

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК СИЛИЦИДА ТИТАНА

А. В. Чекмарев, А. Ю. Азов

ФГУП ФНПЦ «НИИИС им. Ю. Е. Седакова», г. Нижний Новгород

Введение

Пленки силицидов тугоплавких металлов, таких как титан, кобальт, используются для формирования омических контактов металл-окисел-полупроводник-транзисторов (МОП-транзисторов) в сверхбольших интегральных схемах (СБИС). Использование силицидов обусловлено необходимостью снижения сопротивлений контактов к затворам и сток/истоковым областям транзисторов.

Наиболее широко при изготовлении СБИС с проектными нормами 0,60–0,25 мкм применяется силицид титана (TiSi_2), так как он имеет низкое удельное сопротивление и приемлемые для стандартной технологии режимы образования. Формирование силицида титана проводится по самосовмещенной или салицидной технологии (salicide – self-aligned silicide), обеспечивающей образование силицида на сток/истоковых областях и затворах в процессе быстрого термического отжига (БТО) пленки титана, покрывающей весь топологический рельеф кремниевой пластины. Для предотвращения образования силицидов и оксидов титана на диэлектрических элементах (SiO_2) топологии отжиг проводят в два этапа: первый БТО – при температуре 620–750 °С для образования высокоомной полиморфной модификации (фазы) С49 с удельным сопротивлением 60–80 мкОм·см; второй БТО – при температуре 800–950 °С для фазового перехода в низкоомную полиморфную модификацию (фазу) С54 с удельным сопротивлением 13–20 мкОм·см.

Толщина исходного слоя титана составляет 40–60 нм. Как правило, на пленку титана дополнительно наносится нитрид титана TiN (в той же камере, что и титан) толщиной 20–200 нм для защиты титана от следов кислорода, присутствующего в атмосфере реактора БТО (азот или аргон) на уровне 0,1–10 млн⁻¹.

Пленки силицидов, полученные при температуре 600–720 °С, представляют собой смесь фазы С49 TiSi_2 и силицидов, обогащенных металлом (Ti_5Si_3 , TiSi , Ti_3Si , Ti_5Si_4); при этом количество фазы С49 в пленке растет с увеличением температуры БТО и достигает максимума при 720 °С [1]. Обогащенные металлом силициды менее устойчивы к воздействию раствора SC1 по сравнению с силицидами, обогащенными кремнием, – TiSi_2 (С49, С54). При использовании стандартного перекисно-аммиачного раствора SC1 с соотношением компонент 1:1:6 (12,5 % NH_4OH , 12,5 % H_2O_2 , 75 % H_2O) при температуре

27 °С селективность травления TiN по отношению к С49- TiSi_2 составляет 7,8 [2]. Недостаточно высокая температура первого БТО и низкая селективность травления TiN по отношению к фазе С49 и силицидам, обогащенным металлом, могут привести к снижению толщины силицида, особенно на сильнолегированном кремнии *n*-типа проводимости. Поэтому представляет интерес исследование влияния температуры БТО структуры TiN/Ti/Si(100) и времени травления образовавшейся (после БТО) структуры TiN/Ti/Ti_xSi_y/Si(100) (Ti_xSi_y – смесь фазы С49 и силицидов, обогащенных металлом) на электрическое сопротивление (или толщину) слоев силицида титана. Поскольку для защиты титана от окисления используются защитные слои на основе титана (TiN), то становятся актуальными:

- исследования на предмет участия нитрида титана в твердофазной реакции образования силицида;
- исследования по влиянию нитрида титана на электрическое сопротивление слоев силицида.

Целью работы являлось оптимизация температуры БТО структур TiN/Ti/Si(100) и времени травления образовавшихся (после БТО) структур TiN/Ti/Ti_xSi_y/Si(100) малой ширины (1,4 и 0,9 мкм) и площади (~7 и ~2 мкм²).

Задачи работы:

- исследование влияния температуры БТО сплошных структур TiN/Ti/Si(100) и времени травления образовавшихся сплошных структур TiN/Ti/Ti_xSi_y/Si(100) в растворе SC1 при температуре 70 °С на поверхностное сопротивление пленок силицида титана;
- исследование влияния температуры БТО структур TiN/Ti/Si(100) и времени травления (в SC1) образовавшихся структур TiN/Ti/Ti_xSi_y/Si(100) малой ширины (1,4 и 0,9 мкм) и площади (~7 и ~2 мкм²) на электрическое сопротивление силицида.

