

УДК 539.232:546.78\*281

## ОБРАЗОВАНИЕ СИЛИЦИДОВ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ТОНКИХ СЛОЕВ ВОЛЬФРАМА НА КРЕМНИЙ

© 2009 г. С. В. Плющева, Г. М. Михайлов, Л. Г. Шабельников, С. Ю. Шаповал

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук, Черноголовка*

*e-mail: plush@iptm.ru*

Поступила в редакцию 05.12.2007 г.

Исследовано состояние межфазной границы, образующейся при получении тонких пленок вольфрама на кремнии. Пленки получены с использованием разных ростовых методик: газофазным химическим осаждением вольфрама на кремний по реакции восстановления гексафторида вольфрама водородом; этим же методом, но дополненным плазмохимическим стимулированием; а также для сравнения методом магнетронного напыления. Показано, что только при газофазном осаждении на границе W/Si образуется нанометровый слой силицида состава  $W_5Si_3$ . Изучено влияние отжига на состав и поверхностное сопротивление образцов. Показано, что образование и рост слоя силицида  $WSi_2$  начинается при температуре  $700^\circ C$  для пленок, полученных методом CVD, и при температуре больше  $750^\circ C$  для пленок, полученных плазмохимическим осаждением, что приводит к резкому увеличению их электросопротивления. В оптимальных условиях получены пленки вольфрама с удельным сопротивлением  $8 \times 10^{-6}$  Ом см.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к применению вольфрама в качестве токопроводящего материала для металлизации интегральных схем растет в связи с уникальными свойствами этого металла, позволяющими выдерживать большие плотности тока по мере уменьшения размеров электронных устройств. Несмотря на то, что слои вольфрама имеют большее, чем у алюминия электросопротивление, их применение обеспечивает ряд преимуществ для металлизации в производстве полупроводниковых интегральных схем [1–4]. Так, пленки вольфрама в меньшей степени подвержены электромиграции, их коэффициент термического расширения незначительно отличается от кремния и диоксида кремния, наиболее часто используемых в технологических процессах.

Так как нанесение пленки металла происходит непосредственно на кремний, то в ряде случаев при создании приборов возникает необходимость либо сформировать слой силицида при последующей термообработке, либо оставить слой металла неизменным. Знание основных закономерностей межфазных взаимодействий пленка-подложка в конкретных структурах и возможность управлять этими процессами за счет использования различных ростовых методов и условий роста пленок служат физической основой для создания электронных устройств. Более того, состояние границы раздела слоев во многом определяет срок службы приборов.

Цель данной работы – изучение химических взаимодействий, происходящих на границе воль-

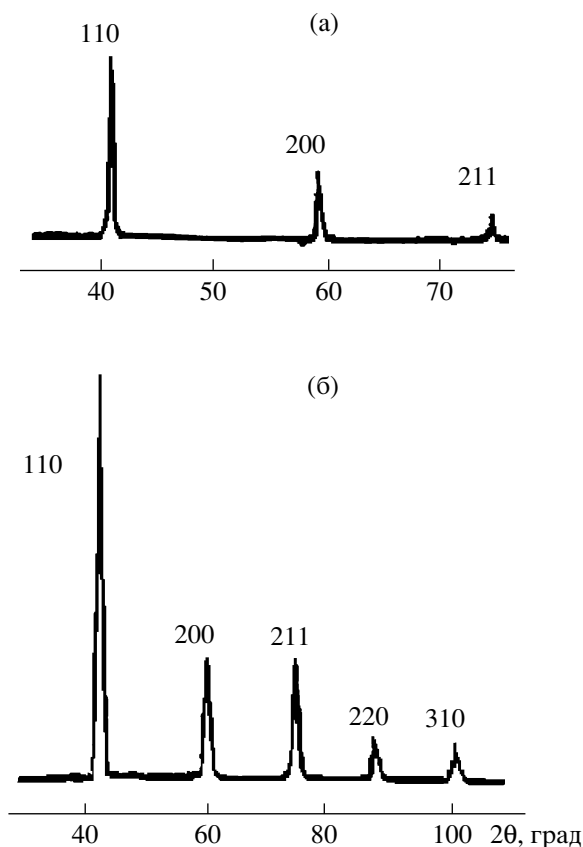
фрама/кремний, при нанесении тонких слоев вольфрама на кремний различными методами для получения тонких пленок вольфрама с низким электросопротивлением.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки вольфрама на кремнии получали методом химического осаждения из газовой фазы по реакции восстановления гексафторида вольфрама водородом (термический процесс с энергией активации  $70.32$  кДж/моль) и газофазным осаждением с применением плазмохимического стимулирования водорода. Энергия активации этого процесса  $15.91$  кДж/моль. Для сравнения использовали образцы, полученные магнетронным напылением. В качестве подложек использовали пластины высокоомного кремния с ориентацией  $\langle 100 \rangle$ . Подготовку пластин проводили по стандартной методике [5].

