

УДК 539.216.2:661.685

О.П. Павлова

**ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ У ТОНКОПЛІВКОВИХ КОМПОЗИЦІЯХ ПЛІВКА Ta(100–540 нм)/МОНОКРИСТАЛ Si(001)****Вступ**

Плівки силіцидів перехідних металів широко використовуються як функціональні елементи в наведених і гігавеликих інтегральних схемах та мікроприладах, які виготовляються за кремнієвою технологією (тобто основою приладу є монокристална пластина кремнію). Особливу увагу привертають дисиліциди, які є кінцевим продуктом твердофазних реакцій метал–кремній, зокрема  $TaSi_2$ , що пояснюється їх привабливими електрофізичними властивостями і термостабільністю [1]. Дисиліцид  $TaSi_2$  використовується для створення складних затворів (керуючих сіток) транзисторів. Під час виготовлення мікросхеми формування силіцидної плівки  $TaSi_2$  як функціонального елемента відбувається за POLYCIDЕ-процесом в результаті співосадження металу і кремнію. До переваг POLYCIDЕ-процесу можна віднести гладку межу розділу силіцид/кремній, ніж та, що формується внаслідок твердофазної реакції, оскільки на утворення силіциду під час співосадження металу і кремнію зовсім не витрачається кремній підкладки. Дослідженню твердотільних реакцій в системі плівка Ta/монокристал Si присвячена значна кількість публікацій [2–10], в яких встановлені закономірності формування кристалічної структури плівки  $TaSi_2$  через ряд проміжних фаз, досліджені кінетика і механізми твердотільних реакцій, морфологія поверхні і межа розділу силіцидна плівка  $TaSi_2$ /підкладка Si. Але істотний вплив на механічні, електричні та магнітні властивості конденсованих плівок роблять внутрішні механічні напруження. Вивчення залежності величини і знака напружень від фізико-технологічних умов отримання може дати відомості про механізм виникнення і розвитку внутрішніх механічних напружень у плівках. Цим питанням було присвячено численні праці [11–16]. Вплив фізико-технологічних умов отримання плівок на величину механічних напружень, що виникають у них, їх розподіл можна подати як вплив темпе-

ратури підкладки під час осаження, швидкості конденсації, товщини осаженої плівки, температури і умов термічної обробки плівок. Проте накопичені до теперішнього часу відомості про величину і знак механічних напружень у плівках досить суперечливі. Немає й опису механізмів їх утворення.

**Постановка задачі**

Мета даної статті – вивчення впливу основних параметрів отримання силіцидної плівки в тонкоплівкових композиціях плівка Ta(100–540 нм)/монокристал Si(001) – температури підкладки під час конденсації, товщини осаженої плівки металу, а також режиму термообробки – на величину і знак механічних напружень та механізми їх виникнення у фазах силіцидів танталу.

**Методика експерименту**

Тонкоплівкові композиції плівка Ta(100–540 нм)/монокристал Si(001) одержано методами електронно-променевого осаження танталу і магнетронного розпоршування мішені танталу на монокристалічній підкладці кремнію орієнтації (001), які знаходились при температурі ( $T_{\text{підкл}}$ ) 420, 670, 870 К. Зразки піддавалися відпалу: 1) у високому вакуумі (ВВ) не нижче  $10^{-3}$  Па в інтервалі температур 570–1070 К протягом однієї години і при температурі 1270 К протягом 6 с; 2) імпульсному відпалу в аргоні в інтервалі температур 970–1170 К протягом 140–150 с. Для ідентифікації фаз використовувався рентгенографічний метод із фотографічною реєстрацією рентгенівської дифракції в камері Дебая, що дозволяло одержати інтегральну інформацію за товщиною плівки. Вивчення зміни напружень, що виникають у плівках у процесі відпалу, проводилося для зразків, отриманих на підкладках, підігрітих до 420, 670, 870 К. Механічні напруження в досліджуваних плівках було визначено за допомогою методу рентгенівської тензометрії, зокрема  $\sin^2\psi$ -методом за дифракційною лінією (220) дисиліциду  $TaSi_2$ , а також лініями (600) і (340) проміжного силіциду  $Ta_{4,5}Si$ . Переваги рентгенівського методу перед механічним полягають у можливості вимірювання деформації в будь-якому кристалографічному напрямку, а також у можливості розділення напруги в кристалічній і аморфній складових плівки [10, 12].

