



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2020-18-3-88-96>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 234.538.9116549

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ Pt-Si ПРИ ЕЕ БЫСТРОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

СОЛОДУХА В.А.¹, ПИЛИПЕНКО В.А.¹, КОМАРОВ Ф.Ф.², ГОРУШКО В.А.¹

¹ ОАО «Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл» (г. Минск, Республика Беларусь)

² Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем
им. А. Н. Севченко» Белорусского государственного университета (г. Минск, Республика Беларусь)

Поступила в редакцию 8 апреля 2020

Аннотация. Работа посвящена исследованию влияния температуры быстрой термообработки на микроструктуру силицида платины. Пленки Pt толщиной 43,7 нм наносились на подложки монокристаллического кремния путем магнетронного распыления мишени из платины с чистотой 99,95 % на установке МРС 603 с криогенной откачкой до давления не хуже 5×10^{-5} Па. В качестве рабочей среды использовался аргон, чистота которого составляла 99,933 %. Быстрая термическая обработка (БТО) образцов проводилась в режиме теплового баланса путем облучения нерабочей стороны пластины некогерентным световым потоком в атмосфере азота в течение 7 с при температурах 200–550 °С. Источником излучения в установке служили кварцевые галогенные лампы накаливания. Для сравнительного анализа проводилась традиционная длительная термообработка пленок платины, которая осуществлялась при температуре 550 °С в течение 30 мин в атмосфере азота. Исследование микроструктуры силицида платины проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии, с помощью которой показано, что с увеличением температуры БТО происходит сначала отжиг дефектов на межзеренных границах, о чем свидетельствует более четкий контраст от зерен, а затем наблюдается их рост, что говорит о формировании новой фазы (силицидной). Такой ход изменений микроструктуры силицида платины и размера зерен с повышением температуры обработки обуславливается теплотой его образования. Поскольку теплота образования фазы Pt₂Si минимальна и составляет 10,4–16,8 ккал/атом металла, а для PtSi – 15,7–25,5 ккал/атом металла, то для формирования стабильной структуры PtSi требуется более высокая температура. Проведены расчеты энергии активации процесса диффузионного синтеза силицида платины при БТО. Показано, что она на 0,37 эВ меньше, чем при длительной термообработке. Это означает, что в данном случае действует механизм ускорения данного процесса связанный с разрывом связей кремний-кремний и электронным возбуждением в кремнии под воздействием фотонного потока.

Ключевые слова: быстрый термический отжиг, просвечивающая микроскопия, электронная дифракция, размер зерен.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Солодуха В.А., Пилипенко В.А., Комаров Ф.Ф., Горушко В.А. Электронно-микроскопические исследования системы Pt-Si при ее быстрой термообработке. Доклады БГУИР. 2020; 18(3): 88-96.

ELECTRON-MICROSCOPE INVESTIGATIONS OF THE Pt–Si SYSTEM DURING ITS RAPID THERMAL TREATMENT

VITALY A. SALADUKHA¹, VLADIMIR A. PILIPENKO¹, FADEY F. KOMAROV²,
VALENTINA A. GORUSHKO¹

¹ JSC “Integral” – “Integral” Holding Managing Company (Minsk, Republic of Belarus)

² Scientific research institution «Institute of Applied Physics Problems named after A. N. Sevchenko»
of Belarusian State University (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 8 April 2020

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2020

Abstract. The paper is dedicated to investigation of the influence of rapid thermal treatment on the microstructure of platinum silicide. The Pt films 43.7 nm thick were applied on the substrates of the monocrystal silicon by means of the magnetronic sputtering of platinum with the purity of 99.95 % on the MPC 603 set-up with the cryogenic pumping to the pressure not worse than 5×10^{-5} Pa. As an operating medium, argon was used with the purity of 99.933 %. Rapid thermal treatment of samples was performed in the thermal balance conditions by irradiating the non-working side of the wafer with the incoherent light flow in the nitrogen atmosphere during 7 s at the temperatures of 200–550 °C. The irradiation source in the set-up was represented by the quartz halogen incandescent lamps. The comparative analysis was done through the traditional long thermal treatment of the platinum films at a temperature of 550° C for 30 min in the nitrogen atmosphere. Investigations of the platinum silicide microstructure were performed by means of the transmission electron microscopy which demonstrated that the increase in the RTT temperature initiates first the annealing of defects on the inter-grain boundaries, which is evident from the more distinct contrast from the grains, and then one can observe their growth reflecting the forming of the new phase (silicide one). Such progress of changes of the platinum silicide microstructure and of the size of the grains with the increase in treatment temperature is determined by the heat of its forming. As the Pt₂Si phase forming heat is minimum and constitutes 10.4–16.8 Kkal/atom of metal, and for PtSi – 15.7–25.5 Kkal/atom of metal, then the forming of a stable PtSi structure requires a higher temperature. The authors carried out calculations of the activation energy of the diffusion synthesis of platinum silicide during rapid thermal treatment. The calculations show that it is 0.37 eV smaller, than during the long thermal treatment. This means that in this case this process is subject to acceleration related to the rupture of the silicon-silicon bonds and electron excitation in silicon under the influence of the photon flow.

