



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2020-18-2-105-111>

Оригинальная статья  
Original paper

УДК 234.538

## ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕННЫХ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ СИСТЕМЫ Pt-Si

СОЛОДУХА В.А.<sup>1</sup>, ПИЛИПЕНКО В.А.<sup>1</sup>, КОМАРОВ Ф.Ф.<sup>2</sup>, ГОРУШКО В.А.<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 16 марта 2020

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2020

**Аннотация.** Работа посвящена установлению закономерностей изменения микроструктуры системы Pt-Si при быстрой термообработке. Пленки Pt толщиной 43,7 нм наносились на подложки монокристаллического кремния КЭФ 0.5 ориентации (111) путем магнетронного распыления мишени из платины с чистотой 99,95 % на установке MPC 603 с криогенной откачкой до давления не менее  $5 \cdot 10^{-5}$  Па. В качестве рабочей среды использовался аргон, чистота которого составляла 99,933 %. Быстрая термическая обработка проводилась в режиме теплового баланса путем облучения обратной стороны пластины некогерентным световым потоком в среде азота в диапазоне температур от 200 до 550 °C с шагом 50 °C в течение 7 с. Параллельно осуществлялся твердофазный синтез силицида платины стандартным методом с применением длительной одностадийной термообработки в аналогичной среде ( $T = 550$  °C,  $t = 30$  мин). Контроль температуры осуществлялся термодатным методом с точностью  $\pm 0,5$  °C. Размер зерна определялся методом просвечивающей электронной микроскопии. Толщина формируемого силицида платины, микрорельеф его поверхности и границы раздела с кремнием определялись методом растровой электронной микроскопии. Показано, что с увеличением температуры быстрой термообработки наблюдается рост зерен пленки платины на кремнии. Проведен сравнительный анализ среднего размера зерен, микрорельефа поверхности PtSi и ее границы раздела с кремнием для двух методов его формирования: с применением БТО и с использованием традиционной длительной термообработки при температуре 550 °C в течение 30 мин. в атмосфере азота. С помощью метода растровой электронной микроскопии показано, что величина микрорельефа на границе раздела PtSi-Si не превышает 15,9 нм, а размер зерен 37,7 нм. Это в 2,5 и 3,1 раза меньше, чем в случае традиционной одностадийной длительной термообработки.

**Ключевые слова:** быстрый термический отжиг, силициды платины, микроструктура, поверхность, граница раздела.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Для цитирования.** Солодуха В.А., Пилипенко В.А., Комаров Ф.Ф., Горушко В.А. Влияние временных режимов термообработки на микроструктуру системы Pt-Si. Доклады БГУИР. 2020; 18(2): 105-111.

## INFLUENCE OF TIME MODES OF THERMAL TREATMENT ON Pt-Si SYSTEM MICROSTRUCTURE

SALADUKHA V.A.<sup>1</sup>, PILIPENKO V.A.<sup>1</sup>, KOMAROV F.F.<sup>2</sup>, GORUSHKO V.A.<sup>1</sup>

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

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

Submitted 16 March 2020

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2020

**Abstract.** The paper is purposed to establish the principles of the micro-structural changes of Pt-Si system during the rapid thermal treatment. The Pt films 43.7 nm thick were applied on the substrates of mono-crystal silicon KEF 0.5 with orientation (111) by means of the magnetron platinum target sputtering (purity of 99.95 %) on the unit MPC 603 with the cryogen pumping to the pressure of no less than  $5 \cdot 10^{-5}$  Pa. Argon was used as a working medium, whose purity constituted 99.933 %. Rapid thermal treatment was performed in the mode of the thermal balance with irradiation of the reverse side of the wafer by means of the non-coherent light flow in the nitrogen medium within the temperature range from 200 to 550 °C with a step of 50 °C during 7 s. In parallel, the solid phase synthesis was performed of platinum silicide by means of the standard method with application of the continuous single stage thermal treatment in the analogue medium ( $T = 550$  °C,  $t = 30$  min). Temperature monitoring was performed by means of the thermal couple method with accuracy of  $\pm 0.5$  °C. The grain size was determined by the translucent electron microscopy method. Thickness of platinum silicide under formation, its surface micro-relief and the separation boundaries with silicon were determined by means of the raster electron microscopy. It is demonstrated, that with the rise of the rapid thermal treatment one can observe growth of the platinum film on silicon. A comparative analysis was conducted of the average size of grains, micro-relief of the PtSi surface and its separation boundary with silicon for two methods of its formation with application of the rapid thermal treatment and with application of the traditional continuous thermal treatment at the temperature of 550 °C during 30 min in the nitrogen atmosphere. By means of the raster electron microscopy method it is demonstrated, that size of the micro-relief on the separation boundary of PtSi-Si does not exceed 15.9 nm and the size of grains is 37.7 nm. This is in 2.5 and 3.1 times smaller, then in the case of the traditional single stage continuous thermal treatment.