Экспериментальная часть

В экспериментах со сплошными слоями в качестве исходных структур использовались слои металлов на монокристаллическом кремнии TiN/Ti/КДБ-(100). Перед нанесением металлов проводилась химическая очистка для удаления естественного оксида кремния и органических загрязнений в растворах SC1 (NH_4OH : H_2O_2 : H_2O , 70 °С), SC2 (HCl : H_2O_2 : H_2O , 70 °С), Каро (H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O , 120 °С), по 5 минут в каждом растворе. Пленки Ti (60 нм) / TiN (50 нм)

наносились на кремний методом магнетронного распыления (напыления). Толщины металлов были ранее измерены методом растровой электронной микроскопии на других образцах. Непосредственно перед нанесением титана проводилось дополнительное удаление естественного оксида ионами аргона в течение 10 секунд в камере напыления титана. В течение часа после нанесения металлов пластины обрабатывались в камере БТО с двухсторонним ламповым нагревом в среде N_2 при атмосферном давлении. Режимы первого БТО для образования силицида (температура и время выдержки пластины): 650 °С, 30 с; 700 °С, 10 с; 725 °С, 10 с (по 12 пластин на каждый режим). Травление структур $TiN/Ti/Ti_xSi_y/Si(100)$ проводилось в $SC1$ (1:1:6) при 70 °С в течение 20–360 секунд. Далее на всех пластинах выполнялся второй процесс БТО с одним режимом 850 °С, 30 с в среде N_2 при атмосферном давлении для фазового перехода в низкоомную модификацию $C54 TiSi_2$. После операций нанесения металлов, травления в $SC1$ и второго отжига проводилось измерение поверхностного сопротивления пластин четырехзондовым методом в 49 точках, расположенных на концентрических окружностях, центр которых совпадал с центром пластины. Попадание зондов в уже измеренные точки исключалось с помощью поворота пластины при следующем измерении.

В экспериментах с силицированными структурами малой ширины и площади на пластинах КДБ-(100) основные этапы эксперимента следующие:

- 1) имплантация ионов фосфора (энергия – 25 кэВ, доза – $4,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) через фоторезистивную маску;
- 2) химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) слоя SiO_2 (40 нм) для устранения испарения примеси при последующем отжиге;
- 3) отжиг в диффузионной печи при 850 °С в течение 20 минут в среде N_2 при атмосферном давлении для восстановления кремния и активации примеси;
- 4) РИТ SiO_2 (40 нм) (удаление оксида);
- 5) химическая очистка в $SC1$, $SC2$, Каро;
- 6) ионная зачистка ионами аргона, напыление Ti (60 нм) / TiN (50 нм);
- 7) первый БТО (3 режима) – 650 °С, 30 с / 700 °С, 10 с / 725 °С, 10 с;
- 8) обработка в $SC1$ в течение 2, 5, 10 минут;
- 9) второй БТО (один режим) – 850 °С, 30 с;
- 10) ХОГФ и химико-механическая планаризация (ХМП) SiO_2 (формирование ПМД толщиной ~ 1 мкм);
- 11) РИТ ПМД для создания контактных окон на областях силицида;
- 12) напыление Ti (25 нм) / TiN (50 нм);
- 13) ХОГФ вольфрама (600 нм);
- 14) ХМП $W/TiN/Ti$ до SiO_2 ;
- 15) напыление Ti (25 нм) / Al (500 нм) / Ti (25 нм) / TiN (100 нм);

16) РИТ металлов для создания контактных площадок.

На изготовленных пластинах проводились измерения сопротивления 177 одиночных $Me / TiSi_2$ (7 мкм^2) / Me и 177 периодических структур $Me / TiSi_2$ (2 мкм^2) / $Me / TiSi_2$ (2 мкм^2) / ... / Me , где Me включает в себя последовательность слоев $Ti/TiN/W/Ti/Al/Ti/TiN$.

Обсуждение результатов

Результаты экспериментов на сплошных слоях показаны на рис.1.

