

ANA NEILDE RODRIGUES DA SILVA

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DO SILICETO DE TITÂNIO OBTIDO  
PELA REAÇÃO DE FILMES FINOS DE TITÂNIO COM SILÍCIO  
POLICRISTALINO E COM SILÍCIO AMORFO**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia

São Paulo  
1994

OK



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

TERMO DE JULGAMENTO  
DE  
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos 24 dias do mês de junho de 1994, às 14:00 horas,  
no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, presente a Comissão Julgadora, integrada  
pelos Senhores Professores Drs. Rogério Furlan, Orientador da candidata,  
Claus Martin Hasenack e André Avelino Pasa  
N° Func. Or.: 384720

iniciou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado do Senhor  
ANA NEILDE RODRIGUES DA SILVA N° Func. 388106

Título da Dissertação: "Estudo da Formação do Siliceto de Titânio Obtido pe-  
la Reação de Filmes Finos de Titânio com Silício Policristalino e com  
Silício Amorfo"

Concluída a arguição, procedeu-se ao julgamento na forma regulamentar, tendo a Comissão  
Julgadora atribuído ao candidato as seguintes notas:

Prof.Dr.Rogério Furlan	( 10,0 )	( DEZ )
Prof.Dr.Claus Martin Hasenack	( 9,9 )	( NOVE E NOVE )
Prof.Dr.André Avelino Pasa	( 9,5 )	( NOVE E CINCO )

Para constar, é lavrado o presente termo, que vai assinado pela Comissão Julgado  
ra e pelo Secretário da Seção de Pós-Graduação

São Paulo, 24 de junho de 1994.

Presidente: Rogério Furlan

Claus M. Hasenack

André Avelino Pasa

Secretário: Mara Fátima de Jesus Luz Sanches

Observações:

Homologada pela C.P.G. em reunião realizada a 15 / 08 / 1994

BC

ANA NEILDE RODRIGUES DA SILVA

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DO SILICETO DE TITÂNIO OBTIDO  
PELA REAÇÃO DE FILMES FINOS DE TITÂNIO COM SILÍCIO  
POLICRISTALINO E COM SILÍCIO AMORFO**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título  
de Mestre em Engenharia

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica

Orientador  
Prof. Dr. Rogério Furlan

São Paulo  
1994

DEDALUS - Acervo - EPBC



31200029556

FD-3668

Silva, Ana Neilde Rodrigues da  
Estudo da Formação do Siliceto de Titânio  
obtido pela Reação de Filmes Finos de Titânio com  
Silício Policristalino e com Silício Amorfo. São  
Paulo, 1994.  
117p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo. Departamento de  
Engenharia Metalúrgica.

1. Filmes Finos - Silicetos 2. Microeletrônica  
- Processos. I. Universidade de São Paulo. Escola  
Politécnica. Departamento de Engenharia  
Metalúrgica. II.t

of

Aos meus pais,

Valter e Rachel,

pelo amor e compreensão durante todo o  
tempo de realização deste trabalho.

Aos meus irmãos,  
Maria Cristina e  
Valter Luiz

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Rogério Furlan, pela segura orientação e pelo incentivo, que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Armando Antônio Maria Laganá, pela oportunidade e pelas sugestões.

Ao Prof. Dr. Claus Martin Hasenack, pela amizade, e pelas valiosas discussões e sugestões durante a realização do trabalho.

À Maria Lúcia Pereira da Silva, pelo primeiro "empurrão".

Ao Nilton Itiro Morimoto, pelo ajuda na análise dos resultados.

A todo corpo de pesquisadores e técnicos do Laboratório de Sistemas Integráveis -LSI, pelo apoio, amizade e colaboração.

Ao Laboratório de Microeletrônica, LME - EPUSP, pelo uso de suas instalações para a realização de algumas das etapas deste trabalho.

Ao Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico, LAMFI - IFUSP, pela realização das medidas RBS.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais, PMI - EPUSP, pela realização das medidas XRD.

Aos meus pais, pelo amor, compreensão e apoio durante o período de realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES

RESUMO

ABSTRACT

### CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

- 1.1. Justificativas do Trabalho ..... 1
- 1.2. Objetivos do Trabalho ..... 4
- 1.3. Apresentação do Trabalho ..... 4

### CAPÍTULO II - ESTUDO DA FORMAÇÃO DO SILICETO DE TITÂNIO SOBRE SILÍCIO POLICRISTALINO

- 2.1. INTRODUÇÃO ..... 6
- 2.2. Procedimentos Experimentais ..... 13
- 2.3. Resultados e Discussão ..... 17
  - 2.3.1. Formação do  $TiSi_2$  em Uma Etapa Térmica .. 17
    - 2.3.1.1. Formação sobre Si-mono..... 19
    - 2.3.1.2. Formação sobre Si-poli Dopado..... 21
    - 2.3.1.3. Formação sobre Si-poli não Dopado.... 23
    - 2.3.1.4. Análise da Influência dos Substratos no Processo de Formação do  $TiSi_2$ ..... 26
  - 2.3.2. Formação do  $TiSi_2$  em Duas Etapas Térmicas ..... 37
- 2.5. CONCLUSÕES ..... 43



**CAPÍTULO III - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE UMA CAPA DE SI-AMORFO DEPOSITADA SOBRE O FILME METÁLICO, NA FORMAÇÃO DO SILICETO DE TITÂNIO**

3.1. INTRODUÇÃO .....	46
3.2. Procedimentos Experimentais .....	49
3.3. Resultados e Discussão .....	51
3.3.1. Amostras Com Capa De 5 nm de Si-a Sobre o Ti .....	54
3.3.1.1. Formação sobre Si-mono.....	54
3.3.1.2. Formação sobre Si-poli.....	60
3.3.2. Amostras Com Capa De 10 nm de Si-a Sobre o Ti .....	65
3.3.2.1. Formação sobre Si-mono.....	65
3.3.2.2. Formação sobre Si-poli.....	70
3.3.3. Comparação dos Resultados .....	74
3.4. Formação em Duas Etapas Térmicas .....	77
3.5. CONCLUSÕES .....	78

**CAPÍTULO IV - FORMAÇÃO DO SILICETO DE TITÂNIO PELA DEPOSIÇÃO DE UMA DUPLA CAMADA DE SI-A / TI PARA FORMAÇÃO DE LINHAS DE INTERCONEXÃO LOCAL**

4.1. INTRODUÇÃO .....	81
4.2. Considerações Sobre o Processo .....	83
4.2.1. Deposição Dos Filmes e a Interface Ti/Si-a .....	83
4.2.2. Razão Entre as Espessuras dos Filmes de Ti e Si-a .....	84
4.2.3. A Temperatura de Recozimento .....	85
4.3. Procedimento Experimental .....	87
4.4. Resultados e Discussão .....	88
4.4.1. Amostras Com Razão Entre as Espessuras Ti/Si-a ~0,50 .....	89

4.4.1.1. Formação em Baixa Temperatura.....	89
4.4.1.2. Formação Em Duas Etapas Térmicas.....	93
4.4.2. Amostras Com Razão Entre as Espessuras Ti/Si-a ~0,60 .....	96
4.4.3. Amostras Com Razão Entre as Espessuras Ti/Si-a ~0,44 .....	98
4.5. Comparação dos Resultados .....	102
4.6 CONCLUSÕES .....	103

**CAPÍTULO V - CONCLUSÕES**

SUGESTÕES DE NOVOS TRABALHOS .....	108
------------------------------------	-----

**CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS .....** 110

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 2.1.</b> Esquema Simplificado da Estrutura Salicide.....	7
<b>FIGURA 2.2.</b> Representação Esquemática da Estruturas C49 e C54 do $TiSi_2$ .....	11
<b>FIGURA 2.3.</b> Curvas de Resistência de Folha versus Temperatura a 120s para a)Si-mono, b)si-poli dopado, c)Si-poli não dopado.....	18
<b>FIGURA 2.4.</b> Difratoogramas das amostras de $TiSi_2$ formadas sobre Si-mono.....	19
<b>FIGURA 2.5.</b> Espectros RBS das amostras de $TiSi_2$ formadas sobre Si-mono.....	20
<b>FIGURA 2.6.</b> Difratoogramas das amostras de $TiSi_2$ formadas sobre Si-poli dopado.....	21
<b>FIGURA 2.7.</b> Espectros RBS das amostras de $TiSi_2$ formadas sobre Si-poli dopado.....	22
<b>FIGURA 2.8.</b> Ampliação dos espectros RBS na região do oxigênio das amostras de $TiSi_2$ formadas sobre Si-poli dopado.....	23
<b>FIGURA 2.9.</b> Difratoogramas das amostras de $TiSi_2$ formadas sobre Si-poli não dopado.....	24
<b>FIGURA 2.10.</b> Espectros RBS das amostras de $TiSi_2$ formadas sobre Si-poli não dopado.....	25
<b>FIGURA 2.11.</b> Ampliação dos espectros RBS na região do oxigênio das amostras de $TiSi_2$ sobre Si-poli não dopado.....	26

- FIGURA 2.12.** Fotos SEM das amostras de  $\text{TiSi}_2$  recozidas a  $650^\circ\text{C}$  por 120s, sobre: a) Si-mono; b) Si-poli não dopado; c) Si-poli dopado..... 27
- FIGURA 2.13.** Comparação entre espectros RBS das amostras com  $\text{TiSi}_2$  fase C49 formadas sobre: Si-mono, Si-poli dopado, e Si-poli não dopado..... 29
- FIGURA 2.14.** Representação esquemática da secção transversal das ilhas de  $\text{TiSi}_2$  formadas sobre Si(100) e Si(111)..... 31
- FIGURA 2.15.** Representação esquemática da influência do movimento do Si durante a reação de formação do siliceto nas regiões de porta de dispositivos MOS..... 38
- FIGURA 2.16.** Espectros RBS das amostras recozidas inicialmente a  $650^\circ\text{C}$ , e na 2ª etapa térmica a 850, 900 e  $1000^\circ\text{C}$ , mostrando a degradação do filme de siliceto através da inclinação do patamar do Ti..... 40
- FIGURA 2.17.** Comparação entre os difratogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  recozidas inicialmente a  $650^\circ\text{C}$  e na 2ª etapa térmica a 850, 900 e  $1000^\circ\text{C}$ ..... 41
- FIGURA 2.18.** Foto SEM da amostra que degradou, mostrando o filme de siliceto aglomerado..... 42
- FIGURA 3.1.** Curvas de Resistência de Folha versus Temperatura  $t= 120\text{s}$  para amostras: a) sem capa, b) com capa de 5 nm, c) com capa de 10 nm..... 53
- FIGURA 3.2.** Difratogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-mono com capa de 5 nm de Si-a..... 54
- FIGURA 3.3.** Espectros RBS das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparados sobre Si-mono com capa de 5 nm de Si-a..... 56

- FIGURA 3.4.** Fotos SEM das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-mono com capa de 5 nm de Si-a; a) 650°C; b) detalhe da região onde o filme rachou na amostra na amostra recozida a 650°C; c) 700°C..... 58
- FIGURA 3.5.** Fotos SEM das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-mono com capa de 5 nm de Si-a, recozidas a: a) 750°C e b) 800°C..... 60
- FIGURA 3.6.** Difratoogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-poli com capa de 5 nm de Si-a..... 61
- FIGURA 3.7.** Espectros RBS das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparado sobre Si-poli com capa de 5 nm de Si-a..... 63
- FIGURA 3.8.** Fotos SEM das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-poli com capa de 5 nm de Si-a, recozidas a: a) 650°C (C49), b) 700°C (C54)..... 65
- FIGURA 3.9.** Difratoogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-mono com capa de 10 nm de Si-a..... 66
- FIGURA 3.10.** Espectros RBS das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparado sobre Si-mono com capa de 10 nm de Si-a..... 68
- FIGURA 3.11.** Fotos SEM das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-mono com capa de 10 nm de Si-a, recozidas por 120s com temperaturas de: a) 650°C, b) 700°C, c) 750°C e d) 800°C..... 70
- FIGURA 3.12.** Difratoogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-poli com capa de 10 nm de Si-a..... 71
- FIGURA 3.13.** Espectros RBS das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-poli com capa de 10 nm de Si-a..... 72
- FIGURA 3.14.** Fotos SEM das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-poli com capa de 10 nm de Si-a, recozidas por 120s, com temperaturas de: a) 650°C, d) 700°C..... 74

- FIGURA 4.1.** Esquema de um processo de formação de interconexões locais "straps" sobre óxido de campo, usando Si-a..... 82
- FIGURA 4.2.** Espectros RBS das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50, recozidas a 600°C, 60s; 650°C, 60s e 650°C, 120s..... 90
- FIGURA 4.3.** Difrátogramas das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50, recozidas a 600°C, 60s; 650°C, 60s e 650°C, 120s..... 91
- FIGURA 4.4.** Fotos SEM das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si ~0,50: a) recozida a 600°C, 60s; b) recozida a 650°C, 60s; c) recozida a 650°C, 120s..... 92
- FIGURA 4.5.** Espectros RBS das amostras recozidas em duas etapas com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50..... 94
- FIGURA 4.6.** Difrátogramas das amostras formadas em duas etapas térmicas com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50 ..... 95
- FIGURA 4.7.** Fotos SEM das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50, formadas em duas etapas térmicas: a) 650°C, 60s e 850°C, 60s e b) 650°C, 120s e 850°C, 60s..... 95
- FIGURA 4.8.** Espectros RBS das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,60 recozidas a: 600°C, 60s; 650°C, 60s..... 96
- FIGURA 4.9.** Difrátogramas das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,60 recozidas a: 600°C, 60s; 650°C, 60s..... 97
- FIGURA 4.10.** Espectros RBS das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,44 recozidas a: 600°C, 60s; 650°C, 60s..... 98

**FIGURA 4.11.** Difratoogramas das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a  $\sim 0,44$  recozidas a:  $600^{\circ}\text{C}$  e  $650^{\circ}\text{C}$  por 60s..... 99

**FIGURA 4.12.** Fotos SEM das amostras com razão Ti/Si  $\sim 0,44$  recozidas a:  $600^{\circ}\text{C}$ , 60s..... 100

**FIGURA 4.13.** Fotos SEM das amostras com razão Ti/Si  $\sim 0,44$  recozidas a:  $600^{\circ}\text{C}$ , 60s: a) superfície do filme mostrando os "blisters" e os precipitados, b) detalhe de um "blister", c) detalhe de um precipitado, d: região onde não foram observados "blisters" e precipitados..... 102

**LISTA DE TABELAS**

- TABELA 2.1.** Resumo das características dos substratos utilizados nos experimentos..... 15
- TABELA 2.2.** Valores de Resistência de folha, Espessura e Resistividade obtidas para amostras submetidas a 2ª etapa térmica..... 39
- TABELA 2.3.** Valores de Resistência de folha para as amostras com 2ª etapa térmica a 850°C..... 43
- TABELA 3.1.** Comparação dos valores de resistência de folha para as amostras com capa de 50 e 10 nm de Si-a e sem capa..... 51
- TABELA 3.2.** Valores de resistência de folha e resistividade obtidos para os filmes com capa de 50 e 10 nm de Si-a, formados em duas etapas..... 78
- TABELA 4.1.** Valores de Resistência de folha e fases obtidas para as amostras com 40 nm de ti e 70,80 e 90 nm de Si-a..... 88
- TABELA 4.2.** Valores de resistência de folha e resistividade para amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50, preparadas em duas etapas térmicas..... 93



**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES**

- $\Delta\sigma$  - energia de interface
- $\theta$  - ângulo de contato entre a ilha de siliceto e a superfície do substrato.
- $\rho$  - resistividade
- $\Omega/\square$  - medida de resistência de folha
- $\sigma_f, \sigma_s, \sigma_i$  - energias de superfície
- $\Delta G$  - energia livre química do sistema
- $\Delta G^*$  - energia de ativação
- $\Delta U$  - energia interna do sistema
- $\mu\Omega.cm$  - unidade de resistividade
- $^{\circ}C$  - grau Celsius
- $\text{Å}$  - angstrom
- $at/cm^3$  - concentração volumétrica
- C49 - Estrutura metaestável do Siliceto de Titânio.
- C54 - Estrutura estável do Siliceto de Titânio
- $erg/cm^2$  - unidade de medida de força
- $k$  - constante de Boltzman
- LPCVD - Low Pressure Chemical Vapor Deposition
- mTorr - unidade de medida de pressão

nm - nanometros

R - taxa de nucleação

RBS - Rutherford Backscatering Spectrometry

$R_s$  - Resistência de Folha

RTP - Rapid Thermal Processing

RUMP - programa desenvolvido por Larry Doolytle da Cornell University para simulação e análise de medidas RBS

SEM - Scanning Electron Microscopy

T - temperatura

W - unidade de medida de potência

XRD - X-Ray Diffraction

## RESUMO

Neste trabalho, estudamos a formação de disiliceto de titânio ( $TiSi_2$ ) pela reação de filmes finos de titânio com silício policristalino e silício amorfo, visando a aplicação em portas e interconexões de dispositivos MOS.

O substrato de silício policristalino afeta tanto a cinética de formação da fase  $TiSi_2$ -C49, como a temperatura de transição de  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54. A temperatura desta transição de fase também é influenciada pela presença do fósforo no substrato de silício policristalino.

Devido à alta reatividade química entre o titânio e o oxigênio presente no ambiente, <sup>ou-se</sup> também investigamos o uso de uma capa de proteção de silício amorfo, depositada sobre o filme de titânio. Os filmes de siliceto obtidos desta maneira, resultaram mais espessos, e mostram uma temperatura de transição de C49 para C54 menor do que a verificada para silicetos formados sem a capa.

Para a reação de filmes finos de titânio com silício amorfo, <sup>ou-se</sup> investigamos a influência da razão entre as espessuras dos filmes depositados. Para estruturas com 70 ou 80 nm de silício amorfo depositado sobre 40 nm de titânio, <sup>ou-se</sup> verificamos que após tratamento com baixa temperatura ocorre a formação de  $TiSi_2$ -C49 e de  $Ti_5Si_3$ . Para estruturas com 90 nm de silício amorfo sobre 40 nm de titânio, <sup>ou-se</sup> verificamos também a presença de  $TiSi_2$ -C54 e o aparecimento de bolhas e precipitados.

\* NANOMETRO'

## ABSTRACT

In this work we studied the formation of titanium disilicide ( $\text{TiSi}_2$ ) by reacting thin titanium films with both polycrystalline silicon and amorphous silicon, aiming at the application in gates and interconnections of MOS devices.

