

05;06;11;12

Об особенностях роста пленок высшего силицида марганца на кремнии

© А.С. Орехов,¹ Т.С. Камилов,² А.Г. Гаиров,² К.И. Вахабов,² В.В. Клечковская¹¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333 Москва, Россия² Ташкентский государственный технический университет им. Абу Райхана Беруни,
700095 Ташкент, Узбекистан
e-mail: klechvv@ns.crys.ras.ru

(Поступило в Редакцию 5 мая 2009 г.)

Выращивались пленки силицида марганца на кремнии в условиях диффузионного легирования кремния из парогазовой фазы в равновесных и неравновесных условиях в зависимости от весовых значений лигатуры. Выявлены некоторые особенности динамики их формирования.

Введение

Тонкие пленки силицидов металлов на кремнии можно получить различными способами, используя, главным образом, твердофазные реакции. При этом формирование пленки силицида происходит в несколько этапов: осаждение металлической пленки на очищенную подложку монокристаллического кремния, находящуюся при комнатной температуре (в вакууме вплоть до сверхвысокого), и затем в различных режимах последующего отжига при температурах 400–800° [1–7]. Так, после двухэтапного отжига были получены поликристаллические пленки моносилицида и высшего силицида марганца, а также выращены эпитаксиальные пленки $MnSi_{1.7}$ на Si (100) и Si (111) подложках [7]; описано выращивание пленки высшего силицида марганца через формирование моносилицида на поверхности Si (111) при 400°С с последующим переходом в высший силицид марганца при повышении температуры до 500°С [3]. Аналогичная картина наблюдалась при получении пленок силицидов железа на кремнии (отжиг при 450 и 550°С) [8], при этом рост моносилицида объяснялся протеканием диффузионно-ограниченного процесса при пониженной температуре. Следует отметить, что по данным [1–8] в указанных температурных интервалах рост силицида начинается с образования островков. В то же время при повышенных температурах 1000–1100°С получены сплошные поликристаллические пленки высшего силицида марганца толщиной 7–19 μm [9,10]. Однако в работах [9–11] практически отсутствует анализ динамики формирования пленок высшего силицида марганца.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей роста пленок силицидов марганца на кремнии при варьировании условий диффузионного легирования кремния марганцем из парогазовой фазы.

Эксперимент

Для изучения особенностей роста пленок силицида марганца в условиях диффузионного легирования Si из

парогазовой фазы марганца использовались полированные [12] пластины кремния (111) и (100) *p*-типа проводимости (диаметром 76 mm, толщиной 350–400 μm), с удельным сопротивлением $\rho = 10–30 \Omega \cdot cm$. Легирование кремния марганцем проводилось в двух вариантах: 1) в условиях равновесного процесса (в запаянной ампуле); 2) в квазиравновесном процессе (в реакторе с постоянной откачкой). В первом случае использовались образцы Si размерами 10 × 10 mm, которые помещались в кварцевую ампулу с навеской марганца. Ампулы откачивали до $10^{-2}–10^{-3}$ Pa, запаивали и помещали в диффузионную печь (температура поддерживалась с точностью $\pm 5^\circ C$). При $T = 1040–1060^\circ C$ давление упругих паров марганца в ампуле, согласно расчетным данным [13] составляло 10 Pa. Легирование проводилось от 20 до 40 минут с последующим медленным охлаждением. Во втором виде экспериментов реактор представлял собой запаянную с одного конца кварцевую трубу, подключенную к системе откачки. Предварительно он подвергался химической очистке, затем откачивался до рабочего давления и выдерживался в течение 1–1.5 h для обезгаживания в зоне печи с рабочим диапазоном температур. Перед загрузкой кремниевые пластины подвергались предварительной химической обработке, промывке и сушке [11,12].

