

SILICIDI V MIKROELEKTRONIKI

Matjaž Godec, Peter Panjan

Ključne besede: mikroelektronika, silicidi kovinski, silicidi titanovi, plasti tanke, VLSI vezje, TEM mikroskopija, XTEM mikroskopija, difrakcija rentgenska, preiskave rentgenske, substrati silicijevi

Povzetek: V članku je opisana uporabnost silicidov kovin z visokim tališčem v VLSI vezjih. Predstavljeni so rezultati rentgenskih in XTEM raziskav na titan silicidnih tankih plasteh, ki smo jih pripravili tako, da smo tanko plast titana na silicijevi podlagi pregredi v vakuumu.

Silicides in Microelectronics

Key words: microelectronics, metal silicides, titanium silicides, thin films, VLSI, transmision electron microscopy, cross-section transmission electron microscopy, X-ray diffraction, X-ray investigation, silicon substrates

Abstract: As devices continually scale down to submicron dimensions for higher density and better performance, metallization becomes limiting factor. One of major problem in microelectronics devices is how to make a reliable connections between a million or more electronic components on a single chip. New materials are introduced for the manufacture of VLSI devices to increase yields and decrease manufacturing costs.

Our investigations were concentrated in contact metallurgy. Advanced metallization systems consist typically of a silicide layer in a contact with the silicon substrate, and a diffusion barrier between silicide and aluminium film. Among the refractory metal silicides, $TiSi_2$ is by far the most widely investigated silicide because of its low resistivity and possibility of making them in self aligned silicidation process. TiN has been suggested as suitable barrier material, because it has high thermodynamic stability and relatively low electric resistivity.

Titanium silicide has been formed by reaction of 180 nm thick Ti film sputter deposited at 100°C on monocrystalline silicon (100) by thermal annealing in vacuum. The annealing temperatures were 400, 500, 600, 700 and 750°C. The growth of silicide on silicon has been investigated by the cross-sectional transmission electron microscopy (XTEM), X-ray diffraction technique and by the resistance measurement. The thickness of titanium silicide layer and the average crystal grain size was studied as a function of the annealing temperature. TEM cross-section have shown the sequences of phase formation during annealing of Ti layer on mono Si substrates (Fig. 1). XTEM micrographs have also shown that the thickness of titanium silicide increased parabolically with the annealing temperature (Fig. 2). Titanium silicides phases were identified by X-ray diffraction.

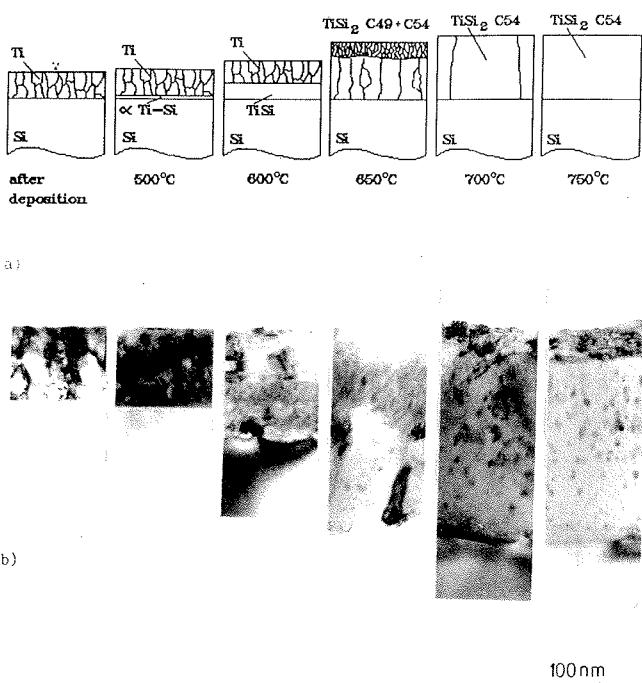


Fig. 1: Sequences of phase formation during annealing of Ti layer on Si substrates: a) scheme, b) XTEM micrograph.