We observed that the polycrystalline substrate affects both the kinetics of formation of the phase  $\text{TiSi}_2$ -C49 and the temperature of transition from  $\text{TiSi}_2$ -C49 to  $\text{TiSi}_2$ -C54. The temperature of this phase transition is also influenced by the presence of phosphorous in the polycrystalline silicon substrate.

Due to the high chemical reactivity between titanium and oxygen present in the ambient, we also investigated the use of a protective cap of amorphous silicon deposited on the titanium film. The silicide films obtained in this manner showed lower transition temperature from C49 to C54 and resulted thicker than those obtained when the cap is not used.

In the case of the reaction with amorphous silicon, we investigated the influence of the bilayer silicon to titanium thickness ratio on the film properties. For structures with 70 or 80 nm of amorphous silicon deposited on 40 nm of titanium, after low temperature treatments occurs the formation of  $\text{TiSi}_2$ -C49 and  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . For structures with 90 nm of amorphous silicon deposited on 40 nm of titanium the formation of  $\text{TiSi}_2$ -C54 is also observed, as well the formation of blisters and precipitates.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### 1.1. JUSTIFICATIVAS DO TRABALHO

A diminuição das dimensões dos dispositivos (escalamento) [1,2], em microeletrônica, visa aumentar a integração de dispositivos na pastilha, aumentar a velocidade de chaveamento dos dispositivos e diminuir o consumo de potência.

Esta tendência, fez despontar um grande número de pesquisas em novos materiais e processos de metalização, para aplicação em portas, interconexões e contatos, em circuitos integrados.

Com o escalamento dos dispositivos, entretanto, as linhas de interconexão tornam-se mais estreitas e, conseqüentemente a contribuição da resistência de folha para o atraso, devido ao aumento da constante "RC", aumenta. Neste caso, para linhas de silício policristalino muito longas, comumente usadas na fabricação de circuitos integrados, perde-se a vantagem do aumento de velocidade dos dispositivos, obtidas com a diminuição das dimensões.

Os siliceto receberam muita atenção para utilização como materiais de linhas de interconexão, devido à sua baixa resistividade e à boa estabilidade térmica[1-4]. Pode-se obter

silicetos com valores de resistividade de até uma ordem de grandeza menor que a do silício policristalino dopado ( $\sim 30\Omega/\square$ ), o que melhora bastante a velocidade de transmissão de sinal nos circuitos. Além disso é possível formar os silicetos diretamente sobre o silício policristalino (policetos), preservando as características MOS da porta, enquanto se reduz a resistência de folha. Adicionalmente, o siliceto de titânio pode ser utilizado como interconexão local o que também permite estender o siliceto da região de contato por sobre o óxido de campo, reduzindo a área das junções de fonte e dreno. Esta redução da área das junções resulta em diminuição de capacitâncias e conseqüentemente, em aumento da velocidade de chaveamento das portas.

Dentre os vários silicetos que podem ser formados sobre as linhas de silício policristalino, destaca-se o siliceto de titânio. Este material foi escolhido para aplicação nestas estruturas pois apresenta várias vantagens:

- A formação do siliceto de titânio adapta-se bem ao processo de silicetização autoalinhada (Salicide), comumente usado na tecnologia MOS.
- O siliceto de titânio apresenta a mais baixa resistividade em relação aos outros silicetos de metais refratários ( $WSi_2$ ,  $TaSi_2$ , etc.), considerados silicetos estáveis em alta temperatura.

- O siliceto de titânio é estável nas temperaturas utilizadas para escoamento de óxidos PSG e BPSG, que é a etapa seguinte à de formação do siliceto.
- O Ti dissolve o óxido nativo, permitindo assim a formação do siliceto, mesmo quando as condições de preparação das lâminas não são adequadas.
- O siliceto de titânio adapta-se bem a processos de oxidação
- As demais propriedades como tensão, morfologia, etc., estão de acordo com as necessidades das tecnologias correntes e não apresentam desvantagens em comparação aos outros silicetos.

Neste contexto, pesquisadores do Laboratório de Sistemas Integráveis - LSI vêm há quase uma década, desenvolvendo trabalhos em materiais e processos. Dentre as várias linhas de pesquisa presentes no laboratório, existe uma com o objetivo principal de dominar as técnicas e processos para obtenção de silicetos, e também de caracterizar os filmes obtidos.

Um trabalho exaustivo no dimensionamento e modelamento de linhas de interconexão para uso em dispositivos MOS, utilizando-se para isso do siliceto de titânio, foi realizado por Santos F<sup>o</sup> [3]. O presente trabalho portanto, pretende dar continuidade a esses trabalhos, com um forte enfoque para a caracterização do material, de maneira que atenda às exigências para aplicação deste na tecnologia MOS.

## 1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho, é estudar, caracterizar, e determinar uma janela de processo para a formação do siliceto de titânio.

Neste contexto, estudamos neste trabalho, a formação do siliceto de titânio ( $TiSi_2$ ), de duas maneiras: i) sobre substratos de silício policristalino, visando a aplicação deste, como material de porta e de linhas de interconexão; ii) pela reação entre filmes finos de Ti e silício amorfo (Si-a), visando a aplicação como material de linhas de interconexão sobre óxido de campo.

O oxigênio e outras impurezas presente no filme de Ti, e nos ambientes de deposição e recozimento, influem na qualidade do filme formado. Para estudar esta influência e propor uma técnica que evite a incorporação do oxigênio na formação do siliceto, estudamos a formação do siliceto de titânio depositando sobre o filme metálico uma fina camada de silício.

## 1.3. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em seis capítulos apresentados da seguinte forma:

Neste primeiro capítulo, esperamos ter apresentado de maneira satisfatória as justificativas e objetivos deste trabalho.



O Capítulo II apresenta o estudo da formação do siliceto de titânio sobre substrato de silício policristalino (Si-poli), comparado ao siliceto formado sobre silício monocristalino (Si-mono), descrevendo a influência do substrato na formação do siliceto. Também são estabelecidas as condições de obtenção deste material em uma e duas etapas térmicas.

O Capítulo III apresenta o estudo da formação do siliceto de titânio, preparado nas mesmas condições anteriores, agora com uma fina camada de silício amorfo depositado sobre o filme metálico, com objetivo de evitar a incorporação de impurezas do ambiente de processo. Estuda-se a influência desta capa na formação do siliceto de titânio, através da variação da espessura da capa, e do tipo de substrato, e compara-se aos resultados obtidos dos filmes sem capa.

O Capítulo IV apresenta o estudo da formação do siliceto de titânio pela deposição de uma dupla camada titânio/silício amorfo sobre óxido de silício, para aplicações em linhas de interconexão local sobre óxido de campo. Estudamos, também, como a razão entre as espessuras dos filmes de Ti e Si-a, e as condições de processo influem no siliceto final.

O Capítulo V apresenta as conclusões deste trabalho e sugestões para futuros trabalhos.

O Capítulo VI apresenta a bibliografia consultada para a realização do trabalho.

## CAPÍTULO II

### ESTUDO DA FORMAÇÃO DO SILICETO DE TITÂNIO SOBRE SILÍCIO POLICRISTALINO

#### 2.1. INTRODUÇÃO

Para solucionar os problemas de alta resistência de linhas de interconexão de silício policristalino, foi proposta a estrutura Policide<sup>[1,2,3]</sup>, onde o siliceto é formado através da reação de um filme fino de metal com o silício policristalino. Esta estrutura combina, assim, a baixa resistividade de um siliceto com as características do silício policristalino sobre o óxido de porta. Silicetos de metais refratários receberam muita atenção para estas aplicações<sup>[4,5]</sup>, dentre eles o siliceto de titânio<sup>[6,7,8,9,10]</sup>.

Na tecnologia Policide, as regiões de porta e as linhas de interconexão são definidas após a formação do siliceto, através de uma corrosão úmida. As soluções usadas nesta definição de padrões atacam também os silicetos de metais refratários, sendo portanto uma restrição à adoção desta tecnologia.<sup>[1,2]</sup>

A tecnologia de silicetação autoalinhada (SALICIDE)<sup>[7,9]</sup> foi proposta na tentativa de solucionar este problema. Na tecnologia Salicide um processo convencional MOS é realizado até que os padrões de porta são formados conforme mostrado na figura 1. Óxidos espaçadores são então formados nas paredes laterais do silício policristalino. Os óxidos espaçadores são

necessários para prevenir curtos entre as regiões de porta e fonte/dreno, durante a formação do siliceto. Uma fina camada de metal é depositada e reage com as regiões de silício expostas, à temperaturas em torno de 650°C. Esta etapa é seguida por uma corrosão seletiva do metal não reagido. Em seguida um segundo recozimento é efetuado em temperaturas em torno de 850°C, para formar um filme com resistência de folha de aproximadamente 2  $\Omega/\square$ . Desta maneira o siliceto é formado auto-alinhado nas regiões de silício policristalino e de fonte e dreno.

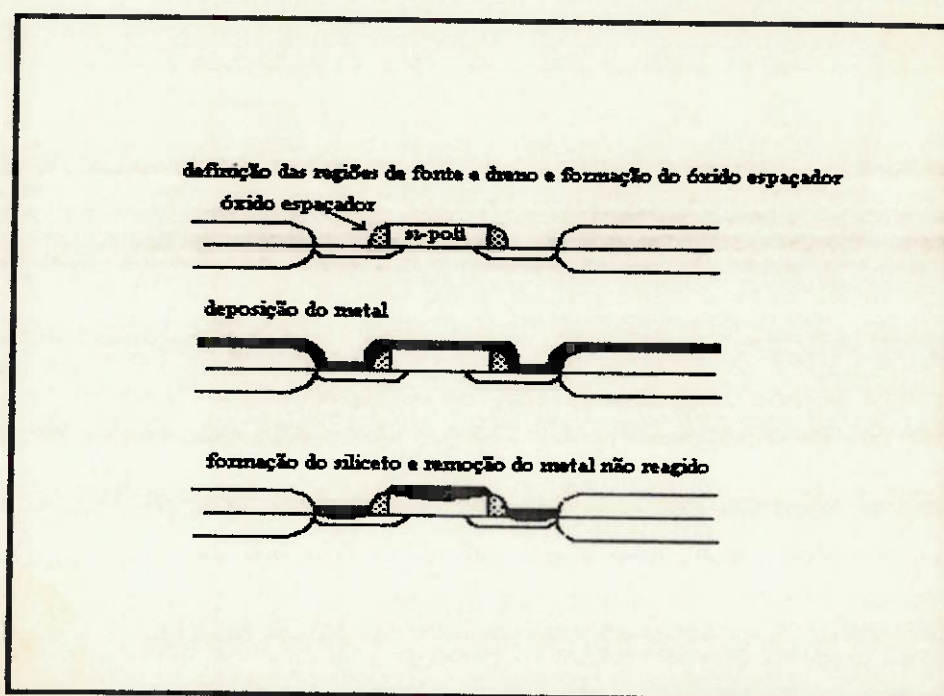


FIGURA 2.1: Esquema simplificado da estrutura Salicide

A escolha do siliceto de titânio dentre outros silicetos ( $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ , etc.) para estas aplicações, está basicamente relacionada com a baixa resistividade que pode ser

obtida depois da sua formação<sup>[4,11]</sup>. Ainda, Ti pode formar silicetos a baixas temperaturas (a partir de 600°C), o que é importante em uma tecnologia autoalinhada<sup>[6,7,11,12,13]</sup>. Também este siliceto apresenta boa estabilidade às várias etapas térmicas a que poderá ser submetido durante o processo de fabricação de dispositivos<sup>[14,15,16]</sup>.

Apesar do Ti ser bastante reativo com o oxigênio e ser este último o principal contaminante durante as etapas de deposição e tratamento térmico<sup>[5,17-22]</sup>, este mesmo Ti tem a capacidade de reagir com o óxido nativo presente na interface Si/Ti<sup>[18,19,22,23]</sup>; ao contrário do que ocorre com silicetos de outros metais, que não reagem com o óxido nativo, e portanto exigem um maior cuidado na preparação e limpeza da lâmina e também nas etapas de deposição e tratamento térmico<sup>[7,11,24]</sup>.

A reação entre  $\text{SiO}_2$  e Ti é prevista pelas leis da termodinâmica, e favorece a formação do disiliceto quando se considera um sistema de reação trifásico Si/Ti/O<sup>[25-27]</sup>. Durante a etapa térmica a que é submetido, Ti reage com o  $\text{SiO}_2$  da interface, dissolvendo-o até chegar ao substrato<sup>[18]</sup>. A espessura deste óxido de interface acaba determinando um atraso na reação de silicetização, pois quanto mais espesso for o óxido mais tempo Ti leva para reagir com o óxido e chegar na superfície do Si, iniciando a reação<sup>[17,18,19]</sup>.

Então, o filme de siliceto que está se formando "empurra" o oxigênio presente na reação para a superfície da amostra, deixando uma interface Si/siliceto isenta de

impurezas [28,29,30,41]. A camada que se forma na superfície composta basicamente de Ti, Si, e O é facilmente removida por solução química, deixando um filme de siliceto limpo e livre de impurezas.

O óxido de interface é responsável também pela rugosidade observada nos filmes de siliceto. A reação sempre vai se iniciar em regiões de óxido mais fino, formando ilhas de siliceto, enquanto que em regiões de óxido mais espesso a reação ainda não se completou. Este processo acaba por gerar uma interface silício/siliceto bastante irregular e conseqüentemente um filme de siliceto rugoso [19].

Sendo assim, o estudo da formação do siliceto de titânio torna-se um assunto bastante atraente diante das possibilidades de aplicação, e também por ser bastante influenciado pelos vários parâmetros de processo. Variações nos equipamentos e nos processos usados para deposição e tratamento térmico, e nos substratos utilizados para obtenção do filme de siliceto de titânio têm papel fundamental na qualidade e características finais do filme.

Os silicetos de metais refratários preparados pela reação do metal com o silício são duros, possuem brilho metálico, alta condutividade elétrica e térmica. Como a reação com silício reduz a reatividade química dos metais, os silicetos ricos em silício (disilicetos) são em geral resistentes a corrosão e oxidação sobre uma grande faixa de temperatura [1,4,11,12].

Apesar do diagrama de fases do sistema Si-Ti apresentar cinco fases, somente três fases -  $Ti_5Si_3$ ,  $TiSi$  e  $TiSi_2$  - são efetivamente observadas quando ocorre a reação de um filme de Ti sobre um substrato de Si mono ou policristalino [5,6,31]. Muitas são as razões apresentadas que podem influenciar tal comportamento, como espessura do filme de metal, tipo de substrato, quantidade de contaminantes presentes durante a reação, faixa de temperatura utilizada e até tipo de tratamento térmico utilizado (RTP ou convencional) [4,6,7,11,24]. Atribui-se também estes resultados ao limite de detecção das técnicas de análise utilizadas [6].

O disiliceto de titânio ( $TiSi_2$ ) se apresenta em duas formas alotrópicas:  $TiSi_2$ -C49 e  $TiSi_2$ -C54. A fase C49 se forma em temperaturas mais baixas (aproximadamente  $600^\circ C$ ), e não está prevista no diagrama de fases sendo portanto considerada metaestável. A sua estrutura cristalina é ortorrômbica de base centrada, com constantes  $a=3.62\text{\AA}$ ,  $b=13.76\text{\AA}$ ,  $c=3.60\text{\AA}$  com resistividade em torno de  $65\ \mu\Omega.cm$ . A fase estável C54 se forma em temperaturas mais altas (maiores que  $650^\circ C$ ), a sua estrutura cristalina é ortorrômbica de face centrada, com constantes  $a=8.25\text{\AA}$ ,  $b=4.78\text{\AA}$ ,  $c=8.54\ \text{\AA}$ ; possui um valor de resistividade em torno de  $15\ \mu\Omega.cm$ , menor do que a do  $TiSi_2$ -C49, sendo então a que se deseja obter [4,6,7,10-14].

Os grãos do filme de  $TiSi_2$ -C49 apresentam maior densidade de defeitos. Portanto a transição de  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54 é uma transição polimórfica, ocorrendo uma eliminação de defeitos do filme. Esta transição é fortemente influenciada

pela estrutura do filme de siliceto. Na figura 2 apresentamos uma representação esquemática das estruturas C49 e C54 do  $\text{TiSi}_2$ .

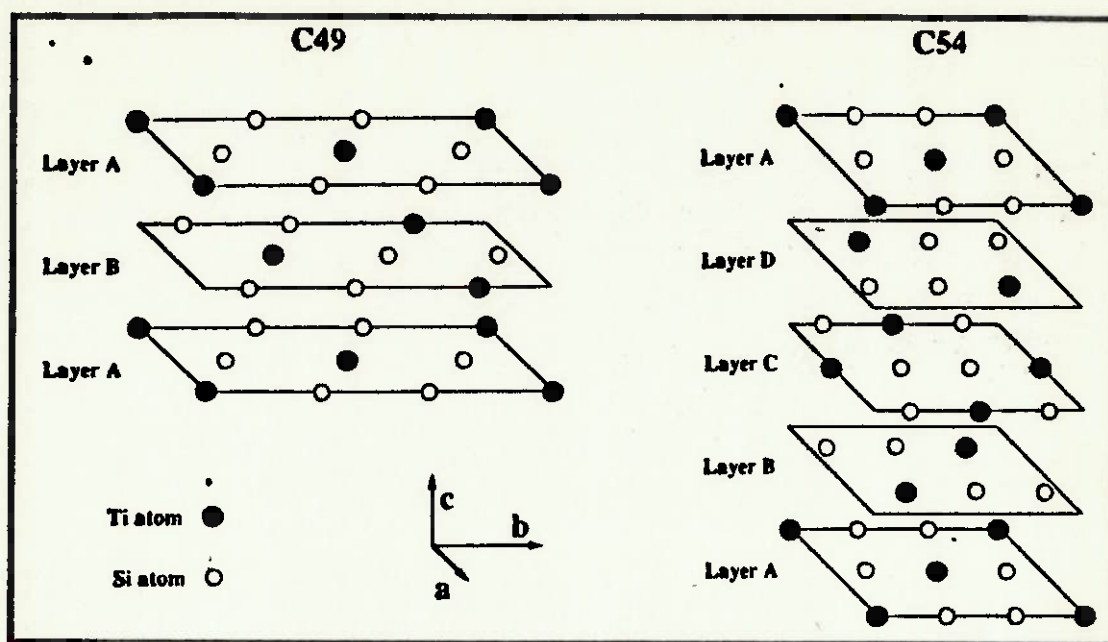


FIGURA 2.2: Representação esquemática das estruturas C49 e C54 do  $\text{TiSi}_2$  [14]

Não se observam as fases  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  quando o siliceto é formado sobre substratos de silício policristalino. Atribui-se este resultado ao grande suprimento de átomos de silício fornecido pelo substrato de silício policristalino [5].

