

К. т. н. И. В. БЕЛОУСОВ

Украина, Киевский нац. университет им. Тараса Шевченко
E-mail: belousov@scat.kiev.ua

Дата поступления в редакцию
12.06 2007 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СИЛИЦИДНЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Рассмотрена кристаллизация силицидной фазы кобальта на поверхности монокристаллического кремния и возможность создания самоформирующихся субмикронных и наноразмерных элементов кремниевых интегральных схем.

Создание новых электронных устройств нанометровых размеров требует и принципиально нового подхода к процессам их формирования. В этой связи разработка технологических методов создания самоформирующихся структур как альтернативы традиционным литографическим методам изготовления электронных компонентов имеет большое практическое и фундаментальное значение.

Значительное число работ демонстрирует возможность существования самоупорядочивающихся структур и периодических состояний в многофазных системах [1—3]. При этом основной задачей физических исследований является экспериментальное изучение данных явлений и разработка моделей, адекватно описывающих появление структурности в случайной среде при явлениях переноса, т. е. формирование макроскопических развивающихся в пространстве и во времени самоупорядочивающихся структур. Основная идея, объясняющая их возникновение, заключается во фразирующем воздействии случайной среды на переносимую в ней характеристику. Несмотря на большие усилия в этом направлении, до настоящего времени еще остается ряд нерешенных проблем, в частности, геометрической структуры пространственного распределения данной величины, а также ее эволюции во времени.

Одним из направлений формирования самоорганизованных структур является исследование процессов возникновения неравновесных стационарных объектов малых размеров в ходе поверхностных химических реакций [3—5].

Представим себе такую реакцию, продукты которой затем диффундируют по поверхности. Ясно, что характерные размеры получающихся при этом образований определяются соответствующей диффузионной длиной, которая обычно имеет порядок микрона и более. Именно такие объекты и возникают в большинстве случаев. Однако известны и другие примеры, когда в адсорбированных монослоях наблюдаются пространственно-временные нано-

размерные образования [3]. Природа локализованных структур столь малых размеров может быть связана с притяжением между адсорбированными частицами.

В работе [4] теоретически рассмотрена модель, согласно которой самоорганизующиеся субмикронные объекты могут спонтанно развиваться и без взаимного притяжения — как результат взаимодействия трех факторов: индуцированных адсорбатором структурных изменений поверхности, процессов диффузии и происходящей на поверхности реакции (например, на поверхности платины при окислении CO или реакции NO+CO). Индуцированная адсорбатором структурная перестройка означает выигрыш в энергии системы, что способствует скоплению диффундирующих по поверхности примесных молекул и возникновению малоразмерных образований. Одновременно происходит и реакция удаления адсорбата, причем наиболее интенсивно — внутри образований с высокой концентрацией адсорбированных молекул. Диффузионный поток частиц пропорционален периметру островка, а скорость их ухода — его площади. В результате конкуренции между двумя процессами возникает стационарная локализованная структура (маленькие образования растут из-за прихода новых молекул, но начинают уменьшаться, когда размеры становятся большими). Численные расчеты и качественные соображения показывают, что размеры стабильных локализованных структур контролируются скоростями адсорбции-десорбции и характеризуются субмикронными и нанометровыми размерами.

Возможен иной подход к этой же проблеме, основанный на том, что поверхностные изменения могут быть обусловлены выделением тепла в ходе химической реакции [5—7]. Прежде всего это ведет к образованию дефекта в наносимой пленке, но может также служить источником появления некоторых вполне упорядоченных островков примесной фазы. Поскольку речь идет о тепловых процессах, то такие образования скорее всего характеризуются размерами субмикронного порядка. Однако достоинство такого подхода в том, что процессом самоорганизованной кристаллизации можно управлять, например, внешним тепловым полем.

Примером подобных явлений может служить возникновение неоднородных и в то же время упорядоченных структур при кристаллизации слоя CoSi₂ на

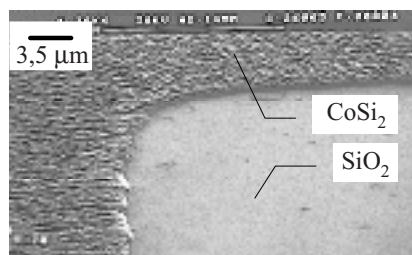
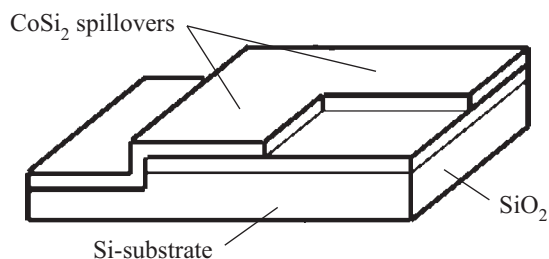