**Keywords:** rapid thermal annealing, platinum silicide, micro-structure, surface, interface.

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

**For citation.** Saladukha V.A., Pilipenko V.A., Komarov F.F., Gorushko V.A. Influence of time modes of thermal treatment on Pt-Si system microstructure Doklady BGUIR. 2020; 18(2): 105-111.

### Введение

Пленки силицида платины на кремнии находят широкое применение в силовой микроэлектронике при формировании барьеров Шоттки и омических контактов [1, 2]. Это обусловлено стабильностью их механических и электрических свойств, низкими механическими напряжениями, стойкостью к электромиграции, легкостью получения [3]. Основным методом формирования силицидов является твердофазный синтез, который заключается во взаимодействии кремния с соответствующей пленкой металла при температурах от 400 до 1000 °C. Температура, время и среда данного процесса являются определяющими в формировании фазового состава, кристаллической структуры, размера зерен, механических и электрических параметров получаемого силицида. Применение высоких температур и длительностей приводит к существенному изменению микрорельефа границы раздела силицид–кремний. При этом, чем выше температура и длительность обработки, тем более развитым формируется микрорельеф границы раздела [4]. В случае диодов Шоттки это приводит к значительному увеличению токов утечки. Высокие температуры сопровождаются также

нежелательными диффузионными процессами в уже сформированных слоях, образованием и ростом структурных нарушений, механических и термических напряжений. Использование быстрой термической обработки для получения силицидов позволяет значительно снизить время их формирования без существенного изменения температуры процесса, тем самым исключить вышеуказанные отрицательные явления [5, 6].

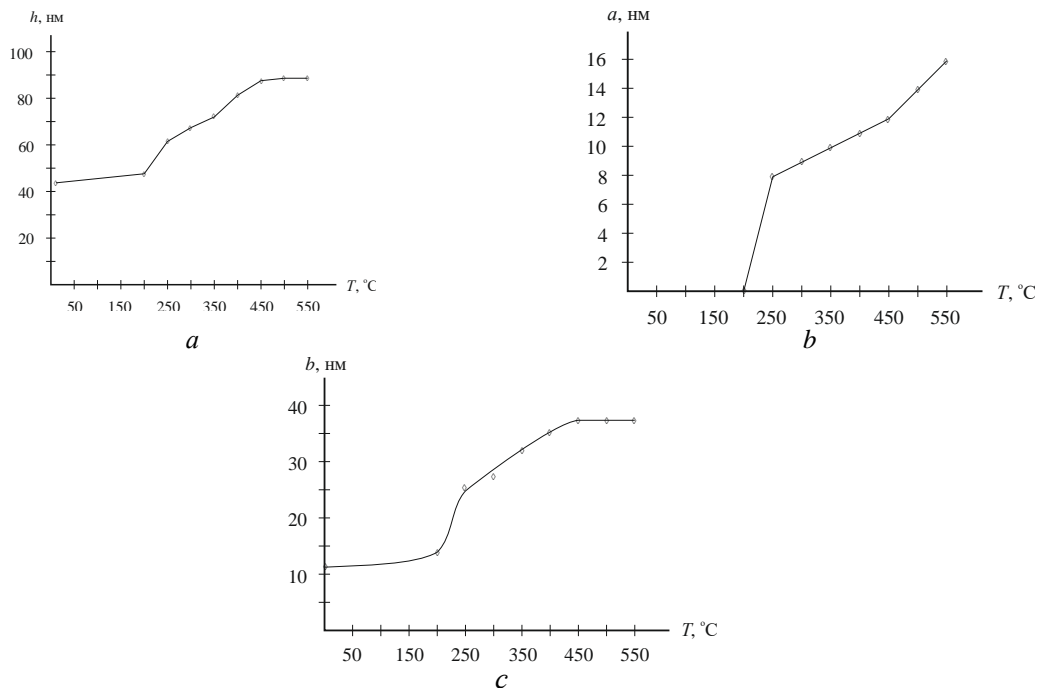
Цель настоящей работы – исследование влияния временных режимов термообработок системы Pt-Si на ее микроструктуру: размер зерен, микрорельеф поверхности и границу раздела формируемого силицида с кремнием.

