со-распыления металлической и кремниевой мишеней, получали рафинированием методом электронно-лучевой плавки с плавающей зоной в высоком вакууме [1]. Содержание примесей контролировали методами искровой спектрометрии, активации быстрыми нейтронами и атомной абсорбции. Слитки необходимой формы и размеров получали с помощью вакуумной высокочастотной левитации [2]. Суть метода состоит в подвешивании твердого образца в электромагнитном поле и расплавлении его наведенными электрическими токами. В случае получения тонких пленок методом лазерной абляции литые мишени размером 10×15×5 мм испаряли с помощью твердотельного Nd-лазера с длиной волны 1,06 мкм, импульсной энергией 0,8 Дж и частотой 10 – 20 Гц [3]. Лазерное пятно составляло 2 – 3 мм в диаметре. В качестве подложек для нанесения пленок силицидов использовали Si(100), Si(111), MgO, ZrO₂ и Al₂O₃. Температуру подложек изменяли в диапазоне 100 – 750°C; время напыления 5 – 20 мин, толщина пленок 15 – 200 нм.

Составные мишени для магнетронного распыления готовили из блоков размером 20 × 15 × 5 мм, закрепленных на медном основании необходимого размера. На рис. 1 и 2 представлены магнетронные составные мишени из литых WSi₂ и MoSi₂, соответственно. Поскольку в настоящей работе в качестве основного объекта выбраны пленки WSi₂, процедура их нанесения и их исследование описаны более подробно. Магнетронное распыление включало очистку литых мишеней и подложек распылением в Ar. В процессе магнетронного распыления WSi₂ пленки наносили на подложки Si(100) с тонким слоем SiO₂ (около 0,3 мкм). Были также проведены опыты по нанесению силицида на кремний без слоя SiO₂. Пленки получали распылением составных литых мишеней в промышленной установке Лада-35 при постоянном вакууме 2·10⁻² мм рт. ст. и мощности постоянного тока 0,26 кВт [4, 5]. Параллельно получали дисилициды различных металлов совместным магнетронным распылением двух мишеней



Рис. 1. Составная магнетронная мишень из литого WSi₂. — новая и отработанная. Диаметр мишеней 152 мм.

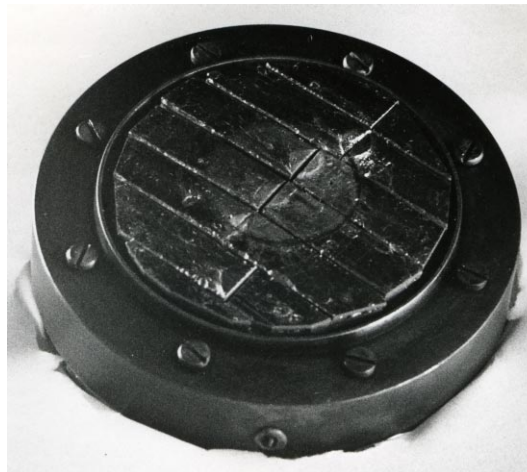


Рис. 2. Составная магнетронная мишень из литого MoSi₂. Диаметр мишени 76 мм.

(металлических и кремниевой), благодаря чему были получены и исследованы стехиометрические дисилициды Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Co, Ni.

Непосредственно перед нанесением пленок WSi₂ подложки очищали с помощью стандартной процедуры травления. Затем наносили слой поли-Si толщиной 0,11 мкм, напыляли слой силицида

толщиной 0,25 мкм (совместно со спутником) и наносили алюминиевую коммутацию. Слой силицида подвергали реактивному ионному травлению и плазмохимической обработке. Перед каждым отжигом камеру продували азотом в течение 10 минут, а отожженные подложки охлаждали в азоте перед их удалением из камеры. Толщина пленок составляла 200–250 нм. Электросопротивление литых мишеней, а также проводящих силицидных дорожек и контактов к поли-Si, измеряли четырехточечным методом. Рентгенофазный анализ литых образцов выполняли с помощью дифрактометра Siemens D-500 ($\psi = 25^\circ$, Fe-07), а локальный рентгеноспектральный анализ образцов проводили с помощью JXA-5. Реакция между пленкой и пластиной (подложкой), а также распределение элементов изучали с помощью ионного распыления и оже-электронной спектроскопии на приборе JAMP-10S при энергии первичного ионного пучка 10 кэВ и токе $5 \cdot 10^{-6}$ А. Пятно специально увеличивали до диаметра 100 мкм для предотвращения нарушения химического состава исследуемого материала и понижения плотности электронного тока. Для ионного распыления использовали ионы 1 кэВ при нестабильности ионной пушки не более 10% и диаметре ионного пучка 10 мм. Фазовый состав пленок исследовали с помощью дифрактометрического комплекса D/max-RC Rigaku в геометрии Брэгга с асимметричным углом падения рентгеновских лучей ($\text{CuK}\alpha$) $0,1 - 5^\circ$ [3]. Электронно-микроскопические исследования выполняли с помощью микроскопов JSM-35S и Stereoscan 240. Как элементный состав, так и распределение элементов по глубине пленок WSi_2 толщиной 100 нм проводили с помощью обратного резерфордского рассеяния ионов гелия с энергией 1,5 МэВ.

