Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 621.382

Краткое сообщение

МЕТОД ИОННОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛИЦИДНОГО СЛОЯ

Г.А. Мустафаев¹, А.Г. Мустафаев², В.А. Панченко¹, Н.В. Черкесова¹

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

²ГАОУ ВО «Дагестанский государственный университет народного хозяйства»

367008, Россия, Махачкала, ул. Джамалутдина Атаева, 5

arслан_mustafaev@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.868

Аннотация: Ионная имплантация ионами отдачи или ионное перемешивание, основанное на внедрении требуемой примеси из поверхностных слоев при передаче им кинетической энергии первичного пучка, имеют большие перспективы для получения структур и соединений с заданными свойствами. В процессе масштабирования сверхбольших интегральных схем паразитное сопротивление межсоединений и неомический характер контактов являются ограничивающими факторами. Перспективными материалами для использования в системах металлизации являются силициды тугоплавких металлов. В работе проведено исследование по внедрению ионов фосфора в систему молибден-кремний. Полученные результаты демонстрируют возможность формирования силицида молибдена при пониженной температуре, применением имплантации ионов, вызывающих ионное перемешивание. Разработанная технология позволяет достичь однородной границы раздела силицида с кремнием, и необходимые электрофизические характеристики металлизации и омических контактов. Из-за заглупления границы раздела в объем полупроводника снижается влияние состояния поверхности кремния на параметры омических контактов, в результате обеспечивается их необходимая стабильность и воспроизводимость.

Ключевые слова: ионная имплантация, омический контакт, металлизация, силицид, магнетронное напыление, термообработка, интегральная схема.

Увеличение плотности расположения компонентов приводит к уменьшению их боковых и вертикальных размеров в сверхбольших интегральных схемах (СБИС). Сопротивление проводников с уменьшенным поперечным сечением может оказаться неприемлемо высоким, что приведет к увеличенным задержкам в распространении сигнала [1]. По мере снижения размеров элементов СБИС паразитное сопротивление межсоединений становится ограничивающим фактором для улучшения характеристик формируемых приборов.

Силициды тугоплавких металлов (*Ti*, *Nb*, *Ta*, *Mo* и *W*) привлекают внимание в качестве перспективных материалов для металлизации СБИС, характеризуются совместимостью с КМОП (комплементарная структура металл-оксид-полупроводник)-технологией [2- 6]. Наиболее подходящими для межсоединений и контактов являются молибден и ванадий, имеющие высокую точку плавления и низкое сопротивление. Молибден является наиболее приемлемым и с точки зрения адгезии к слою SiO_2 и легкости травления.

В случае термического вжигания молибдена в кремний, естественный окисел на поверхности кремния обуславливает проведение процесса при повышенной температуре и ухудшает воспроизводимость образования силицида и по периферии таких контактов возникают сильные напряжения. С помощью внедрения ионов различных элементов, которые вызывают перемешивание молибдена с кремнием, удастся формировать силицид при пониженной температуре. Если же выполнять перемешивание с использованием ионов B , P или As , то одновременно с формированием силицида достигается легирование подложки.

Цель работы – разработка технологии создания силицида молибдена для последующего формирования металлизации и омических контактов с низким сопротивлением.

В работе описано использование метода ионного перемешивания для формирования электродов затвора МОП (металл-оксид-полупроводник) транзистора. При изготовлении полевых транзисторов с n -каналом применяется метод ионного внедрения фосфора с последующей термообработкой при температуре 600°C .

Исследования проводили на пластинах кремния n -типа ($4,5\text{ Ом}\cdot\text{см}$) с ориентацией (100). Напыление молибдена (толщина пленки 90 нм) проводили при температуре подложки 300°C с использованием магнетронного источника [7, 8]. Ионное внедрение фосфора с дозой $D = 10^{15} - 10^{17}\text{ см}^{-2}$ выполняли при температуре подложки 25 и 350°C , энергия 150 кэВ , что обеспечивало пик концентрации вблизи границы Mo/Si . Во избежание нагрева образца ионным пучком ток поддерживали на уровне $3,0\text{ мкА/см}^2$.

Рентгенодифракционный анализ, показал, что при дозе 10^{15} см^{-2} фаза $MoSi_2$ не образуется в процессе ионного внедрения, а увеличение дозы ионов фосфора до $10^{16} - 10^{17}\text{ см}^{-2}$, воспроизводимо обеспечивает образование фазы $MoSi_2$. При дозе 10^{16} см^{-2} в процессе образования силицида молибден поглощается не полностью, и поверхность слоя $MoSi_2$ остается непрореагировавший Mo . При дозе 10^{17} см^{-2} весь Mo расходуется на образование силицида. Повышение температуры, образца до 350°C не привело к образованию $MoSi_2$ при дозе 10^{15} см^{-2} , что свидетельствует о незначительности рассеиваемого тепла для процесса формирования силицида (для случая ионного внедрения ионов фосфора).