Для всех типов образцов осуществляли изотермический отжиг в водороде в диапазоне температур от комнатной до  $900^\circ C$  с интервалом в  $50^\circ C$  в течение 30 мин в трубчатой печи “СУОЛ” с высокоточным регулятором температуры. Водород очищали путем фильтрации через палладиевые фильтры на установке “Палладий 0.5”.

Толщину пленок измеряли на профилометре Talystep. Ступеньки формировали как путем маскирования подложки при осаждении пленки металла, так и путем удаления части пленки с поверхности подложки. Электросопротивление пленок измеряли четырехзондовым методом.



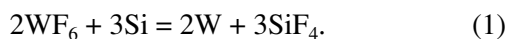
**Рис. 1.** Дифрактограммы пленки вольфрама на кремнии: а) полученные по стандартной схеме, б) в схеме скользящего падения пучка.

Химическое взаимодействие поверхностных слоев подложки кремния с пленкой вольфрама изучали с помощью методов резерфордовского обратного рассеяния и тонкопленочной рентгеновской дифрактометрии (ТПРД) [6–8]. Особенностью схемы ТПРД является расположение образца под малыми углами падения к первичному пучку рентгеновских лучей и регистрация дифрагированного излучения при вращении детектора.

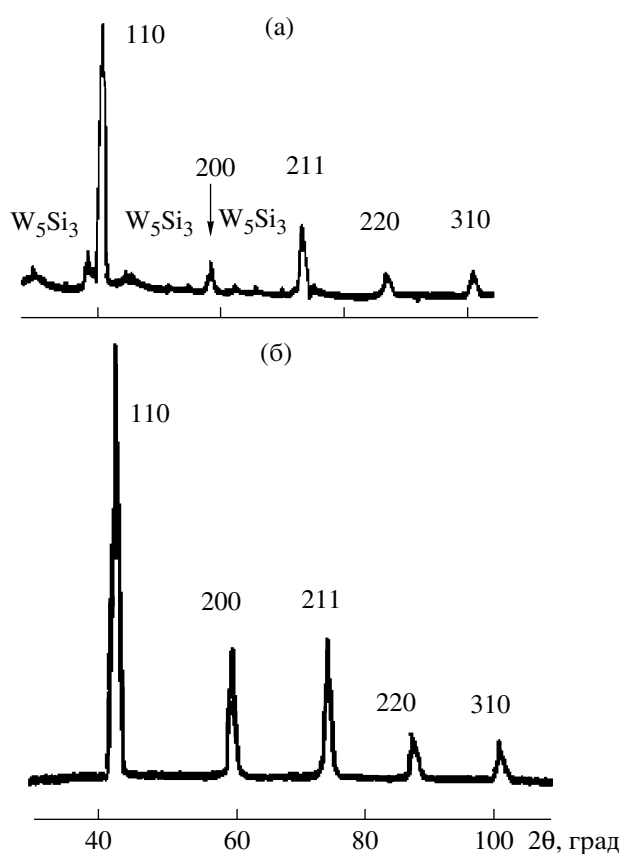
На рис. 1 приведены дифрактограммы пленки вольфрама на кремнии, полученные по стандартной схеме регистрации и по схеме ТПРД. Видно, что применение схемы ТПРД обеспечивает существенное увеличение интенсивности дифракционных линий от пленочных образцов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