Рис. 1. Кристаллизация силицидной фазы CoSi_2 на границе раздела поверхности кремния и оксидного слоя SiO_2

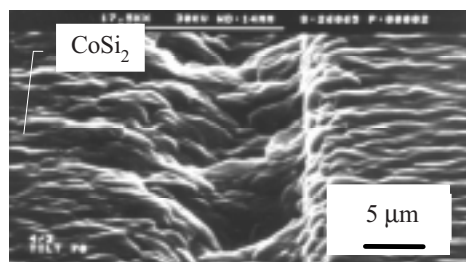
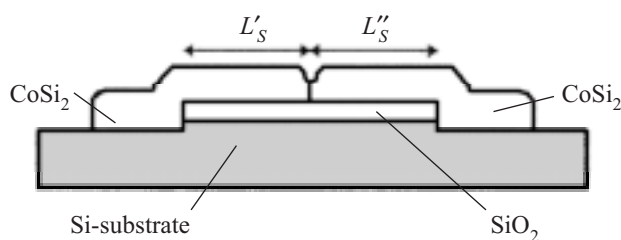


Рис. 2. Латеральный рост кристаллитов CoSi_2 на поверхности слоя диоксида кремния:

$$d_{\text{SiO}_2}=80 \text{ нм}; d_{\text{CoSi}_2}\approx 100 \text{ нм}; d_{\text{Co}}=30 \text{ нм}; L_S=7,0 \text{ мкм}$$

поверхности кремниевой подложки [7, 8]. Пленки CoSi_2 широко применяются в полупроводниковой технологии. Однако принципиальной проблемой остается неоднородность тонких слоев дисилицида кобальта при их формировании. Было обнаружено, что образование силицидного слоя происходит неоднородно по поверхности кремния, преимущественно на структурных дефектах поверхности кремния [8]. В процессе экзотермической реакции в местах зарождения силицидной фазы происходит локальное расхождение кремния и выделение тепла. Исследование морфологии силицидных слоев показало, что после формирования зародышей силицидной фазы следует стадия их латерального разрастания и последующей коалесценции. Проявляющиеся в результате локального выделения тепла процессы латеральной кристаллизации силицидной фазы могут быть основой для нового способа целенаправленного создания упорядоченных образований на поверхности кремния.

Результаты экспериментальных исследований показывают, что процессы латеральной кристаллизации наиболее четко проявляются при взаимодействии пленки Co с поверхностью Si на участке, окруженном невзаимодействующим с кобальтом слоем диоксида кремния SiO_2 . В этом случае наблюдается перенос материала через ступеньку SiO_2 и боковой рост кристаллитов CoSi_2 на поверхности окружающего оксидного слоя (рис. 1). Размеры латерально выросших кристаллитов зависят от толщины исходной пленки Co и достигают 5—7 мкм от края ступеньки SiO_2 при высоте ступеньки и толщине силицидного слоя CoSi_2 приблизительно 100 нм (рис. 2). Исходя из модели выделения дополнительной теплоты реакции можно предположить, что при уменьшении толщины пленки Co (т. е. уменьшении количества реагирующего вещества на поверхности подложки) уменьшается количество выделенной теплоты и, соответственно, снижается суммарная тем-

пература в зоне реакции. При этом не воссоздаются условия для микролокального расплавления участков реакционного пласта и жидкофазной агломерации кристаллитов.

Для реакционного формирования кристаллитов расходуется кремний вблизи края ступеньки, в результате чего и формируется углубление, аналогичное углублению в центре отдельного силицидного зародыша. Такой перенос кремния подтверждает предположение о том, что кремний неоднородно поступает в реакционный слой преимущественно из дефектов или участков с механической деформацией (на краю ступеньки разнородных материалов).

Изменение направления роста кристаллитов в области ступеньки (вертикальный вместо горизонтального) обусловлено, видимо, особенностью распределения теплового поля в этой области при кристаллизации. Если предположить, что в момент реакционного взаимодействия формируется жидкая фаза, то на границе перехода затвердевание происходит в последний момент, и, следовательно, с разной плотностью жидкого расплава и твердой силицидной фазы формируется бугорок силицидных кристаллитов.

С использованием явления направленного роста кристаллитов был разработан метод получения самоформирующихся субмикронных мостиковых структур без использования каких-либо операций травления. На рис. 3 представлены схема и изображение такого мостика, полученное с помощью электронной сканирующей микроскопии. Процесс самоформирования мостиковой структуры может быть объяснен на основе модели локального выделения тепла реакции силицидообразования в двух окнах и суммирования его на участке минимального расстояния между ними. То есть управлять размерами мостика можно изменяя взаимное расположение окон в слое SiO_2 , где происходит реакция силицидообразования, а также толщиной исходной пленки кобальта.