### Объекты и методика эксперимента

Для проведения исследований пленки Pt толщиной 43,7 нм наносились на подложки монокристаллического кремния КЭФ 0.5 ориентации (111) путем магнетронного распыления мишени из платины с чистотой 99,95 % на установке MPC 603 с криогенной откачкой до давления не ниже  $5 \cdot 10^{-5}$  Па. В качестве рабочей среды использовался аргон, чистота которого составляла 99,933 %. Быстрые термообработки в среде азота проводились на установке с галогенными лампами в диапазоне температур от 200 до 550 °C с шагом 50 °C и временем 7 с. Параллельно осуществлялся твердофазный синтез силицида платины стандартным методом с применением длительной одностадийной термообработки в аналогичной среде ( $T = 550$  °C,  $t = 30$  мин). Контроль температуры осуществлялся термопарным методом с точностью  $\pm 0,5$  °C. Исследования изменения размера зерен проводились методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а измерения толщины формируемого силицида платины, микрорельефа его поверхности и границы раздела с кремнием – методом растровой электронной микроскопии.

### Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования изменения размера зерен, проведенные методом ПЭМ, а также измерения толщины формируемого силицида платины, микрорельефа его поверхности и границы раздела с кремнием от температуры быстрой термообработки (БТО) системы Pt-Si, выполненные на сколах методом растровой электронной микроскопии.



**Рис. 1.** Зависимость толщины формируемого силицида платины (a), микрорельефа на границе раздела (b) и размера зерен (c) от температуры БТО системы Pt-Si  
**Fig. 1.** Dependence of the thickness of the formed platinum silicide (a), the microrelief at the interface (b), and the grain size (c) on the RTT temperature of Pt-Si system

БТО системы Pt-Si при температуре 200 °C приводит к небольшому росту толщины пленки (см. рис. 1, *a*) за счет начала диффузионных процессов на границе раздела Pt-Si без изменения микрорельефа (см. рис. 1, *b*) как на границе ее раздела с Si, так и ее поверхности. При этом имеет место небольшой рост среднего размера зерен (см. рис. 1, *c*), который увеличился от 11,9 нм для исходной пленки Pt до 13,9 нм после БТО. Увеличение температуры БТО до 250 °C вызывает увеличение от 47,6 до 63,5 нм толщины пленки, что обусловлено формированием силицида платины обогащенного металлом Pt<sub>2</sub>Si, а также увеличение до 25,8 нм размера зерен. При этом появляется микрорельеф и на границе раздела Pt<sub>2</sub>Si-Si, величина которого составила 7,9 нм.

Повышение температуры БТО до 300 °C приводит к дальнейшему увеличению толщины формируемого силицида от 63,5 до 67,4 нм, обусловленному полным переходом пленки Pt в пленку Pt<sub>2</sub>Si. При этом также происходит увеличение микрорельефа на границе раздела, обусловленное интенсификацией на ней процесса диффузии Pt в Si, вызывающего разрыв связей Si-Si по междоузельному механизму, что и приводит к увеличению до 8,9 нм микрорельефа на границе раздела. При этом имеет место незначительный рост микрорельефа на поверхности пленки, связанный с изменением среднего размера зерен пленки, который увеличился до 27,8 нм. Такое увеличение толщины объясняется тем, что при твердофазном синтезе силицида платины идет реакция между пленкой металла и кремнием, при этом плотность слоя Pt<sub>2</sub>Si отличается от плотности пленки Pt и Si-подложки. Используя теоретические значения плотностей Pt, Si и Pt<sub>2</sub>Si, можно легко рассчитать, что на 1 нм металла расходуется 0,66 нм кремния и образуется 1,43 нм Pt<sub>2</sub>Si. Это означает, что при напылении 43,7 нм слоя платины на кремний, что имеет место в рассматриваемом случае, должно образоваться 62,5 нм Pt<sub>2</sub>Si. В данном случае образовалось 67,4 нм Pt<sub>2</sub>Si, что достаточно хорошо согласуется с рассчитанной толщиной такой пленки.