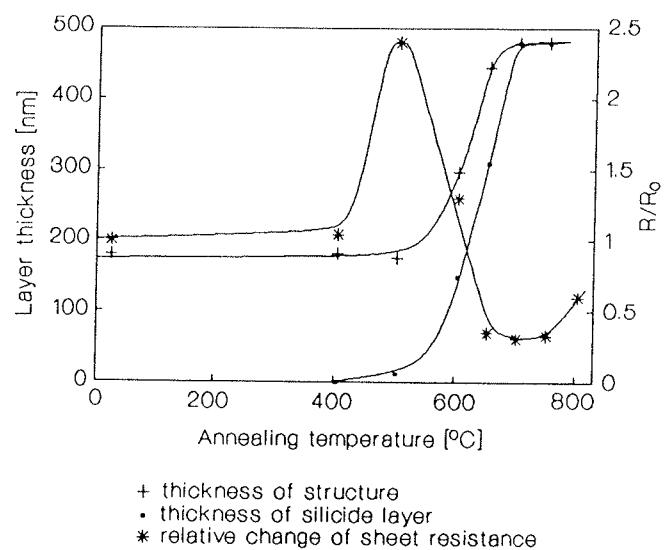


Fig. 2: Thickness of structure, thickness of silicide layer and relative change of sheet resistance as a function of annealing temperature.

1. UVOD

Gostota elementov v VLSI vezjih se še naprej nenehno povečuje ob sočasnem zmanjševanju le-teh. Eden od glavnih problemov v mikroelektroniki je izdelava zanesljivih povezav med milijoni in več elektronskih komponent na enem samem čipu. Razvoj mikroelektronskih vezji je povezan z uporabo novih materialov in tehnologij.

Metalizacija je postopek v izdelavi električno prevodne plasti, ki zagotavlja povezavo med kontakti v integriranem vezju ter zunanjim svetom. V mikroelektroniki se metalizacija uporablja na treh osnovnih področjih in sicer za izdelavo: krmilnih elektrod, kontaktov in povezav. Procesne tehnike, kot so difuzija, ionska implantačija, oksidacija in druge, so toliko izpopolnjene, da redko ali skoraj nikoli ne povzročijo degradacije naprav. Z zmanjševanjem velikosti naprav pa postane metalizacija ključni faktor, zaradi katere pride do porušitve v delovanju integriranega vezja. V svetu se danes serijsko proizvajajo mikroelektronska integrirana vezja, katerih karakteristične širine linij so od 0,8 - 1,0 µm in globine spojev od 0,1 - 0,2 µm.

Silicidi kovin z visokim tališčem, so zaradi visoke temperaturne obstojnosti, že nekaj let v središču pozornosti raziskovalcev. V mikroelektroniki so zanimivi za izdelavo Schottkyjevih diod in ohmskih kontaktov. S

povečevanjem gostote elementov na integriranem vezju postajajo povezave med posameznimi komponentami vse tanjše, prispevek plastne upornosti k RC zakasnitveni konstanti pa vse večji. Močno dopiran polisilicij, ki se je uporabljal za lokalne povezave in krmilno elektrodo, danes izpodriva silicidi, ki imajo nižjo specifično električno upornost in so kompatibilni s procesom izdelave ("self aligned silicidation").

2. SILICIDI

Kovinske plasti v kontaktu s silicijem med pregravanjem na višjih temperaturah reagirajo in v večini primerov pride do nastanka silicidov (slika 1)¹. Za uporabo v mikroelektroniki so pomembni silicidi prehodnih kovin. Zanje je značilna kovinska vez med atomi silicija in kovinskimi atomi ter kovalentna vez med atomi silicija. Zanimivi so predvsem silicidi kovin z visokim tališčem (Ta, Mo, W in Ti).

Glede na temperaturo nastanka silicidov obstajajo tri vrste materialov:

- polplemenite kovine, ki reagirajo s silicijem že pri nizkih temperaturah. Silicidi rastejo z difuzijo.
- kovine z visokim tališčem, ki s silicijem reagirajo pri višjih temperaturah; v večini primerov rastejo silicidi na mejni površini.