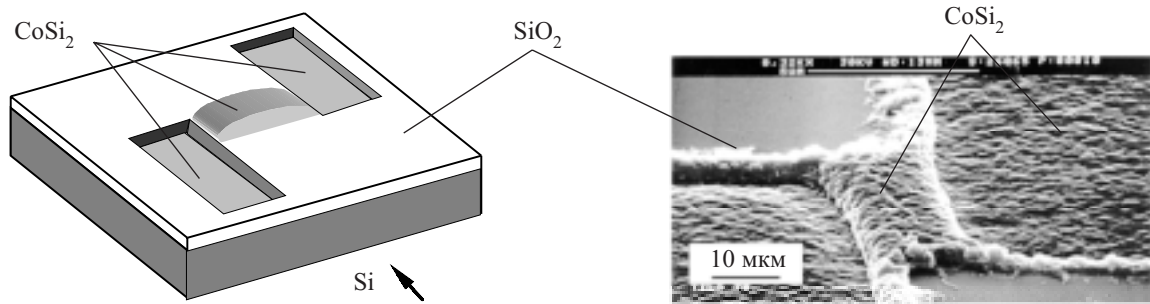


Рис. 3. Схема и изображение в сканирующем электронном микроскопе самоформирующегося микромостика между двумя частями пленки CoSi_2

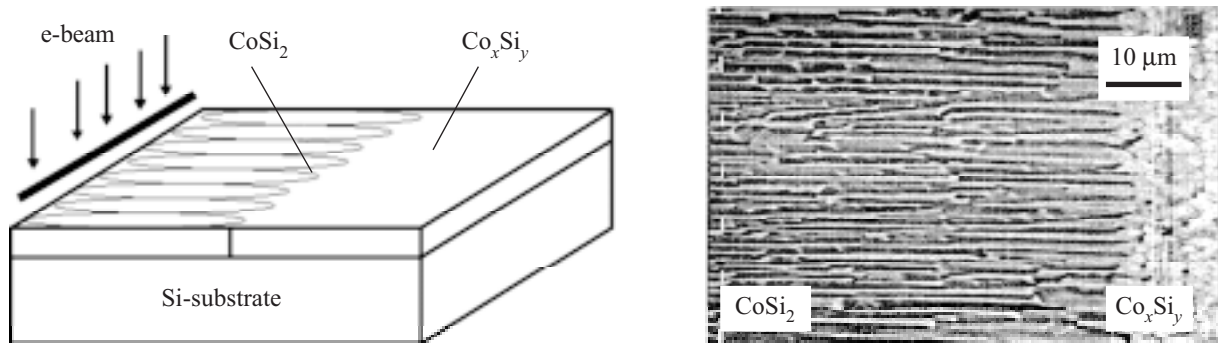


Рис. 4. Направленный рост кристаллитов силицидной фазы CoSi_2 под воздействием электронно-лучевого нагрева

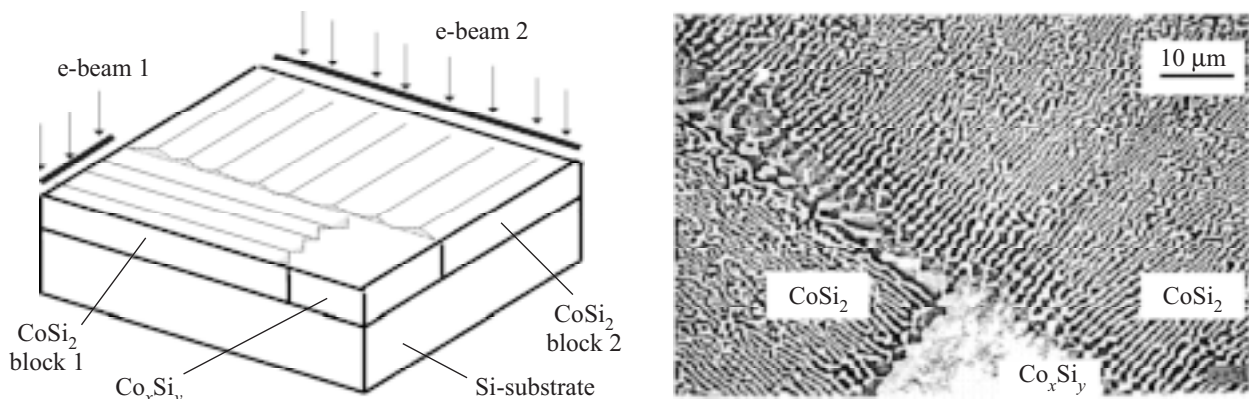


Рис. 5. Направленная кристаллизация силицидной фазы CoSi_2 при заданной разориентации электронного луча 90°