A maneira como as amostras são preparadas determina o andamento da reação no estado sólido, principalmente no sistema Ti-Si [14,17,24,30,31]. Ou seja, quando os filmes de Si e de metal são depositados seqüencialmente, sem quebrar o vácuo da câmara de deposição, podemos obter disiliceto para temperaturas em torno de  $475^\circ\text{C}$  [31], e esta reação é

reprodutível. Por outro lado, quando a amostra é preparada da maneira convencional, e o metal é depositado sobre a superfície de silício quimicamente limpa, a taxa de crescimento não é mais reprodutível e são necessárias altas temperaturas para a reação ocorrer ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) [23,28,29]. Isto pode ser atribuído à presença do óxido nativo que não é totalmente removido durante o processo de limpeza química da lâmina.

O tipo de substrato sobre o qual o siliceto é formado influencia também as propriedades e a estrutura do siliceto formado. Vários autores [6,8,14,31] atribuem este fato à contribuição da energia de interface na cinética de formação do siliceto sobre os diversos substratos utilizados.

A estabilidade térmica do siliceto também é influenciada pelo substrato. Siliceto de titânio formado sobre silício policristalino possui menor estabilidade térmica [16,31,33,34], ou seja degrada em temperatura menor, do que o formado sobre silício monocristalino. Neste caso observa-se uma interdifusão do siliceto para o silício policristalino, levando a um aumento na resistência de folha e à degradação das linhas de interconexão no dispositivo [16,33].

Diante destes fatos, realizamos o estudo da formação do siliceto de titânio sobre Silício policristalino, com o objetivo de se determinar uma janela de processo.

Visando a aplicação em processo Salicide em uma e duas etapas de formação, comparamos os resultados deste estudo com os obtidos da formação de siliceto sobre silício



monocristalino (que tomamos como base), de modo a verificar se existem diferenças na formação relacionadas ao substratos, como diminuição na espessura formada e variações no valor de resistência de folha. Na prática o siliceto será formado simultâneamente sobre regiões de silício monocristalino e de silício policristalino, sendo interessante conhecer as características de formação sobre cada substrato.

O estudo da formação em uma etapa, em temperatura mais baixa, permite determinar as condições (tempo e temperatura), em que se obtém a maior espessura do siliceto de titânio com a fase C49.

O subsequente recozimento em alta temperatura vai produzir um siliceto uniforme e isento de impurezas, com a fase estável C54. O estudo da formação em duas etapas é feito para se determinar a melhor condição de tempo e temperatura para se obter o siliceto com a fase C54 que tenha o menor valor de resistência de folha, para aplicação na tecnologia Salicide, e também observar a estabilidade térmica do filme.

## **2.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

Depositamos 40 nm de titânio por "magnetron sputtering", em um equipamento Edwards Coating System E610A a uma pressão de  $5 \cdot 10^{-3}$  mtorr, potência de 800 W e em ambiente de argônio.

Foram utilizados três tipos de substratos: silício monocristalino, silício policristalino dopado e silício policristalino não dopado.

O substrato de silício monocristalino utilizado foi do tipo p, com orientação  $\langle 100 \rangle$ , e com resistência de folha de aproximadamente  $140 \Omega/\square$ .

O substrato de silício policristalino dopado, com 500 nm de espessura, foi depositado por LPCVD sobre lâminas de silício monocristalino  $\langle 100 \rangle$ , sobre 25 nm de  $\text{SiO}_2$  térmico. Este substrato foi dopado com fósforo a partir de uma fonte sólida, apresentou uma resistência de folha de aproximadamente  $27 \Omega/\square$ , e foi preparado no IMEC.

O substrato de silício policristalino não dopado, (500 nm de espessura) foi depositado por LPCVD, sobre lâminas de silício monocristalino  $\langle 100 \rangle$  previamente oxidadas (25 nm de  $\text{SiO}_2$  térmico). Este filme foi preparado no LSI.

Tanto o silício policristalino dopado como o não dopado apresentam tamanho de grão em torno de 13 nm com orientação preferencial  $\langle 110 \rangle$ <sup>[35]</sup>.

Tais substratos serão denominados como: Si-mono, Si-poli dopado e Si-poli não dopado respectivamente.

**Tabela 2.1:** Resumo das características dos substratos utilizados nos experimentos.

Substrato	Orientação	Resistência de Folha	Espessura	Dopante
Si-mono	<100>	140Ω/□	-	-
Si-poli dopado IMEC	<110>	27Ω/□	500 nm	$\sim 10^{18}$ at/cm <sup>3</sup>
Si-poli não dopado LSI	<110>	--	500 nm	intrínseco

Todas as lâminas sofreram limpeza RCA completa, e foram submetidas a uma corrosão em solução de HF (1:50) por 2 minutos, imediatamente antes de serem colocadas na câmara de deposição, para remover o óxido nativo.

A formação do siliceto foi realizada em um equipamento de processamento térmico rápido (RTP), AG Heatpulse modelo 410, com lâmpadas halógenas, controlado por computador. Como gás de processo foi utilizado argônio super seco, com uma concentração de O<sub>2</sub> menor que 5 ppm. A temperatura foi monitorada por um termopar de cromel-alumel montado sobre o suporte do forno<sup>[36]</sup>. Depois do carregamento das lâminas no forno RTP e antes do processo de recozimento, deixamos fluir o gás de processo (argônio) na câmara por 5 minutos, para eliminar o oxigênio residual que é introduzido durante o carregamento da amostra. Os recozimentos foram realizados com temperaturas entre 600 e 850°C, e tempos variando entre 5 e 240s, em amostras dos três substratos em estudo.

Os filmes foram analisados por Difração de Raio-X (XRD), Espectrometria de Espalhamento Rutherford (RBS), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), e 4-pontas.

As medidas de Difração de Raio-X foram realizadas em um difratômetro Philips modelo PW 1877, usando potência de 40 KW e corrente de 40 A. As medidas foram realizadas na faixa de 30 a 60 graus sem desacoplamento de  $\omega$  com relação a  $2\theta$ . Esta faixa de ângulos de medidas, foi usada para evitar o pico muito intenso que aparece em 69,7 graus referente ao Si(100) do substrato, e também porque os principais picos referentes às várias fases do siliceto poderiam ser encontrados. Das análises XRD pudemos então obter as fases presentes nos filmes de silicetos, e observar a evolução de fases com a temperatura de recozimento nestes filmes.

As análises RBS foram realizadas em um acelerador tipo Pelletron, a uma energia de 1,5 MeV usando partículas  $\text{He}^{++}$ , com o feixe incidindo a um ângulo de  $70^\circ$  com a normal da amostra. Esta condição de medida foi determinada teoricamente através de simulação efetuada usando o simulador RUMP<sup>[37]</sup>, com o objetivo de evidenciar eventuais patamares referentes às diferentes estequiometrias, que seriam indicação de fases presentes nas amostras. Das análises RBS pudemos obter a estequiometria e a espessura dos filmes de siliceto formados.

As análises SEM foram realizadas em um microscópio Philips modelo SEM 515, usando uma potência de 20 KV, e variando a inclinação da amostra de acordo com a necessidade da análise.

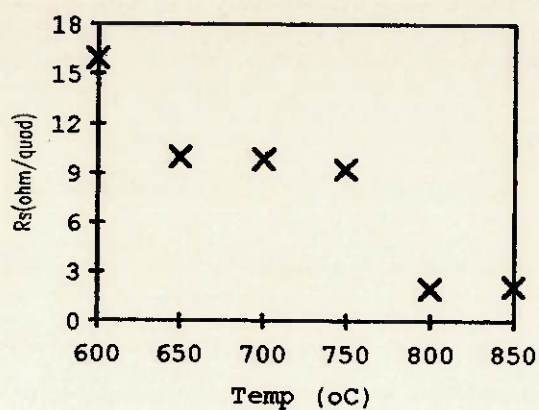
Como os filmes de siliceto são bons condutores, não foi necessário depositar camadas de carbono ou ouro sobre a superfície das amostras. Nas amostras formadas em uma etapa, uma corrosão seletiva em solução padrão de 5 H<sub>2</sub>O : 5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1 NH<sub>4</sub>OH foi feita para evidenciar a rugosidade da superfície. Das análises SEM pudemos obter imagens das diferentes rugosidades dos filmes de silicetos formados sobre os substratos estudados.

### **2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

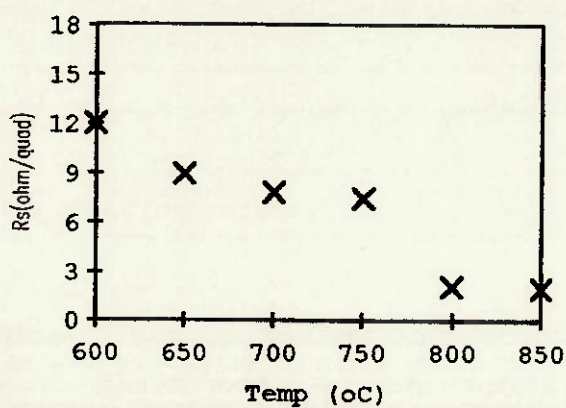
O menor valor de resistência de folha para 650°C, associado a fase TiSi<sub>2</sub>-C49 foi encontrado para um tempo de recozimento de 120s. Realizamos então recozimentos variando a temperatura entre 600 e 850°C por 120s, e a partir destes dados levantamos curvas de resistência de folha em função da temperatura, para acompanhar a transição do TiSi<sub>2</sub>-C49 para TiSi<sub>2</sub>-C54.

#### **2.3.1. Formação do TiSi<sub>2</sub> em Uma Etapa Térmica**

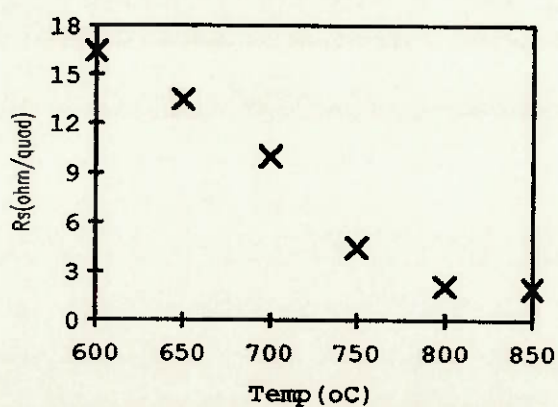
Na figura 2.3 temos as curvas de resistência de folha versus temperatura (t=120s), para Si-mono, Si-poli dopado e Si-poli não dopado. Estes resultados são discutidos a seguir, considerando-se, também, outras técnicas de análise.



a) Si-mono



b) Si-poli dopado



c) Si-poli não dopado

**FIGURA 2.3:** Curvas de resistência de folha versus temperatura,  $T=120s$ , para a) Si-mono; b) Si-poli dopado; c) Si-poli não dopado

### 2.3.1.1. Formação sobre Si-mono

Na figura 2.4 temos os difratogramas das amostras formadas sobre Si-mono. Observamos que a transição da fase  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$  para  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$  se dá entre 750 e 800°C, como também verificado na curva de resistência de folha, onde para esta faixa de temperatura ocorre uma diminuição para um valor de aproximadamente  $2 \Omega/\square$ . Na amostra recozida a 800°C, somente observamos picos de difração para  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$  com uma predominância para o pico de orientação (004), sugerindo que o filme segue a orientação do substrato de Si-mono (100) [44].

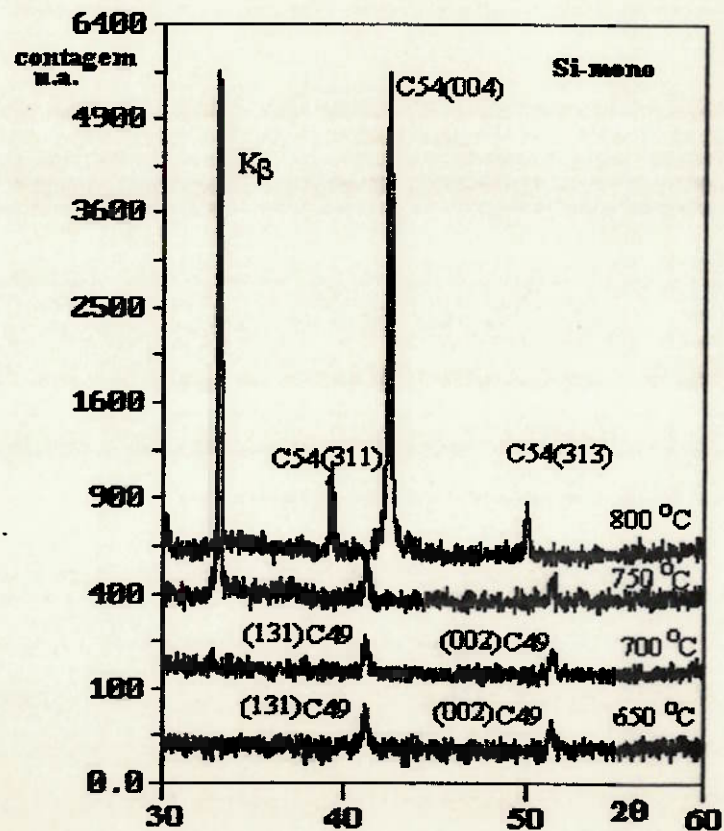


FIGURA 2.4: Difratogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  formadas sobre Si-mono

Na figura 2.5 temos os espectros RBS das amostras recozidas a 650, 750 e 800°C. Desta figura observamos que, não há um aumento significativo na espessura nos filmes de siliceto com a fase C49 (750°C), e aqueles com a fase C54 (800°C). Por simulação, utilizando-se do simulador RUMP<sup>[37]</sup>, obtivemos ~90 nm de espessura para ambas amostras. Também, por simulação, verificamos que o filme obtido a 650°C, também com a fase C49, apresenta uma espessura de ~80 nm.

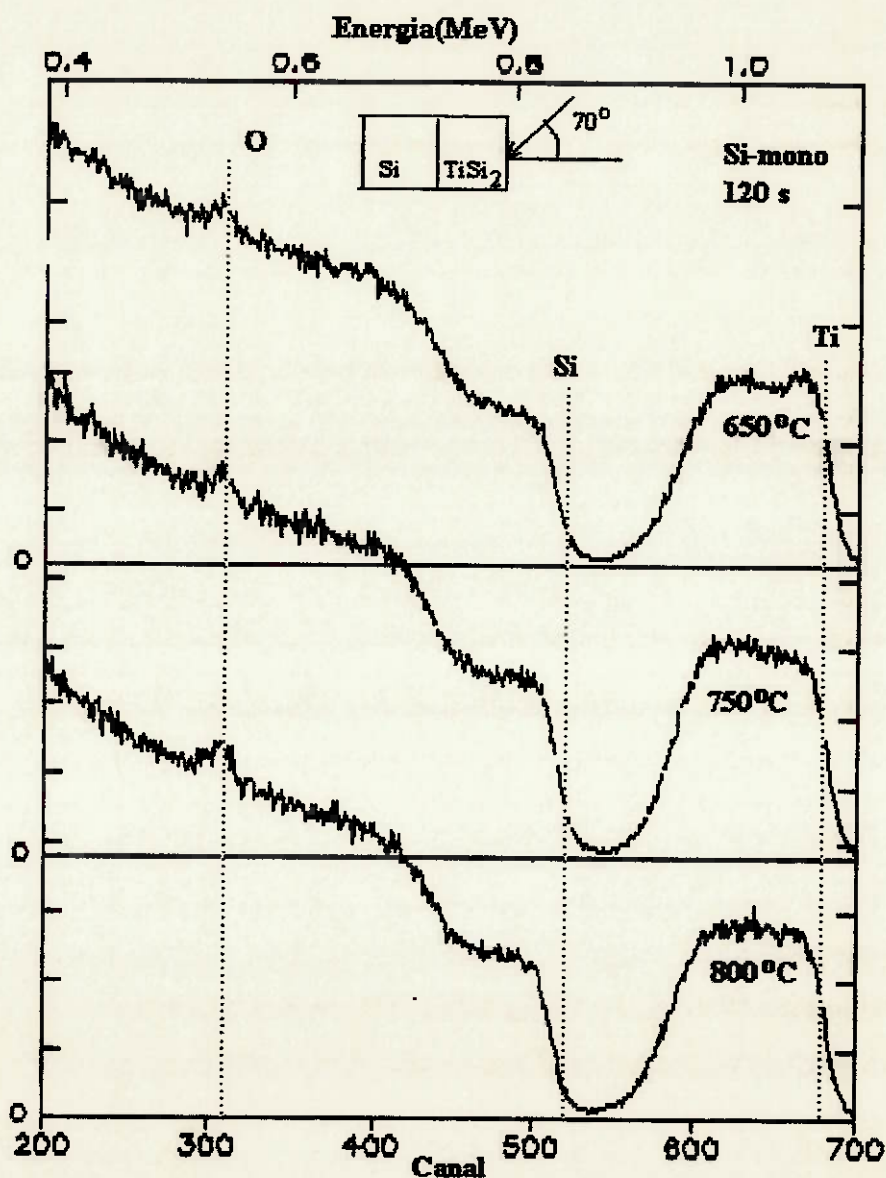


FIGURA 2.5: Espectros RBS das amostras de TiSi<sub>2</sub> formadas sobre Si-mono



### 2.3.1.2. Formação sobre Si-poli Dopado

Na figura 2.6 temos os difratogramas das amostras formadas sobre Si-poli dopado. Novamente observamos que a transição de fases do siliceto, de  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$  para  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$ , se dá entre 750 e 800°C, conforme observado nas curvas da figura 2.3.b.