Результаты и обсуждение

После отжига тонких пленок тугоплавких металлов, нанесенных в вакууме магнетронным методом на подложки Si или кремния-на-сапфире при $650 - 700^\circ\text{C}$, получены тонкие дисилицидные пленки стехиометрического состава, что подтверждено оже-электронной спектроскопией. Впервые получены стехиометрические дисилициды ряда тугоплавких металлов и измерено их удельное электросопротивление как на литых мишенях, так и на пленках, полученных магнетронным и лазерным распылением этих мишеней (табл. 1). Удельное электросопротивление пленок TiSi_2 , WSi_2 и ZrSi_2 несколько ниже удельного электросопротивления массивных литых образцов. Удельное электросопротивление литых мишеней WSi_2 составляло 50 мкОм·см, что

Таблица 1

Удельное электросопротивление (мкОм·см) дисилицидов тугоплавких металлов

Дисилицид	Мишень	Пленка
TiSi_2	16,9	13 – 17
ZrSi_2	75,8	40 – 43
HfSi_2	62,0	150 – 260
VSi_2	66,5	67 – 80
NbSi_2	50,4	55 – 63
TaSi_2	46,1	60
MoSi_2	46,1	67 – 80
WSi_2	80,0	50 – 70

существенно ниже величины для мишеней, произведенных методами порошковой металлургии $70 - 120$ мкОм·см [6]. Кроме плотной структуры, что было подтверждено результатами микроскопического исследования, полученные небольшие слитки дисилицидов различных металлов имели достаточно хорошую поверхность и форму, вследствие чего при изготовлении составных мишеней практически не требовалось дополнительной мехобработки. Локальный рентгеновский спектральный анализ литых мишеней показал, что образцы являются гомогенными. Фазовый анализ пленок, полученных в результате лазерного распыления (абляции) литых мишеней WSi_2 на подложки кремния (100) и (111), показал, что при температурах до 400°C образуется аморфный WSi_2 . Выше этой температуры происходит кристаллизация, в результате чего образуется смесь тетрагональной фазы с небольшим количеством полупроводящей гексагональной фазы. При дальнейшем повышении температуры количество гексагональной фазы уменьшается. При 700°C пленка становится полностью тетрагональной с металлическим типом проводимости. При 750°C вновь появляется небольшое количество второй фазы (W_5Si_3).

Экспериментальные результаты показали, что по мере уменьшения частоты импульса пленки WSi_2 становились многофазными. В этом случае основная тетрагональная фаза сосуществовала с небольшим количеством гексагональной фазы и W_5Si_3 . Появление фазы, обедненной Si по сравнению с составом WSi_2 , может быть отнесено за счет испарения Si. Фазовые составы пленок, полученных отжигом и напыленных из лито мишени WSi_2 непосредственно на горячую подложку, полностью аналогичны.

Сравнение межплоскостных расстояний для линий на дифракционных картинах спеченных и литых мишеней, а также для пленок, напыленных из литых мишеней лазерным и магнетронным методами, приведено в табл.2. Как видно, фазовые составы пленок соответствуют составам материала мишеней. Небольшое отклонение интенсивностей измеренных

Таблица 2

Межплоскостные расстояния d_{hkl} для дисилицида вольфрама в порошковых и литых мишенях, а также для пленок, напыленных на подложки Si(100) лазерным и магнетронным распылением литых мишеней

hkl	Данные [8]	Порошковая мишень	Литая мишень	Пленка л.н.*	Пленка м.р.**
002	3,908	3,911	3,907	3,928	3,927
101	2,970	2,970	2,970	2,962	2,970
110	2,270	2,270	2,268	2,263	2,269
103	2,020	2,025	2,026	2,025	2,025
004	1,961	1,963	1,964	1,965	—
112	1,961	1,963	1,964	1,965	1,964
200	1,603	1,606	1,606	1,601	1,608
114	1,485	1,485	1,484	1,483	1,484
105	1,412	1,412	1,413	—	1,410
211	1,407	1,407	1,407	1,409	—
006	1,304	1,305	1,304	1,308	—
213	1,258	1,258	1,258	1,255	1,257
204	1,241	1,241	1,240	—	—

*(л.н.) — лазерное напыление, **(м.р.) — магнетронное распыление.