Keywords: rapid thermal annealing, transmission microscopy, electron diffraction, size of grains.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Saladukha V.A., Pilipenko V.A., Komarov F.F., Gorushko V.A. Electron-microscope investigations of the Pt–Si system during its rapid thermal treatment. Doklady BGUIR. 2020; 18(3): 88-96.

Введение

Важную роль при создании контактных систем в современных СБИС играют силициды переходных и благородных металлов, используемые при создании барьеров Шоттки для электронной элементной базы в силовой электронике и изделиях, работающих в жестких условиях эксплуатации [1, 2]. Одним из таких широко используемых силицидов для создания диодов Шоттки является силицид платины, формируемый с применением традиционной технологии длительной термообработки [3–5]. Однако такие диоды характеризуются высокими значениями обратных токов, что вносит существенные ограничения на максимальную температуру их эксплуатации. Такие ограничения в основном обуславливаются формируемой микроструктурой такого силицида при длительной термообработке системы Pt-Si. Одним из перспективных направлений для получения силицида платины методом твердофазного синтеза является снижение времени термообработки, что с успехом реализуется при

использовании для этих целей быстрой термической обработки (БТО). В последнее время широкое внимание уделялось исследованию фазового состава силицида платины, полученного путем БТО системы Pt–Si, методом обратного резерфордского рассеяния. Такие исследования позволили установить основные закономерности фазовых переходов в такой системе при формировании силицида платины, но не дали возможность определить влияние температуры БТО на микроструктуру силицида платины, которая в основном определяет электрические параметры формируемых диодов Шоттки.

Целью настоящей работы явилось проведение исследований микроструктуры силицида платины в зависимости от режима БТО методом просвечивающей микроскопии, которая является одним из наиболее эффективных методов исследования, дающих информацию о состоянии кристаллической решетки материала, в том числе и его фазовом составе [6].