I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	IB	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	0	
H ₄ Si																
Li ₁₅ Si ₄ Li ₂ Si			TiSi ₃ Ti ₅ Si ₃ TiSi TiSi ₂	V ₃ Si V ₅ Si ₃ VSi ₂	Cr ₃ Si Cr ₆ Si ₃ CrSi CrSi ₂	Mn ₃ Si Mn ₆ Si ₃ MnSi ₃ MnSi ₂	Fe ₃ Si Fe ₅ Si ₃ FeSi FeSi ₂	Co ₃ Si Co ₂ Si CoSi CoSi ₂	Ni ₃ Si Ni ₂ Si Ni ₅ Si ₂ Ni ₃ Si ₂ NiSi NiSi ₂	B ₆ Si B ₄ Si B ₃ Si	CSi	N ₄ Si ₃	OSi O ₂ Si	F ₄ Si		
NaSi	Mg ₂ Si		Zr ₄ Si Zr ₂ Si Zr ₃ Si ₂ Zr ₆ Si ₃ ZrSi ZrSi ₂	Nb ₄ Si Nb ₆ Si ₃ NbSi ₂	Mo ₃ Si Mo ₅ Si ₃ Mo ₃ Si ₂ MoSi ₂		Ru ₂ Si Ru Si Ru ₂ Si ₃	Rh ₂ Si Rh ₅ Si ₃ Rh ₃ Si ₂ RhSi Rh ₂ Si ₃	Pd ₃ Si Pd ₂ Si PdSi	Cu ₃ Si						
KSi KS ₁₈	Ca ₂ Si CaSi CaSi ₂	Sc ₅ Si ₃ Sc ₂ Si Sc ₂ Si ₃ Sc ₃ Si ₅										As ₂ Si AsSi	Se ₂ Si	Br ₄ Si		
RbSi RbSi ₆	SrSi SrSi ₂	Y ₆ Si ₄ Y ₃ Si ₃ YSi YSi ₂										Te ₂ Si TeSi	J ₄ Si			
CaSi CaSi ₃	BaSi BaSi ₂	La ₆ Si ₃ [*] LaSi LaSi ₂	Hf ₂ Si Hf ₆ Si ₂ HfSi HfSi ₂	Ta ₄ Si ₂ Ta ₂ Si ₃ Ta ₅ Si ₃ TaSi ₂	W ₃ Si W ₅ Si ₃ WSi ₂	Re ₃ Si Re ₅ Si ₃ ReSi ₂	O ₃ Si O ₅ Si ₂ O ₃ Si ₃	Ir ₃ Si Ir ₂ Si Ir ₃ Si ₂ IrSi IrSi ₃	Pt ₃ Si Pt ₂ Si PtSi							
		• •														
			• Ce ₃ Si Ce ₂ Si CeSi CeSi ₂	PrSi ₂	NdSi ₂		SmSi ₂		Gd ₂ Si ₅ GdSi ₂		Dy ₃ Si ₅ DySi ₂		Er ₃ Si ₅		YbSi ₄ Lu ₂ Si ₅	
		•• Th ₃ Si ₂ ThSi ₂ ThSi ₂			U ₃ Si ₂ USi U ₂ Si ₃ USi ₂ USi ₃	NpSi ₃	PuSi PuSi ₂									

Slika 1: Poznani silicidi elementov periodnega sistema

- redke zemlje, ki s silicijem reagirajo pri nizkih temperaturah; rast teh silicidov je difuzijsko kontrolirana.

Med pregrevanjem tanke kovinske plasti na siliciju, pride do difuzije atomov silicija ali kovine. V splošnem prevlada difuzija enega elementa. Pri niskih temperaturah in pri polplemenitih kovinah so atomi kovine tisti, ki difundirajo. Pri višjih temperaturah ter pri kovinah z visokim tališčem pa prevladuje difuzija silicija².

Silicide lahko pripravimo na več načinov:

- s konvencionalnim pregrevanjem v peči z inertno atmosfero ali v vakuumski peči
- z ionskim mešanjem (ion beam mixing)
- s pulznim pregrevanjem z elektronskim, ionskim ali laserskim curkom.