Для проверки предположений о влиянии теплового поля на ориентацию латерального роста силицидной фазы был проведен модельный эксперимент, в котором при помощи узкого и протяженного электронного пучка кратковременно (5—10 с) формировалась локальная зона расплава на поверхности Co-Si -структуры. В результате этого наблюдался латеральный направленный рост кристаллитов CoSi_2 , ориентированный перпендикулярно электронному лучу (рис. 4). При взаимодействии пленки кобальта с поверхностью монокристаллического кремния в вакууме под воздействием неоднородного электронно-лучевого нагрева формируются силицидные фазы Co_2Si , CoSi и CoSi_2 . Изменение фазового состава реакционного слоя приводит к изменению величины электросопротивления реакционного слоя. Температура синтеза более 1073 К обеспечивает направленную кристаллизацию зерен низкоомной фазы диси-

лицида кобальта CoSi_2 с удельным электросопротивлением 14—16 мкОм·см.

Метод латерально направленной солидификации из расплава Co-Si позволяет формировать однофазные силицидные пленки CoSi_2 с заданными ориентацией монокристаллических зерен и положением межзеренных границ. При этом размеры кристаллитов составляют приблизительно 2—3 мкм по ширине и 30—50 мкм в длину.

Возможна организация процесса направленного роста кристаллитов силицидной фазы в двух или более направлениях, определяемых заданной разориентацией воздействующего электронного луча. Результаты формирования силицидной фазы для двух различных направлений (разориентация электронного луча 90°) представлены на рис. 5.

Изменение направления роста кристаллитов под действием неоднородного теплового поля может

быть положено в основу гранично-зеренной инженерии в пленках CoSi_2 . Метод латерально направленного роста из расплава Co-Si с помощью позиционирования электронного луча позволяет управлять зеренной микроструктурой и созданием монокристаллических областей с заданным расположением межзеренных границ. Некоторые типы модельных структур, основанных на использовании буферного слоя CoSi_2 с заданным положением межзеренных границ и применяющихся в технологии устройств на основе высокотемпературных сверхпроводников, описаны в [9, 10].

Дальнейшая проработка описанного метода может быть основой для создания технологии самоформирующихся наноструктурированных компонентов кремниевых интегральных схем и ее интеграции с традиционными методами изготовления основных элементов нанoeлектронных схем.

Выводы

Таким образом, исследование процессов локального зарождения и последующей направленной латеральной кристаллизации силицидной фазы кобальта на поверхности монокристаллического кремния показали, что выделение тепла при экзотермической реакции силицидообразования инициирует процесс самоподдерживающегося латерального разрастания и последующей коалесценции фазы CoSi_2 . Это позволяет целенаправленно и управляемо формировать наноразмерные структуры методом самоорганизации и воспроизводить их с достаточной для прикладных целей точностью.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Валиев К. А. Микроэлектроника: достижения и пути развития.— М.: Наука, 1986.
2. Федотов Я. А., Щука А. А. Альтернативы развития микроэлектроники // Микроэлектроника и полупроводниковые приборы.— 1989.— Вып. 10.— С. 22—41.
3. Моррисон С. Р. Химическая физика поверхности твердого тела.— М.: Мир, 1980.
4. Cross M. C., Hohenberg P. C. Periodic state in multiphase systems // *Rev. Mod. Phys.*— 1993.— Vol. 65.— P. 851—857.
5. Белоусов И. В., Кузнецов Г. В., Пчеляков О. П. Направленная латеральная кристаллизация силицидной фазы кобальта на поверхности кремния // *Физика и техника полупроводников.*— 2006.— Т. 40, № 8.— С. 909—912.
6. Derrien J., Avitaya F. A. Thin metallic silicide films epitaxially grown on Si(111) and their role in Si-metal-Si devices // *Journ. Vac. Sci. Technol.*— 1987.— Vol. 5, N 4.— P. 2111—2120.
7. Tung R. T. Epitaxial silicide interfaces: fabrication and properties // *Ibid.*— 1989.— Vol. 7, N 3.— P. 598—605.
8. Belousov I., Grib A., Linzen S., Seidel P. Cobalt silicide formation inside surface defects of a silicon substrate // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.*— 2002.— Vol. 186.— P. 61—65.
9. Kumar F., Narayan J. Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7,8}$ thin films on Si(100) substrates with CoSi_2 buffer layers by an in situ pulsed laser evaporation method // *Appl. Phys. Lett.*— 1991.— Vol. 59, N 14.— P. 1785—1787.
10. Belousov I., Kus P., Linzen S., Seidel P. CoSi_2 buffer films on single crystal silicon with Co ions pre-implanted surface layer for YBCO/ CoSi_2 /Si heterostructures // *Solid State Electronics.*— 1999.— Vol. 43.— P. 1101—1106.