Объекты и методика эксперимента

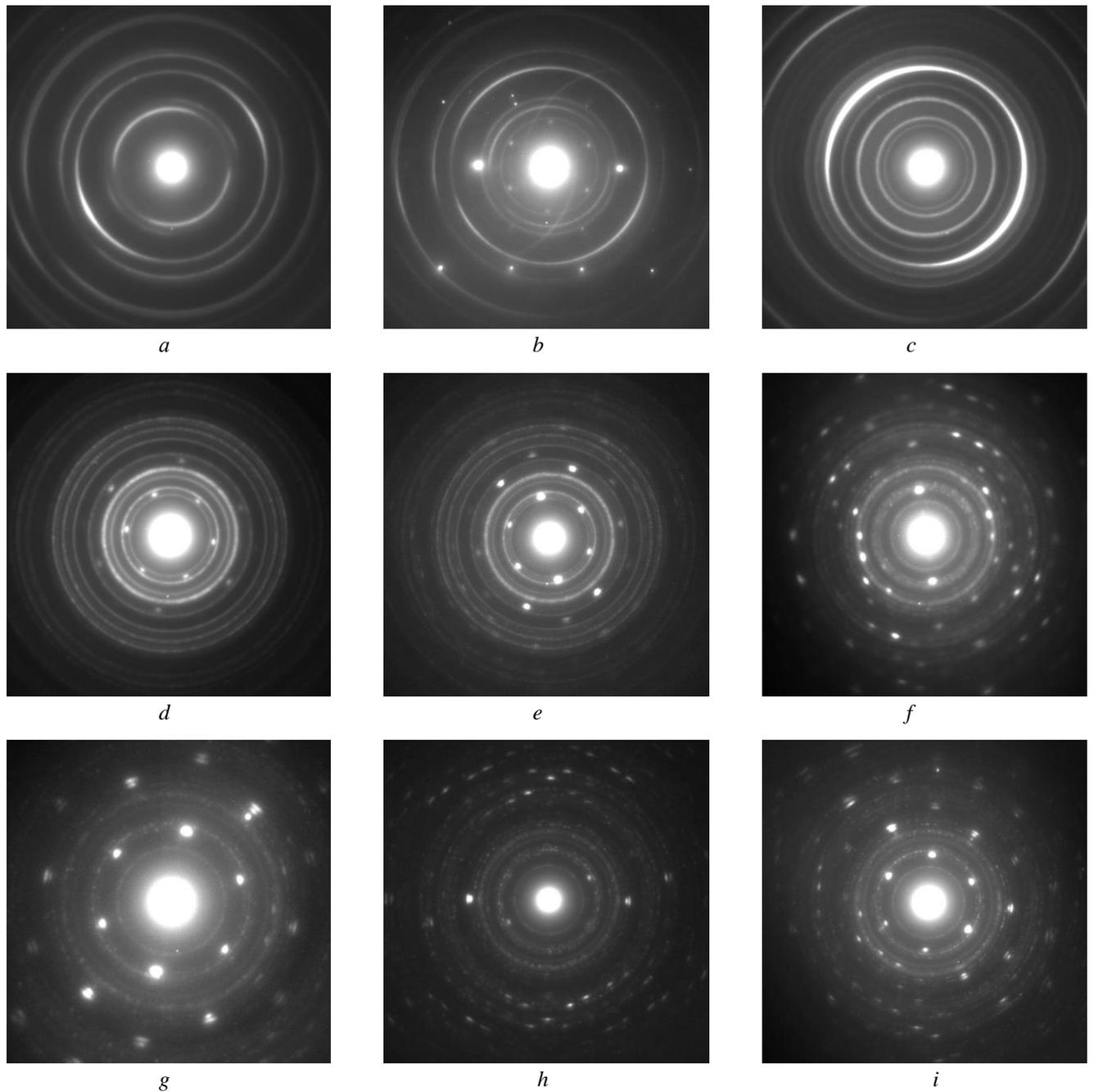
Для проведения исследований микроструктуры силицида платины в зависимости от режима БТО пленки платины толщиной 43,7 нм наносились на кремниевую подложку путем магнетронного распыления мишени из платины с чистотой 99,95 % на установке MPC 603 с криогенной откачкой до давления не хуже 5×10^{-5} Па. Быстрая термообработка образцов проводилась в режиме теплового баланса путем облучения нерабочей стороны пластины некогерентным световым потоком в атмосфере азота в течение 7 с при температурах 200–550 °С. Длительная термическая обработка проводилась при температуре 550 °С в течение 30 мин. Исследование микроструктуры силицида платины проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi H-800 (Япония).

Результаты исследования и их обсуждение

Исследования структурно-фазовых переходов в процессе формирования силицидов платины с использованием БТО, проведенные методом электронной дифракции (ЭД) (рис. 1), показали, что быстрая обработка исходной пленки Pt (рис. 1, *a*) при температуре 200 °С вызывает появление на дифракционной картине дополнительных колец и рефлексов (рис. 1, *b*), обусловленных появлением отдельных зародышей дисилицидной фазы платины на границе раздела Pt/Si. Это, вероятно, происходит за счет взаимной диффузии атомов Pt и Si в этой области. При этом имеет место небольшой рост размера зерен пленки Pt, который увеличивается с 11,9 нм для исходной пленки Pt до 13,9 нм после БТО (рис. 2, *b*). При температуре обработки 250 °С (рис. 1, *c*) на картине электронной дифракции кроме дифракционных колец, соответствующих кубической решетке Pt, уже четко заметно присутствие дополнительных колец, соответствующих фазе Pt₂Si, и увеличение размера зерен на поверхности до 25,8 нм (рис. 2, *c*). Повышение температуры БТО до 300 °С приводит к формированию протяженного слоя, содержащего фазу силицида платины Pt₂Si (рис. 1, *d*), и дальнейшему росту размера зерен до 27,8 нм.