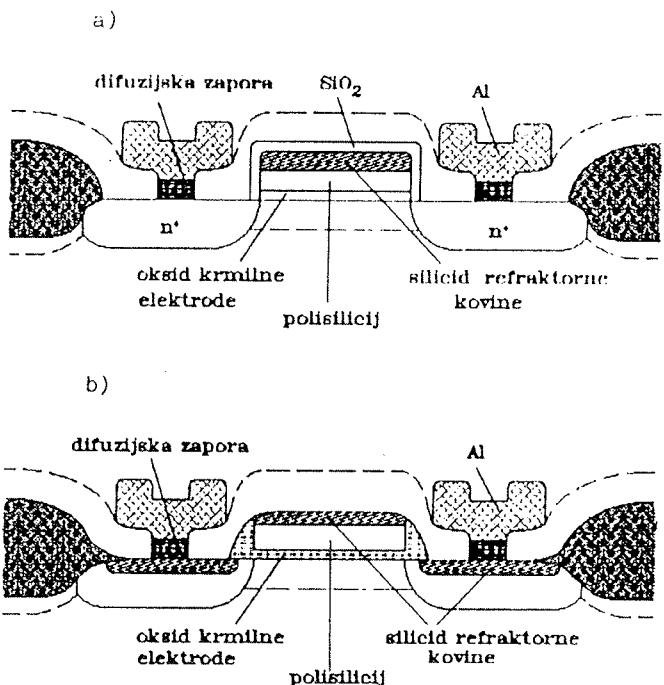
Zadnji dve tehniki, ki sta bili razviti pred kratkim, omogočata dotok energije v zelo majhna področja ter hitro segrevanje in ohlajanje. Čas trajanja pulza je navadno od nekaj nanosekund do več sekund. Glede na moč in čas trajanja pulza nastajajo silicidi bodisi v tekoči ali v trdni fazi. Silicide je možno pripraviti tudi z naprševanje iz dveh tarč hkrati.

Kontakti

Dopiran polikristalen silicij se še vedno uporablja v modernih, tako bipolarnih kot CMOS vezjih. V bipolarni tehnologiji se polikristalen silicij uporablja za emiter, v CMOS tehnologiji pa za krmilno elektrodo. Vendar ima tudi zelo dopiran polikristalen silicij še vedno preveliko upornost, zato se ga delno nadomešča s silicidi. Poznani sta dve strukturi tranzistorja ti. "polycide" in "salicide". V "polycide" procesu (slika 2 a) je tanka silicidna plast v kombinaciji s polikristalnim silicijem. Večinoma se uporablja volframov silicid, ki se nanaša s kemijsko depozicijo iz parne faze pri nizkem tlaku - LPCVD. Za vezja, ki pa imajo razsežnosti pod 1 µm pride v poštov "salicide" proces (slika 2 b), ki je kratica za "self-aligned silicide". Kovino, ponavadi titan, napršimo na strukturo in jo pregrevamo v dušikovi atmosferi. Kjer je kovina v kontaktu s silicijem, pride pri pregrevanju do nastanka silicida, drugie pa ostane kovina, ki jo s selektivnim jedkanjem odstranimo. Silicid ostane le na izviru in ponoru ter krmilni elektrodi. Od vseh naštetih postopkov izdelave silicidov prevladuje "salicid" tehnika zaradi enostavnosti, manjšega števila procesnih korakov in predvsem zaradi majhne kontaktne upornosti. TiSi₂ je najbolj ugoden za "salicid" tehniko, ker:

- reducira SiO₂, ki je vedno prisoten na površini monokristalnega Si
- titan tvori silicide tako z monokristalnim kot polikristalnim silicijem.

Kljub nekaterim slabostim, kot so nezaželena reakcija titana z oksidom (oksid na robu krmilne elektrode) in nekoliko manjše stabilnosti TiSi₂ v primerjavi z WSi₂ ali

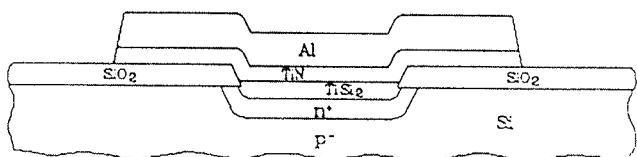


Slika 2: a) "Polycide" in b) "Salicide" struktura

MoSi₂ pa je titan tisti element, ki se v "salicid" tehniki najpogosteje uporablja.

