

УДК 621.328(076.5)

DOI <https://doi.org/10.32782/tnv-tech.2023.2.10>

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ РОСТУ СИЛІЦИДІВ НІКЕЛЮ ПРИ ФОРМУВАННІ ОМІЧНИХ КОНТАКТІВ ДО НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПРИЛАДІВ

Литвиненко В. М. – кандидат технічних наук,
доцент кафедри гідротехнічного будівництва,
водної та електричної інженерії
Херсонського державного аграрно-економічного університету
ORCID ID: 0000-0002-9425-5551

Пекур Д. В. – доктор філософії,
заступник завідуючого відділу оптоелектроніки
Інституту фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова
Національної академії наук України
ORCID ID: 0000-0002-4342-5717

Шутов С. В. – кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник відділу оптоелектроніки
Інституту фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова
Національної академії наук України
ORCID ID: 0000-0002-3579-8396

Для одержання омичних контактів до структур напівпровідникових приладів зазвичай використовується нікель або алюміній. На відміну від алюмінію, нікель добре змочується припоями і дозволяє приспівувати провідники пайкою, утворює з кремнієм силіциди, стабільні в широкому діапазоні температури, допускає електролітичне формування локальних контактів. Ці переваги дозволяють застосовувати простіші методи складання напівпровідникових приладів, виключити з технологічного процесу операції фотолітографії з металізації, підвищуючи таким чином ефективність виробництва приладів і знижуючи їхню собівартість. Ще однією перевагою нікелю при використанні його для формування омичних контактів є широкий спектр методів його осадження на поверхню напівпровідникової пластини: електрохімічне осадження нікелю; наплення півки нікелю в вакуумі; хімічне осадження нікелю. В той же час, практично єдиним методом осадження півки алюмінію на поверхню напівпровідникової пластини є метод термічного вакуумного наплення.

У статті розглянуті механізми утворення силіцидів нікелю в процесі формування омичного контакту до напівпровідникових приладів на основі кремнію та розроблена математична модель. Отримані результати розрахунку кінетики неізотермічного зростання півки силіциду Ni_3Si вказують на суттєве відхилення реальних умов відпалу півки нікелю від ідеального ізотермічного відпалу. При високих швидкостях завантаження-вивантаження партії пластин, еквівалентний час відпалу на декілька порядків нижчий у порівнянні з ізотермічним відпалом. При зменшенні швидкості руху касети, з пластинами і збільшенні тривалості витримки пластин в робочій зоні, процес прагне до ідеального ізотермічного процесу. Одержані результати підтверджують, що при проведенні експериментів по вивченню кінетики росту силіцидів нікелю обов'язково необхідно враховувати неізотермічні умови процесу відпалу півки нікелю.

Розроблено номограму, яка характеризує кінетику зростання силіциду нікелю Ni_3Si при $T=673K$ в неізотермічних умовах. За допомогою такої номограми, знаючи експериментальний час відпалу півки нікелю, можна визначити еквівалентний ізотермічним умовам час відпалу. Номограма може бути використана як при проведенні експериментальних досліджень процесу відпалу нікелевої металізації, так і в умовах виробництва кремнієвих напівпровідникових приладів для корегування часу відпалу півки нікелю при формуванні нікелевих омичних контактів.

Ключові слова: нікель, силіцид нікелю, температура, моделювання, неізотермічні умови, відпал.

Lytvynenko V. M., Pekur D. V., Shutov S. V. Simulation of nickel silicide growth processes during the formation of ohmic contacts to semiconductor devices

To obtain ohmic contacts to the structures of semiconductor devices, nickel or aluminum is usually used. Unlike aluminum, nickel is well wetted by solder and allows connecting conductors by soldering, forms silicides with silicon that are stable in a wide temperature range, and allows electrolytic formation of local contacts. These advantages make it possible to apply simpler methods of assembly of semiconductor devices, to exclude metallization photolithography operations from the technological process, thus increasing the efficiency of device production and reducing their cost. Another advantage of nickel when using it to form ohmic contacts is a wide range of methods of its deposition on the surface of a semiconductor plate: electrochemical deposition of nickel; sputtering of a nickel film in a vacuum; chemical precipitation of nickel. At the same time, practically the only method of depositing an aluminum film on the surface of a semiconductor plate is the method of thermal vacuum sputtering.