Измеренные значения контактного сопротивления для разных условий внедрения ионов фосфора выполненные по четырехзондовому методу показали, что контакты имеют сопротивление $\sim 8\text{ Ом}$. Эти результаты подтверждают возможность воспроизводимого формирования низкоомных контактов при дозах $10^{16} - 10^{17}\text{ см}^{-2}$.

При дозе 10^{15} см^{-2} и температуре 150°C характер сопротивления контактов – неомический. Снижение сопротивления контактов с повышением дозы может быть результатом образования силицида под воздействием ионного пучка в дополнение к легированию области контакта.

После ионного легирования обычно проводят высокотемпературный отжиг для электрической активации примесных атомов и рекристаллизации нарушенного поверхностного слоя *Si* [9]. В работе, образцы прошедшие ионное внедрение ионов фосфора при температуре 250°C , дополнительно отжигали при 1000°C в атмосфере водорода в течение 30 мин. При дозах легирования $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$ контактное сопротивление изменялось незначительно.

Поверхность слоя силицида в результате отжига становилась неровной, причем степень неровности убывает с ростом дозы. Отжиг при 850°C (30 мин в атмосфере водорода) для образца с дозой 10^{17} см^{-2} не вызывал появления неровности поверхности слоя силицида, тогда как без внедрения ионов фосфора поверхность становилась шероховатой.

Атомное перемешивание действием ионного пучка фосфора с большими дозами создает возможность образования *MoSi₂* при существенно более низкой температуре. Ионный пучок вызывает каскадное перемешивание в поверхностном слое образца и ускоренную действием облучения диффузию. В первом процессе происходит перемешивание атомов при соударениях, а во втором – ускорение диффузии в результате увеличения плотности вакансий и концентрации междоузельных атомов. Поскольку основным эффектом увеличения дозы ионного внедрения фосфора и температуры образца при этой обработке оказывается рост размеров зерен, основным процессом можно считать ускоренную диффузию, которая может вести к миграции границ зерен.

Определение удельного переходного сопротивления контакта к сильно легированным слоям, изготовленным по планарной технологии, сопряжено со значительными трудностями, основными причинами которых являются сравнительно малые абсолютные величины удельного переходного сопротивления, неоднородность удельного сопротивления приконтактного объема полупроводника и наличие вблизи контакта *p-n* перехода. В работе измерения переходного сопротивления проводились потенциометрическим зондовым методом на тестовых структурах.

Исследование зависимости удельного переходного сопротивления контакта молибден-кремний ρ_k от температуры отжига проводилось на образцах легированных ионами фосфора дозой 10^{16} см^{-2} и отоженных в вакууме в течение 30 минут. Результаты экспериментальных исследований зависимости удельного переходного сопротивления от дозы внедренных ионов фосфора представлены на рис. 1.

Рис. 1. Зависимость удельного переходного сопротивления контакта молибден–кремний от дозы внедренных ионов фосфора при различных температурах.

Рис. 2. Зависимость переходного сопротивления от температуры отжига структур, обработанных ионами фосфора (энергия 150 кэВ, доза 10^{16} см^{-2}) при температурах 25 и 350 °C.

Как следует из полученных данных ионное внедрение при температурах 25 и 350 °C приводит к уменьшению ρ_k . Это уменьшение непропорционально увеличению концентрации фосфора в при контактном слое кремния. При этом следует иметь в виду, что концентрация фосфора в исходном кремнии $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Подобная закономерность связана с тем, что свойства легированных слоев определяются не только химической концентрацией, но и положением легирующих примесей в кристаллической решетке, а также радиационными дефектами.

Рентгенодифракционное исследование легирования кремния ионами фосфора в процессе их внедрения в систему молибден–кремний показало, что по мере повышения дозы внедренных ионов фосфора до 10^{16} см^{-2} доля ионов фосфора, занимающих положения в междоузлиях, увеличивается.

Приведенные на рис. 2 данные показывают, что отжиг образцов, обработанных ионами фосфора приводит к уменьшению ρ_k . Уменьшение ρ_k , прежде всего, следует связывать с активацией внедренного фосфора в процессе отжига. Для структур, обработанных при комнатной температуре, после отжига при температуре 600 °C, наблюдается значительное уменьшение ρ_k , которое следует связывать с кристаллизацией аморфного слоя кремния и резким увеличением количества внедренного фосфора в положениях замещения. Согласно проведенных рентгенодифракционных исследований доза, необходимая для образования аморфного слоя кремния

при обработке, системы молибден – кремний, ионами фосфора равна 10^{16} см^{-2} .