Difuzijske zapore

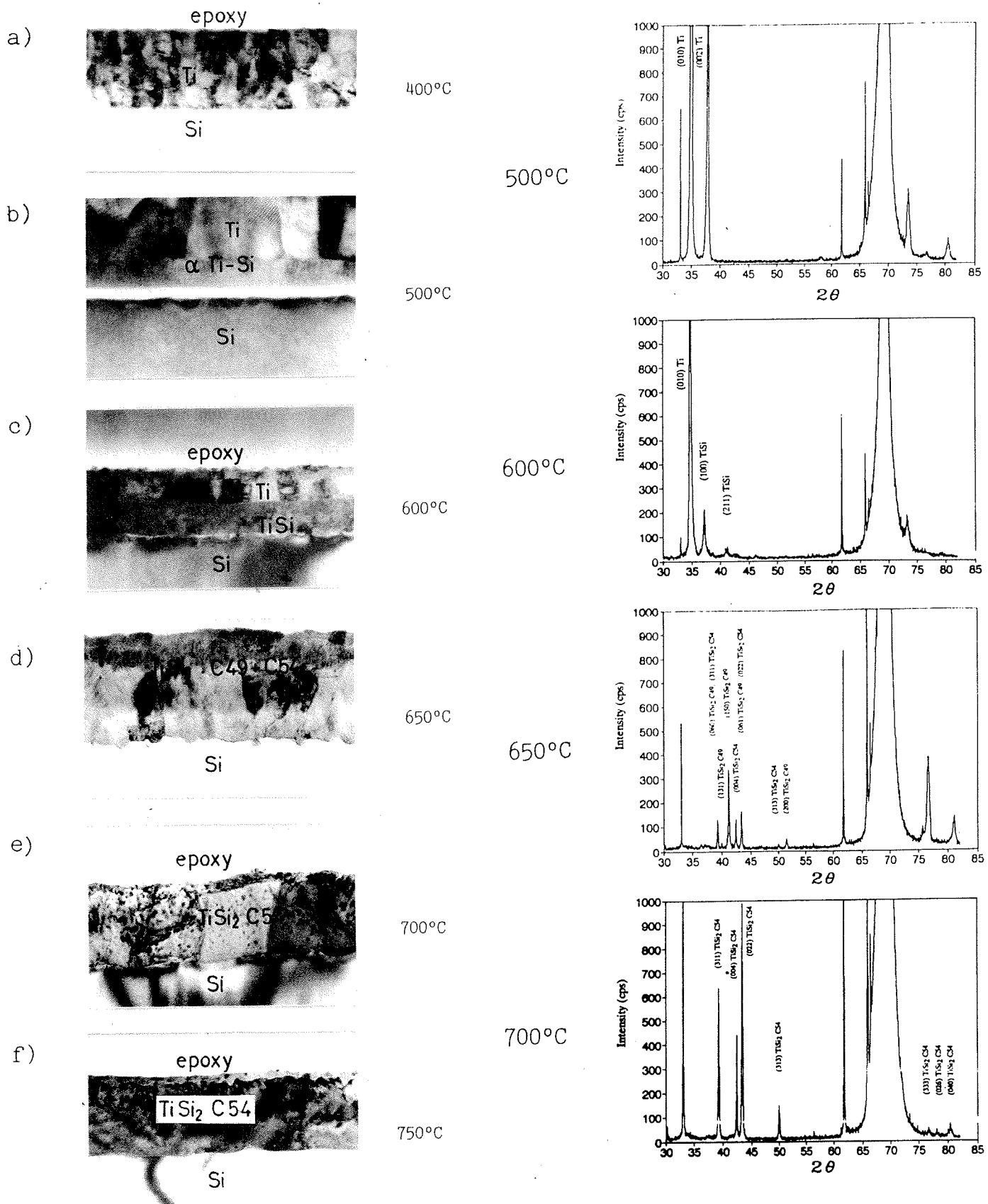
V VLSI tehnologiji se za dosego stabilnih in zanesljivih kontaktov uporabljajo difuzijske zapore. Te preprečijo difuzijo med silicijem in aluminijem. Prva takva difuzijska zpora je bila intermetalna spojina TiW (10% Ti), ki uspešno prepreči difuzijo med PtSi kontaktom ter Au in Al povezavami. V zadnjih letih se najpogosteje raziskujejo TiN zapore, ki se jih pripravi z reaktivnim naprševanjem. Primer je kontaktna struktura Si/TiSi₂/TiN/Al, kjer difuzijska zpora TiN z debelino 80 nm prepreči difuzijo Si in Al do temperature 550°C³ (slika 3).