Увеличение температуры БТО до 350 °C приводит к росту от 67,4 до 71,0 нм толщины формируемого силицида платины, а также увеличению микрорельефа, как на поверхности пленки, так и на ее границе раздела с кремнием. Так, размер зерен пленки силицида увеличился до 31,7 нм, а величина микрорельефа на границе раздела – до 9,9 нм. Следует отметить, что в этом температурном диапазоне начинает идти и процесс образования слоя PtSi на границе раздела с подложкой, что и приводит к дальнейшему росту толщины пленки силицида.

Повышение температуры БТО до 400 °C вызывает увеличение толщины пленки силицида до 81,3 нм, представляющего из себя двухфазную систему Pt<sub>2</sub>Si с PtSi. При этом происходит рост зерен до 33,7 нм и величины микрорельефа на границе раздела PtSi-Si до 10,9 нм. Повышение температуры до 450 °C приводит к полному переходу пленки Pt<sub>2</sub>Si в пленку моносилицида платины PtSi. При этом имеет место увеличение толщины пленки силицида до 86,1 нм, размера зерен – до 37,7 нм и микрорельефа на границе – до 11,9 нм.

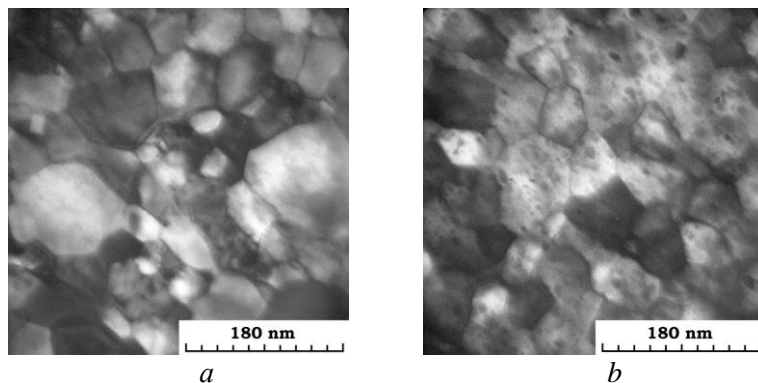
Проведение БТО при 500 °C практически не приводит к дальнейшему росту толщины пленки, которая составляет 88,6 нм, и остается неизменной при росте температуры БТО до 550 °C. Это свидетельствует о том, что процесс твердофазного синтеза PtSi полностью завершается при температуре 450 °C. При этом размер зерен в данном температурном диапазоне не претерпевает никаких изменений и составляет 33,7 нм, а микрорельеф на границе раздела увеличивается от 13,9 нм при температуре 500 °C до 15,9 нм при температуре 550 °C. Последнее обстоятельство указывает на продолжение процесса растворения кремния в объеме пленки с ростом температуры.

В результате анализа светлопольных ПЭМ-фотографий от пленки Pt на кремнии до и после БТО установлено, что с увеличением температуры БТО происходит сначала отжиг дефектов на межзеренных границах, о чем свидетельствует более четкий контраст 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. Контраст изображений при этом размытый. На ПЭМ-фотографиях образцов, прошедших БТО при температурах 500 и 550 °C, где должна быть одна фаза силицида PtSi, обнаружена одна особенность – наличие на крупных зернах большого количества очень мелких образований. Предположительно, этими образованиями могут быть зернышки чистой платины.