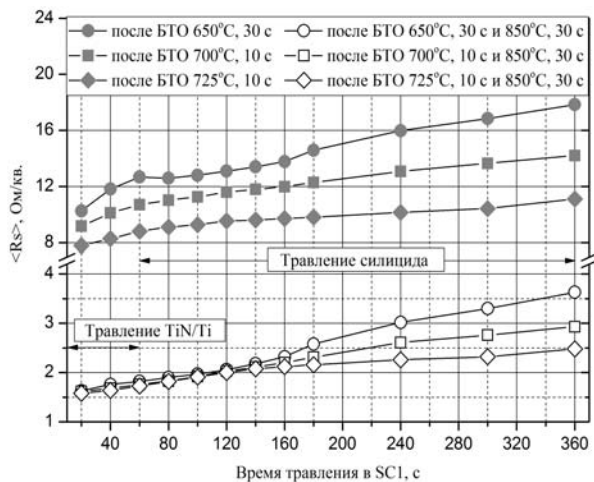


Рис. 1. Зависимость среднего (по 49 точкам) поверхностного сопротивления стека $TiN/Ti/Ti_xSi_y$ (после первого отжига) и пленки $C54 TiSi_2$ (после второго отжига) от времени травления в растворе $SC1$ для различных температур первого отжига

Из рис. 1 видно, что сопротивление стека $TiN/Ti/Ti_xSi_y$ снижается при увеличении температуры первого БТО, что свидетельствует об увеличении толщины слоев и количества силицида, обогащенного кремнием (фазы $C49$). Самый быстрый рост сопротивления стека наблюдается при временах травления $t_{SC1} = 20-60$ с, особенно это заметно для температуры 650 °С. В диапазоне 60–160 с рост сопротивления стека заметно замедляется, откуда можно сделать вывод, что при $t_{SC1} \sim 60$ с слои TiN/Ti стравливаются. Разумеется, предлагаемый здесь косвенный метод определения времени удаления слоев TiN/Ti по динамике изменения электрического сопротивления стека не претендует на высокую точность. При дальнейшем увеличении t_{SC1} происходит в первую очередь стравливание силицидов, обогащенных титаном, и постепенное стравливание фазы $C49$, которая более устойчива к раствору $SC1$.

Пленки $C54 TiSi_2$, полученные в результате фазового перехода слоев Ti_xSi_y при температуре 850 °С, повторяют характер изменения сопротивления пленок высокоомного силицида. При этом заметное различие в сопротивлениях пленок (0,2–0,4 Ом/кв.), по-

лученных при разных температурах, наблюдается при $t_{SC1} > 180$ с.

Результаты экспериментов с силицированными структурами малой ширины и площади показаны на рис.2, 3.

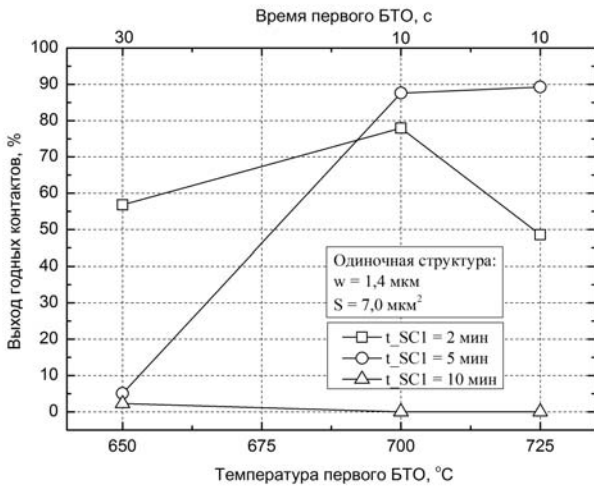


Рис.2. Выход годных контактов (одиночных структур) в зависимости от температуры первого БТО для разных времен травления в растворе SC1

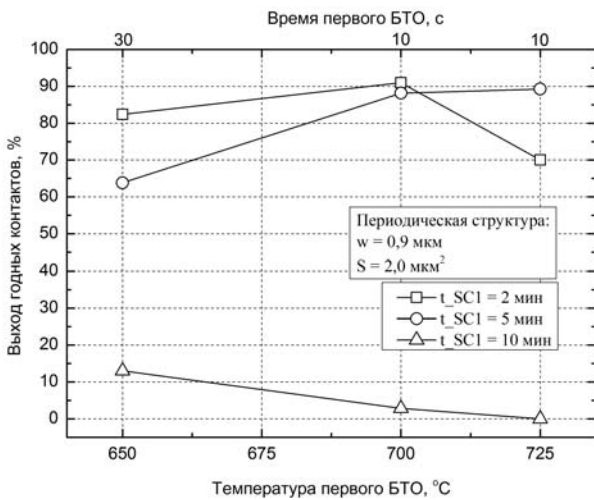


Рис. 3. Выход годных контактов (периодических структур) в зависимости от температуры первого БТО для разных времен травления в растворе SC1

Выход годных контактов определялся по критериям:

- $R = 0,1-10,0$ Ом (R – сопротивление одиночной структуры);
- $\langle R \rangle = 0,1-10,0$ Ом/контакт ($\langle R \rangle$ – усредненное по 1000 контактам сопротивление периодической структуры).