Slika 3: Shema plitkega spoja v vezjih VLSI

Povezave

Opisali smo že primer uporabe silicidov za lokalne ali kratke povezave. Večina povezav v vezju pa je "dolgh". Imeti morajo zelo nizko upornost ter sposobnost prenesti velik gostoto toka. Zaradi elektromigracije aluminij za



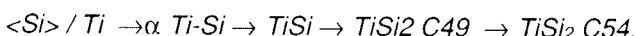
Slika 4: XTEM posnetki plasti Ti na Si podlagi, ki so bili pregreti v vakuumu pri različnih temperaturah (čas pregrevanja je bil 25 minut): a) 400°C , b) 500°C , c) 600°C , d) 650°C , e) 700°C , f) 750°C , s pripadajočimi rentgenskimi difraktogrami teh plasti.

povezave ni več primeren. Ena od rešitev je v dodatku 4% Cu aluminiju. Veliko je bilo narejeno, kako zamenjati aluminij s kovinami z visokim tališčem, predvsem z W ali Mo.

3. ŠTUDIJ RASTI TITANOVE SILICIDNE PLASTI

Tanka plast titana na silicijevi podlagi pri dovolj visoki temperaturi pregrevanja zreagira s silicijevim podlagom in pride do nastanka silicidne plasti $TiSi_2$. Do danes je veliko število raziskav posvečenih prav tej reakciji, vendar pa kljub temu še vedno ni povsem jasno zaporedje nastanka različnih silicidnih faz. Iz termodinamike se da predvideti⁴, da zaradi velike negativne energije mešanja H^II med elementoma Ti in Si pride do nastanka α -Ti-Si (amorfne zlitine). Vendar pa je amorfna faza Ti-Si metastabilna, ker imajo posamezne silicidne faze še nižjo prosto energijo, le da morejo preiti prek energijske barriere. Nukleacija $TiSi$ faze ima večjo aktivacijsko energijo kot $TiSi_2$ ali Ti_5Si_3 . Po drugi strani pa je na sami meji v začetku reakcije razmerje med številom titanovih atmov in silicijevih 1:1 in je tako tudi možno da nastane najprej $TiSi$ faza. Znano je, da po pregrevanju na dovolj visoki temperaturi (nad 700°C) v vakuumu ali v inertni atmosferi, nastane stabilna silicidna faza $TiSi_2$ C54 prek vmesne metastabilne faze $TiSi_2$ C49⁵. $TiSi_2$ faza ima v primerjavi s fazo C54 manjšo površinsko energijo, zato česar je velikost kritičnega jedra prej dosežena zato je aktivacijska energija za nukleacijo manjša⁶.

Z rentgenskim difraktometrom s Seeman-Bohlinovo in Bragg-Brentanovo geometrijo smo zasledovali nastajanje silicida pri pregrevanju titanove tanke plasti na Si podlagi. Iz rentgenskih difraktogramov smo zaključili, da poteka nastanek stabilne $TiSi_2$ C54 faze prek naslednjih vmesnih faz:



Zaporedje nastajanja faz se dobro ujema s teoretičnimi predvidevanji.

S transmisijsko elektronsko mikroskopijo prerezov (XTEM- crosssection) smo zasledovali dogajanje na meji Si/Ti pri različnih temperaturah pregrevanja. Naredili smo zaporedje TEM posnetkov prerezov plasti Ti na Si podlagi, ki smo jih pregredi pri 400, 500, 600, 650, 700 in 750°C (slika 4). Na isti sliki so prikazani pripadajoči rentgenski difraktogrami teh plasti. Na sliki 4 a vidimo, da ima plast Ti povprečno velikost kristalnih zrn 50 nm. Debelina Ti plasti je 180 nm, kolikor je bila debelina takoj po naprševanju. Pri temperaturi 500°C pa je na meji že prišlo do difuzije in nastanka amorfne plasti α -Ti-Si (slika 4 b). Debelina te novonastale vmesne plasti je 12 nm. Pri temperaturi pregrevanja 600°C je zrastla silicidna plast $TiSi$ debeline 150 nm (slika 4 c). Silicidna plast je imela zelo majhna kristalna zrna, katerih velikost nismo mogli določiti. Pri temperaturi pregrevanja 650°C se $TiSi$ plast spremeni v $TiSi_2$ (slika 4 d). Z rentgensko uklonsko analizo smo ugotovili pri-

sotnost obeh faz, tako metastabilne C49 kot stabilne C54. Analiza uklonskih posnetkov tega vzorca je otežena, ker se prekrivajo refleksi posameznih faz. Pri še višji temperaturi pregrevanja ($T=700^\circ\text{C}$, $t = 25$ minut) je nastala 520 nm debela silicidna plast ($TiSi_2$ C54), ki je imela povprečno velikost kristalnih zrn 500 nm (slika 4 e). Pregrevanje pri še višjih temperaturah vpliva le na velikost kristalnih zrn (slika 4 f). Povprečna velikost kristalnih zrn silicidne plasti pregrete na temperaturi 750°C je bila tudi do štirikrat večja od debeline plasti.