линий от табличных указывает на присутствие текстуры в образцах. Изменение глубины проникновения рентгеновских лучей достигалось за счет изменения угла падения. Картины получали в брэгговской геометрии с углами падения α на образец, равными $0,1^\circ$, 1° и 5° . Пленки были однофазными по всей глубине и состояли из тетрагональной WSi_2 фазы.

Резерфордское обратное рассеивание показало, что пленки WSi_2 толщиной 100 нм (отношение Si/W равно 2) удалось получить на подложках Si. Анализ данных распределения элементов по глубине показал, что это отношение остается постоянным по всей глубине пленки. Переходного слоя между пленкой и подложкой (Si или нейтральные материалы) не наблюдали.

Аналогичные экспериментальные результаты были получены на пленках WSi_2 , нанесенных магнетронным распылением составных литых мишеней. Оже-электронное исследование пленок WSi_2 выявило низкие содержания примесей кислорода и углерода. Профильный анализ пленочных образцов, изотермически отожженных при $1000^\circ C$ в вакууме в течение 1 часа, показал, что типичным для этих пленок было то, что происходило резкое снижение кислорода и углерода во время ионного травления образцов и углубления анализируемой зоны. Поведение кислорода и углерода в пленке WSi_2 было аналогичным, кривые для этих примесей частично совпадают. Вольфрам и кремний гомогенно распределены в пленке, что скорее всего является следствием интердиффузии. Вблизи границы раздела SiO_2/WSi_2 имеется довольно узкий слой, где кислород

резко возрастает и вольфрам резко падает, однако содержание кремния после короткого снижения остается на прежнем уровне. Содержание углерода остается на одном уровне как в слое WSi_2 , так и на границе раздела. Это может быть связано с ограниченной растворимостью углерода и различием коэффициентов диффузии углерода в исходной пленке WSi_2 , переходном слое и подслое SiO_2 .

Не наблюдалось видимых изменений в этих пленках после химического травления, а также после стравливания слоев в борфосфорсиликатное стекло (БФСС). Однако после химического травления и реактивного ионного травления наблюдалась слабая эрозия поверхности WSi_2 . Обнаружено, что примерно 15% слоя было стравлено, и поверхность имела небольшую шероховатость.

Наиболее заметные изменения в контактах с поли-Si и подложками в случае образцов, отожженных при $900^\circ C$, состояли в появлении явных искажений в контактной области на подложках без подслоя поли-Si. Пластины с подслоем поли-Si не имели никаких изменений. Этот эффект проявлялся значительно сильнее на образцах, отожженных при $1000^\circ C$.

Среднее значение электросопротивления проводящих дорожек из WSi_2 перед отжигом было 33 кОм. Среднее значение электросопротивления проводящих дорожек из WSi_2 с подслоем поли-Si — 6,32 Ом/• и 4,7 Ом/• после отжига при 900 и $1000^\circ C$, соответственно. Среднее значение электросопротивления проводящих дорожек из WSi_2 без подслоя поли-Si — 6,65 Ом/• и 5,6 Ом/• после отжига при 900 и $1000^\circ C$, соответственно.

Электрические контакты к слоям p -типа отсутствовали, поскольку слои вблизи контактов были сильно легированы фосфором из БФСС, диффундирующего через слой силицида или поли-Si. Электросопротивление контактов к проводящим слоям n -типа на образцах без подслоя поли-Si под слоями WSi_2 было невоспроизводимым и имело разброс до 20 мОм для 50 контактов. Образцы с подслоем поли-Si имели значительно меньший разброс по величине электросопротивления. Так, $R_{Al-n+} = 360 - 400$ кОм для 50 контактов на образце, отожженном при $900^\circ C$, однако электросопротивление для 50 контактов на образце, отожженном при $1000^\circ C$, было 1,4 – 1,8 кОм. $R_{Al-polySi} = 600 - 700$ кОм для 100 контактов на образцах, отожженных при $900^\circ C$; однако аналогичный параметр для 100 контактов на образцах, отожженных при $1000^\circ C$, был 3,3 – 3,5 кОм.