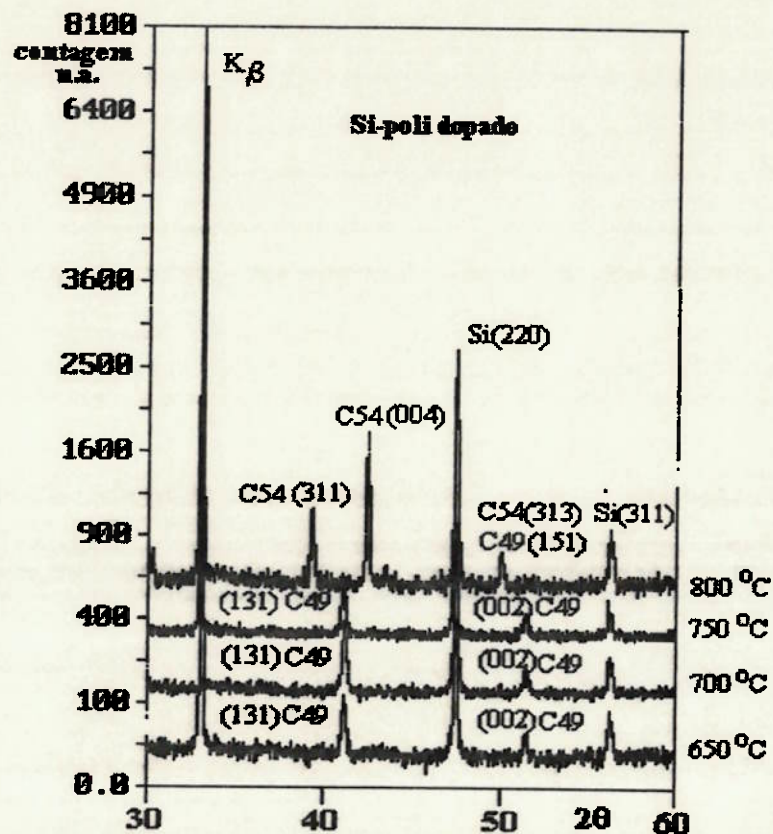


FIGURA 2.6: Difratogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  formadas sobre Si-poli dopado

Nos espectros RBS da figura 2.7, observamos que há um aumento de espessura do filme de siliceto, evidenciado pelo alargamento dos patamares, para a amostra recozida a 700°C (75 nm) em comparação à amostra recozida a 650°C (60 nm),

justificando a pequena diminuição no valor da resistência de folha desta amostra, apesar da presença da fase C49.

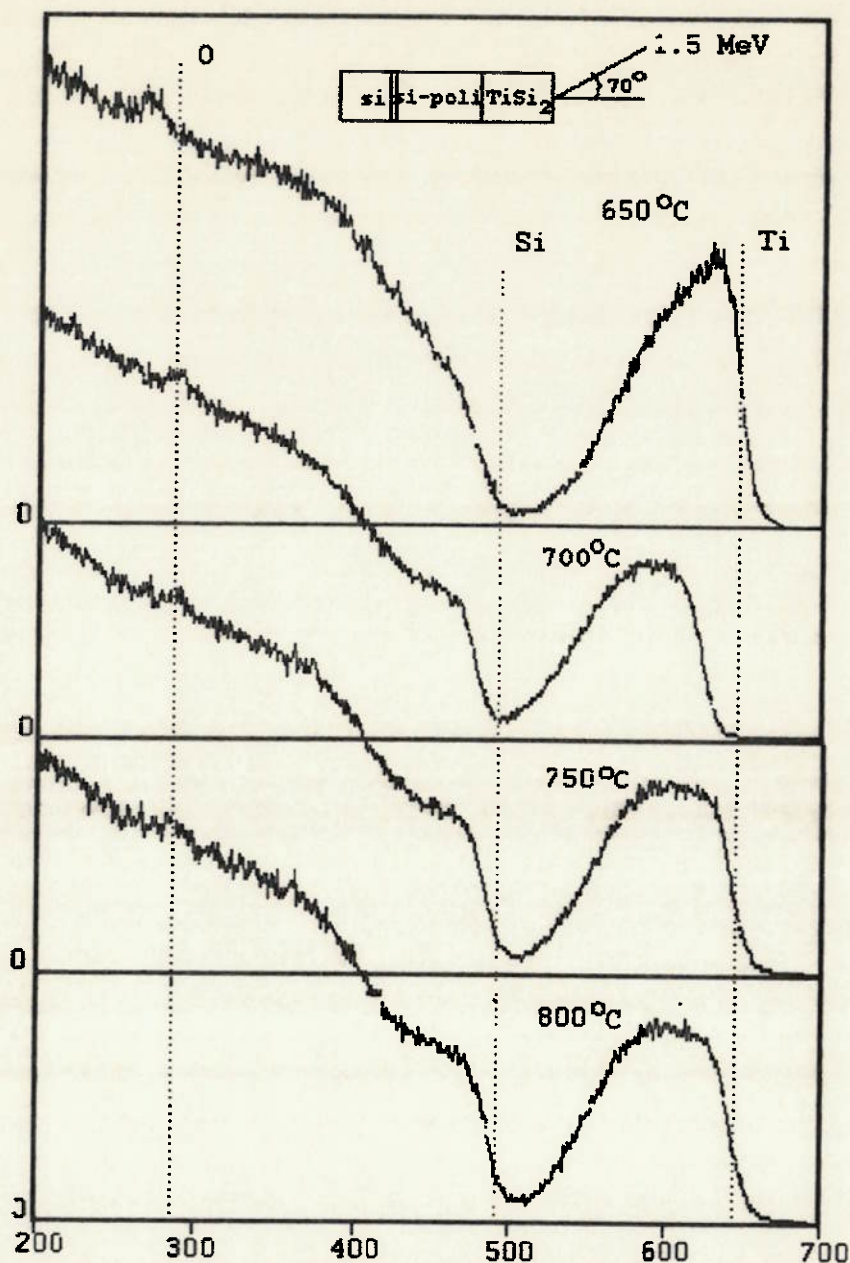


FIGURA 2.7 : Espectros RBS das amostras de TiSi<sub>2</sub> formadas sobre Si-poli dopado.

Observamos também, um movimento do pico de oxigênio nestas amostras para a superfície. Para a amostra de 800°C o pico é relativamente menor; mostrando que a reação de silicetação empurra este elemento para a superfície e que parte deste

oxigênio é evaporado para o ambiente de recozimento em temperaturas mais altas [7,10], conforme mencionado anteriormente por vários autores [23,29,38,39].

A figura 2.8 apresenta uma ampliação da região referente ao oxigênio no espectros RBS anteriores, evidenciando o movimento do sinal deste elemento para a superfície.

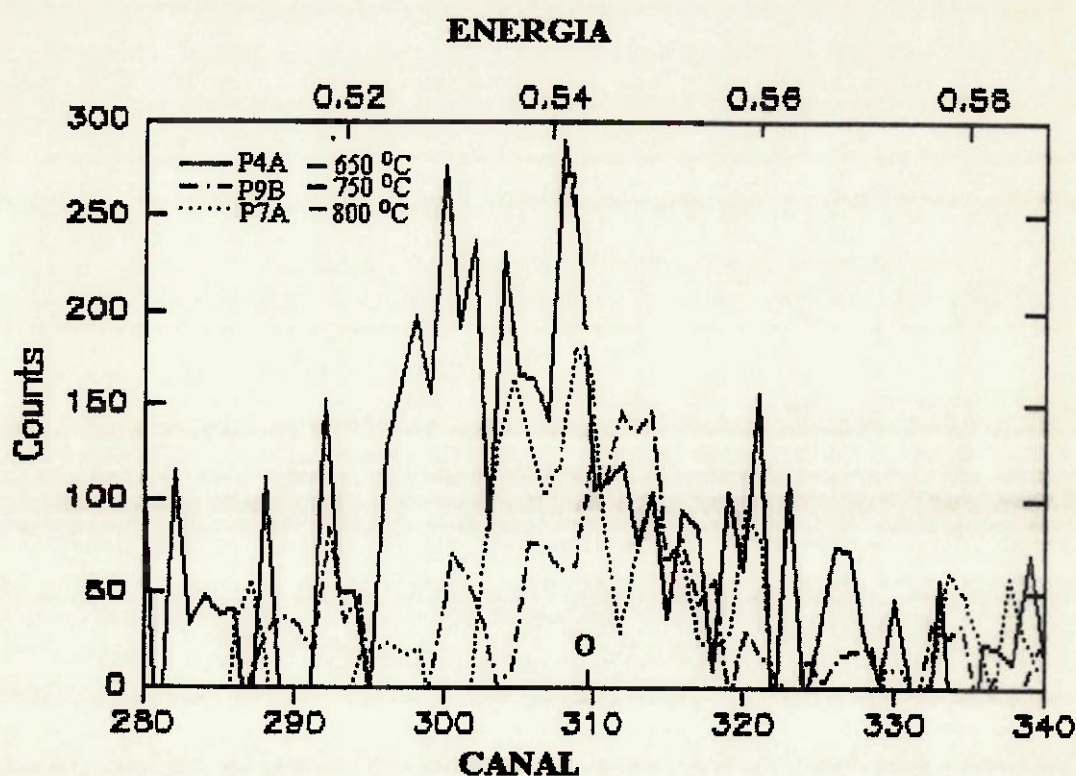


FIGURA 2.8: Ampliação dos espectros RBS na região do oxigênio, das amostras de  $TiSi_2$  formadas sobre Si-poli dopado

#### 2.3.1.3. Formação sobre Si-poli não dopado

Nos difratogramas da figura 2.9, referentes às amostras preparadas sobre Si-poli não dopado, observamos que a transição da fase  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54 começa a ocorrer

entre 700 e 750°C, pois já observamos picos de difração para  $\text{TiSi}_2$  fase C54 no difratograma da amostra recozida a 750°C, apesar da presença de picos de difração para a fase C49. Este dado justifica o valor intermediário de resistência de folha, que podemos observar na curva de resistência de folha (figura 3.c).

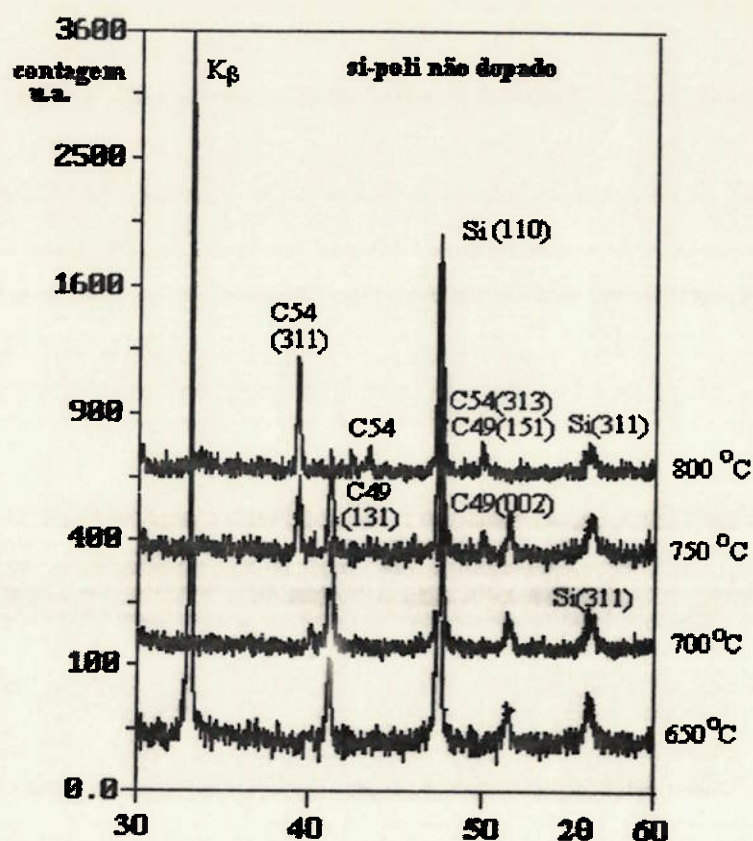
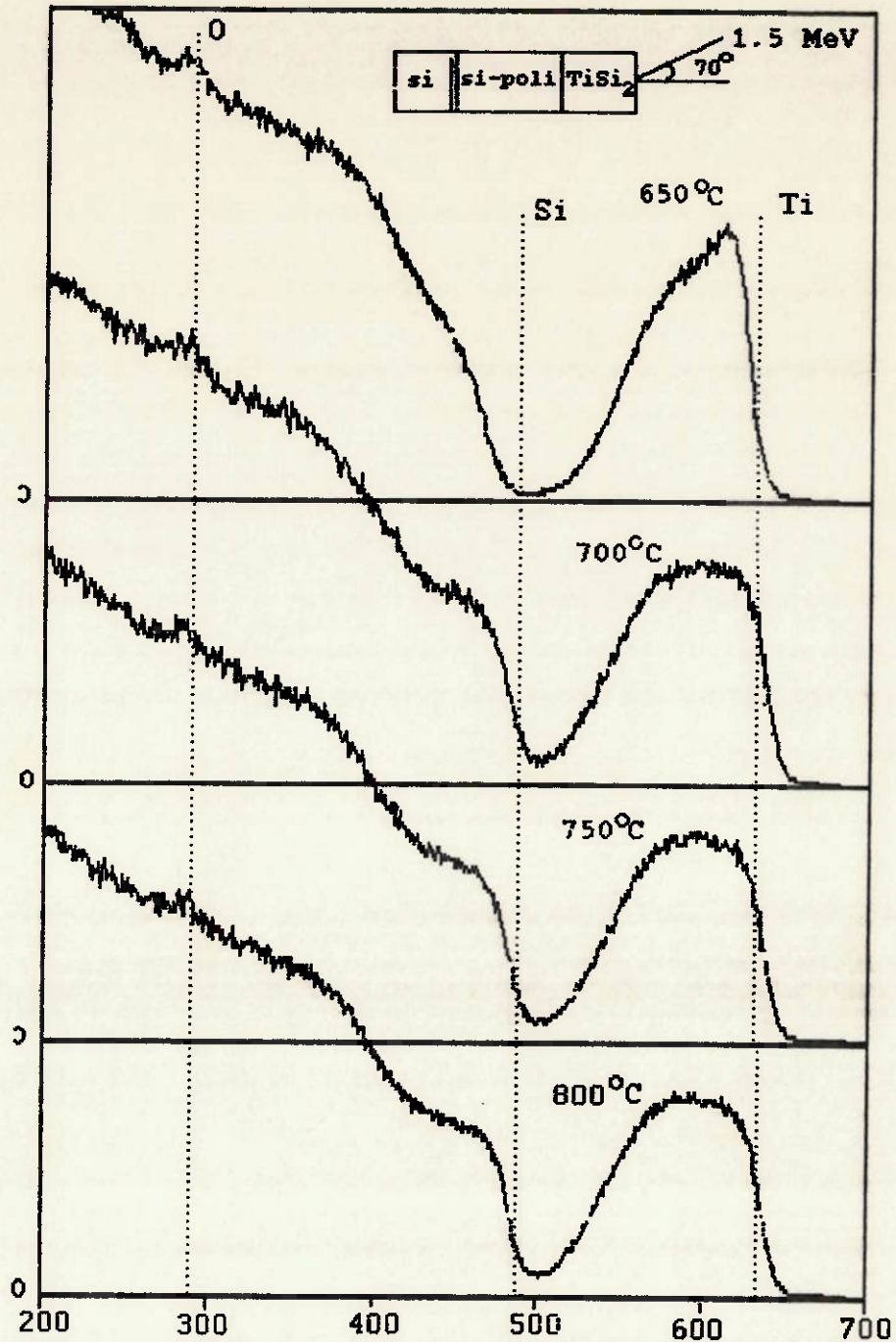


FIGURA 2.9: Difratogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  formadas sobre Si-poli não dopado

Das análise com RBS, figura 2.10, vemos que a camada de  $\text{TiSi}_2$  -C49 alcança a maior espessura em 700°C (80 nm) e se mantém aproximadamente igual para as outras temperaturas (90 nm) para amostra recozida a 800°C), confirmando desta maneira que a fase C49 se forma toda a 700°C, e depois só temos uma transição para a fase C54.



**FIGURA 2.10:** Espectros RBS das amostras de  $\text{TiSi}_2$  formadas sobre Si-poli não dopado

Ao contrário do que foi observado para o Si-poli dopado, aqui o sinal para o oxigênio se mantém aproximadamente igual em todas as amostras. Como todo o filme já se formou em  $700^\circ\text{C}$  é coerente que a camada em que o oxigênio está não mais se movimenta. Esta observação é confirmada através da figura

2.11, onde temos uma ampliação da região referente ao oxigênio destes espectros RBS.