С целью изучения особенностей образования зародышей и роста пленок силицида марганца для испарения брали кристаллический марганец в виде навесок различного веса. Известно, что количество атомов испаренного вещества связано с весом соотношением [13]:

$$N = P_{Mn} \frac{N_A}{\mu},$$

где P_{Mn} — вес испаряемого марганца, N_A — число Авогадро, μ — молекулярный (атомарный) вес Mn. Реактор загружался навеской марганца и пластинами кремния в таком расстоянии друг от друга, чтобы они располагались в зонах печи с заранее определенными температурами. Затем реактор откачивался до вакуума $10^{-2}–10^{-3}$ Pa. После достижения заданного вакуума

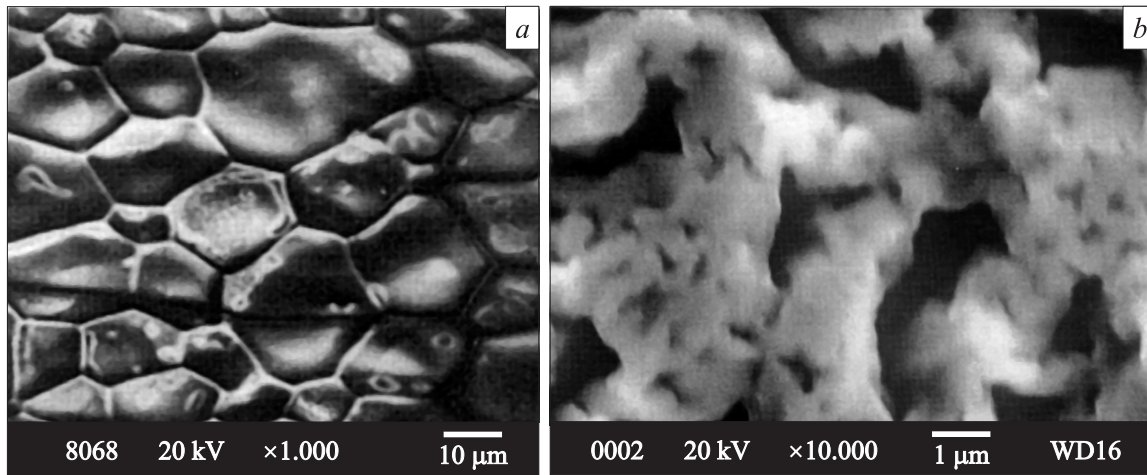


Рис. 1. Морфология поверхности образцов силицида марганца, полученных в равновесных условиях (в ампуле) при весе P_{1Mn} (a) и при весе P_{2Mn} ($P_{1Mn} > P_{2Mn}$) (b).

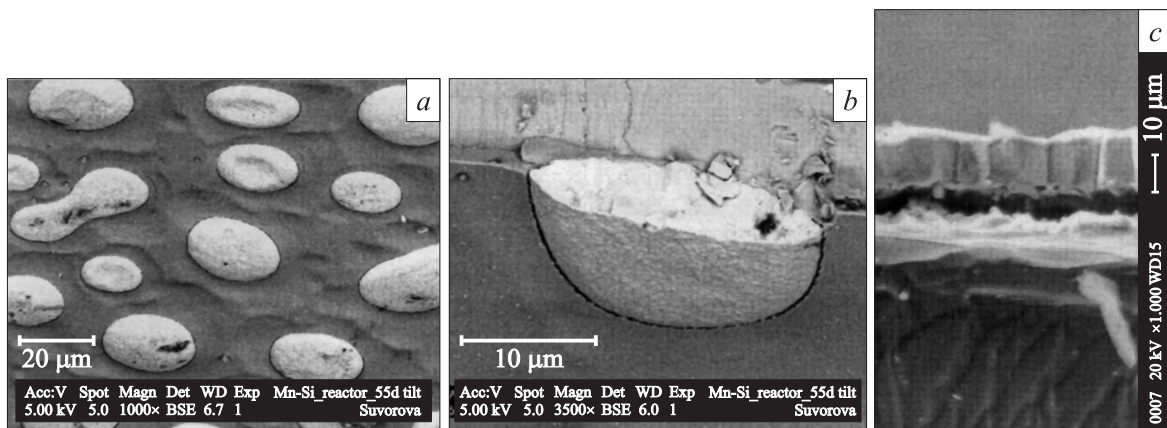


Рис. 2. Морфология поверхности и поперечное сечение образцов, полученных в реакторе при весе P_{1Mn} (a, b) и при весе P_{2Mn} (c) ($P_{1Mn} \gg P_{2Mn}$).