Дальнейший рост температуры от 350 до 400 °С приводит к появлению на картинах ЭД колец, соответствующих уже двум фазам силицида платины: PtSi и Pt₂Si (рис. 1, *e*, *f*). Можно отметить и появление на картинах ЭД отдельных рефлексов, соответствующих {111}-плоскостям фазы PtSi. Данный тип плоскостей силицида имеет близкие значения межплоскостных расстояний с плоскостями семейства (220) кремниевой пластины. Наличие отдельных точечных рефлексов силицидной фазы говорит о хорошем сопряжении границы раздела PtSi/Si. Наблюдается также увеличение микрорельефа поверхности пленки за счет укрупнения ее зерен до 33,7 нм (рис. 2, *e*, *f*).

Увеличение температуры БТО до 450–550 °С приводит к наличию на дифракционных снимках только колец и рефлексов, принадлежащих фазе PtSi (рис. 1, *g*, *h*, *i*). При этом размер зерен в данном температурном диапазоне, достигнув величины 37,7 нм, не претерпевает каких-либо изменений (рис. 2).

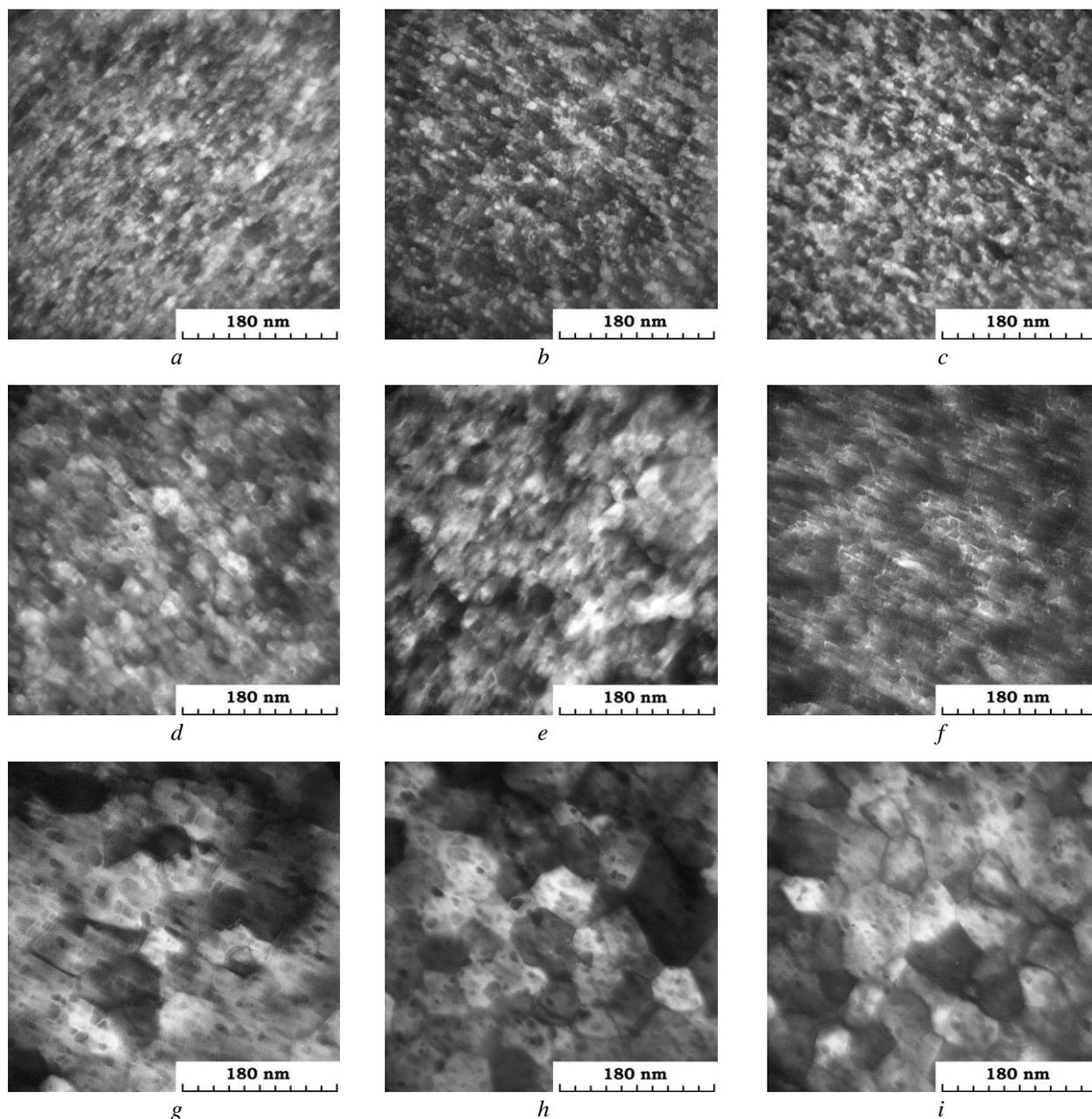


a – исходная пленка Pt; *b* – после БТО при 200 °C (Pt с Si); *c* – после БТО при 250 °C (Pt+Pt₂Si); *d* – после БТО при 300 °C (Pt₂Si); *e* – после БТО при 350 °C (PtSi +Pt₂Si); *f* – после БТО при 400 °C (PtSi +Pt₂Si); *g* – после БТО при 450 °C (PtSi); *h* – после БТО при 500 °C (PtSi); *i* – после БТО при 550 °C (PtSi)

Рис. 1. Электронограммы от пленки Pt на кремнии до и после БТО