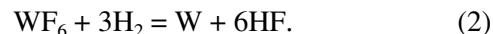
Процесс осаждения слоя вольфрама начинается с взаимодействия по реакции [9]



Затем рост слоя вольфрама происходит за счет восстановления водородом в соответствии с реакцией



**Рис. 2.** Дифрактограммы пленок вольфрама на кремнии: а) плазмохимическое осаждение пленки вольфрама на кремнии, б) магнетронное напыление вольфрама при 100–200°C.



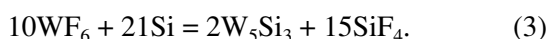
Считается, что при обычных температурах осаждения 250–400°C не образуется слоя силицида. Однако анализ оже-спектров и спектров обратного резерфордовского рассеяния слоев вольфрама, получаемых взаимодействием  $\text{WF}_6$  с водородом, показывает, что слои не являются чистым вольфрамом [9, 10]. Хорошо различимые “хвосты” распределения кремния практически везде проявляются на спектрах таких слоев вблизи межфазной границы. Это свидетельствует о значительном проникновении кремния в слой вольфрама. Детальной характеристики наблюдаемых хвостов авторы [9, 10] не приводят.

В результате дифракционных исследований обнаружено, что в пленках вольфрама, полученных осаждением из газовой фазы смеси  $\text{WF}_6$  с водородом, как в случае чисто термического осаждения, так и в случае плазмохимического осаждения образуется слой состава  $\text{W}_5\text{Si}_3$ , локализованный на границе пленки с подложкой (рис. 2). Отсутствие силицидного слоя в пленках, полученных магнетронным напылением при температурах 100–300°C (см. рис. 2б), а также его отсутствие при га-

Свободная энергия образования продуктов реакций на границе W/Si

Реакция	-ΔG, кДж/моль			
	298 K	373 K	473 K	573 K
$WF_6 + 3H_2 \rightarrow W + 6HF$	0.92	25.95	58.73	91.25
$2WF_6 + 3Si \rightarrow 2W + 3SiF_4$	657.20	664.74	671.85	678.55
$10WF_6 + 21Si \rightarrow 2W_5Si_3 + 15SiF_4$	687.34	692.36	698.64	704.08

зофазном осаждении вольфрама на подложки диоксида кремния дает основание предположить, что силицид образуется вследствие взаимодействия гексафторида вольфрама с кремнием по реакции



Проведенные термодинамические расчеты подтверждают возможность протекания указанной реакции. Свободная энергия образования силицида вольфрама  $W_5Si_3$  ( $\Delta G$ ) близка по величине к свободной энергии образования вольфрама по реакции (1) (таблица). К тому же известно, что гетерогенного

взаимодействия вольфрама с кремнием не наблюдается вплоть до 600°C.

РФА отожженных образцов не обнаруживает изменения в составе до температуры 700°C. Дифрактограммы слоев вольфрама до и после отжига показаны на рис. 3. При температурах отжига до 700°C наблюдается рост силицидной фазы  $W_5Si_3$ , о чем свидетельствует рост интенсивности ее дифракционных пиков с увеличением температуры. В образцах, отожженных при 800°C, независимо от способа получения пленки, обнаружено появление интенсивных пиков дисилицида вольфрама  $WSi_2$  тетрагональной модификации.

Проведенное нами сравнение дифрактограмм пленок, полученных различными методами, показало, что толщина силицидного слоя в пленках, полученных плазмохимическим осаждением (<10 нм), значительно меньше по сравнению с пленками, полученными обычным термическим газофазным осаждением (~20 нм). Это, по-видимому, связано с участием активированного водорода в реакции восстановления гексафторида вольфрама. Активированный водород, способствуя протеканию реакции (2), затрудняет образование силицида, так как  $WF_6$  распределяется между этими двумя реакциями – (2) и (3). Роль активного водорода отмечена также в [9]. Активация газовой смеси высокочастотным разрядом приводит к ослаблению взаимодействия  $WF_6$  с кремнием, по-видимому, из-за конкуренции процессов осаждения по реакциям (1) и (3) [5].