### Результати і їх обговорення

За результатами рентгенофазового аналізу, плівки танталу завтовшки від 100 до 540 нм, осаджені на монокристалічний кремній, перебувають у кристалічному стані і вже в процесі конденсації внаслідок взаємної дифузії атомів кремнію і танталу в поверхневих шарах плівкової композиції мають місце твердотільні реакції, які супроводжуються утворенням невеликої кількості проміжного, збагаченого на тантал, силіциду  $Ta_{4,5}Si$ . Наступний відпал тонкоплівкової композиції  $Ta(100-540 \text{ нм})/Si(001)$  супроводжується подальшим розвитком термічно активованих твердотільних реакцій з утворенням силіцидних фаз танталу:  $Ta_5Si_3$  і  $TaSi_2$  (таблиця). Цей процес можна зобразити такою схемою:  $Ta(100-540 \text{ нм})/Si(001) \rightarrow Ta + Ta_{4,5}Si \rightarrow Ta_5Si_3 \rightarrow TaSi_2$ .

**Таблиця.** Результати дослідження механічних напружень у плівковій композиції  $Ta(100-540 \text{ нм})/Si(001)$ , одержаної методом електронно-променевого осадження

Товщина осадженої плівки Ta, нм	Температура відпалу $T_v$ , К	Температура підкладки $T_{\text{підкл}}$ , К	Напруження $\sigma_T$ , ГПа	Фазовий склад
300	390	420	1,8270	Ta + $Ta_{4,5}Si$
300	570	420	0,5680	
300	770	420	0,1113	
300	870	420	0,8020	
300	970	420	0,7076	
300	1070	420	0,2829	
200	1070	420	0,9186	$Ta_5Si_3$ + $TaSi_2$
100	1070	420	0,1720	
540	1070	420	0,6679	$TaSi_2$
300	870	670	0,2572	
300	1070	670	0,3004	
300	390	670	0,1407	
300	390	870	0,6480	
300	1070	870	0,8625	

Температура підкладки під час електронно-променевого осадження плівки танталу істотно впливає на процеси формування силіцидних плівок танталу, їх структурний стан, а також на величину і знак макронапружень (рис. 1, таблиця). Внутрішні напруження у плівках танталу завтовшки 300 нм є розтягувальними. Залежність механічних напружень від темпе-

ратури підкладки має дві області значень: перша при  $T_{\text{підкл}} = 420-670 \text{ К}$ ; друга при  $T_{\text{підкл}} = 670-870 \text{ К}$ . У першій області значень температур підкладки напруження спочатку зменшуються, досягаючи мінімуму при температурі 670 К, а потім збільшуються.

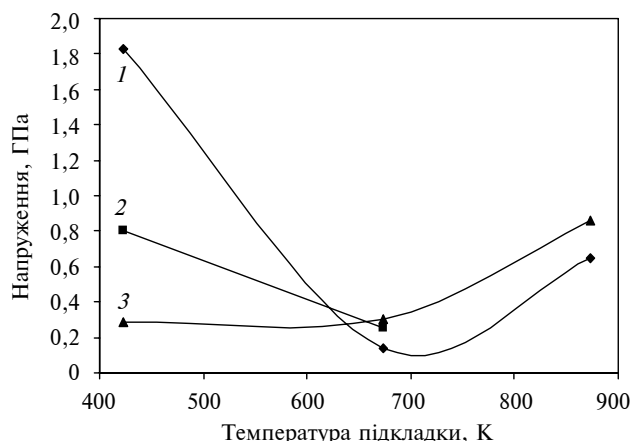


Рис. 1. Залежність механічних напружень у тонкоплівковій композиції  $Ta(100-540 \text{ нм})/Si(001)$  від температури підкладки після осадження (крива 1) і відпалів при температурах 870 К (крива 2) і 1070 К (крива 3)

Дана залежність, ймовірно, зумовлена різними механізмами виникнення механічних напружень, характерними для кожної області значень  $T_{\text{підкл}}$ .

Вплив товщини плівки на напружений стан був досліджений на зразках, осаджених при  $T_{\text{підкл}} = 420 \text{ К}$  і відпалених за температури 1070 К, протягом однієї години (рис. 2).