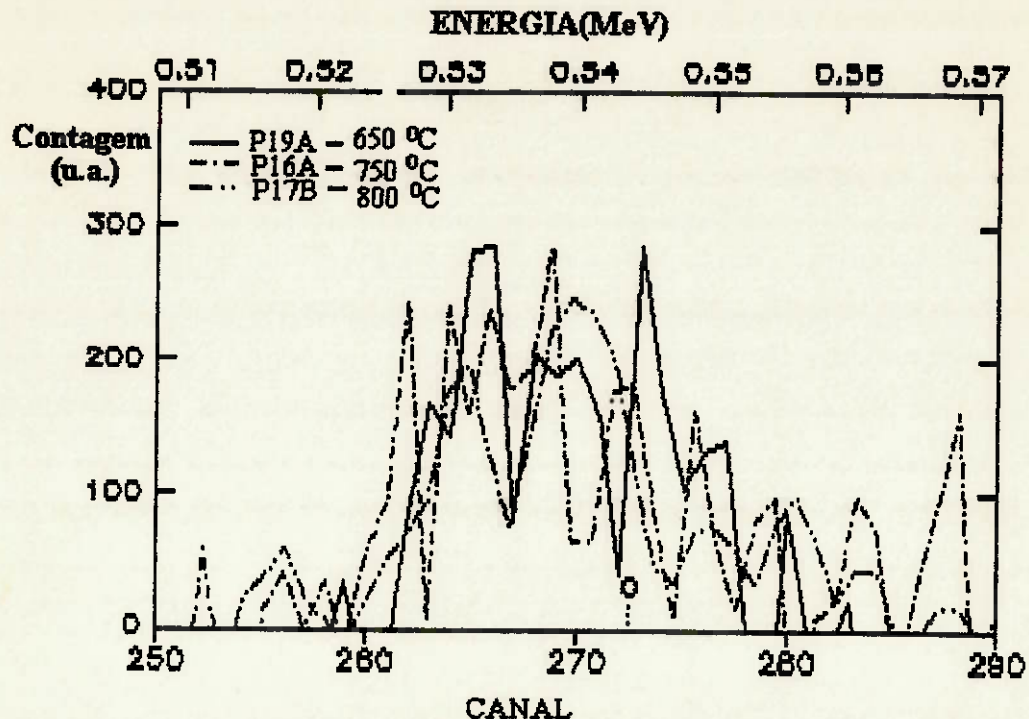


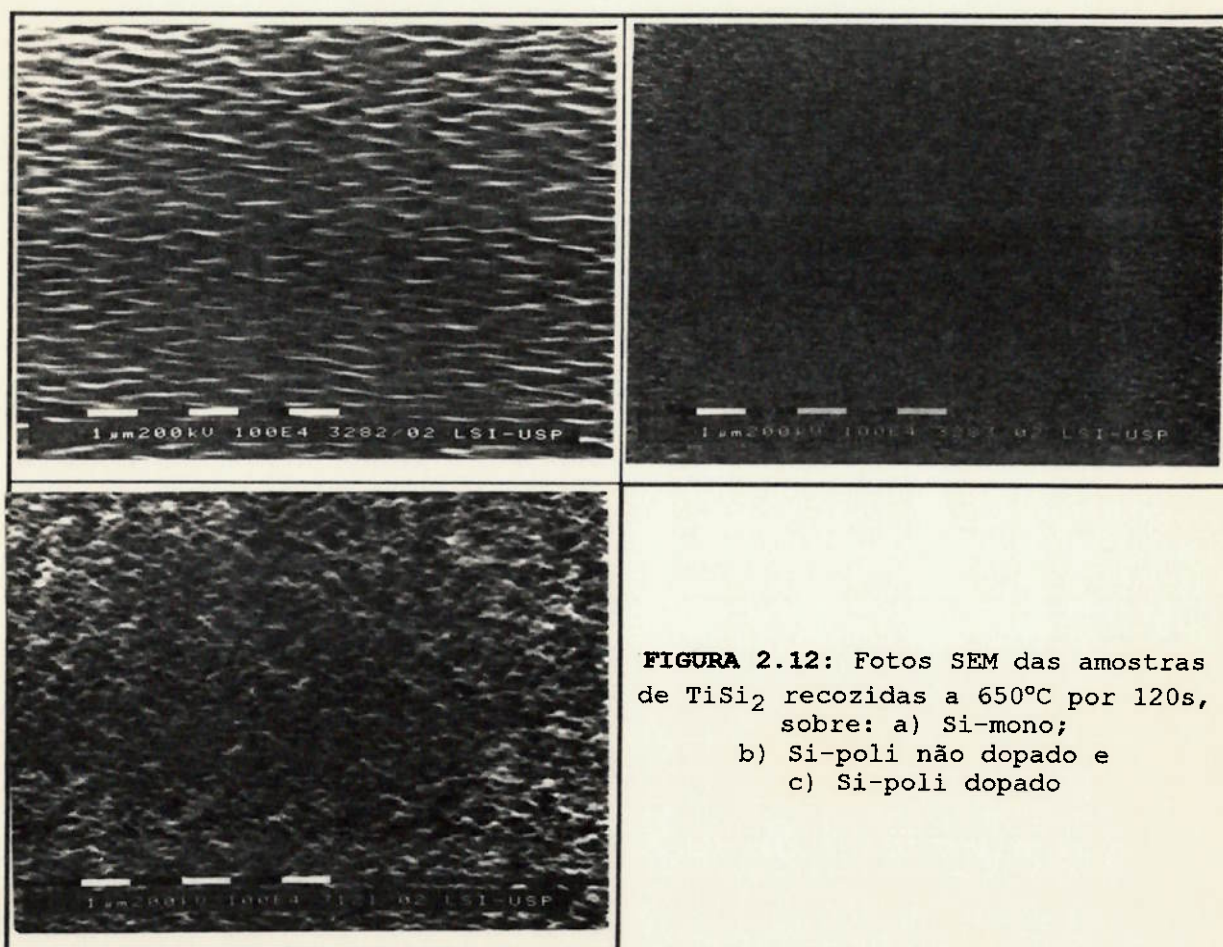
FIGURA 2.11: Ampliação dos espectros RBS na região do oxigênio, das amostras de  $TiSi_2$  formado sobre Si-poli não dopado

#### 2.3.1.4. Análise da Influência dos Substratos no Processo de Formação do $TiSi_2$ .

Não foram observadas as fases ricas em Ti como  $Ti_5Si_4$  e  $Ti_5Si_3$  para as amostras de Si-poli dopado e não dopado (figuras 2.6 e 2.9). Este fenômeno provavelmente é característico de reações sobre Si-poli. Beltran<sup>[6]</sup> cita este resultado em seus trabalhos, que anteriormente também foram observados por Murarka e Fraser<sup>[8]</sup>. Estes últimos atribuem a ausência destas fases em suas amostras à alta temperatura utilizada ( $>700^\circ C$ ) nos experimentos. Tu e Mayer<sup>[31]</sup> sugerem que

estes resultados podem ser devidos a fatores energéticos: relatam que para o caso de Si-poli existe um grande fluxo de silício durante a reação, favorecendo a formação das fases ricas em silício, por outro lado é energeticamente mais favorável a formação de 5 moléculas de  $\text{TiSi}$  ou  $\text{TiSi}_2$  do que a formação de uma molécula de  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  levando em consideração o número de átomos envolvidos [6,8,31].

O filme de siliceto de titânio sobre Si-poli que obtivemos, comparado ao filme obtido sobre Si-mono, se apresenta bastante rugoso, como podemos observar nas fotos obtidas das análises SEM (figura 2.12).



**FIGURA 2.12:** Fotos SEM das amostras de  $\text{TiSi}_2$  recozidas a  $650^\circ\text{C}$  por 120s, sobre: a) Si-mono; b) Si-poli não dopado e c) Si-poli dopado

Murarka e Fraser<sup>[8]</sup>, sugerem que a rugosidade observada nos filmes de  $\text{TiSi}_2$  é devida à variação no volume do filme de siliceto que está se formando, causada pelo movimento dos átomos de silício durante a reação. Esta contração no volume no filme de siliceto em relação ao volume inicial do filme metálico, leva à rugosidade observada. Além disso, o filme de siliceto, por ser bastante fino ( $\sim 100$  nm), tende a seguir a morfologia da superfície do Si-poli sobre o qual está sendo formado, explicando também a maior rugosidade observada nos filmes de siliceto formado sobre Si-poli.

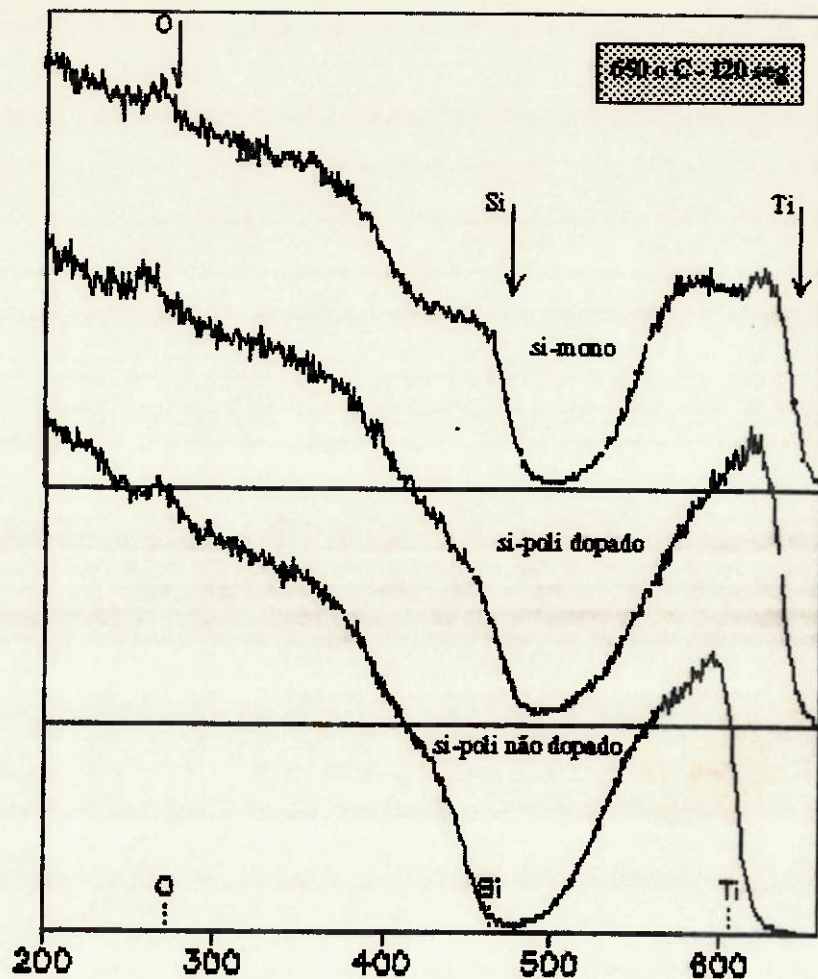
Os espectros RBS das amostras sobre Si-poli (figuras 2.8 e 2.10), apresentam os patamares referentes ao siliceto relativamente mais inclinados do que os obtidos das amostras preparadas sobre Si-mono. Pode-se atribuir esta observação à ondulações na interface Si-poli/siliceto<sup>[17,18]</sup>, e isto reforça ainda mais o comentado no parágrafo anterior.

No caso do Si-mono, estas ondulações podem trazer sérias implicações nas aplicações desta tecnologia em regiões de contato. Uma interface muito rugosa pode levar a perfurações na formação de contatos<sup>[2,40]</sup>. Muitos trabalhos tem sido desenvolvidos com o intuito de se diminuir a rugosidade da interface e conseqüentemente melhorar as características elétricas destas regiões<sup>[9,41,42]</sup>

As camadas de  $\text{TiSi}_2$ -C49 obtidas sobre Si-poli apresentam-se mais finas quando comparadas às obtidas sobre Si-mono nas mesmas condições de deposição e recozimento, como mostrado na



figura 2.13. Este fato caracteriza um atraso na cinética de formação do siliceto de titânio. Como este fenômeno é observado tanto no substrato dopado como no substrato não dopado, podemos dizer que existe uma influência do substrato na cinética de formação do siliceto.



**FIGURA 2.13:** Comparação entre espectros RBS das amostras com  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$  formadas sobre Si-mono, Si-poli não dopado e Si-poli dopado

Fatores que podem estar influenciando neste atraso da cinética de formação, são: a rugosidade do substrato de Si-poli<sup>[33]</sup>, contornos de grão, orientação cristalográfica do substrato<sup>[14,44]</sup>, que contribuem para os valores diferentes de

energias de interface do Si-poli e Si-mono<sup>[8,14,31]</sup>, tensão (stress), e quantidades diferentes de contaminantes na interface Si/Ti<sup>[17,23,29,38]</sup>.

A cinética de formação do siliceto de titânio, é limitada por difusão e segue lei parabólica com o tempo,  $(\alpha t^{1/2})$  <sup>(23,30,44)</sup>. Na formação do siliceto sobre Si-poli, de acordo com os resultados apresentados neste trabalho, observamos que outro mecanismo está limitando a reação. Podemos supor que, sendo os átomos de silício as espécies que se difundem durante a reação com titânio<sup>[6,9,10]</sup>, tais átomos são liberados na interface Si/siliceto e devem migrar através da camada de siliceto que está se formando, para reagir com o metal na interface siliceto/metal. Se a espessura final é menor, há uma liberação menor de átomos de silício na interface Si/siliceto, e daí podemos concluir que a reação está sendo limitada pela interface, e portanto, que o substrato está influenciando na cinética de reação. Este fenômeno pode ser atribuído tanto à rugosidade do substrato, quanto à contornos de grãos e a diferenças na energia de interface.

Em vários estudos<sup>[14,24,43,44]</sup>, os autores relacionam a energia de interface e de superfície em função de orientação e tipo de substrato, às diferenças encontradas na formação do siliceto de titânio e, propõem modelos para explicar os seus resultados.

H.Jeon e colaboradores<sup>[14]</sup> estudaram a formação do siliceto de titânio sobre substratos de Si-mono com orientação (100) e

(111). Apresentam a partir dos resultados, um modelo que determina a formação do siliceto e as suas características, através da formação de ilhas de siliceto sobre o substrato. O formato destas ilhas é dado pela orientação do substrato. Demonstra-se que diferenças na morfologia do filme de  $\text{TiSi}_2$ , como a rugosidade, tamanho de grão e na temperatura de transição de  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$  para  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$ , são fortemente influenciados pela morfologia da interface. A figura 2.14 mostra este modelo.

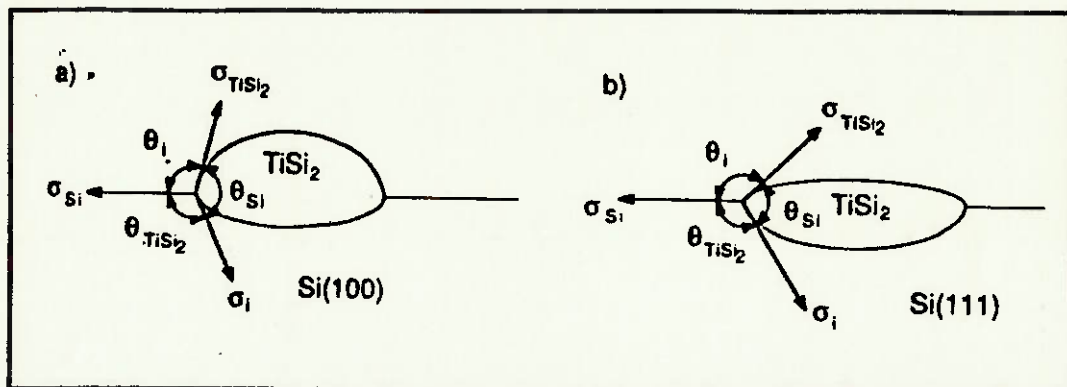


FIGURA 2.14: Representação esquemática da secção transversal das ilhas de  $\text{TiSi}_2$  formado sobre Si(100) e Si(111) [14].

Deste modelo obtém-se que, uma camada contínua de filme ao invés de ilhas será obtida quando as energias de superfície seguirem a seguinte relação:

$$\sigma_f + \sigma_i < \sigma_s$$

onde  $\sigma_f$ ,  $\sigma_i$  e  $\sigma_s$  correspondem às energias de superfície do filme, da interface e do substrato respectivamente, em  $\text{erg/cm}^2$ .

As energias de interface e superfície, por unidade de área, podem ser modeladas como tensão de superfície, que são balanceadas como mostrado na figura 2.14. As tensões de superfície são tratadas com soma de vetores no ângulo de contato, e as tensões de superfície são obtidas das expressões:

$$\sigma_{Si}/\sin\theta_{Si} = \sigma_i/\sin\theta_i = \sigma_{TiSi_2}/\sin\theta_{TiSi_2}$$

$$\sigma_{Si} = \sigma_i[\cos(\pi - \theta_{TiSi_2})] + \sigma_{TiSi_2}[\cos(\pi - \theta_i)]$$

Os resultados obtidos na referência [14], indicaram diferenças significativas nos valores de energia de interface, e pequena diferença na energia de superfície do  $TiSi_2$  para as duas orientações de substrato. Este resultado pode ser devido às diferentes orientações das ilhas de  $TiSi_2$  e do substrato de Si. A influência das energias de interface são relacionadas ao recobrimento da superfície do Si com uma camada contínua de siliceto, e também à penetração destas ilhas no substrato. Os autores observaram que sobre Si(111) há um melhor recobrimento pela camada de siliceto e também uma maior penetração das ilhas no substrato. Esta maior penetração das ilhas no substrato resulta em uma interface mais rugosa.

C.A.Pico e M.G.Lagalli<sup>[44]</sup> obtiveram crescimento parabólico com o tempo ( $\alpha t^{1/2}$ ) para a formação do disiliceto sobre Si(100), e crescimento linear com o tempo ( $\alpha t$ ) para a formação sobre Si(111). Expõem alguns possíveis modelos para justificar os resultados. Tais modelos são baseados em mecanismos de difusão localizados na interface. Um dos modelos propõe que uma

barreira na interface pode ser causada pela reação entre o Si difundindo e a matriz da fase que está se formando. Assumindo que uma camada não vai se formar até que a anterior esteja completa, o crescimento será limitado pelo movimento dos átomos próximos desta interface para locais onde possa reagir.

Os dois trabalhos comentados acima apresentam, a orientação cristalográfica, como causa das diferenças entre os filmes obtidos. Os autores relacionam esta diferença, basicamente, com as energias de interface<sup>[14]</sup> e o mecanismo de crescimento do filme<sup>[44]</sup>. Os substratos utilizados no presente trabalho, si-mono e si-poli, apresentam orientação (100) e (110) respectivamente. Pode-se considerar que a diferença de orientação, que se refletirá diretamente nas energias de interface e superfície, está colaborando nas variações obtidas nos filmes de siliceto. Esta diferença é observada na cinética de reação, determinada pela espessura da camada; e também na morfologia do filme através das diferenças de orientação cristalográfica dos filmes obtidos sobre Si-mono e Si-poli, conforme podemos observar nos difratogramas correspondentes.

Z.G.Xiao e colaboradores<sup>[24]</sup> demonstram que, as diferenças observadas durante a formação do disiliceto sobre substratos de Si-mono e Si-amorfo, estão relacionadas com a taxa de nucleação, dada pela equação:

$$R \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

onde a energia de ativação  $\Delta G^*$  é diretamente proporcional à energia de interface  $\Delta\sigma$ , e inversamente proporcional à energia livre química do sistema  $\Delta G$ , e é dada pela equação:

$$\Delta G^* \propto (\Delta\sigma)^3 / (\Delta G)^2$$

Como as energias de interface variam de acordo com o substrato (neste caso Si-mono ou Si-amorfo), levam a um valor de energia de ativação diferente e conseqüentemente a uma diferente taxa de nucleação. Também é mencionado pelos autores, que o Si-amorfo possui uma maior energia interna ( $\Delta U$ ) em relação ao Si-mono. Tal diferença leva a um valor da energia de ativação diferente para os dois substratos. Este mecanismo vai se refletir diretamente nas características do filme final.

Vários também são os trabalhos que tratam da formação do siliceto de titânio sobre Si-poli, [16,28,32,33,34,41]. C.X.Dexin [28] estudou a formação do siliceto de titânio sobre substratos de Si-poli não dopado e comparou com a formação sobre Si-mono. Descreve um comportamento diferente na formação do siliceto de titânio sobre Si-poli, através de variação dos valores da resistência de folha. Apesar disso, nenhuma correlação entre a espessura obtida e o tipo de substrato é apresentada.