Все $n^+ - p$ -соединения по периметру поверхности около 16000 мкм² и 2120 контактов имели токи утечки

ниже, чем 0,04 нА при напряжении 15 В. С повышением напряжения токи утечки увеличивались монотонно до 0,1 нА при 20 В; однако при 21 – 22 В соединения имели пробой.

Анализ экспериментальных данных показывает, что в процессе лазерного испарения литой мишени получается стехиометрический WSi_2 , так что образование этого соединения не является результатом диффузии Si из подложки. Это подтверждается экспериментами по нанесению пленок на нейтральные подложки (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2), на которых доминирующей фазой был WSi_2 . Большим преимуществом лазерного испарения и магнетронного распыления при нанесении пленок, по сравнению с техникой “вжигания”, является то, что однофазные пленки наносят при температуре подложки 700°C, тогда как при “вжигании” температура достигает 1000°C. Следует отметить, что тетрагональная фаза WSi_2 была получена при температуре подложки 600°C, а по данным [7] эта фаза начинает зарождаться и расти при температурах выше 620°C.

Представляют интерес результаты для тонких пленок (30 нм), напыленных на подложки Si при комнатной температуре и затем отожженных при 750°C в течение 1 мин. Их фазовый состав аналогичен составу пленок, напыленных непосредственно на горячие подложки. Это представляется весьма перспективным в технологическом плане. Данные обратного резерфордского исследования и послойного рентгенофазового анализа дают возможность предположить, что между пленкой и подложкой отсутствует какой-либо переходный слой. Это является также преимуществом по сравнению с методом “вжигания”. Пленки с тетрагональным WSi_2 , нанесенные лазерным напылением, имеют удельное электросопротивление 50 мкОм см, что совпадает с величинами для пленок, полученных “вжиганием”, со-распылением или магнетронным распылением составных мишеней, однако удельное электросопротивление пленок, напыленных магнетронным распылением металлокерамических мишеней, как правило, оказывается существенно выше (70 – 120 мкОм см) [6].

Выводы

Получение литых силицидов больших размеров — известная металлургическая проблема, поскольку все силициды тугоплавких металлов чрезвычайно хрупки и тверды. Только литые силициды, прошедшие высоковакуумную обработку в расплавленном состоянии, могут удовлетворять требованиям, предъявляемым к распыляемым материалам в микроэлектронике. Оптимальным решением этой проблемы является метод получения составных литых магнетронных мишеней из силицидов тугоплавких металлов. Мишени из литых силицидов позволяют решить две основные проблемы: получение стехиометрического химического состава дисилицида и достижение высокой чистоты. Проведенное исследование выявило преимущество нанесения пленок WSi_2 магнетронным распылением литых WSi_2 мишеней. Магнетронное распыление литых мишеней обеспечивают получение монофазных WSi_2 пленок с оптимальным удельным электросопротивлением на уровне ~50 мкОм см.

Литература

1. Glebovsky V.G., Lomeyko V.V., Semenov V.N. J. Less-Comm. Metals., 1986, v. 117, p. 385.
2. Глебовский В.Г., Бурцев В.Т. Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии. М.: Металлургия, 1974, с. 120.
3. Glebovsky V.G., Oganyan R.A., Ermolov S.N., Stinov E.D., Kolosova E.V. Thin Solid Films., 1994, v. 239, p. 192.
4. Glebovsky V.G., Markaryans E.A. J. Alloys & Comp., 1993, v. 190, p.157.
5. Glebovsky V.G., Yaschak V.Y., Baranov V.V., Sackovich E.L. Thin Solid Films., 1995, v. 257, p. 1.
6. Toney M.F., Brennan S. J. Appl. Phys., 1989, v. 65, p. 4763.
7. Hava F., Weiss B.Z., Ahu K.Y., Smith D.A., Tu K.N. J. Appl. Phys., 1988, v. 64, p. 354.
8. Powder Diffraction File, Int. Center for Diffraction Data, USA. 1987. card 11-0195.

Штинов Евгений Дмитриевич — Институт физики твердого тела РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области металлургии высокочистых материалов.

Глебовский Вадим Георгиевич — Институт физики твердого тела РАН, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области металлургии высокочистых материалов.

Мотузенко Владимир Павлович — ОАО “Ангстрем”, начальник отдела, специалист в области микроэлектроники.