Методом тонкопленочной дифрактометрии измерены внутренние деформации в пленках вольфрама (рис. 4). Для образца, полученного методом CVD, в исходном состоянии найденная зависимость

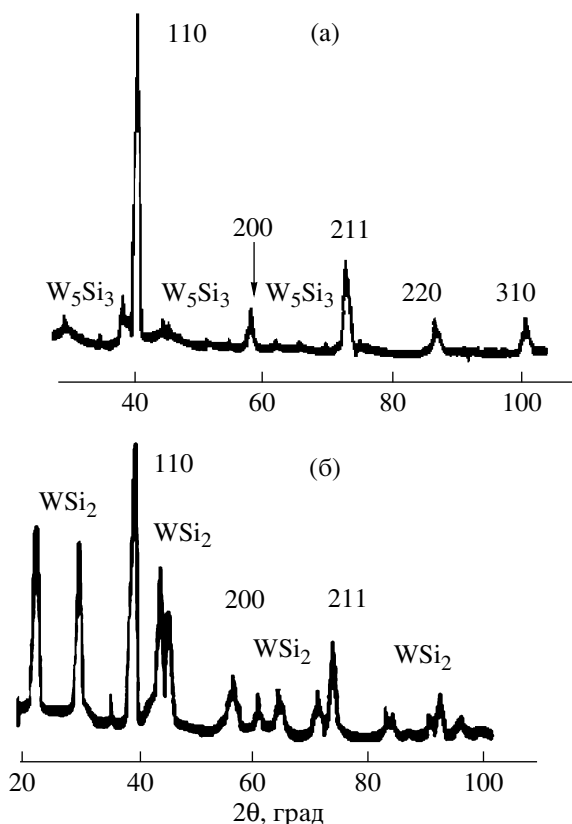


Рис. 3. Дифрактограммы пленок вольфрама на кремнии, полученных методом CVD: а) до отжига, б) и после отжига.

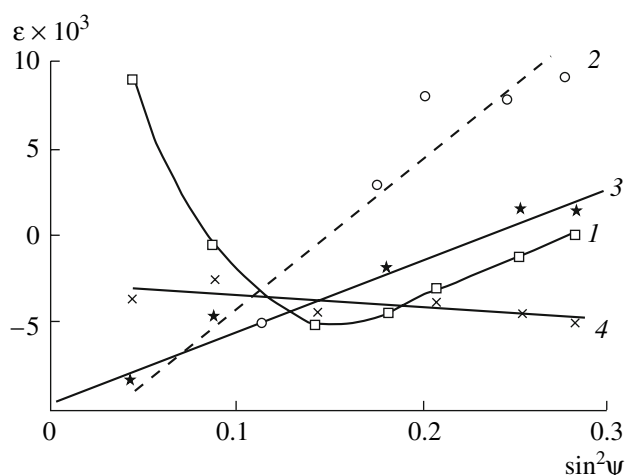


Рис. 4. Зависимости деформации  $\epsilon = \frac{\Delta d}{d(211)}$  от  $\sin^2\psi$

( $\psi = \Theta - \omega$ ): 1 и 2 – магнетронное напыление до и после отжига при 750°C соответственно; 3 и 4 – CVD-метод до отжига и после отжига при 600°C соответственно.

$\varepsilon(\sin^2\psi)$  линейна, что указывает на однородно-напряженное состояние. Деформация пленки, полученная путем экстраполяции к  $\sin^2\psi = 0$ , соответствует деформации сжатия. После отжига пленки отмечено уменьшение напряжений и изменение их знака, которое, согласно рис. 4, соответствует растяжению. Для пленок, полученных магнетронным осаждением, наблюдается неоднородно напряженное состояние, которое после отжига становится однородным при существенно большем уровне внутренних напряжений.