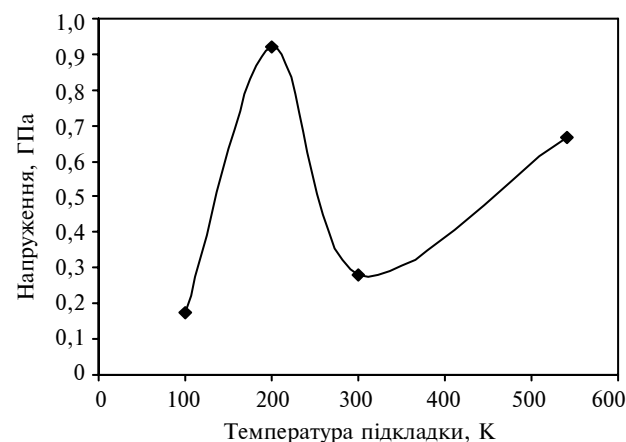


Рис. 2. Залежність механічних напружень в тонкоплівковій композиції  $Ta(100-540 \text{ нм})/Si(001)$  від товщини осадженої плівки Ta

Для плівок танталу, товщина яких була більшою за 200 нм, спостерігається зростання

розтягувальних механічних напружень. Збільшення товщини осадженої плівки до 300 нм веде спочатку до зменшення, а потім, в інтервалі товщин 300–540 нм, до зростання механічних напружень.

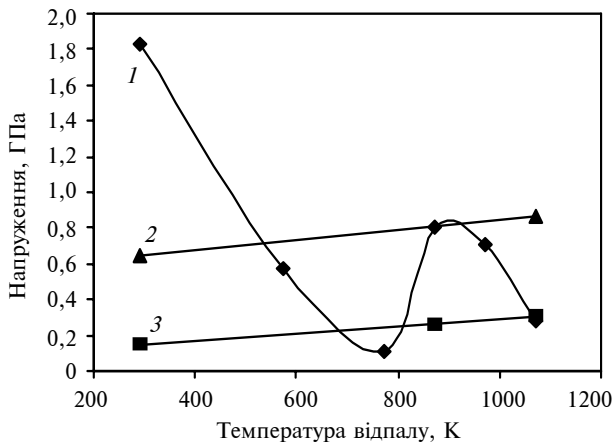


Рис. 3. Залежність механічних напружень від температури відпалу тонкоплівкової композиції Ta(100–540 нм)/Si(001), одержаної на підкладках, підігрітих до температур 420 К (крива 1), 670 К (крива 2) і 870 К (крива 3)

Температура відпалу також істотно впливає на рівень механічних напружень у плівках. Як видно на рис. 3, криві 2 і 3 є лінійними залежностями величини механічних напружень від температури відпалу, що мають тенденцію до зростання під час збільшення температури у всьому інтервалі. Залежність, зображена кривою 1, має складнішу форму. За допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено, що в плівках, одержаних методом магнетронного розпорошування мішені, після осадження залишається силіцид  $Ta_{4,5}Si$ , текстурований у напрямку [001], паралельному поверхні підкладки. Визначення внутрішніх механічних напружень у фазі  $Ta_{4,5}Si$ , проведене по дифракційних лініях (600) і (340), показало наявність стискаючих напружень. Величина пружної деформації становила близько 1,5 %.

Відомо, що полікристалічні плівки характеризуються субструктурною нерівноважністю, зумовленою дислокаціями, дефектами упаковки, вакансіями, мікропорами, введеними атомами домішок і залишкових газів, аморфізованими ділянками та іншими дефектами кристалічної ґратки [10, 12]. В разі, якщо внесок дислокацій у зміну питомого об'єму малий або ж повністю його нема, то концентрація надмірних вакансій робить сильний вплив на питомий об'єм. Зменшення об'єму конденсату мо-

же відбуватися за рахунок виходу або стоку вакансій на зовнішню чи внутрішню поверхні, процесу закриття і спікання мікропор. Вакансії можуть стікати до дислокацій, щільність яких велика, особливо в плівках, одержаних за низьких температур підкладки. Із збільшенням  $T_{\text{підкл}}$  інтенсивність цього процесу зростає. Процеси подальшого охолодження і зберігання супроводжуються перебігом процесів заліку таких недосконалостей (субструктурне старіння). В результаті, у плівці виникають залишкові механічні напруження структурного характеру.

Крім розглянутих вище структурних механізмів виникнення механічних напружень, в осаджених плівках танталу існує також і термічний механізм. Виникнення механічних напружень термічного характеру пов'язано з різними значеннями коефіцієнтів термічного розширення (КТР) плівки і підкладки. Розраховані напруження  $\sigma_T$  є розтягувальними, оскільки КТР плівки танталу і силіцидних фаз, що формуються, більше, ніж у підкладки кремнію (таблиця). Із зростанням температури підкладки термічні напруження збільшуються.