Используя вышеприведенные рассуждения по росту Pt<sub>2</sub>Si, можно рассчитать, что в случае PtSi на 1 нм металла расходуется 1,32 нм кремния и образуется 1,97 нм данного силицида платины. Следовательно, из пленки платины толщиной 43,7 нм должно образоваться

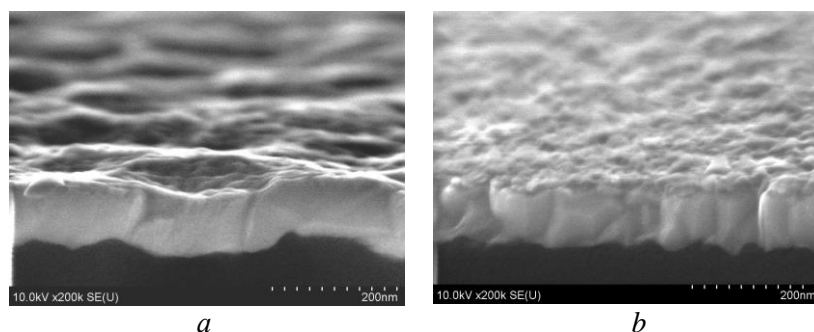
86,1 нм PtSi. В рассматриваемом случае толщина моносицида платины составила 86,1–88,6 нм, что хорошо согласуется с коэффициентом 1,97 при получении такого силицида с применением традиционной длительной термообработки [5].

Представляет интерес сравнение среднего размера зерен, микрорельефа поверхности PtSi и ее границы раздела с кремнием для двух методов его формирования: с применением БТО и с использованием традиционной длительной термообработки (рис. 2, 3).



**Рис. 2.** Светлопольное ПЭМ-изображение пленки Pt на кремнии после длительной термообработки при 550 °С, 30 мин (a) и БТО при 550 °С, 7 с (b)

**Fig. 2.** Bright-field TEM image of a Pt film on silicon after long-term heat treatment at 550 °C, 30 min (a) and RTT at 550 °C, 7 s (b)



**Рис. 3.** Сколы структуры Pt-Si после длительной термообработки при 550 °С, 30 мин (a) и БТО при 550 °С, 7 с (b)

**Fig. 3.** Spall of the Pt-Si structure after long-term heat treatment at 550 °C, 30 min (a) and RTT at 550 °C, 7 s (b)

Для сравнения используется одностадийная длительная термообработка при температуре 550 °С в течение 30 мин в атмосфере азота. Анализ сколов структур после такой обработки показывает значительное увеличение микрорельефа поверхности PtSi и ее границы раздела с кремнием (см. рис. 3, a), который при толщине силицида 81 нм составляет 36,7 нм при размере зерен до 100 нм. Как уже отмечалось, формирование PtSi толщиной 88,6 нм с применением БТО при температуре 550 °С в течение 7 с обеспечивает микрорельеф на границе раздела PtSi-Si не более 15,9 нм, т. е. в 2,5 раза меньший, при среднем размере зерен 37,7 нм, который меньше в 3,1 раза. При этом микрорельеф поверхности силицида значительно менее развит, чем при длительной термообработке, а размер зерен имеет меньший разброс по площади пластины (см. рис. 3, b).

Другой отличительной чертой структуры PtSi, полученной методом БТО, по сравнению со структурой пленки, сформированной путем длительного нагрева системы Pt-Si, является наличие в ней зерен со спрямленными границами и углами в тройных точках, близкими к 120 градусам. Данное обстоятельство обусловлено кратковременностью нагрева. Действительно, рост зерен в пленке PtSi происходит за счет собирательной рекристаллизации под действием неуравновешенных сил поверхностного натяжения, действие которых приводит к спрямлению границы зерен и создает равновесную конфигурацию межзеренных границ в тройных точках. Скорость данного процесса максимальна в начальный момент термообработки и уменьшается по мере упорядочивания структуры. При увеличении времени воздействия температуры

система выходит из равновесного состояния и начинается аномально высокий рост отдельных зерен за счет релаксации сжимающих напряжений, действующих в пленке. Важной особенностью равновесной системы является то, что для выведения ее из этого состояния требуется воздействие на нее температур, значительно превышающих температуру, при которой она была в нее введена. Все это указывает на то, что при БТО образуются пленки PtSi с более равновесной структурой, чем при формировании ее путем длительного воздействия температуры на систему Pt-Si.