a – initial film of Pt; *b* – after RTT at 200 °C (Pt with Si); *c* – after RTT at 250 °C (Pt+Pt₂Si); *d* – after RTT at 300 °C (Pt₂Si); *e* – after RTT at 350 °C (PtSi +Pt₂Si); *f* – after RTT at 400 °C (PtSi +Pt₂Si); *g* – after RTT at 450 °C (PtSi); *h* – after RTT at 500 °C (PtSi); *i* – after RTT at 550 °C (PtSi)

Fig. 1. Electronograms of the Pt film before and after RTT



a – исходная пленка Pt; *b* – после БТО при 200 °C (Pt с Si); *c* – после БТО при 250 °C (Pt+Pt₂Si);
d – после БТО при 300 °C (Pt₂Si); *e* – после БТО при 350 °C (PtSi +Pt₂Si); *f* – после БТО при 400 °C
(PtSi +Pt₂Si); *g* – после БТО при 450 °C (PtSi); *h* – после БТО при 500 °C (PtSi);
i – после БТО при 550 °C (PtSi)

Рис. 2. Светлопольные ПЭМ-фотографии от пленки Pt на кремнии до и после БТО

a – initial film of Pt; *b* – after RTT at 200 °C (Pt with Si); *c* – after RTT at 250 °C (Pt+Pt₂Si);
d – after RTT at 300 °C (Pt₂Si), *e* – after RTT at 350 °C (PtSi +Pt₂Si); *f* – after RTT at 400 °C (PtSi +Pt₂Si);
g – after RTT at 450 °C (PtSi); *h* – after RTT at 500 °C (PtSi); *i* – after RTT at 550 °C (PtSi)

Fig. 2. Light-field TEM-photos of the Pt film before and after RTT

Аналогичная картина электронной дифракции наблюдаются и для образцов, формируемых с использованием стандартной процедуры термообработки: 550 °C в течение 30 мин в среде N₂ (рис. 3). В этом случае на картине ЭД наблюдаются рефлексы и кольца, принадлежащие только моносилцидиду платины.