The article examines the mechanisms of nickel silicide formation in the process of forming an ohmic contact to silicon-based semiconductor devices and develops a mathematical model. The obtained results of the calculation of the kinetics of the non-isothermal growth of the Ni₂Si silicide film indicate a significant deviation of the real annealing conditions of the nickel film from the ideal isothermal annealing. At high loading-unloading speeds of a batch of plates, the equivalent annealing time is several orders of magnitude lower compared to isothermal annealing. When reducing the speed of movement of the cassette with plates and increasing the duration of exposure of the plates in the working area, the process tends to an ideal isothermal process. The obtained results confirm that when conducting experiments to study the growth kinetics of nickel silicides, it is necessary to take into account the non-isothermal conditions of the nickel film annealing process.

A nomogram has been developed that characterizes the growth kinetics of nickel silicide Ni₂Si at T=673K in non-isothermal conditions. With the help of such a nomogram, knowing the experimental annealing time of the nickel film, it is possible to determine the annealing time equivalent to isothermal conditions. The nomogram can be used both during experimental studies of the annealing process of nickel metallization, and in the conditions of production of silicon semiconductor devices to adjust the annealing time of the nickel film during the formation of nickel ohmic contacts.

Key words: nickel, nickel silicide, temperature, modeling, non-isothermal conditions, annealing.

Постановка проблеми. Відомо, що процес відпалу нікелевої металізації при формуванні нікелевих омичних контактів до діодних структур при деяких умовах може суттєво впливати на зворотні характеристики діодів, зменшуючи їх вихід [1; 2]. Тому особливості процесів формування силіцидів нікелю, які утворюються на поверхні p-n структур при відпалі півки нікелю, являються додатковими факторами у в'ясненні причин деградації зворотних характеристик приладів.

Кінетиці зростання силіцидів нікелю присвячена велика кількість наукових робіт [3–5]. В той же час, в літературі відсутні відомості про кінетику зростання силіцидів нікелю в неізотермічних умовах, які близькі реальним умовам технології виробництва напівпровідникових приладів. Тому проблема проведення процесів відпалу нікелевої металізації в реальних умовах виробництва залишається актуальною.

Формулювання мети дослідження. Метою даної роботи є розробка математичної моделі росту силіциду нікелю в неізотермічних умовах при формуванні омичних контактів.

Викладення основного матеріалу дослідження. Після осадження півки нікелю на поверхню кремнієвої пластини необхідно провести відпал півки нікелю, метою якого є покращення адгезії півки до поверхні кремнію та зниження опору контакту. В процесі термічного відпалу кремнієвих пластин з наносеною півкою нікелю утворюються силіциди [6]. У загальному випадку спостерігаються послідовні стадії зростання трьох фаз: Ni₂Si, NiSi і NiSi₂.

У температурному діапазоні 473–623 К утворюється тільки силіцид збагачений нікелем (Ni₂Si) [7]. При відпалі в діапазоні температур 623–1023 К кінцевою

рівноважною фазою є силіцид NiSi. Нарешті, процес відпалу системи Ni – Si при температурі 1023–1263 К завершується утворенням дисиліциду нікелю – NiSi₂.

Швидкість зростання силіцидів NiSi і NiSi₂, які утворюються при температурах > 873К і вище, настільки велика, що при використанні для відпалу стандартних дифузійних печей практично неможливо досліджувати кінетику зростання силіцидів. Час завершення утворення силіцидів в цьому випадку менше 1 хвилини для субмікронної товщини початкової плівки нікелю. Тому будемо розглядати особливості зростання в неізотермічних умовах силіциду Ni₂Si, час формування якого значно перевищує час формування силіцидів NiSi і NiSi₂.

У реальних умовах для відпалу плівок нікелю використовують стандартні термічні печі з відкритими кварцовими трубами. У таких печах відстань від краю труби до робочої зони із заданою температурою досягає 1 метра. Для виключення термічного удару, кремнієві пластини завантажують в піч на протязі 2–3 хвилин.

У діапазоні температур 473–1023 К істотно понижена роль інфрачервоного нагріву завантажених в робочу зону печі пластин. Нагрів визначається в основному перенесенням тепла від стінок кварцової труби до пластин за допомогою газового середовища. Оскільки кремнієві пластини рухаються в робочу зону достатньо швидко, а кварцова касета і пластини мають досить велику теплоємність, то після їх завантаження температура в робочій зоні печі знижується. Перепад температур залежить від початкової температури робочої зони печі, кількості завантажених пластин і при низьких температурах може досягати 323–343 К. З моменту початку завантаження процес нагріву пластин проходить дві основні стадії:

- а) перша стадія швидкого нагріву, темп якої визначається швидкістю завантаження;
- б) друга стадія відносно повільного нагріву, темп якої визначається температурою відпалу, кількістю пластин і параметрами печі.