Na sliki 5 a je shematsko predstavljena rast titanove silicidne plasti v odvisnosti od temperature pregrevanja. Na sliki 5 b pa so zbrani odgovarjajoči XTEM posnetki struktur $\langle Si \rangle / Ti$, pregretih pri različnih temperaturah. Diagram na sliki 6 prikazuje celotno debelino plasti kot tudi debelino silicidne plasti v odvisnosti od temperature pregrevanja. Pri reakciji tanke Ti plasti na Si podlagi nastane plast $TiSi_2$. Debelina plasti $TiSi_2$ je za faktor $2,7 \pm 0,2$ večja od debeline titanove plasti, iz katere je nastala po pregrevanju na temperaturi večji od 700°C. V diagramu je prikazana tudi relativna spremembra plaste upornosti. Plastna upornost, ki je odvisna od vrste silicidne faze, se spreminja s temperaturo pregrevanja in doseže minimalno vrednost za $TiSi_2$ C54 fazo.

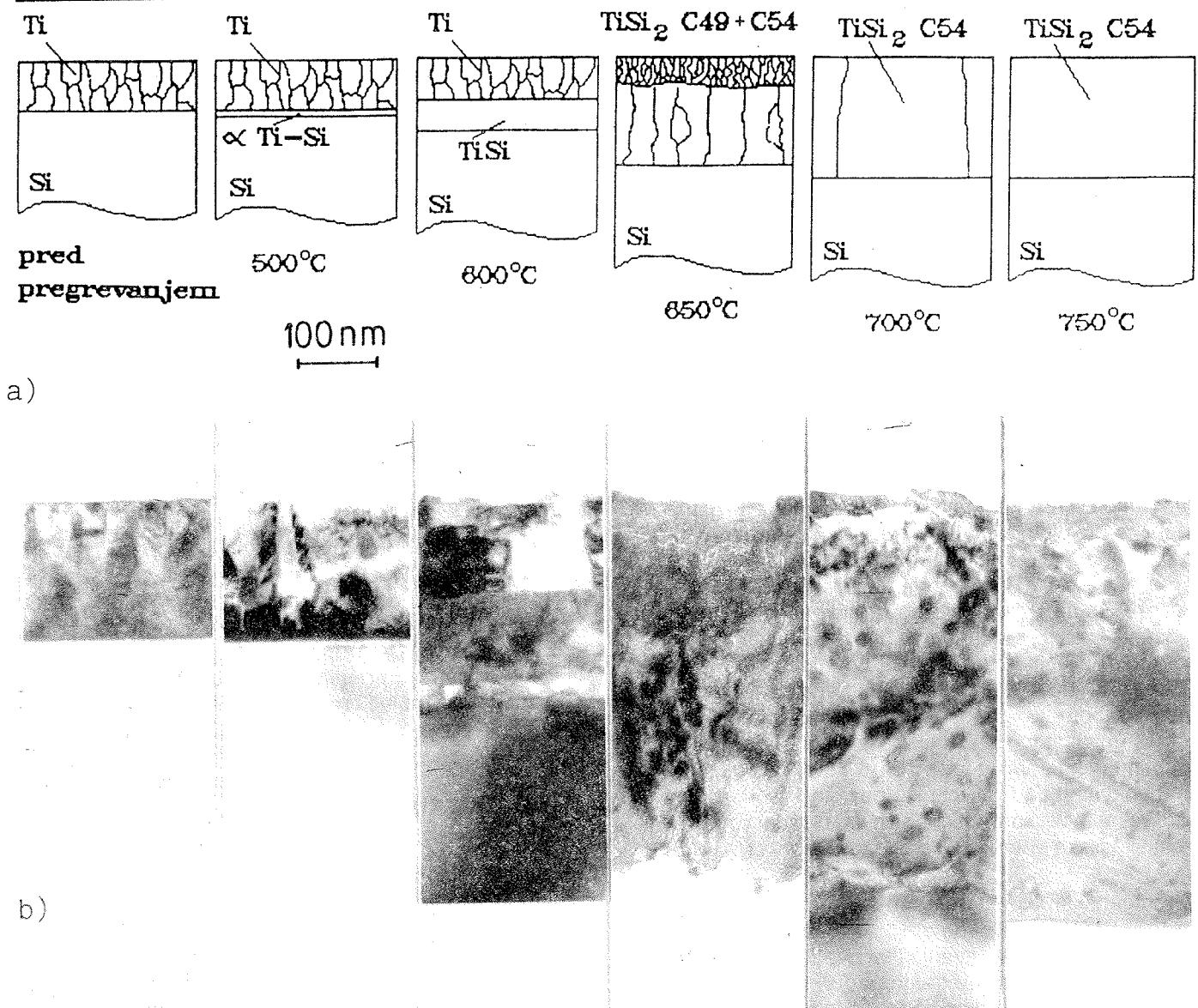
4. ZAKLJUČKI

Metalizacija je eno od kritičnih področij v izdelavi vezij zelo visoke stopnje integracije in bo v bližnji prihodnosti predstavljala enega od omejitvenih faktorjev v tekmi za zmanjšanje velikosti gradnikov na čipu. Silicidi kovin z visokim tališčem se zaradi svojih lastnosti pogosto uporabljajo v VLSI metalizaciji. Kljub nekaterim slabostim, kot so napetosti v plasteh, težavam zaradi izdelave zanesljivih in ponovljivih kontaktov ter še nekaterim manjšim težavam, se bo uporaba silicidov v mikroelektroniki še razširila.