### Заключение

БТО системы Pt-Si при температуре 550 °С в течение 7 с в атмосфере азота позволяет формировать силицид платины с образованием более равновесной структуры, размер зерен и микрорельеф которой как на поверхности пленки, так и границе ее раздела с кремнием в 3–4 раза меньше, чем при стандартной длительной термообработке.

### Список литературы

1. Попов С. Силовые диоды Шоттки. *Электронные компоненты*. 2002;8:77-81.
2. Солодуха В.А., Турцевич А.С., Соловьев Я.А., Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Ковалева Т.Б., Гапоненко С.В. Формирование барьеров Шоттки на основе никель-платинового силицидного сплава. *Микроэлектроника*. 2014;43(1):9-16.
3. Мьюрарка Ш.П. Силициды для СБИС. М.: Мир; 1986:176.
4. Комаров Ф.Ф., Мильчанин О.В., Ковалева Т.Б., Солодуха В.А., Соловьев Я.А., Турцевич А.С. Низкотемпературный метод формирования контактного слоя силицида платины для силовых диодов Шоттки. *Доклады НАН Беларуси*. 2013;53(2):38-42.
5. Borisenko V.E., Hesketh P.J. *Rapid Thermal Processing of Semiconductors*. New York-London: Plenum Press; 1997:300.
6. Пилипенко В.А., Пономарь В.Н., Горушко В.А. Управление свойствами тонкопленочных систем с применением импульсной фотонной обработки. *Инженерно-физический журнал*. 2003;76(4):95-98.

### References

1. Popov S. [Schottky Power Diodes]. *Jelektronnye komponenty = Electronic Components*. 2002;8:77-81. (In Russ.)
2. Solodukha V.A., Turtsevich A.S., Soloviev Ya.A., Komarov F.F., Milchanin O.V., Kovaleva T.B., Gaponenko S.V. [Formation of Schottky barriers on the basis of the nickel-platinum silicide alloy]. *Mikrojelektronika = Microelectronics*. 2014;43(1):9-16. (In Russ.)
3. Miurarka Sh.P. Silicides for VLSI. Moscow: Mir; 1986:176. (In Russ.)
4. Komarov F.F., Milchanin O.V., Kovaleva T.B., Solodukha V.A., Soloviev Ya.A., Turtsevich A.S. [Low temperature method of formation of the contact layer of platinum silicide for the Schottky power diodes]. *Doklady NAN Belarusi = Reports by National Academy of Sciences of Belarus*. 2013;53(2):38-42. (In Russ.)
5. Borisenko V.E., Hesketh P.J. *Rapid Thermal Processing of Semiconductors*. New York-London: Plenum Press; 1997:300.
6. Pilipenko V.A., Ponomar V.N., Gorushko V.A. [Controlling the properties of the thin film systems with application of the pulse foton treatment]. *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal = Engineering-Physics Journal*. 2003;76(4):95-98. (In Russ.)

### Вклад авторов

Солодуха В.А. провел анализ полученных результатов.  
Пилипенко В.А. провел исследования по влиянию временных режимов термообработки системы Pt-Si на микрорельеф поверхности и границу раздела с кремнием методом растровой электронной микроскопии.  
Комаров Ф. Ф. провел исследования микроструктуры пленки Pt-Si методом ПЭМ.  
Горушко В.А. подготовила образцы для проведения исследований.

### Authors contribution

Soloduha V.A. conducted an analysis of the results.

Pilipenko V.A. conducted research on the effect of temporary heat treatment regimes of the Pt-Si system on the surface microrelief and the interface with silicon by scanning electron microscopy.

Komarov F.F. conducted a TEM study of the microstructure of the Pt-Si film.

Gorushko V.A. prepared 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 «Белмикросистемь» ОАО «Интеграл» –  
управляющая компания холдинга «Интеграл».

Горушко В.А., ведущий инженер ГЦ «Белмикрoанализ»  
филиала НТЦ «Белмикросистемь» 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.

### Адрес для корреспонденции

220108, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. Казинца 121А,  
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.

Harushka V.A., Leading Engineer 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.

### Address for correspondence

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