Це призводить до того, що при відпалі плівки нікелю тривалість перехідних теплових процесів, як правило, порівняна з тривалістю ізотермічного відпалу. У ряді випадків, особливо при високих температурах відпалу, утворення силіцидів відбувається тільки в неізотермічних умовах. Тому для правильної постановки експериментів і адекватної інтерпретації результатів, а також для обґрунтованого вибору режимів відпалу плівки нікелю необхідно розглянути процеси зростання силіцидів в неізотермічних умовах.

Найпростіше це завдання можна вирішити для випадку температури, що лінійно змінюється [8]:

$$T = T_n + \alpha t, \quad (1)$$

де T_n – початкове значення температури; α – швидкість зміни температури [К/с]; t – час.

Розглядатимемо силіцид збагачений металом. В цьому випадку коефіцієнт дифузії Ni в Ni₂Si є функцією часу і може бути представлений у вигляді [7]:

$$D_{Ni} = D_{01} \cdot \exp[-E_{a1}/k(T_n + \alpha t)], \quad (2)$$

де D_{01} – коефіцієнт, що не залежить від температури.

Дифузійний потік вільного Ni постійний в межах плівки Ni₂Si і чисельно дорівнює швидкості зміни числа атомів Ni в плівці нікелю [9]:

$$S \cdot D_{Ni} \frac{\Delta N_{Ni1}}{h_{c1}(t)} = - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{S \cdot h_{Ni}(t) \rho_{Ni}}{P_{Ni}} \right), \quad (3)$$

де S – площа плівки Ni_2Si ; D_{Ni1} – коефіцієнт дифузії атомів Ni в Ni_2Si ; $h_{c1}(t)$ і $h_{Ni}(t)$ – товщина плівки Ni_2Si і Ni відповідно; ρ_{Ni} – питома вага нікелю; P_{Ni} – вага одного атому нікелю ($9,7475 \cdot 10^{-23}$ г); t – час.

Скориставшись вираженням (2) і співвідношенням (3) запишемо початкове рівняння поставленої задачі

$$h_{c1}(t) \frac{\partial h_{c1}(t)}{\partial t} = \frac{D_{01} \Delta N_{Ni1} P_{Ni} m_1}{\rho_{Ni}} e^{\frac{-E_{a1}}{k(T_n + \alpha t)}}. \quad (4)$$

Розділивши змінні і провівши інтегрування правої частини (4) від 0 до t , а ліву частину рівняння (4) від h_{c0} до h_{c1} , отримаємо

$$h_{c1}^2 = (h_{c0})^2 + \frac{2D_{01} \Delta N_{Ni1} P_{Ni} m_1}{\rho_{Ni}} \int_0^t e^{\frac{-E_{a1}}{k(T_n + \alpha t)}} dt = (h_{c0})^2 + A_0 \int_{t_n}^{t_k} e^{\frac{-E_{a1}}{k(T_n + \alpha t)}} dt, \quad (5)$$

де h_{c0} – товщина плівки силіциду, який утворився раніше; $A_0 = \frac{2D_{01} \Delta N_{Ni1} P_{Ni} m_1}{\rho_{Ni}}$; t_n – нижня межа інтегрування; t_k – верхня межа інтегрування.

Зробимо позначення $y = \frac{E_{a1}}{k(T_n + \alpha t)}$, тоді $t = \frac{1}{\alpha} (E_{a1} / ky - T_n)$,
 $dt = -(E_{a1} / \alpha k)(dy / y^2)$.