Todos os resultados dos trabalhos convergem para variações de energia de interface e tensão superficial. Podemos concluir então que existem diferenças consideráveis na formação do siliceto de titânio, relacionadas com o substrato utilizado. No presente trabalho diante das técnicas de análise

utilizadas, não foi possível obter mais dados relacionados com variação de energias de superfície e de interface, para eventualmente aplicar os modelos propostos pelos autores acima, e apresentar mais resultados.

Fica claro então, a necessidade de um trabalho mais cuidadoso, utilizando-se de outras técnicas de análises, como TEM, para avaliar estas grandezas, e relacionar a influência do substrato de Si-poli às diferenças de formação do siliceto de titânio.

Além da variação na espessura do filme de siliceto de titânio com a fase C49, obtida quando se comparam os substratos sobre os quais o filme foi formado (Si-poli ou Si-mono), observamos também que a transição de  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54 ocorre em uma temperatura mais baixa para a formação sobre Si-poli não dopado. Neste caso existe, também, uma influência do substrato de Si-poli. Simulações dos espectros RBS, revelam a mesma espessura (~80 nm) para a amostra de Si-poli não dopado recozida a 700°C (com a fase C49) e a amostra recozida a 750°C (com a fase C54), mostrando que na temperatura em que ocorreu a transição a maior espessura do filme com a fase C49 já havia sido encontrada. Então deve haver uma diferença no filme de  $TiSi_2$ -C49, relacionada com o substrato sobre o qual foi formado, em função de tamanho de grão, densidade de defeitos, que está determinando este adiantamento na temperatura de transição.

A energia de ativação necessária para a transição de  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$  para  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$  é fortemente dominada pelos fatores geométricos que influenciam a energia livre, como tamanho de grão e superfícies, pela geometria da amostra e pelas impurezas<sup>[45]</sup>. Filmes com grãos menores mudam de fase em temperaturas mais baixas. Um maior número de contornos de grãos contribuem para a mais rápida eliminação de defeitos e um processo mais rápido de recristalização.

Além disso, quando comparamos os substrato de Si-poli dopado com Si-poli não dopado, através das medidas de resistência de folha (figura 2.3.b e c) e dos difratogramas (figuras 2.6 e 2.9), podemos atribuir o atraso observado à presença do fósforo no substrato dopado<sup>[16,33]</sup>.

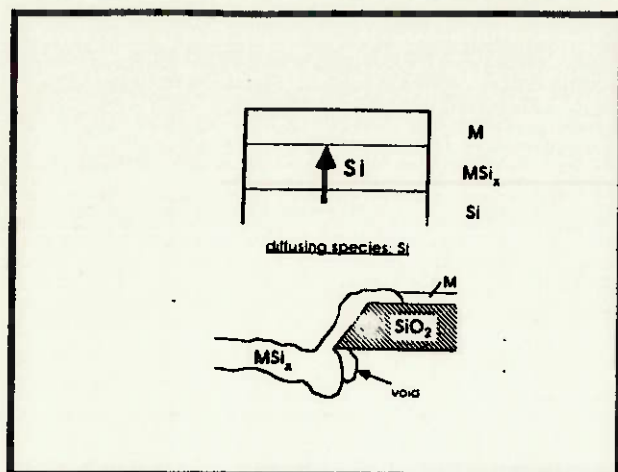
Quando o  $\text{TiSi}_2$  é formado sobre Si-poli dopado com fósforo, observa-se que a dose de fósforo bem como a espessura de metal depositado têm um papel fundamental. Wong e colaboradores<sup>[33]</sup>, reportam que para doses de fósforo maiores do que  $9\text{E}15$  íons/ $\text{cm}^2$  observa-se uma diminuição na espessura do  $\text{TiSi}_2$ , até que para um valor de  $5\text{E}16$  íons/ $\text{cm}^2$  o filme de  $\text{TiSi}_2$  apresenta-se descontínuo. Observa-se também um crescimento de grão no Si-poli quando dopado com alta dose de P, durante o recozimento. O autor descreve também que o fósforo segrega em contorno de grão do Si-poli na temperatura em que o siliceto é formado ( $\sim 650^\circ\text{C}$ ) na forma de fosfeto de Ti ( $\text{TiP}$ ), e que o fosfeto de Ti é mais estável do que o  $\text{TiSi}_2$  sendo a sua energia de formação  $\Delta H = -62\text{Kcal/mole}$ , enquanto que para o  $\text{TiSi}_2$  é de  $\Delta H = -32\text{Kcal/mole}$ .



O substrato de Si-poli e o fósforo tem um papel importante na transição de fases, como pôde ser observado, e é difícil estabelecer qual destes fatores estão influenciando mais na transição de fase, em filmes de siliceto formados sobre Si-poli dopado. Um estudo mais cuidadoso e detalhado, utilizando-se de técnicas de análise que permitam obter perfis de dopantes como SIMS ou AES, e assim relacionar a concentração e a distribuição destes com a formação do siliceto, é de grande interesse para esclarecer melhor os fenômenos observados.

### **2.3.2. Formação do $TiSi_2$ em Duas Etapas Térmicas**

É possível produzir filmes de  $TiSi_2$ -C54 em uma única etapa térmica. Mas para aplicação deste material em tecnologia Salicide, é necessário evitar que se forme siliceto sobre o óxido espaçador. Na formação do siliceto auto-alinhado, o filme metálico é depositado sobre toda a superfície da amostra, e é feito reagir somente nas regiões onde existe silício. Mas em temperaturas altas ( $>700^\circ C$ ), é possível a reação entre o Ti e o substrato de  $SiO_2$  dos espaçadores, causando então curto-circuitos entre as regiões de fonte/dreno e porta. Também, sendo o Si a espécie difusora da reação, este pode migrar da região de porta por sobre o óxido espaçador, causando "buracos" sob o óxido espaçador. A figura 2.15 ilustra este fenômeno.



**FIGURA 2.15:** Representação esquemática da influência do movimento do Si, durante a reação de formação do siliceto nas regiões de porta de dispositivos MOS<sup>[7]</sup>.

É possível evitar estes fenômenos através da reação em duas etapas. Na 1ª etapa, promove-se a reação entre Ti e o silício do substrato em temperatura em que não ocorre a reação com o SiO<sub>2</sub>. Uma corrosão seletiva remove a camada de Ti não reagido que está sobre o óxido espaçador; usa-se normalmente uma solução química composta de 5H<sub>2</sub>O : 1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:1 NH<sub>4</sub>OH por 15 min, que remove o Ti sem atacar o siliceto. A 2ª etapa térmica completa a reação, promovendo a transformação do filme de siliceto para a fase mais estável e de menor resistividade C54.

Apresentamos, a seguir, um estudo da formação do siliceto em duas etapas, com o objetivo de determinar condição de processo, (tempo e temperatura) em que se obtém um filme de siliceto com o menor valor de resistência de folha. Este intervalo de tempo e temperatura, deve considerar também as possíveis interações do metal com o óxido espaçador. Este item não será tratado no presente trabalho, mas deve ser sempre

levado em consideração na implementação de processos de obtenção de silicetos de titânio.

Com o objetivo de encontrar a condição de processo, preliminarmente amostras de Si-poli recozidas a 650°C na primeira etapa térmica foram submetidas a recozimentos a 850, 900 e 1000°C, por 60s.

Observamos que a amostra recozida a 1000°C apresenta sinais de degradação do siliceto, demonstrados através dos valores de resistência de folha, resumidos na tabela 2.2, e também do espectro RBS correspondente, figura 2.16, onde pode-se ver que o patamar referente ao Si no espectro não apresenta uma definição na região do siliceto, sendo inclusive impossível de se realizar qualquer cálculo a partir deste espectro.

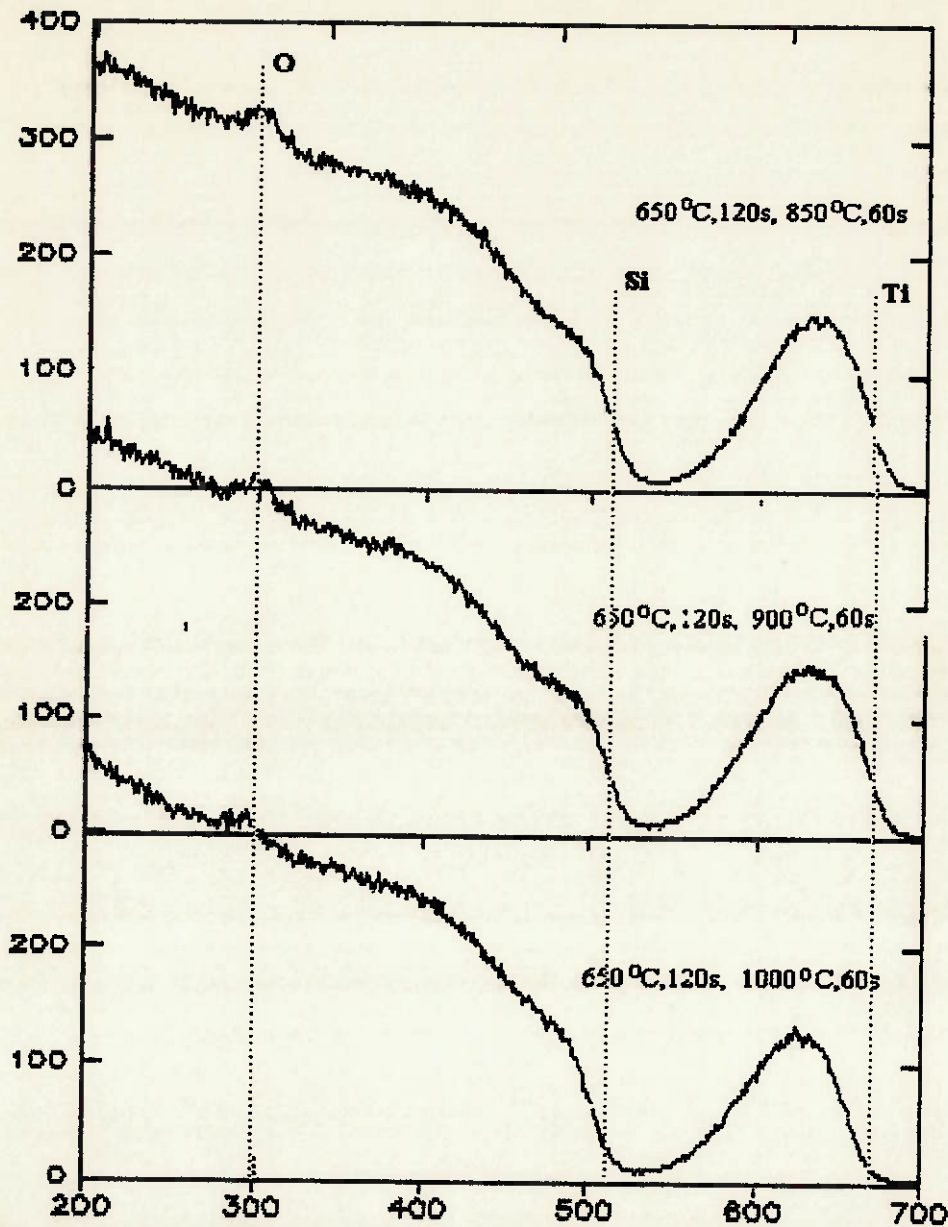
**TABELA 2.2** : Valores de resistência de folha espessura e resistividade obtidas para amostras submetidas a 2° etapa térmica .

Substrato	Amostra	Temp (°C)	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$R_s$ após etch ( $\Omega/\square$ )	$R_s$ 2ª etapa ( $\Omega/\square$ )	espessura (nm)	$\rho$ ( $\mu\Omega.cm$ )
Si-poli	P11B	650	8.94	9.86	2.77	60	18.54
	P4A	900	8.71	9.91	3.53	*	-
	P8A	1000	8.78	10.7	5.45	*	-

\* amostras que degradaram

Os picos para o oxigênio observados na superfície das amostras provavelmente são provenientes do óxido de silício que se formou, pela reação do silício que migrou através do

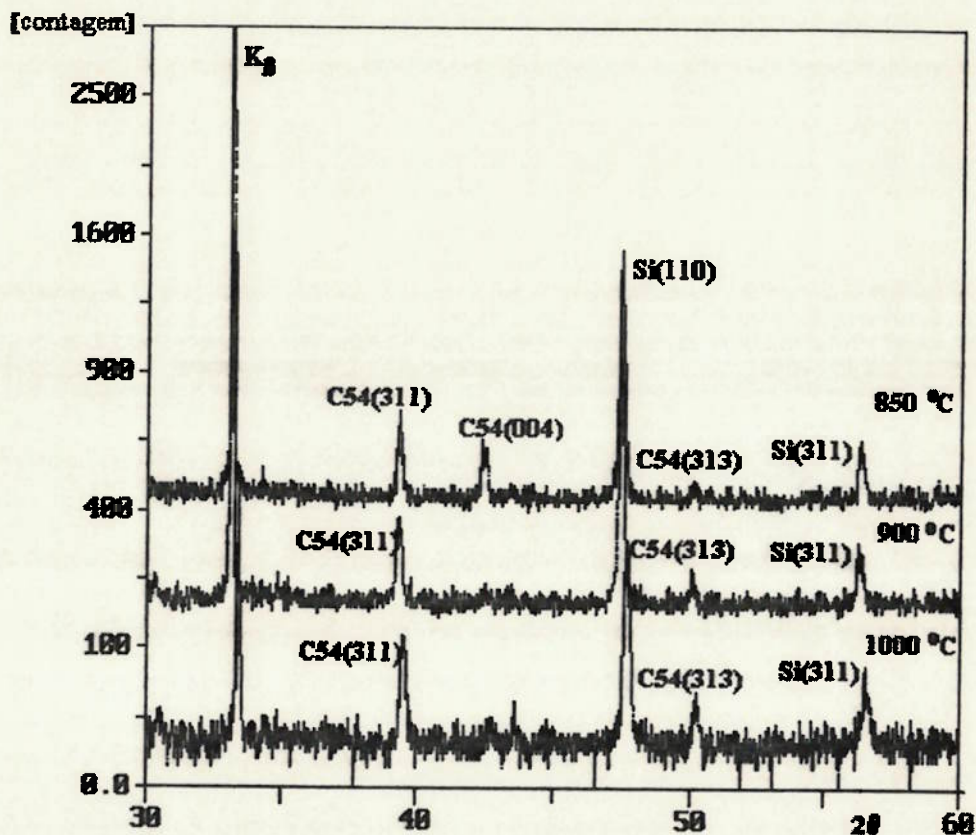
siliceto para a superfície, com o oxigênio presente no ambiente de recozimento.



**FIGURA 2.16:** Espectro RBS das amostras recozidas inicialmente a 650°C, e na segunda etapas térmica a 850, 900 e 1000°C, mostrando a degradação do filme de siliceto através da inclinação do patamar do Ti.

Os difratogramas apresentados na figura 2.17, mostram que o filme se converteu todo para  $TiSi_2$ -C54. Mas as amostras

recozidas a 900 e 1000°C, não apresentam pico de difração para  $\text{TiSi}_2$ -C54 com orientação (004), enquanto que a amostra recozida a 850°C e que não degradou apresenta este referido pico. Isto pode indicar que também ocorreu alguma degradação para as amostras recozidas a 900°C. De qualquer forma o siliceto segue a orientação do substrato, neste caso Si-poli com orientação (110) (311).

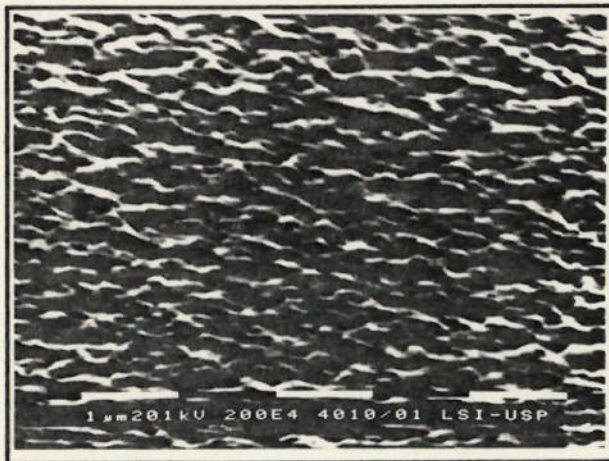


**FIGURA 2.17:** Comparação entre os difratogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  recozidas inicialmente a 650°C, e na 2ª etapa térmica a 850, 900 e 1000°C.

A foto SEM da amostra recozida a 1000°C apresenta um filme bastante rugoso, e pode-se ver claramente o fenómeno de

aglomeração do filme de siliceto, que leva ao alto valor de resistência de folha.

Então, a 2ª etapa térmica para a formação de siliceto de titânio sobre Si-poli, deve ser realizada em temperaturas até 900°C, pois acima disso o filme já apresenta sinais de degradação [33,34].



**FIGURA 2.18:** Foto SEM da amostra que degradou, mostrando o filme de siliceto aglomerado.

A partir destes resultados, selecionamos as amostras de Si-poli dopado e Si-mono restantes recozidas na 1ª etapa em 650, 700 e 750°C (aquelas que tinham filme de  $TiSi_2$ -C49). Estas amostras foram submetidas a 2ª etapa térmica a 850°C e 60s.

A tabela 2.3 apresenta os valores de resistência de folha, espessura e resistividade obtidos, para as amostras submetidas à 2ª etapa de tratamento térmico.

**TABELA 2.3** : Valores de Resistência de Folha para as amostras com 2° etapa térmica a 850°C

Substrato	Amostra	Temp (°C)	R <sub>s</sub> (Ω/□)	R <sub>s</sub> etch (Ω/□)	R <sub>s</sub> 2ª etapa (Ω/□)	espessura (nm)	ρ (μΩ.cm)
Si-mono	R15A	650	10.00	10.4	2.47	80	21.3
	R15B	700	9.94	10.2	2.94	90	29.1
	R16B	750	9.26	9.63	2.20	90	21.2
Si-poli dopado	P11B	650	8.94	9.86	2.77	60	18.5
	P9A	700	7.90	8.20	3.53	75	30.5
	P9B	750	7.44	9.89	2.29	75	18.8

Dos dados da tabela observamos que, apesar de fornecer o filme com maior espessura, as amostras recozidas a 700°C, 120s e 850°C, 60s nos fornece o maior valor de resistência de folha e resistividade, para os dois substratos estudados.