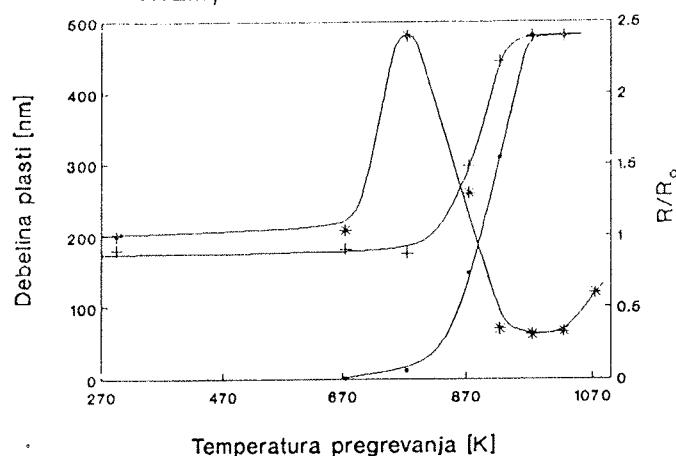
V tem delu smo opisali rezultate rentgenskih in XTEM raziskav na silicidnih tankih plasteh, ki smo jih pripravili tako, da smo tanko plast Ti na Si podlagi, pregredi v vakuumu.

LITERATURA

1. S.P. Murarka, *Silicides for VLSI Applications*, Academic Press (1983)
2. G.Ottaviani, *Thin Solid Films*, 140, 3 (1986)
3. C.Y. Ting and M.Wittmer, *Thin Solid Films*, 96, 327 (1982)
4. S.F. Gong, A.Robertsson, H.T.G. Hentzell, and X.-H. Li, *J. Appl. Phys.* 68 (9), 4535 (1990)
5. R.Beyers and R.Sinclair, *J. Appl. Phys.* 57 (12), 5240 (1985)
6. H.Jeon and R.J.Nemanich, *Thin Solid Films*, 184, 357 (1990)



Slika 5: Zaporedje nastalih plasti na meji Si/Ti, pri pregrevanju na različnih temperaturah: a) shema, b) izseki iz posameznih XTEM posnetkov.



Slika 6: Debeline silicidne plasti, celotna debelina plasti in relativna sprememba plastne upornosti v odvisnosti od temperature pregravanja.

mag. Matjaž Godec, dipl. ing
Inštitut za kovinske materiale
in tehnologije, Lepi pot 11, Ljubljana

Dr. Peter Panjan, dipl. ing
Inštitut Jožef Stefan, Jamova 39, Ljubljana

Prispelo: 26.10.92

Sprejeto: 16.11.92