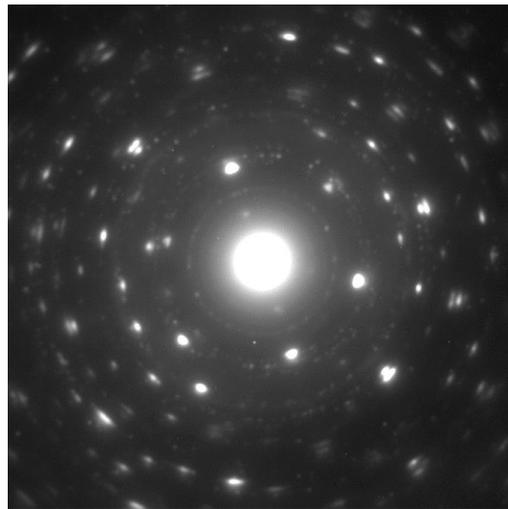
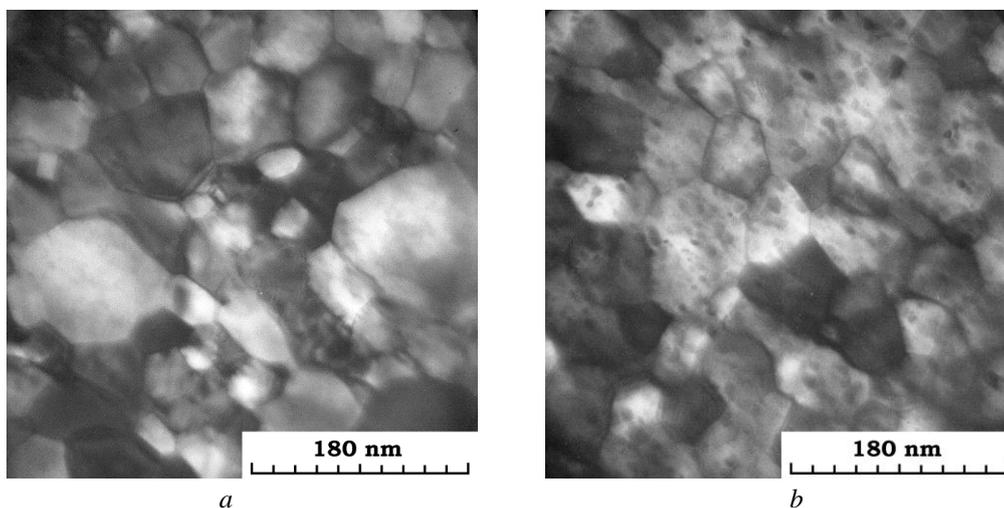


Рис. 3. Электронограмма пленки Pt на кремнии после стандартной термообработки при 550 °С в течение 30 мин

Fig. 3. Electronogram of the Pt film on silicon after the standard thermal treatment at 550 °C during 30 min



a – длительная термообработка пленки Pt на Si при 550 °С в течение 30 мин;
b – быстрая термообработка пленки Pt на Si при 550 °С в течение 7 с

Рис. 4. Светлопольные ПЭМ-фотографии пленки PtSi на кремнии, сформированной методами длительной и быстрой термообработки

a – long-term heat treatment of a Pt film on Si at 550 °C for 30 min;
b – rapid heat treatment of a Pt film on Si at 550 °C for 7 s

Fig. 4. Light-field TEM-photos of the PtSi film on silicon, formed through long-term and rapid thermal treatment

Из анализа светлопольных ПЭМ-фотографий от пленки Pt на кремнии до и после БТО, приведенных на рис. 2, видно, что с увеличением температуры БТО происходит сначала отжиг дефектов на межзеренных границах, о чем свидетельствует более четкий контраст от зерен, а затем наблюдается рост зерен, что говорит о формировании новой фазы (силицидной). При наличии двух силицидных фаз в образцах на ПЭМ снимках видны зерна разного размера с размытым контрастом изображений. Все это хорошо согласуется с ранее проведенными исследованиями методом РОР структурно-фазовых переходов при формировании силицида платины.

При температурах 500 и 550 °С, где имеет место одна фаза силицида PtSi, наблюдается наличие на крупных зернах большого количества мелких образований, которые, вероятно, являются включениями чистой платины. Это подтверждает предположение о наличии избытка платины в пленке в результате твердофазного синтеза силицида платины при БТО.

Такой ход изменений микроструктуры и размера зерен силицида платины с повышением температуры обработки обуславливается теплотой его образования. Поскольку теплота образования фазы Pt₂Si минимальна и составляет 10,4–16,8 ккал/атом металла, а для PtSi – 15,7–25,5 ккал/атом металла [3], то для формирования стабильной структуры PtSi требуется более высокая температура, что и подтверждают результаты проведенных исследований.

Как видно из приведенных выше результатов, процесс формирования пленки силицида платины PtSi при БТО протекает значительно быстрее, чем при длительной термообработке. Поскольку данный процесс носит диффузионный характер, оценим его энергию активации. При этом будем учитывать, что при длительной термической обработке такая величина, как следует из литературных данных, составляет 1,5–1,6 эВ [7]. Для проведения расчетов воспользуемся известными выражениями, описывающими зависимости коэффициента диффузии D от температуры, времени и глубины диффузии h [8]:

$$D = D_0 \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где D_0 – константа диффузии, E – энергия активации, T – температура диффузии, k – постоянная Больцмана;

$$h = 2(Dt)^{1/2}, \quad (2)$$

где t – время диффузии.