передвижением печи реактор загружался внутрь. Температура навески поддерживалась от 1040 до 1130°C. Пластины Si располагали так, чтобы их температура была в интервале $T_{Si-подл} = 980–1100^\circ\text{C}$. В этих условиях давление паров марганца достигало 1–10 Па. Процесс легирования Si продолжался в течение 15–20 min. Охлаждение проводилось либо в процессе медленной выемки реактора из печи, либо остыванием вместе с печью.

Кристаллическая структура, морфология и фазовый состав приповерхностных слоев легированных образцов кремния исследовались методами электронографии и электронной микроскопии с использованием электронографа ЭМР-102 и растрового электронного микроанализатора JXA-840 и XL 30 SFEG.

Результаты и их обсуждение

Как показал фазовый анализ электронограмм, во всех образцах на поверхности наблюдается формирование пленок высшего силицида марганца (ВСМ) состава

Mn_4Si_7 . Однако, в зависимости от веса испаряемого марганца P_{Mn} , загруженного в ампулу или реактор, образовавшиеся на поверхности кремниевой подложки пленки силицида оказывались сплошными или островковыми.

Для выбора навесок марганца исходили из оценок скорости испарения G , времени испарения t и площади S , с которой происходит испарение. При заданных температурах (1040–1130°C), вычисляли P_{Mn} по известной формуле [13]:

$$P_{Mn} = GtS.$$

С учетом этого соотношения составлялись навески марганца. Оценочный расчет показал, что при $S \sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$, $t \sim$ от 100 до 600 s, $G = 1.22 \cdot 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ вес испаряемого марганца должен быть $P_{Mn} = (5–29.3) \cdot 10^{-4} \text{ g}$.

На рис. 1 приведены электронномикроскопические изображения поверхности образцов, полученных в ампуле, при этом вес вложенной навески P_{1Mn} был существенно больше, чем во второй серии экспериментов

$P_{1Mn}/P_{2Mn} = 10-15$. На изображениях поверхности видно, что при испарении навески марганца весом P_{1Mn} образовалась сплошная поликристаллическая (текстурированная) пленка с размерами зерен $5-20 \mu\text{m}$, а при P_{2Mn} образуется островковая пленка. Анализ электронограмм, полученных „на отражение“ от поверхности образцов, показал, что и в первом и во втором случаях формируется пленка ВСМ состава Mn_4Si_7 .

На рис. 2, *a, b* представлена морфология поверхности и поперечное сечение образцов, полученных при испарении марганца в реакторе. Можно видеть, что форма и размеры островков ВСМ, формируемых в реакторе, отличаются от приготовленных в ампуле (рис. 2, *c*). Округлая форма островков ВСМ, полученных в реакторе, и столбчатая структура при приготовлении в вакууме свидетельствуют о том, что в реакторе процесс формирования пленки силицида, протекает в нестационарном режиме, при этом реиспаренные с поверхности кремния атомы марганца (при непрерывной откачке) удаляются и режим равновесия в диффузионной зоне нарушается. Как и в „ампульном“ варианте наблюдали зависимость морфологии образующихся пленок силицида от весовых значений марганца. При весовых значениях P_{2Mn} длительность испарения марганца достаточно мала, и недостаточное поступление атомов марганца на поверхность кремния может препятствовать разрастанию образующихся островков и их слиянию.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в равновесных условиях (в ампуле) при достаточных значениях навески марганца

$$P_{Mn} \geq GtS \quad \text{и} \quad N \geq P_{Mn} \frac{N_A}{\mu},$$

в области температур $1040-1130^\circ\text{C}$ образуется сплошная пленка силицида, сформированная из столбчатых кристаллитов Mn_4Si_7 .

В предыдущих сообщениях [9,10] мы пытались объяснить наблюдаемые нами особенности роста пленок силицида марганца на кремнии (в первом варианте эксперимента) в рамках механизма пар-жидкость-кристалл (ПЖК). Как известно из [12] рост пленок по механизму ПЖК обычно происходит при высоких температурах подложки, когда $T > 2/3T_m$ (где T_m — температура плавления конденсируемого материала). На начальной стадии конденсации, при равновесии с паром, могут образовываться капли жидкого марганца на поверхности Si, они растворяют приповерхностный слой кремния, что приводит к образованию жидкого раствора-расплава Mn с Si [12]. В процессе поступления атомов Mn из паровой фазы к жидкому раствору-расплаву и диффузионного вхождения атомов кремния из приграничных областей происходит рост объема раствор-расплава и его затвердевание. При затвердевании образуется высший силицид марганца (ВСМ) Mn_4Si_7 [12].