Углы разориентации текстуры (рис. 5) измеряли на линии 110 дифрактограммы. Полуширина зависимости  $I_{110}(\omega)$  обычно служит мерой разориентации зерен в текстурированной пленке. Пленки магнетронного напыления имеют более выраженную текстуру по сравнению с пленками газофазного осаждения. Измерение внутренних деформаций в пленках вольфрама, а также углов разориентации осей текстуры  $\langle 110 \rangle$  зерен относительно нормали к подложке с использованием метода тонкопленочной дифрактометрии показало, что после отжига отмечается уменьшение полуширины линий, которое обусловлено как понижением уровня микронапряжений в зернах пленки, так и увеличением их размеров.

Изучено влияние отжига на состав и электросопротивление пленок, полученных методом CVD и CVD с высокочастотной активацией водорода. Как правило, пленки, полученные при температуре 350–400°C (осаждение без стимулирования), имеют меньшее значение электросопротивления по сравнению с пленками, полученными при температуре ~100°C с использованием осаждения, стимулированного плазмой. При термообработке пленок в водороде наблюдается некоторое уменьшение поверхностного сопротивления с ростом температуры, затем при температуре более 700°C происходит скачок электросопротивления.

На рис. 6 приведена зависимость электросопротивления пленки от температуры отжига для различных образцов. Для образцов, полученных с плазмохимическим стимулированием водорода, увеличение электросопротивления наблюдается при более высокой температуре (800°C). Можно предположить, что сдвиг в область более высоких температур обусловлен кинетикой процесса силицидообразования и связан с меньшей толщиной “самоограничивающейся пленки” при плазмохимическом осаждении. Предполагается, что этот слой активного взаимодействия пленка-подложка является основным источником центров зародышеобразования для роста силицидов при отжиге. Небольшое снижение электросопротивления с ростом температуры отжига до 700°C можно объяснить уменьшением дефектов в пленке. Резкое увеличение электросопротивления мы объясняем, используя данные

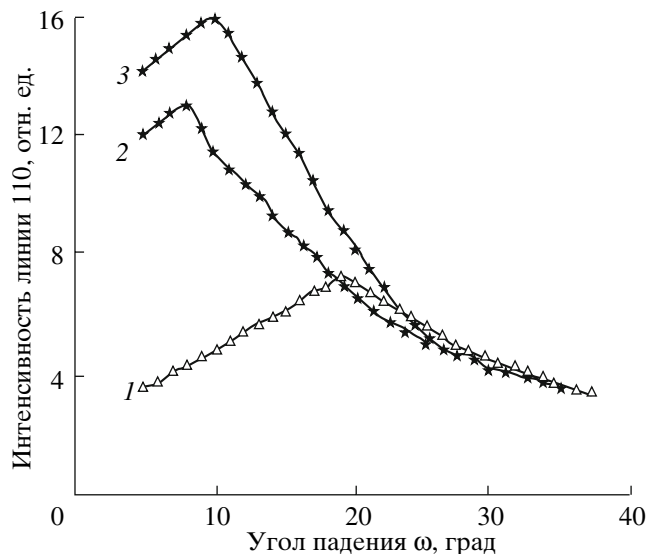


Рис. 5. Зависимости интенсивности линии 110 от угла падения пучка для образцов, отожженных при 600 (2) и 800°C (3); 1 – исходный образец.

рентгеновского анализа, появлением тетрагональной фазы дисилицида вольфрама.

Проведенные исследования позволили оптимизировать ростовые процессы и получить тонкие слои вольфрама с удельным сопротивлением  $8 \times$