Таким чином, складний характер залежності механічних напружень у плівці танталу від температури підкладки (див. рис. 1) можна пояснити тим, що:

1) у першій області значень  $T_{\text{підкл}}$  (менше температури 670 К) визначальну роль відіграє структурний механізм виникнення механічних напружень; із зростанням температури підкладки процеси “заліковування” структурної недосконалості перебігають швидше, а отже, й значення механічних напружень падають;

2) у другій області значень  $T_{\text{підкл}}$  (більше температури 670 К) визначальну роль відіграють напруження термічного характеру, які із зростанням  $T_{\text{підкл}}$  збільшуються, що викликає зростання значень механічних напружень в цілому.

Вплив товщини плівки на її напружений стан (рис. 2), можливо, викликаний виникненням аморфізованих ділянок і подальшим процесом їх кристалізації. Як відомо, цей механізм виникнення макронапружень найбільш поширений на початковому етапі формування конденсату. Таким чином, механічні напруження у плівці зростають із збільшенням її товщини до 200 нм. Під час зростання плівки слід враховувати також процеси структурної релаксації (процеси утворення більш довершеної структури), які ведуть до зменшення механічних на-

пружень. У деяких публікаціях [10] було зафіксовано, що значні розтягувальні напруження різні за товщиною плівки: з боку підкладки вони значно менші. Така нерівномірність механічних напружень узгоджується з неоднорідністю субструктурних і міцнісних характеристик за товщиною плівки, пов'язаної із розвитком в конденсаті процесів "заліковування" структурної недосконалості під тепловою дією підкладки. Таким чином, подальше збільшення товщини осадженої плівки до 540 нм веде до поступового зростання механічних напружень, що свідчить про накопичення структурних дефектів.

Різний характер зміни механічних напружень в тонкоплівкових композиціях Ta(100–540 нм)/Si(001) залежно від температури відпалу можна пояснити тим, що в процесі формування конденсату адсорбція чужорідних атомів, їх розчинення із впровадженням в кристалічну ґратку і скупченням на міжкристалічних межах збільшує питомий об'єм конденсату. Цей процес породжує виникнення залишкових стискуючих напружень. Із зростанням температури відпалу дифузійна рухливість таких атомів зростає, що веде до перерозподілу домішкових атомів. Це викликає зменшення стискуючих напружень у плівці і веде до зростання загальних розтягувальних макронапружень (рис. 3, криві 2, 3). В разі складнішого характеру залежності величини механічних напружень від температури відпалу можна припустити одночасну дію, але різних за інтенсивністю перебігу механізмів виникнення механічних напружень (рис. 3, крива 1). За низьких температур підкладки ( $T_{\text{підкл}} < 670$  К) переважає структурний механізм виникнення механічних напружень, і відпал в даному випадку веде до релаксації механічних напружень та зменшення їх вели-

чини. Зростання механічних напружень в інтервалі температур 770–1070 К відбувається внаслідок переходу спочатку фази Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> з гексагональної в тетрагональну модифікацію і далі утворення кінцевого силіциду TaSi<sub>2</sub>, що веде до зміни питомого об'єму. Дані припущення про вплив відпалу на величину механічних напружень знайшли підтвердження в публікації [14], де відпал плівок приводив до зменшення механічних напружень за умови осадження конденсату на підкладку за низьких температур.

### Висновки

У плівках Ta завтовшки 100–540 нм, осаджених на монокристалічний кремній Si(001) електронно-променевим методом при температурах підкладки  $T_{\text{підкл}} = 420, 670, 870$  К і відпалених в інтервалі температур 370–1070 К, протягом однієї години, відбувається перебіг процесів взаємодифузії атомів танталу і кремнію, які супроводжуються термічно активованими твердотільними реакціями з утворенням силіцидних фаз за схемою Ta(100–540 нм)/Si(001) → Ta + Ta<sub>4,5</sub>Si → Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> → TaSi<sub>2</sub>. Інтенсивність розвитку процесів дифузійного фазоутворення залежить від температури підкладки і температури відпалу. Встановлено, що основні параметри отримання плівок – температура підкладки під час конденсації, товщина плівки і подальша термообробка істотно впливають на величину механічних напружень у тонкоплівковій композиції плівка Ta(100–540 нм)/монокристал Si(001). Подальша розробка фізико-технологічних параметрів процесів осадження і термічної обробки дозволить сформуванню стабільних плівкових композицій, збільшити їх температурно-часову стійкість та забезпечити відтворюваність їх структури і властивостей.