Данные об образовании силицидов, полученные методом меток [14]

Элемент	Силицид	Доминирующий диффузонт
Ni	Ni_2Si	Ni
Mg	Mg_2Si	Mg
Co	Co_2Si	Co
Pd	Pd_2Si	Pd, Si
Pt	Pt_2Si	Pt, Si
Fe	$FeSi$	Si
Hf	$HfSi$	Si
Rh	$RdSi$	Si
Ti	$TiSi_2$	Si
V	VSi_2	Si

Важным является вопрос о том, какой из компонентов диффузионного процесса является преобладающим. В [14] при формировании силицидов преобладающие диффузионные компоненты определялись методом меток. Было установлено, что при образовании силицидов, обогащенных металлом (M_2Si), преобладает диффузия атомов осажденного металла. В случае же дисилицида в диффузионном потоке преобладает диффузия кремния, и тогда на границе раздела Si/ MSi_2 происходит накопление вакансий, что приводит к ослаблению адгезии силицида и ухудшению электрического контакта. Такой эффект был обнаружен, например, в случае W на сплавах SiGe. В таблице приведены данные из работы [14] по определению доминирующего диффузанта. Сопоставим эти данные с полученными нами результатами. Когда ограниченное количество атомов марганца оседает на поверхность Si-подложки, происходит образование островков с плотностью порядка 10^5cm^{-2} , имеющих округлую форму с диаметром $10-20 \mu\text{m}$ и множество мелких $0.1-0.2 \mu\text{m}$. Образование „вытянутых“ островков очевидно происходит за счет слияния. Видны также „впадины“ на рельефе поверхности кремния в окрестностях островков, что является косвенным подтверждением предположения о доминирующей поверхностной диффузии кремния при их росте. На рис. 2, *a* видно также нарушение непрерывного контакта растущей фазы и собственно кремниевой подложки, приводящее к ослаблению адгезии силицида.

Полученные результаты по выращиванию пленок силицида марганца на кремнии в зависимости от весовых значений лигатуры в условиях диффузионного легирования кремния марганцем из парогазовой фазы, позволили выявить некоторые особенности динамики формирования пленок силицида в равновесных и неравновесных условиях.

Авторы благодарят Е.И. Суворову за предоставленные электронно-микроскопические снимки.

Список литературы

- [1] *Zhang L., Ivey D.* // J. Mater. Sci. 1991. Vol. 2. P. 116.
- [2] *Bost M.C., Mahan J.E.* // J. Electron Mater. 1987. Vol. 16. P. 389.
- [3] *Eizenberg M., Tu K.N.* // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. P. 6885.
- [4] *Sundstrom K.E., Peterson S., Tove P.A.* // Phys. Status Solidi. A. 1973. Vol. 20. P. 653.
- [5] *Wang J., Hirai M., Kusaka M., Iwami M.* // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 113/114. P. 53.
- [6] *Krontiras Ch., Pomoni K., Roilos M.* // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 21. P. 509.
- [7] *Lian Y.C., Chen L.J.* // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. P. 359.
- [8] *Mogilatenko A.* Electron Microscopy Characterzation of Manganese Silicide Layers on Silicon. Ph.D. Thesis. Chemnitz: TU Chemnitz, 2003. 134.p.
- [9] *Kamilov T.S., Uzokov A.A., Kabilov D.K.* et al. // Proc. 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics. France, 2003. P. 388.
- [10] *Kamilov T.S., Kabilov D.K., Samiev I.S.* et al. // Proc. 24th Int. Conf. on Thermoelectrics. Clemson, SC, USA, 2005. P. 415.
- [11] *Камилов Т.С., Кабилов Д.К., Самиев И.С.* и др. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 140.
- [12] *Барыбин А.А., Сидоров В.Г.* Физико-технологические основы электроники. СПб: Изд-во „Лань“, 2001. 272 с.
- [13] *Курносков А.И., Юдин В.В.* Технология производства полупроводниковых приборов. М.: Высш. школа, 1974. 400 с.
- [14] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута и др. М.: Мир, 1982. 389 с.