Из рис. 2, 3 видно, что сопротивления обеих структур изменяются одинаковым образом при увеличении температуры первого БТО и времени травления в SC1. При $t_{SC1} = 10$ мин наблюдается очень низкий или нулевой выход годных контактов, то есть большая часть силицида удаляется в SC1. В соответ-

ствии с рис.1 нитрид титана и титан должны полностью удаляться с поверхности силицида за 2 минуты. При большем времени травления (5 мин) все силициды, обогащенные металлом, и присутствующие в пленке, полученной при температуре 650 °C, стравливаются, о чем свидетельствует резкое падение выхода годных при увеличении времени травления от 2 до 5 мин. Противоположное этому поведение наблюдается для температуры 725 °C, при которой резкое падение годных структур происходит при уменьшении времени травления от 5 до 2 мин. Для температуры 700 °C наблюдается незначительное изменение выхода годных при переходе от 2 к 5 мин, что согласуется с низким содержанием силицидов, обогащенных металлом, в пленке высокотемпературного силицида (небольшое количество силицида TiSi по отношению к температуре 725 °C [1]).

Наибольший интерес представляет температура 725 °C, при которой пленка должна содержать только силицид, обогащенный кремнием, – TiSi₂ (фаза C49) [1]. При этом силицид-725 °C должен повторять поведение силицида-700 °C при изменении времени травления от 2 до 5 минут, однако высокий процент годных структур (~90 %) наблюдается только при $t_{SC1} = 5$ мин. Сильная деградация силицида-725 °C при $t_{SC1} = 2$ мин по отношению к $t_{SC1} = 5$ мин объясняется вступлением в твердофазную реакцию защитной пленки нитрида титана. При повышении температуры до 725 °C образуется дефектный (азотированный) слой силицида, который не стравливается за 2 минуты. Образование дефектного слоя является серьезным недостатком при использовании защитных слоев на основе титана (TiN), поскольку на образование дефектного слоя расходуется кремний. Избыточное поглощение кремния приводит к «проваливанию» силицида в сток/истоковые области, и соответственно, к деградации электрофизических параметров МОП-транзисторов. Поэтому температура БТО структуры TiN/Ti/Si должна быть не более ~700 °C для предотвращения участия нитрида титана в твердофазной реакции. Силициды, полученные при температурах БТО менее ~700 °C, например при 650 °C, показывают низкую устойчивость к раствору SC1 из-за высокого содержания обогащенных металлом силицидов в пленке. Если силициды, обогащенные металлом, распределены не только по внешней поверхности слоя, но и по толщине слоя, то может происходить локальное удаление силицида. Таким образом, оптимальная температура БТО структуры TiN/Ti/Si с защитным слоем на основе титана должна находиться в области 700 °C.

Оптимальное время травления в растворе SC1 (после первого БТО) определяется составом сформированного силицида, т. е. количеством обогащенных металлом силицидов в пленке. Например, для силицида-650 °C, который содержит значительное количество обогащенных металлом силицидов, время травления не должно превышать 2–3 мин. Для силицидов, полученных при температуре 700 °C или более, вре-

мя травления допустимо увеличить до 4–6 мин. Как правило, увеличение времени травления необходимо для удаления обогащенных металлом силицидов («мостиковых закороток») с поверхности диэлектрических элементов топологии.

Заключение

В работе исследовано влияние температуры БТО сплошных структур TiN/Ti/Si(100) и времени травления в растворе SC1 (после БТО) на сопротивление образовавшихся структур TiN/Ti/Ti_xSi_y/Si(100). Результаты исследований на сплошных структурах использованы для оптимизации режимов формирования силицида титана на областях малой ширины (1,4 и 0,9 мкм) и площади (7 и 2 мкм²). Установлено, что оптимальная температура БТО структуры TiN/Ti/Si(100) с защит-

ным слоем на основе титана должна находиться в области 700°C. Оптимальное время травления в растворе SC1 (после первого БТО) определяется количеством обогащенных металлом силицидов в пленке, которое зависит от температуры БТО.

Литература

1. Агеев О. А., Беляев А. Е., Болтовец Н. С., Конакова Р. В., Миленин В. В., Пилипенко В. А. Фазы внедрения в технологии полупроводниковых приборов и СБИС. Харьков: НТК «Институт монокристаллов», 2008.

2. Пат. 6200910 США, МКИ⁷ H01L 21/00 Selective titanium nitride strip / Sean O'Brien, Douglas A. Prinslow, James T. Manos // Texas Instruments Incorporated. 2001.