Проведенные расчеты показали, что при БТО энергия активации процесса диффузионного синтеза PtSi составляет 1,13 эВ, что на 0,37 эВ меньше, чем при длительной термообработке. Такое же уменьшение энергии активации данного процесса наблюдается при формировании дисилицида титана методом БТО системы Ti–Si [9]. Это означает, что в обоих случаях действуют одинаковые механизмы ускорения этих процессов, а именно, разрыв связей кремний-кремний и электронное возбуждение в кремнии под воздействием фотонного потока.

Детальный численный расчет картин электронной дифракции от платиносодержащих слоев с учетом определения типа симметрии и межплоскостных расстояний позволил установить, что типы кристаллических решеток соответствуют следующим пространственным группам: для Pt – кубическая гранецентрированная сингония (группа Fm3m); для Pt₂Si – тетрагональная сингония (группа I4/mmm); для PtSi – ромбическая сингония (группа Pnma). Эти результаты хорошо согласуются с данными других авторов, к примеру [10]. Таким образом, при использовании БТО для формирования силицидных фаз платины формируются только стабильные при комнатной температуре соединения – как и при использовании стандартной длительной термообработки.

Заключение

Исследования микроструктуры силицида платины, сформированной путем БТО системы Pt–Si, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что с повышением температуры происходит сначала отжиг дефектов на межзеренных границах, о чем свидетельствует более четкий контраст от зерен, а затем наблюдается их рост, что говорит о формировании новой фазы (силицидной). Такой ход изменений микроструктуры силицида платины и размера зерен с повышением температуры обуславливается теплотой его образования, которая на 0,37 эВ меньше, чем при длительной термообработке. Это означает, что в данном случае действует механизм ускорения данного процесса, связанный с разрывом связей кремний-кремний и электронным возбуждением в кремнии под воздействием фотонного потока.

Список литературы

1. Таболкин А. Обеспечение национальной безопасности России в области радиационно-стойких ИС *Электронные компоненты*. 2011;8:86-89.
2. Белоус А.И., Ефименко С.А., Турцевич А.С. *Полупроводниковая силовая электроника*. Москва: Техносфера; 2013:216.
3. Мьюрарка Ш.П. *Силициды для СБИС*. Москва: Мир; 1986:176.
4. Турцевич А.С., Соловьёв Я.А., Ануфриев Д.Л., Мильчанин О.В. Структурно-морфологические особенности границы раздела Si/PtSi в диодах Шоттки для силовой микроэлектроники. *Вакуумная техника и технология*. 2006;16(4):271-275.
5. Турцевич А.С., Соловьёв Я.А., Ануфриев Д.Л., Мильчанин О.В. Особенности формирования границы раздела Si/PtSi в диодах Шоттки для силовой электроники. *Доклады БГУИР*. 2006;4(16):53-58.
6. *Электронная микроскопия*. Под ред. А. А. Лебедева. М.: ГИИТ; 1954:636.
7. *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции*. Под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейра. Москва: Мир; 1982:576.
8. Мазель Е.З., Пресс Ф.П. *Планарная технология кремниевых приборов*. Москва: Энергия; 1974:384.
9. Пилипенко В.А., Горушко В.А., Пономарь В.Н., Пилипенко И.В. Фазовый состав и структура дисилицида титана, полученного с применением быстрой термообработки. *Вестник БГУ*. 2001;1(1):43-47.
10. Robert T. Fryer, Robert J. Lad. Synthesis and thermal stability of Pt₃Si, Pt₂Si and PtSi films grown by e-beam co-evaporation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016; Vol. 682:216-224.