Observamos também que todas as amostras apresentam a fase C54, dados estes confirmados pela medidas de difração de Raio-X e RBS. A morfologia da superfície do filme não apresenta nenhum sinal de degradação, e possui a mesma aparência observada por análise SEM nestas amostras na 1ª etapa térmica.

## 2.5. CONCLUSÕES

Comparando os filmes de siliceto de titânio obtidos, baseando-se nos substratos utilizados, observamos um filme de TiSi<sub>2</sub>-C49 com menor espessura sobre os substratos de Si-poli

em relação ao substrato de Si-mono. Esta menor espessura do filme de siliceto caracteriza um atraso na cinética de formação da fase C49 sobre Si-poli. Este atraso pode ser atribuído às diferenças nas energias de interface e de superfície dos substratos, determinadas pela rugosidade e por diferenças de orientação cristalográfica. Concluimos também que esta menor espessura indica que a reação nesta faixa de tempo e temperatura está sendo limitada pela interface.

Ainda, comparando os substratos de Si-poli com Si-mono, observamos um adiantamento na transição de  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54 nos filmes formados sobre Si-poli não dopado. Novamente temos uma influência do substrato de Si-poli. Este adiantamento pode ser determinado pelas componentes geométricas da energia de ativação, como tamanho de grão, superfícies e defeitos, e também pela espessura do filme de siliceto. Assim a influência do substrato nas características do filme de siliceto fica evidente em nosso trabalho.

Observamos também, um atraso na transição da fase C49 para a fase C54, nos silicetos formados sobre Si-poli dopado em relação ao Si-poli não dopado. Este atraso é atribuído à presença do fósforo no substrato dopado.

A melhor condição encontrada para a formação do siliceto em duas etapas é  $650^\circ C$ , 120s e  $850^\circ C$ , 90s. Apesar das amostras recozidas a  $700^\circ C$  apresentarem um filme mais espesso, apresentaram também o maior valor de resistência de folha que inviabiliza adotar esta temperatura na 1ª etapa térmica.



Os filmes formados em duas etapas térmicas sobre Si-poli, com a segunda realizada a 900°C, apresentam um início de degradação, mostrando que os silicetos formados sobre Si-poli com a fase C49 apresentam estabilidade para recozimentos efetuados até esta temperatura. Para uma aplicação prática deste trabalho, verificamos que a 2ª etapa térmica deve ser efetuada em temperaturas menores que 900°C e tempos menores que 60s.

## CAPÍTULO III

### ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE UMA CAPA DE SI-AMORFO DEPOSITADA SOBRE O FILME METÁLICO, NA FORMAÇÃO DO SILICETO DE TITÂNIO

#### 3.1. INTRODUÇÃO

Impurezas como C, O, Cu, etc<sup>[30]</sup> presentes durante a reação de formação do siliceto de titânio através de par de reação Si/Ti, tem um papel fundamental nos resultados. Dentre estas destaca-se o oxigênio, que quando presente na reação causa: atraso na cinética de formação do siliceto<sup>[18-20]</sup>, formação de fases ricas no metal<sup>[20,30]</sup>, atraso na transição para a fase mais estável C54<sup>[17]</sup> e modificações nas propriedades do filme<sup>[18,19]</sup>.

Existem, basicamente, 3 formas de contaminação que podem levar à presença de quantidades consideráveis de oxigênio na reação:

- incorporação ao filme durante a etapa de deposição (por evaporação ou sputtering), se o vácuo na câmara não for mantido em valores adequados, ou ainda se o gás de processo não for de boa qualidade<sup>[17,22,23,38,51]</sup>;

- absorção do ambiente da sala durante o transporte entre a câmara de deposição e a câmara de recozimento, formando óxido de Ti na superfície da amostra<sup>[18,38]</sup>. Este fenômeno pode levar à formação de camadas de até 10 nm de óxido de titânio na amostra<sup>[52]</sup> devido à grande afinidade entre oxigênio e o

titânio. Este óxido forma-se mesmo em temperatura ambiente<sup>[18]</sup>, e a sua composição não é bem estabelecida.

- incorporação do ambiente de recozimento, durante a etapa térmica, mesmo quando são usados gases de processo com concentrações mínimas de oxigênio. Em recozimentos realizados em fornos à vácuo, o oxigênio residual na câmara é suficiente para interferir na reação<sup>[32,52]</sup>.

Além disso, pode-se ter oxigênio livre proveniente da dissolução do óxido interfacial, pelo titânio, que é liberado para a reação<sup>[18,20,30]</sup>. Vale somente ressaltar que a presença do óxido de interface, bem como a sua espessura, estão relacionados com a limpeza química inicial a que as amostras são submetidas, e também com a qualidade dos reagentes químicos e da água, usados neste processo.

Muito trabalho tem sido realizado com o objetivo de controlar a contaminação por oxigênio durante a formação do  $TiSi_2$ <sup>[6,24,30,31,33]</sup>. Dentre as várias soluções apresentadas, temos a realização de processo de deposição em ultra alto vácuo<sup>[14,24]</sup>, recozimento das amostras com a face com metal voltada para outra lâmina de silício<sup>[23]</sup>, ou protegida do ambiente dentro de ampolas de quartzo<sup>[44]</sup>, e a deposição de uma fina camada de silício amorfo (Si-a) sobre o metal para impedir a entrada do oxigênio durante o recozimento<sup>[23,38,51,53]</sup>.

O uso de uma capa de silício amorfo, depositada sobre o filme de Ti, visa impedir a incorporação de oxigênio do ambiente de recozimento térmico rápido (RTP), no filme

metálico, durante o processo de formação do siliceto. Este processo oferece, também, uma vantagem a mais, que é a possibilidade de manter as características do processo de silicetização autoalinhada<sup>[53]</sup>.

Uma das etapas do processo autoalinhado, é a deposição de uma camada do metal, em toda a superfície da lâmina, após a definição as regiões de fonte, dreno e porta e da linhas de interconexão. A camada adicional de Si-a, depositada sobre esta camada de metal, apenas impede a incorporação de oxigênio do ambiente de recozimento, mas não interfere na reação do metal com o substrato nas regiões desejadas.

Sendo esta camada de Si-a bastante fina, os produtos da reação com o Ti serão basicamente silicetos ricos em metal<sup>[27]</sup>, (semelhante àqueles formados sobre o óxido espaçador). Estes silicetos, juntamente com as impurezas que se acumulam na superfície da lâmina após a reação, são facilmente removidos pelas soluções de corrosão seletiva, comumente usadas no processo Salicide convencional<sup>[1,31]</sup>.

Desta maneira, o processo de silicetização autoalinhada é mantido, sem a necessidade de introduzir novas etapas às já existentes no processo de fabricação de um dispositivo. Além disso nenhuma adaptação aos equipamentos e ao próprio processo são necessários.

Sabemos que a espessura do filme de Si-a bem como a forma com que este é depositado sobre o filme de Ti têm influência na formação do filme de siliceto<sup>[6]</sup>.

Para camadas de Si-a muito finas (<5 nm) o silício se difunde muito rapidamente, e acaba permitindo que o oxigênio seja absorvido antes do início da formação do siliceto. Acabamos assim com a mesma situação em que não se utiliza capa. Espessuras de capa muito espessas (>10 nm), permitem que se forme duas frentes de silicetização, uma que vem da superfície da lâmina e outra que vem da interface substrato/titânio. O oxigênio resultante da dissolução do óxido nativo é concentrado e fica preso na interface Si/Siliceto, servindo como uma barreira de difusão para o Si do substrato. Conseqüentemente a camada de siliceto resultante é mais fina, o que não é desejável.

Estudaremos então neste capítulo, a influência de uma capa de Si-a depositada sobre o filme de Ti, na formação do siliceto considerando duas espessuras de filme de Si-a, 5 e 10 nm sobre os dois substratos já estudados, Si-mono e Si-poli. Comparamos os resultados obtidos, com aqueles do estudo de formação do siliceto sem capa, realizado no capítulo anterior.

### **3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

Preparamos dois conjuntos de experimentos para verificar a influência da capa e da espessura. O primeiro, com uma capa de 5 nm de Si-a sobre o filme metálico, e o segundo, com uma capa de 10 nm de Si-a. O filme de Si-a, foi depositado seqüencialmente ao filme de Ti, sem a quebra do vácuo dentro da câmara, para preservar a interface metal/Si-a.

Utilizamos dois dos substratos estudados anteriormente: silício monocristalino (Si-mono) e silício policristalino dopado (Si-poli), e mantivemos a mesma espessura de metal (40 nm), para permitir comparação entre os resultados. O equipamento de deposição e condições de processo foram os mesmos utilizados para as amostras do Capítulo II.

Todas as lâminas sofreram limpeza RCA completa, e imediatamente antes de serem colocadas na câmara de deposição, foram submetidas a uma corrosão em solução de HF (1:50), por 2 minutos, para remover o óxido nativo.

As condições de tempo e temperatura, bem como o equipamento de recozimento térmico rápido, foram os mesmas utilizadas no capítulo II, para obtenção das duas fases do siliceto de Ti. Trabalhamos portanto, na faixa de transição de fases (C49 para C54) do siliceto de titânio; assim temos condições de comparar as amostras com capa de Si-a com as anteriores, preparadas de maneira convencional e, verificar se a capa influencia na formação do siliceto e na transição de fases.

As análises do filme, foram realizadas nos mesmos equipamentos e com as mesmas condições de medida descritas no Capítulo II, afim de permitir a comparação entre os resultados.

### 3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 3.1 temos um resumo dos valores obtidos de resistência de folha, espessura e resistividade, dos filmes de siliceto formados, para as amostras sem capa e com capa de 5 e 10 nm, recozidas nas condições descritas anteriormente.

**TABELA 3.1:** Comparação dos valores de resistência de folha para as amostras com capa de 5 e 10 nm de Si-a

Capa	Temp (°C)	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )		$R_s$ após remoção seletiva ( $\Omega/\square$ )		Espessura do $TiSi_2$ (nm)		Resistividade de $\rho$ ( $\Omega/\square$ )	
		Mono	Si-poli	Mono	Si-poli	Mono	Si-poli	Mono	Si-poli
sem capa	650	10.0	8.71	10.4	9.91	80	60	83.20	59.46
	700	9.94	7.90	10.2	8.39	90	75	91.80	62.92
	750	9.26	7.44	9.63	7.84	90	75	86.67	58.80
	800	2.05	2.04	2.13	2.11	-	-	-	-
5 nm	650	6.93	6.43	10.50	10.60	110*	100	115.5	106.0
	700	1.70	2.42	2.56	2.62	110*	100	28.16	26.2
	750	2.20	1.55	1.58	2.67	-	-	-	-
	800	1.91	1.60	1.63	2.04	-	-	-	-
10nm	650	7.24	6.40	10.20	8.60	110	100	112.2	86.0
	700	2.20	1.90	2.22	2.01	105	100	23.1	20.1
	750	1.96	1.65	2.58	1.67	-	-	-	-
	800	2.28	1.70	2.98	1.75	-	-	-	-

(\*) Amostras em que o filme descolou durante o processo de recozimento térmico rápido

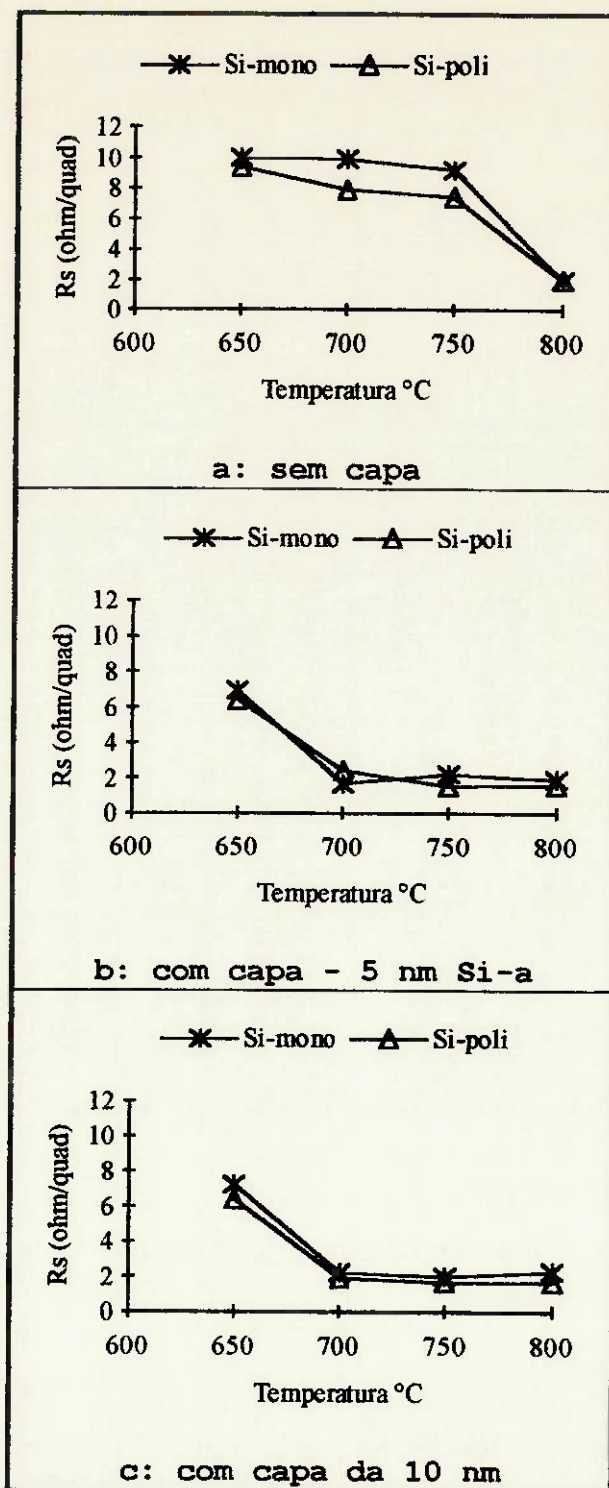
Observamos que as espessuras do siliceto formado com capa são maiores do que as obtidas sem a capa. Para uma camada inicial de 40 nm de Ti obtivemos ~100 nm de siliceto e uma

razão de 2,5 entre espessura do siliceto formado e a espessura do metal. Este valor é bem próximo do valor de 2.52 reportado por Murarka<sup>[8]</sup>. Enquanto que para as amostras sem capa, observamos variações de espessuras tanto com a temperatura, como entre substrato.

Estes resultados podem ser atribuídos à ausência do oxigênio, na reação das amostras com capa, uma vez que, na presença de oxigênio, variações na cinética de reação ficam evidenciadas pela não reprodutibilidade dos resultados<sup>[21,22,29]</sup>. A ausência do oxigênio permite então, que todo o filme metálico reaja com o Si, resultando em uma camada maior de siliceto, já que não há a formação da camada superficial de óxido, que consome uma parcela do metal<sup>[22]</sup>. Neste caso também pode haver alguma contribuição do Si da capa.

A figura 3.1 apresenta as curvas de resistência de folha versus temperatura ( $t=120s$ ), onde pode-se comparar os valores de resistência de folha, obtidos para as amostras anteriores preparadas sem capa de Si-a, com as amostras preparadas com capa de Si-a. Observa-se um adiantamento de aproximadamente 50°C, na temperatura de transição do  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54 nas amostras preparadas com capa de Si-a. Este adiantamento, pode ser atribuído à ausência do oxigênio na reação de silicetização. Somente com este resultado já é possível afirmar, que o oxigênio realmente interfere na cinética de formação do siliceto.





**FIGURA 3.1:** Curvas de resistência de folha versus temperatura,  $t = 120s$  para amostras: a) sem capa, b) com capa de 5 nm e, c) com capa de 10 nm

### 3.3.1. AMOSTRAS COM CAPA DE 5 NM DE SI-A SOBRE O TI

#### 3.3.1.1. Formação sobre Si-mono

A figura 3.2 mostra os difratogramas das amostras preparadas sobre Si-mono com capa de 5 nm. Observamos que a transição de  $\text{TiSi}_2$ -C49 para  $\text{TiSi}_2$ -C54, ocorre entre 650 e 700°C, confirmando o comportamento observado na curva de resistência de folha.