Використовуючи ці підстановки можна перетворити вираження (5) до виду

$$h_{c1}^2 = (h_{c0})^2 - \frac{2D_{01} \Delta N_{Ni1} P_{Ni} m_1 E_{a1}}{\rho_{Ni} \cdot \alpha \cdot k} \int_{y_0}^y \frac{e^{-y}}{y^2} dy. \quad (6)$$

Інтеграл у вираженні (6) в явному виді не береться, проте після інтегрування по частинах, зводиться до стандартного табличного інтегралу: інтегральній показовій функції

$$h_{c1}^2 = (h_{c0})^2 + \frac{2D_{01} \Delta N_{Ni1} P_{Ni} m_1 E_{a1}}{\rho_{Ni} \cdot \alpha \cdot k} [e^{-y_0} / y_0 - e^{-y} / y + E_i(y_0 e^{iy}) - E_i(y e^{iy})], \quad (7)$$

де $E_i(y_0 e^{iy})$, $E_i(y e^{iy})$ – інтегральні показові функції; $y = \frac{E_{a1}}{k(T_n + \alpha t)}$; $y_0 = \frac{E_{a1}}{kT_n}$.

Для визначення поправок до реальної технології відпалу плівки нікелю було проведено вимірювання стаціонарного розподілу температури уздовж кварцової труби печі СДО125/3-15 (рис. 1) і кінетику зміни температури кремнієвих пластин при завантаженні партії пластин діаметром 60 мм у кількості 20 шт. в робочу зону печі. Для визначення кінетики нагріву партії пластин була використана Pt – PtRo термопара марки ПП-1 без кварцового чохла. Встановлюючи різну температуру робочої зони печі, різні швидкості руху касети з пластинами і різні витрати аргону було проведено вимірювання зміни температури пластин.

На рис. 2 приведені результати проведених експериментів при температурі робочої зони 673 К. Видно, що до встановлення рівноважної температури кремнієвих пластин є два проміжки часу з різними швидкостями зростання температури: зі швидким і повільним зростанням. В межах кожного з проміжків кінетичні залежності можна апроксимувати прямою лінією, тобто постійною величиною коефіцієнта α .

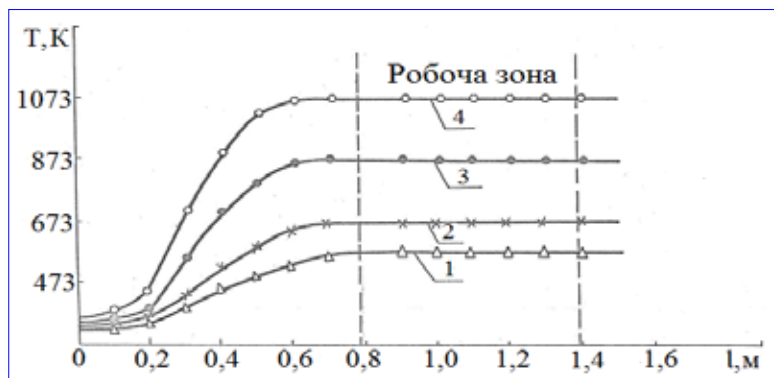


Рис. 1. Стационарний розподіл температури в кварцовій трубі печі СДО 125/3-15 при різних температурах робочої зони – T , К: 1 – 573; 2 – 673; 3 – 873; 4 – 1073

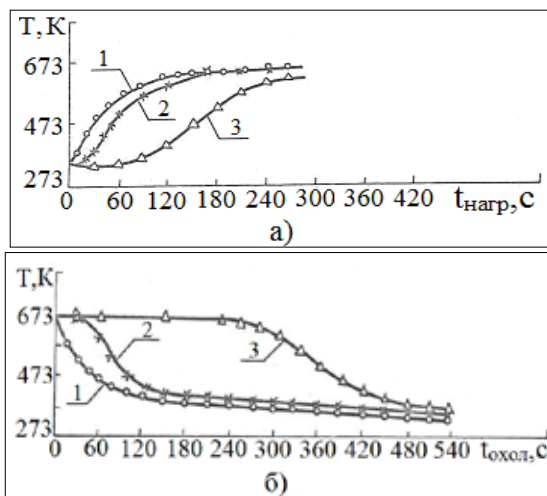


Рис. 2. Кінетика нагрівання (а) і охолодження (б) партії кремнієвих пластин (20шт) при температурі робочої зони печі 673 К, витраті аргону 300 л/ч і при різних швидкостях завантаження (а) і вивантаження (б) – $V_{зв}$, м/с: 1 – $2,18 \cdot 10^{-1}$; 2 – $1,82 \cdot 10^{-2}$; 3 – $2,60 \cdot 10^{-3}$

Результати, приведені на рис. 2 підтверджують, що кінетика процесів нагрівання і охолодження пластин залежить від швидкості завантаження-вивантаження пластин, а сам процес є неізотермічним.