References

1. Tabolkin A. [Ensuring the National Security of Russia in the Sphere of the Radiation Hardened IC]. *Jelektronnye Komponenty = Electronic Components*. 2011;8:86-89. (In Russ.)
2. Belous A.I., Efimenko S.A., Turtsevich A.S. [*Semiconductor Power Electronics*]. Moscow: Technosphere; 2013:216. (In Russ.)
3. Mewrarka Sh.P. [*Silicides for VLSIs*]. Moscow: Mir; 1986:176. (In Russ.)
4. Turtsevich A.S., Soloviev Ya.A., Anufriev D.L., Milchanin O.V. [Structural – Morphological Peculiarities of the Separation Boundary of Si/PtSi in the Schottky Diodes for Power Microelectronics]. *Vakuumnaja tehnika i tehnologija = Vacuum Electronics and Technology* 2006;16(4):271-275. (In Russ.)
5. Turtsevich A.S., Soloviev Ya.A., Anufriev D.L., Milchanin O.V. [Formation Peculiarities of the Si/PtSi Separation Boundary in the Schottky Diodes for Power Electronics]. *Doklady BGUIR = Doklady BGUIR*. 2006;4(16):53-58. (In Russ.)
6. *Electron Microscopy*. Under Edition of A.A. Lebedev. Moscow: GITT; 1954:636. (In Russ.)
7. *Thin Films Mutual Diffusion and Reactions*. Under Edition of J. Pouta, K. Tu, J. Meira, Moscow: Mir; 1982:576. (In Russ.)
8. Mazel E.Z., Press F.P. [*Planary Technology of Silicon Devices*]. Moscow: Energy; 1974:384. (In Russ.)
9. Pilipenko V.A., Gorushko V.A., Ponomar V.N., Pilipenko I.V. [Phase Composition and Structure of Titanium Disilicide, Obtained with Application of the Rapid Thermal Treatment]. *Vestnik BGU = Bulletin of BSU*, 2001;1(1):43-47. (In Russ.)
10. Robert T. Fryer, Robert J. Lad. Synthesis and thermal stability of Pt₃Si, Pt₂Si and PtSi films grown by e-beam co-evaporation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016; Vol. 682:216-224.

Вклад авторов

Солодуха В.А. провел анализ полученных результатов.
Пилипенко В.А. произвел расчеты энергии активации процесса диффузионного синтеза PtSi.
Комаров Ф.Ф. исследования микроструктуры пленки PtSi методом ПЭМ.
Горушко В.А. подготовила образцы для проведения исследований.

Authors' contribution

Solodukha V.A. has analyzed the obtained results.
Pilipenko V.A. has calculated the activation process of the PtSi diffusion synthesis.
Komarov F.F. has studied the PtSi film microstructure by means of TEM.
Gorushko V.A. prepared the samples for the research.

Сведения об авторах

Солодуха В.А., к.т.н., генеральный директор ОАО «Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл».

Пилипенко В.А., д.т.н., профессор, член-корр. НАН Беларуси, заместитель директора по научному развитию ГЦ «Белмикрoанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл».

Комаров Ф.Ф., д.ф.-м.н., профессор, член-корр. НАН Беларуси, заведующий научно-исследовательской лабораторией НИИ Прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ.

Горушко В.А., ведущий инженер ГЦ «Белмикрoанализ» филиала НТЦ «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл».

Адрес для корреспонденции

220108, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. Казинца, 121 А,
ОАО «Интеграл» – управляющая компания
холдинга ОАО «Интеграл»
тел. +375-17-212-37-41;
e-mail: office@bms.by
Пилипенко Владимир Александрович

Information about the authors

Saladukha V.A., PhD, General Manager of JSC “Integral” – “Integral” Holding Managing Company.

Pilipenka U.A., D.Sci., Professor, Corresponding Member of the NAS of Belarus, Deputy Director for Science Research of the State Centre “Belmicroanalysis” Affiliate RDC “Belmicrosystems” of JSC “Integral” – “Integral” Holding Managing Company.

Komarov F.F., D.Sci., Professor, Corresponding Member of NAS of Belarus, Head of the scientific-research laboratory of the Research Institute for the Applied Physical Problems named after A. N. Sevchenko BSU.

Harushka V.A., Leading Engineer of the State Centre “Belmicroanalysis” Affiliate RDC “Belmicrosystems” of JSC “Integral” – “Integral” Holding Managing Company.

Address for correspondence

220108, Republic of Belarus,
Minsk, Kazintsa str., 121 A,
JSC “Integral” – “Integral” Holding
Managing Company
tel. +375-17-212-37-41;
e-mail: office@bms.by
Pilipenko Vladimir Aleksandrovich