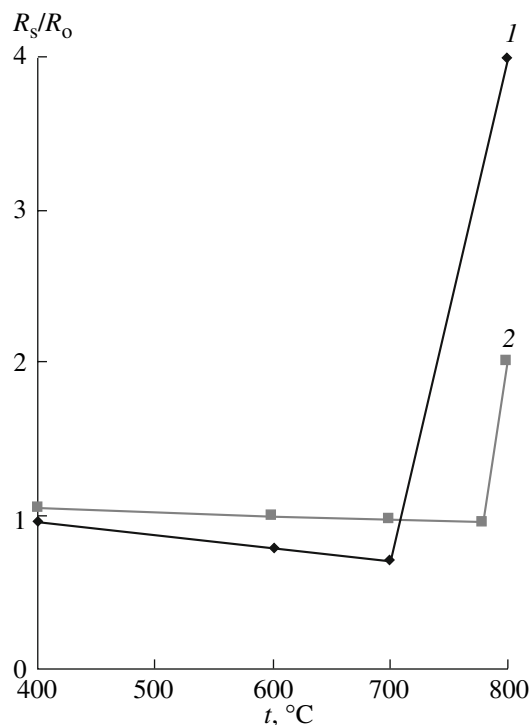


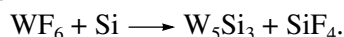
Рис. 6. Зависимости относительного электросопротивления пленок вольфрама от температуры отжига, полученных CVD-методом (1), CVD-методом с активацией водорода (2).

$\times 10^{-6}$  Ом см, приближающимся к удельному сопротивлению компактного металла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы границы раздела W/Si при получении пленок вольфрама на кремнии различными методами.

Показано, что при газофазном осаждении слоев вольфрама из смеси гексафторида вольфрама с водородом на межфазной границе образуется силицид  $W_5Si_3$ :



Активация водорода в случае плазмохимического осаждения вольфрама затрудняет реакцию образования силицида, вследствие этого пленка  $W_5Si_3$  на этих образцах тоньше (менее 10 нм). Отжиг в водороде при температуре до 650°C не приводит к изменению состава вольфрамовых пленок. Уменьшение электросопротивления связано с уменьшением плотности дефектов, внутренних деформаций и микронапряжений в пленке, что подтверждается рентгенографическими данными.

Образование и рост слоя силицида  $WSi_2$  начинается при 700°C для пленок, полученных газофазным осаждением, и при температуре более 750°C для пленок, полученных плазмохимическим осаждением, что сопровождается резким увеличением электросопротивления пленок.

Получены тонкие пленки вольфрама с удельным сопротивлением  $8 \times 10^{-6}$  Ом см, приближающимся к сопротивлению компактного металла.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Park Heung Lak, Park Chong Do, Chun T.S.* The Deposition Mechanisms and Microstructures of Tungsten Films Produced by Silicon Reduction of  $WF_6$  // *Thin Solid Films*. 1988. V. 166. P. 37–44.
2. *Shapoval S.Yu., Balvinskii O.E., Malikov I.V.* et al.. Chemical Vapour Deposition Tungsten Layers at Low Substrate Temperature // *Appl. Surf. Sci.* 1990. V. 45. P. 257–261.
3. *Маликов И.В., Плющева С.В., Шаповал С.Ю.* Газофазное осаждение тонких пленок вольфрама с применением ВЧ-активации // *Высокочистые вещества*. 1991. Т. 7. № 4 С. 177–182.
4. *Bradbury D.R., Kamins T.I.* Effect of Insulator Surface on Selective Deposition of CVD Tungsten films // *J. Electrochem. Soc.* 1986. V. 133. № 6. P. 1214–1217.
5. *Луфт Б.Д.* Физико-химические методы обработки полупроводников. М.: Радио и связь, 1982. С. 78.
6. *Shabel'nikov L.G., Zuev A.P.* Thin Films X-ray Diffractometry Using SR Beams // *Phys. Res. Nucl. Instrum. Methods, A*. 1991. № 308. P. 305–330.
7. *Шабельников Л.Г.* Определение фазового состава тонких пленок ВТСР методами рентгеновской дифрактометрии // *Завод. лаб.* 1990. № 1 С. 94–97.
8. *Шабельников Л.Г., Зувев А.П.* Рентгеновские методы контроля элементного и фазового состава тонких пленок // *Электрон. пром-ть*. 1990. № 5. С. 69–72.
9. *Kuiper A.E.I., Villemsen M.F.C., Schmitz J.E.* Chemical Effects in Cold-Wall LPCVD of Tungsten // *Appl. Surf. Sci.* 1989. V. 38. P. 338–348.