В случае внедрения ионов фосфора при 350°C , когда аморфный слой не образуется, наблюдается постепенное уменьшение ρ_k с ростом температуры отжига. Явно выраженной стадии отжига при 600°C не наблюдается. В этом случае, большое число внедренных атомов фосфора находится в узлах решетки, и поэтому уменьшение ρ_k с повышением температуры отжига нельзя объяснить только увеличением слоевой концентрации носителей заряда за счет перехода примеси из междоузлий в узлы, а следует связывать с отжигом структурных дефектов.

Библиографический список:

1. **Chang, L.** Extremely scaled silicon nano-CMOS devices / L. Chang, Y.-k. Choi, D. Ha, et al. // Proceedings of the IEEE. – 2003. – V. 91. – I. 11. – P. 1860-1873. DOI: 10.1109/JPROC.2003.818336.
2. **Kuo, T.-C.** Investigation the plating and wetting ability of reactive sputtered Molybdenum-Tungsten multi-layers for advanced Cu metallization / T.-C. Kuo, T.-L. Shih, Y.-H. Su, W.-H. Lee, W.-H. Liao // 2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Sendai, Japan, 22-25 August 2016. – 2016. – P. 703-705. DOI: 10.1109/NANO.2016.7751333.
3. **Zheng, Y.** Magnetron sputtering metallization and effects of heat treatment on bonding strength / Y. Zheng, L. Meng // 2016 IEEE International Vacuum Electronics Conference (IVEC), Monterey, CA, USA, 19-21 April 2016. – 2016. – P. 1-2. DOI: 10.1109/IVEC.2016.7561930.
4. **Wu, K.** Improving Tungsten gap-fill for advanced contact metallization / K. Wu, S. Lee, V. Banthia, R. Hung // 2016 IEEE International Interconnect Technology Conference, Advanced Metallization Conference (IITC/AMC), San Jose, CA, 11 July 2016. – 2016. – P. 171-173. DOI: 10.1109/IITC-AMC.2016.7507721.
5. **Zhang, W.** Study of tungsten metallization surface states for multilayer ceramic / W. Zhang, H. Jin // 2009 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, Beijing, China, 10-13 August 2009. – 2009. – P. 548-551. DOI: 10.1109/ICEPT.2009.5270689.
6. **Koike, J.** New contact metallization scheme for finfet and beyond / J. Koike, M. Hosseini, D. Ando, Y. Sutou // 2018 IEEE 2nd Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM), Kobe, Japan, 13-16 March 2018. – 2018. – P. 169-171. DOI: 10.1109/EDTM.2018.8421448.
7. **Мустафаев, Г.А.** Надежность интегральных микросхем с алюминиевой металлизацией / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова // Электроника и электротехника. – 2017. – № 3. – С. 1-6. DOI: 10.7256/2453-8884.2017.3.23345.
8. **Пат. 2340038 Российская Федерация, МПК H01L 21/265.** Способ изготовления полупроводникового прибора / Мустафаев А.Г., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.; заявитель и патентообладатель; Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова. – № 2006142937/28; заявл. 04.12.2006; опубл. 27.11.2008, Бюл. № 33. – 4 с.

9. **Chatterjee, S.** Effects of post metallization annealing on the electrical reliability of ultra-thin HfO_2 films with MoN and WN gate electrodes / S. Chatterjee, Y. Kuo, J. Lu, J.-Y. Tewg, P. Majhi // 2005 IEEE International Reliability Physics Symposium, San Jose, CA, USA, 17-21 April 2005: proceedings. – 2005. – P. 626-627. DOI: 10.1109/RELPHY.2005.1493175.

References:

1. **Chang, L.** Extremely scaled silicon nano-CMOS devices / L. Chang, Y.-k. Choi, D. Ha, et al. // Proceedings of the IEEE. – 2003. – V. 91. – I. 11. – P. 1860-1873. DOI: 10.1109/JPROC.2003.818336.
2. **Kuo, T.-C.** Investigation the plating and wetting ability of reactive sputtered Molybdenum-Tungsten multi-layers for advanced Cu metallization / T.-C. Kuo, T.-L. Shih, Y.-H. Su, W.-H. Lee, W.-H. Liao // 2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Sendai, Japan, 22-25 August 2016. – 2016. – P. 703-705. DOI: 10.1109/NANO.2016.7751333.
3. **Zheng, Y.** Magnetron sputtering metallization and effects of heat treatment on bonding strength / Y. Zheng, L. Meng // 2016 IEEE International Vacuum Electronics Conference (IVEC), Monterey, CA, USA, 19-21 April 2016. – 2016. – P. 1-2. DOI: 10.1109/IVEC.2016.7561930.
4. **Wu, K.** Improving Tungsten gap-fill for advanced contact metallization / K. Wu, S. Lee, V. Banthia, R. Hung // 2016 IEEE International Interconnect Technology Conference, Advanced Metallization Conference (IITC/AMC), San Jose, CA, 11 July 2016. – 2016. – P. 171-173. DOI: 10.1109/IITC-AMC.2016.7507721.
5. **Zhang, W.** Study of tungsten metallization surface states for multilayer ceramic / W. Zhang, H. Jin // 2009 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, Beijing, China, 10-13 August 2009. – 2009. – P. 548-551. DOI: 10.1109/ICEPT.2009.5270689.
6. **Koike, J.** New contact metallization scheme for finfet and beyond / J. Koike, M. Hosseini, D. Ando, Y. Sutou // 2018 IEEE 2nd Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM), Kobe, Japan, 13-16 March 2018. – 2018. – P. 169-171. DOI: 10.1109/EDTM.2018.8421448.
7. **Mustafaev, G.A.** Nadezhnost' integral'nykh mikroskhem s alyuminievoi metallizatsiei [Reliability of integrated microcircuits with aluminum metallization] / G.A. Mustafaev, A.G. Mustafaev, N.V. Cherkosova // Elektronika i elektrotehnika. – 2017. – № 3. – P. 1-6. DOI: 10.7256/2453-8884.2017.3.23345. (In Russian).
8. **Pat. 2340038 Russian Federation, IPC H01L 21/265.** Sposob izgotovleniya poluprovodnikovogo pribora [Method of manufacturing a semiconductor device] / Mustafaev A.G., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G.; zayavitel' i patentoobladatel'; Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya Kabardino-Balkarskii gosudarstvennyi universitet im. Kh.M. Berbekova. – № 2006142937/28; zayavl. 04.12.2006; opubl. 27.11.2008, Byul. № 33. – 4 p. (In Russian).
9. **Chatterjee, S.** Effects of post metallization annealing on the electrical reliability of ultra-thin HfO_2 films with MoN and WN gate electrodes / S. Chatterjee, Y. Kuo, J. Lu, J.-Y. Tewg, P. Majhi // 2005 IEEE International Reliability Physics Symposium, San Jose, CA, USA, 17-21 April 2005: proceedings. – 2005. – P. 626-627. DOI: 10.1109/RELPHY.2005.1493175.

METHOD OF IONIC MIXING FOR SILICIDE LAYER FORMATION

G.A. Mustafaev¹, A.G. Mustafaev², V.A. Panchenko¹, N.V. Cherkesova¹

¹*Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, Russia*

²*Dagestan State University of National Economy, Makhachkala, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.868

Abstract: Ion implantation with recoil ions or ion mixing based on the introduction of the required impurity from the surface layers during the transfer of the kinetic energy of the primary beam to them have great prospects for obtaining structures and compounds with desired properties. In the process of ranging of very large scale integrated circuits, the parasitic resistance of interconnections and the non-ohmic nature of contacts are the limiting factors. Refractory metal silicides are promising materials for use in metallization systems. In this work a study was carried out on the introduction of phosphorus ions into molybdenum-silicon systems. The results obtained demonstrate the possibility of the molybdenum silicide formation at a low temperature using implantation of ions that cause ionic mixing. The developed technology makes it possible to achieve a homogeneous interface between the silicide and silicon with the necessary electrophysical characteristics of metalization and ohmic contacts. Due to the deepening of the interface into the bulk of the semiconductor, the effect of the silicon surface state on parameters of ohmic contacts decreases. As a result their necessary stability and reproducibility are ensured.

Keywords: *ion implantation, ohmic contact, metallization, silicide, sputter deposition, heat treatment, integrated circuit.*

Мустафаев Гасан Абакарович – д.т.н., профессор кафедры электроники и информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Мустафаев Арслан Гасанович – д.т.н., профессор кафедры информационных технологий и информационной безопасности ГАОУ ВО «Дагестанский государственный университет народного хозяйства»

Панченко Валерий Александрович – к.т.н., доцент кафедры физических основ микро- и нанoeлектроники ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Черкесова Наталья Васильевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры электроники и информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Gasan A. Mustafaev – Dr. Sc., Full Professor, Department of Electronics and Information Technologies, Kabardino-Balkarian State University

Arslan G. Mustafaev – Dr. Sc., Full Professor, Department of Information Technologies and Information Security, Dagestan State University of National Economy

Valery A. Panchenko – Ph. D., Docent, Department of Physical Foundations of Micro- and Nanoelectronics, Kabardino-Balkarian State University

Natalya V. Cherkesova – Ph. D., Docent, Department of Electronics and Information Technologies, Kabardino-Balkarian State University

Поступила в редакцию/received: 5.09.2020; после рецензирования/revised: 5.10.2020; принята/accepted 10.10.2020.