О.П. Павлова

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПЛЕНКА Ta(100–540 нм)/МОНОКРИСТАЛЛ Si(001)

Изучено влияние основных параметров получения тонкопленочных композиций Ta(100–540 нм)/Si(001) – температуры подложки при осаждении пленки Ta, толщины осадженной пленки Ta, а также параметров их последующей термообра-

O.P. Pavlova

THE INVESTIGATION OF MECHANICAL STRESSES IN Ta(100–540 nm) FILM/Si(001) SINGLE CRYSTAL THIN FILM COMPOSITIONS

This paper studies the influence of basic parameters of production of Ta(100–540 nm)/Si(001) thin film compositions, such as substrate temperature during Ta film deposition, Ta film thickness and further thermal treatment parameters at temperature

ботки в інтервалі температур 570–1070 К на величину і знак виникаючих механічних напружень. Описані можливі механізми виникнення напружень в досліджуваних пліночних композиціях.

range of 570–1070 K on the magnitude and sign of mechanical stresses. Moreover, the possible mechanisms of stresses emergence in the thin film compositions are highlighted.

1. *Colgan E.G., Cambino J.P., Hong Q.Z.* Formation and stability of silicides on polycrystalline silicon // *Materials Science and Engineering*. – 1996. – **R16**. – P. 43–96.
2. *Sinha A.K.* Metalization technology for very-large-scale integration circuits // *Thin Solid Films*. – 1982. – **90**. – P. 271–285.
3. *Tien D., Ottaviani G., Tu K.N.* Kinetics of crystallization Ta-Si // *J. Appl. Phys.* – 1983. – **54**, N 12. – P. 7056–7062.
4. *Neplf F., Fischer E., Schwabe U.* A Ta-Si barrier for low resistivity and high reliability of contacts to shallow diffusion regions in silicon // *Thin Solid Films*. – 1984. – **20**. – P. 257–266.
5. *Daneshvar K.* The rapid isothermal annealing of tantalum silicide // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 1985. – **B.10/11**. – P. 529–531.
6. *Wileen Chu, Alokesh P., Bhandia B.* Effects of deposition parameters on the growth of thermal oxide on silicides over single crystal silicon // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1984. – **B.2**, N 4. – P. 707–709.
7. *Natan M.* Structure and properties of rapidly thermal annealed Ta/Si multilayers // *Ibid.* – 1985. – **B.3**, N 6. – P. 1707–1714.
8. *Maa J.-S., Magee C.W., O'Neill J.J.* Phosphorus out diffusion from double-layers tantalum silicide polycrystalline silicon structure // *J. Vac. Sci. B.* – 1983. – **1**, N 1. – P. 1–5.
9. *Makogon Yu.N., Maximovich L.P., Sidorenko S.I.* Phase formation processes and electrical properties of tantalum-silicon thin films // *Met. Phys. Adv. Tech.* – 1996. – **15**. – P. 969–973.
10. *Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М.* Механізм утворення і субструктура конденсованих плінок. – М.: Наука. – 1972. – С. 24–30.
11. *Павилайнен В.С., Леонова Н.Н., Белугин А.Г.* Напружене стання конденсованих плінок алюмінія, палладія і ванадія // *Фізика і хімія обробки матеріалів*. – 1975. – № 4. – С. 54–57.
12. *Романов А.С., Щеглова В.В.* Полупроводниковые приборы. Сер. 2. Вып. 6(798). Механические напряжения в тонких пленках // *Реферативно-аналитический обзор*. – М.: ЦНИИ “Электроника”, 1981. – 68 с.
13. *Фирстова И.С., Сидоренко С.И., Макогон Ю.Н.* Трещиностойкость поверхностных слоев кремния с покрытиями // *Физическое материаловедение, структура и свойства материалов*. Сер. 1. – 1999. – С. 172–178.
14. *d’Heurle F.M., Thomas O.* Stress during of silicides formation // *Diffusion Forum*. – 1996. – **5**, N 129–130. – P. 137–150.
15. *Zang S.-L.* Stress in silicides thin films obtained by solid state reaction // *Silicides, Fundamentals and Application*. – 1999. – P. 303–314.
16. *Nur O., Willander M., Radamson H.H. et al.* Strain characterization of CoSi<sub>2</sub>/Si/Ge heterostructures // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – **64**, N 4. – P. 440–443.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
24 червня 2008 року