На рис. 3 приведені розрахункові залежності товщини зростаючого силіциду нікелю від сумарного часу витримки в робочій зоні печі при багаторазових

відпалах з однаковою тривалістю кожного відпалу. Штрихова лінія відноситься до ідеального випадку ізотермічного зростання силіциду нікелю.

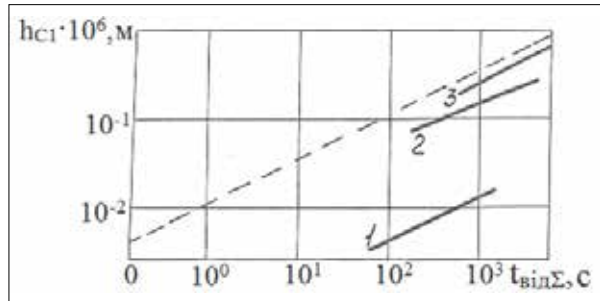


Рис. 3. Кінетика росту силіциду нікелю в процесі багаторазових відпалів в печі з температурою робочої зони 673 К при тривалості кожного відпалу – $t_{\text{від}}$, с: 1 – 60, 2 – 180, 3 – 600. Штрихова лінія – ізотермічний процес

Розрахунок кінетики ізотермічного зростання силіциду нікелю проводили за формулою (7) за допомогою ЕОМ з використанням програмного забезпечення Mathcad. Швидкість руху касети складала $7,33 \cdot 10^{-2}$ м/с. При тривалості одноразового відпалу 60 секунд результуюча швидкість зростання силіциду виявляється в 30 разів нижчою, ніж для ідеального ізотермічного відпалу. При тривалості кожної витримки в робочій зоні печі 180 секунд, відмінність швидкостей знижується до 3 разів. Нарешті, при тривалості відпалу 600 секунд, відмінність швидкостей знижується, приблизно, до 30 %.

На рис. 4 приведена розрахована номограма, що характеризує кінетику зростання силіциду нікелю в неізотермічних умовах, коли використовується набір зростаючої тривалості відпалу плівки нікелю.

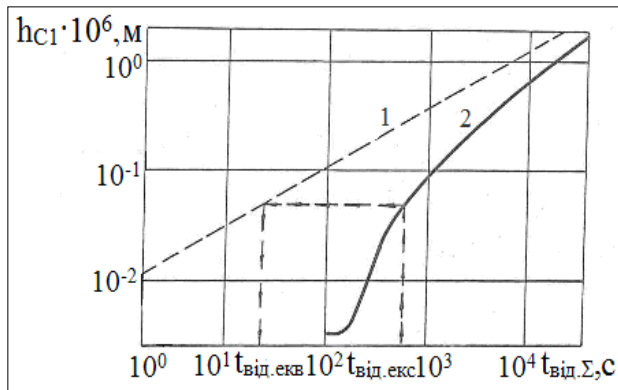


Рис. 4. Номограма для визначення еквівалентного ізотермічним умовам часу відпалу плівки нікелю ($t_{\text{від.екв}}$) за кінетикою росту силіциду нікелю (Ni_2Si) в процесі багаторазових відпалів пластин в печі з температурою робочої зони 673 К: 1 – штрихова лінія, що відповідає ізотермічним умовам зростання силіциду нікелю; 2 – експериментальна крива. Послідовність тривалості відпалів наступна – $t_{\text{від}}$, с: 60; 60; 120; 120; 180; 180; 240; 240; 300; 300; 600; 600; $1,8 \cdot 10^3$; $1,8 \cdot 10^3$; $5,4 \cdot 10^3$

За допомогою такої номограми можна визначати еквівалентний ізотермічним умовам час відпалу плівки нікелю ($t_{\text{від.екв}}$), причому послідовність виконання цього завдання вказують стрілки на рис. 4. На осі $t_{\text{від}\Sigma}$ задають час відпалу, що відповідає експериментальному часу відпалу ($t_{\text{від.екс}}$), з цієї точки проводять перпендикуляр до перетину з кривою 2, з точки перетину паралельно осі $t_{\text{від}\Sigma}$ проводять пряму до перетину з штриховою лінією 1, з точки перетину опускають перпендикуляр на вісь $t_{\text{від}\Sigma}$, точка перетину і буде відповідати еквівалентному часу відпалу ($t_{\text{від.екв}}$), що відповідає ізотермічним умовам відпалу.

Одержана номограма може бути використана для обґрунтування вибору режимів відпалу нікелевої металізації в процесі формування омичних контактів у виробництві напівпровідникових приладів на основі кремнію, а також при дослідженнях впливу процесів формування плівок силіцидів нікелю на зворотні характеристики діодів.

Висновки. Побудована математична модель росту силіцидів нікелю в неізотермічних умовах, яка адекватно відображає кінетику зростання силіцидів нікелю у відповідних температурних режимах. Показано, що в умовах реального виробництва зростання силіцидів нікелю завжди відбувається в неізотермічних умовах.

Проведені розрахунки кінетики неізотермічного зростання силіциду нікелю (Ni_2Si) в процесі одноразового та багаторазових циклів відпалу для температури робочої зони печі 673K при різних параметрах процесу відпалу показали суттєве відхилення реальних умов відпалу плівки нікелю від ідеального ізотермічного зростання силіциду нікелю.

Отримані експериментальні результати дали можливість розробити номограму, яка може бути використана у виробництві напівпровідникових приладів для відпрацювання часу відпалу нікелевої металізації, а також при проведенні експериментальних досліджень процесу зростання плівки силіциду Ni_2Si .

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Ravi K.V. Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon. John Wiley & Sons, New York, 1981. 379 p.
2. Литвиненко В.М. Фізика та технологія напівпровідникових діодів. Херсон : ФОП Вишемирський В.С., 2018. 184 с.
3. Zien C.D., Nicolet M.-A., Zau S.S. Low temperature formation of NiSi_2 from evaporated silicon. *Phys. Stat. Sol.* 1984. V. 81. № 1. P. 123–128.
4. Tung R.T., Gibson I.M., Poate I.M. Formation of ultrathin single – crystal silicide films on Si: surface and interfacial stabilization of Si – NiSi_2 epitaxial structures. *Appl. Rew. Lett.* 1983. V. 50. № 6. P. 429–432.
5. Cros A., Pollak R.A., Tu K.N. Roomtemperature oxidation of Ni, Pd and Pt silicides. *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. № 6. P. 2253–2257.
6. Murarka S.P. Silicides for VLSI Applications. Academic Press. 1983. 200 p.
7. Gambino J.P., Colgan E.G. Silicides and ohmic contacts. *Mater. Chem. Phys.* 1998. V. 52. P. 99–146.
8. Megben E.R. Study of the growth kinetics of Ni_2Si using a sheet resistance method. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1981. V.14. № 5. P. 871–876.
9. Olowalofe I. O., Nicolet M.A., Mayer I.W. Influence of nature of the Si substrate on nickel silicide formed from thin Ni films. *Thin Solid Films.* 1976. V. 38. P. 143–150.

REFERENCES:

1. Ravi K.V. (1981) Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon. John Wiley & Sons. New York, 379 p.

2. Litvinenko V.M. (2018) *Fizyka ta tekhnolohiya napivprovodnykovykh diodiv* [Physics and Technology of Semiconductor Diodes]. Kherson. Vyshemirsky V.S., 184 p. [in Ukrainian].
 3. Zien C.D., Nicolet M.-A., Zau S.S. (1984) Low temperature formation of NiSi₂ from evaporated silicon. *Phys. Stat. So.*, 81(1), 123–128.
 4. Tung R.T., Gibson I.M., Poate I.M. (1983) Formation of ultrathin single – crystal silicide films on Si: surface and interfacial stabilization of Si – NiSi₂ epitaxial structures. *Appl. Rew.*, 50(6), 429–432.
 5. Cros A., Pollak R.A., Tu K.N. (1985) Roomtemperature oxidation of Ni, Pd and Pt silicides. *J. Appl. Phys.*, 57(6), 2253–2257.
 6. Murarka S.P. (1983) *Silicides for VLSI Applications*. Academic Press, 200 p.
 7. Gambino J.P., Colgan E.G. (1998) Silicides and ohmic contacts. *Mater. Chem. Phys.*, 52, 99–146.
 8. Megben E.R. (1981) Study of the growth kinetics of Ni₂Si using a sheet resistance method. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 14(5), 871–876.
 9. Olowalofe I. O., Nicolet M.A., Mayer I.W. (1976) Influence of nature of the Si substrate on nickel silicide formed from thin Ni films. *Thin Solid Films*, 38, 143–150.
-