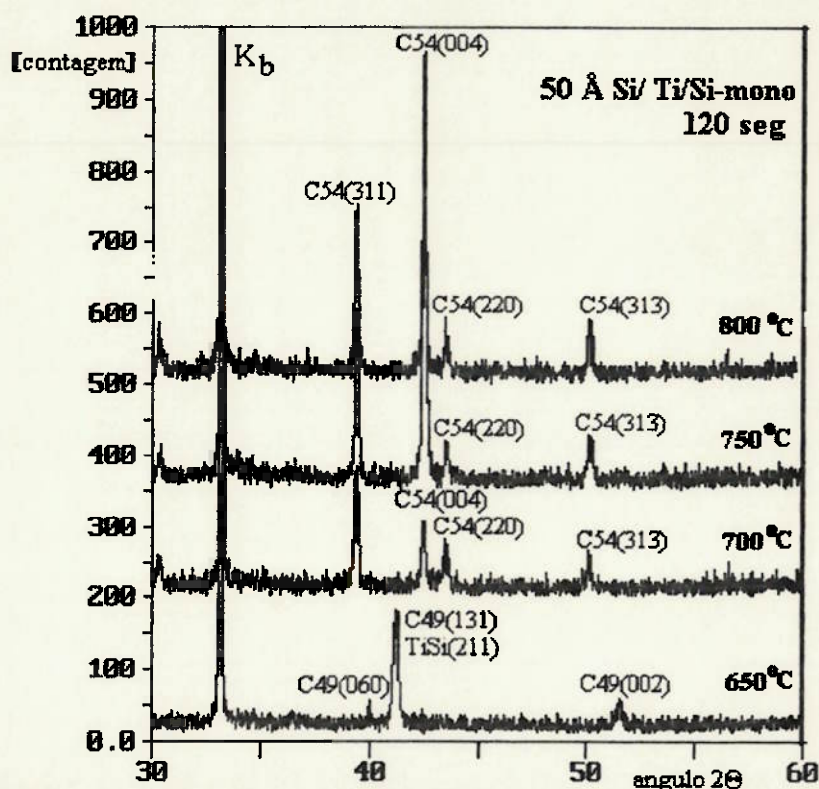


FIGURA 3.2: Difratogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-mono com capa de 5 nm de Si-a

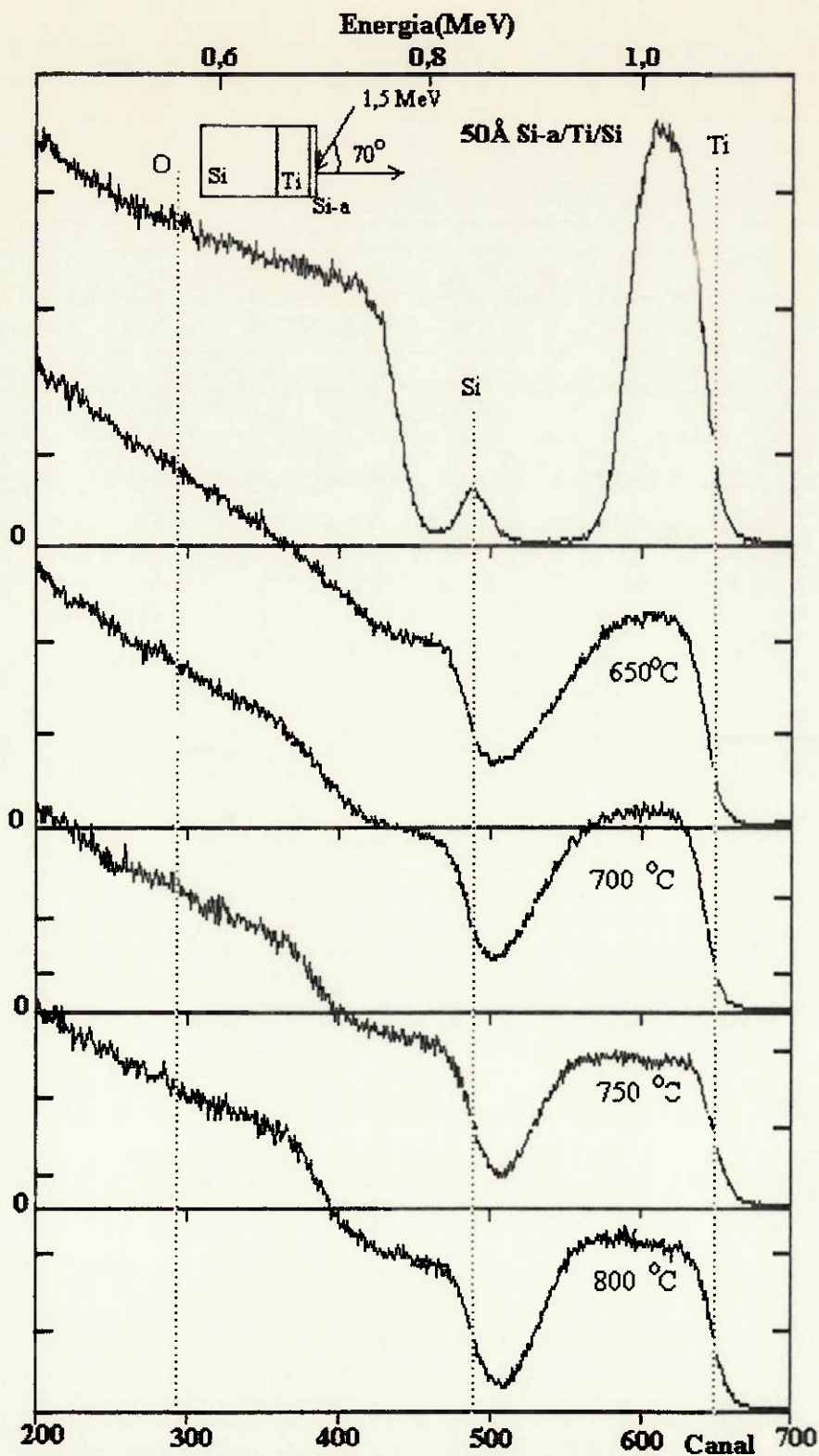
Observamos, também, que para as amostras recozidas a 750 e 800°C, portanto as que apresentam somente  $\text{TiSi}_2$ -C54, o pico de difração com orientação (004) da fase C54 é bastante intenso

com relação aos outros picos de siliceto, sugerindo orientação preferencial<sup>[56]</sup>.

Comparando os filmes de siliceto formados sobre Si-mono com capa e sem capa (capítulo II), não observamos o pico de difração para  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$  com orientação (220) nas amostras sem capa. A ausência destes picos de difração, pode ser devida a alguma alteração causada pela presença de contaminantes nos filmes das amostras sem capa.

A figura 3.3 mostra os espectros RBS destas amostras. Associado aos valores de espessura destes filmes, apresentados na tabela 3.1, e à diminuição do valor de resistência de folha, apresentado na figura 3.1.b, concluímos que todo o filme de  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$  se formou em  $650^\circ\text{C}$ , e depois só se observa transição para  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$ .

As amostras recozidas a  $650$  e  $700^\circ\text{C}$ , apresentam o patamar correspondente ao Ti ligeiramente afastado do canal referente à superfície, mostrando que ainda existe algum Si-a na superfície da amostra. Aliado aos valores da espessura destes filmes obtidos por simulação e apresentados na tabela 3.1, podemos concluir que a capa protetora de Si-a impedindo a incorporação do oxigênio, permite a formação de uma camada de siliceto mais espessa. Neste caso, a influência da capa na espessura, é representada pelo fato de impedir a entrada do oxigênio, não por reagir com o metal.



**FIGURA 3.3:** Espectros RBS das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-mono com capa de 5 nm de Si-a

Nos espectros RBS das amostras recozidas a 750 e 800°C, o Ti está no canal correspondente à superfície, dando a idéia de que todo o Si-a se difundiu, e provavelmente se transformou em siliceto.

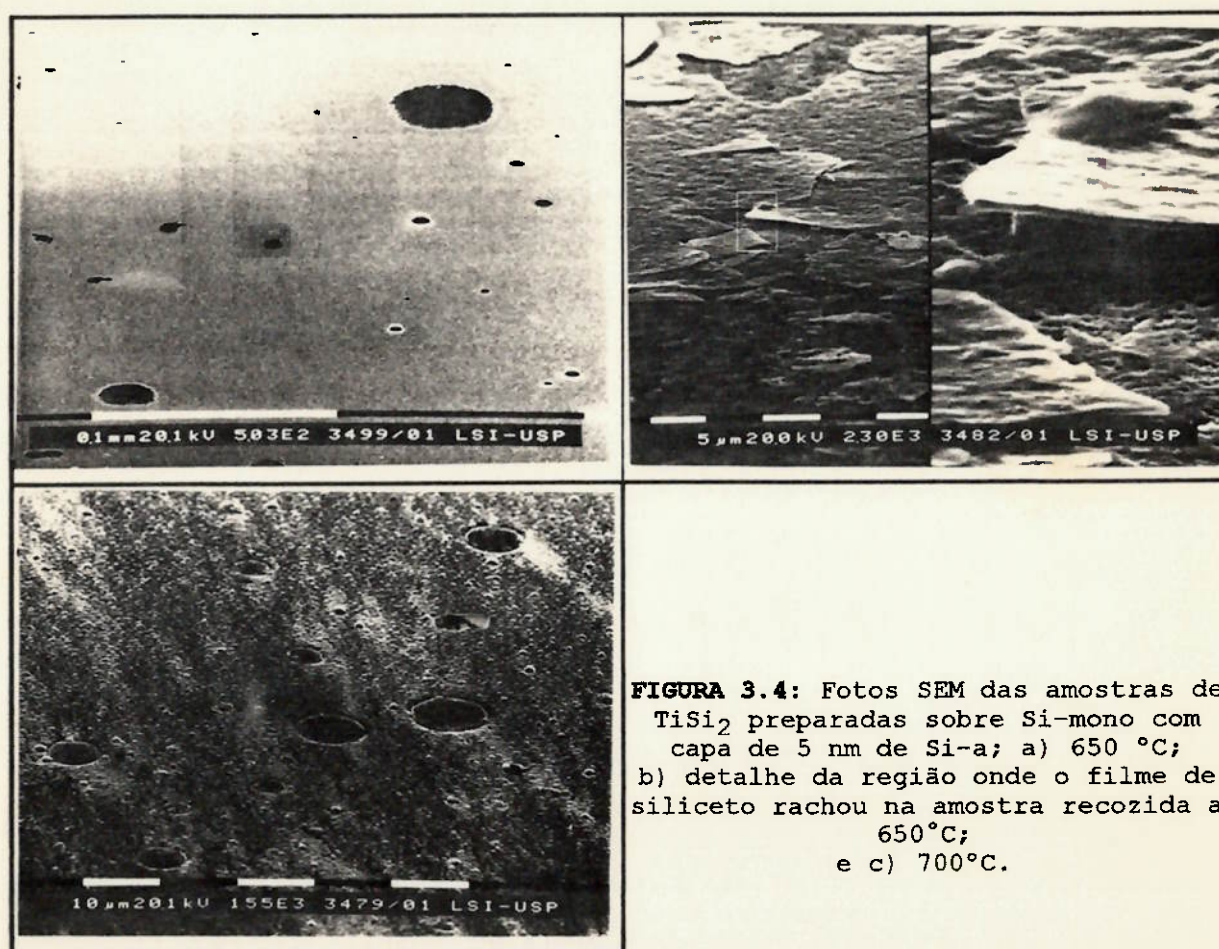
Não se observa o pico do oxigênio nestas amostras, donde podemos concluir que:

- a camada de Si-a é efetiva para impedir que o oxigênio seja incorporado durante o processo de recozimento das amostras.
- a maior parte do oxigênio envolvido na reação, é absorvido do ambiente de recozimento,
- o oxigênio proveniente da decomposição do óxido nativo pelo Ti, e do ambiente de deposição por "Magnetron Sputtering" está abaixo do limite de detecção do RBS, não sendo portanto possível ser observado. É necessário então o emprego de outras técnicas de análise caso se deseje quantificar este oxigênio<sup>[51-53]</sup>.

Foram realizadas análises SEM nestas amostras e observamos que as amostras recozidas a 650 e 700°C apresentaram rachaduras do filme, conforme pode ser observado nas fotos da figura 3.4. As regiões que não possuíam rachaduras apresentaram "bolhas" e alguma formas arredondadas na superfície do filme. Acreditamos que estas formas arredondadas sejam decorrentes da recristalização do filme de Si-a depositado sobre o filme de Ti durante o processo de

silicetação. As rachaduras do filme podem ser devidas a tensão (stress) gerada durante a silicetação [48-50].

Jonste e colaboradores [50], apresentam um estudo sobre medidas "in situ" do stress, gerado durante a formação do siliceto de titânio. Observaram que, na temperatura em que tem início a formação do  $TiSi_2$ -C49, há um aumento abrupto no valor da tensão na amostra.  $TiSi_2$ -C49, impõe uma tensão compressiva sobre o substrato, causado pela contração do filme de siliceto durante o resfriamento da amostra da temperatura de recozimento para a ambiente [50].



**FIGURA 3.4:** Fotos SEM das amostras de  $TiSi_2$  preparadas sobre Si-mono com capa de 5 nm de Si-a; a) 650 °C; b) detalhe da região onde o filme de siliceto rachou na amostra recozida a 650°C; e c) 700°C.

Não podemos atribuir o rompimento observado no filme de siliceto apenas à formação da fase C49 (recozimento a 650°C), pois o filme de siliceto formado a 700°C, (que apresentava a fase C54) também descolou após o recozimento. Não foi observado este fenômeno, na formação do siliceto em amostras sem capa, donde se conclui que de alguma maneira, a capa pode estar contribuindo para o aumento desta tensão, durante a formação do siliceto.

As amostras utilizadas por Jonste e colaboradores para avaliar a tensão gerada durante a formação do  $TiSi_2$ -C49, constituíam-se de camadas alternadas de Si e Ti. Estas camadas tinham espessura tal que fornecesse uma camada de  $TiSi_2$  estequiométrica no final. Em nosso trabalho tínhamos uma estrutura constituída de uma camada de Si-a sobre o Ti sobre o Si do substrato. Acreditamos que, os diferentes campos de tensão gerados durante o tratamento térmico, pelas duas interfaces envolvidas, (substrato/Ti e Ti/Si-a) e, também, a espessura da capa, podem ser a causa do rompimento do filme do siliceto.

Confirmamos que foi o filme de siliceto que rachou e não a camada de Si-a, através de uma análise RBS nesta região, quando obtivemos somente sinal para o Si.

A figura 3.5 mostra as fotos SEM das amostras recozidas a 750 e 800°C. O filme apresenta-se pouco rugoso mas sem rachaduras ou bolhas.

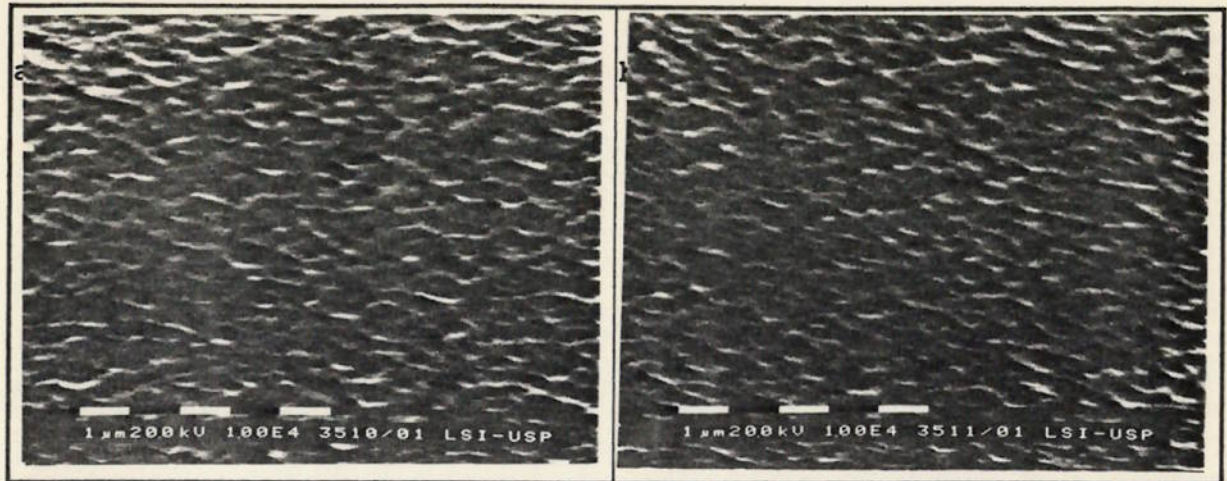


FIGURA 3.5: Fotos SEM das amostras de  $TiSi_2$  preparadas sobre Si-mono, com capa de 5 nm recozidas: a) 750 °C; b) 800 °C.

### 3.3.1.2. Formação sobre Si-poli

A figura 3.6 apresenta os difratogramas das amostras preparadas sobre Si-poli com capa de 5 nm. Observa-se que a transição também ocorre entre 650 e 700°C, confirmando a curva de resistência de folha (figura 3.1.b).

Observa-se ainda um pico da fase C49 na amostra recozida a 700°C. Podemos dizer, então, que existe um pequeno atraso na transição de fases do siliceto formado sobre Si-poli em relação ao siliceto formado sobre Si-mono com capa. Como concluimos no capítulo II, este atraso pode estar relacionado com a alta concentração de dopantes no substrato de Si-poli. De qualquer forma, existe um adiantamento na temperatura de transição do  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54, quando se usa a capa de proteção, pois na formação do  $TiSi_2$  sobre Si-poli dopado sem capa, a transição se deu entre 750 e 800°C, enquanto que com o uso da capa, esta transição se deu entre 650 e 700°C.



O pico de difração do  $\text{TiSi}_2$ -C54 com orientação (311), é relativamente mais intenso do que os outros picos de difração referentes às fases presentes. Este fato sugere orientação preferencial do filme de siliceto que está se formando e, pode estar relacionado com o uso de capa de Si-a e com a conseqüente ausência do oxigênio na reação.

Aqui também, o pico de difração com orientação (220) aparece em todas as amostras. Como observado para as amostras formadas sobre Si-mono, a presença destes picos pode ser decorrente da ausência de oxigênio na reação.

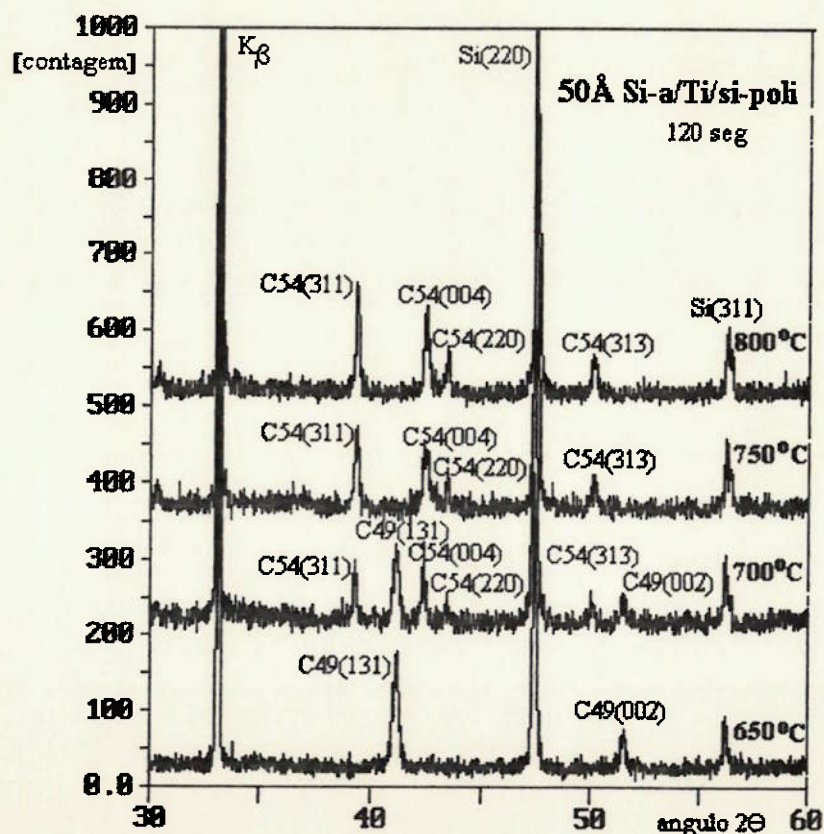


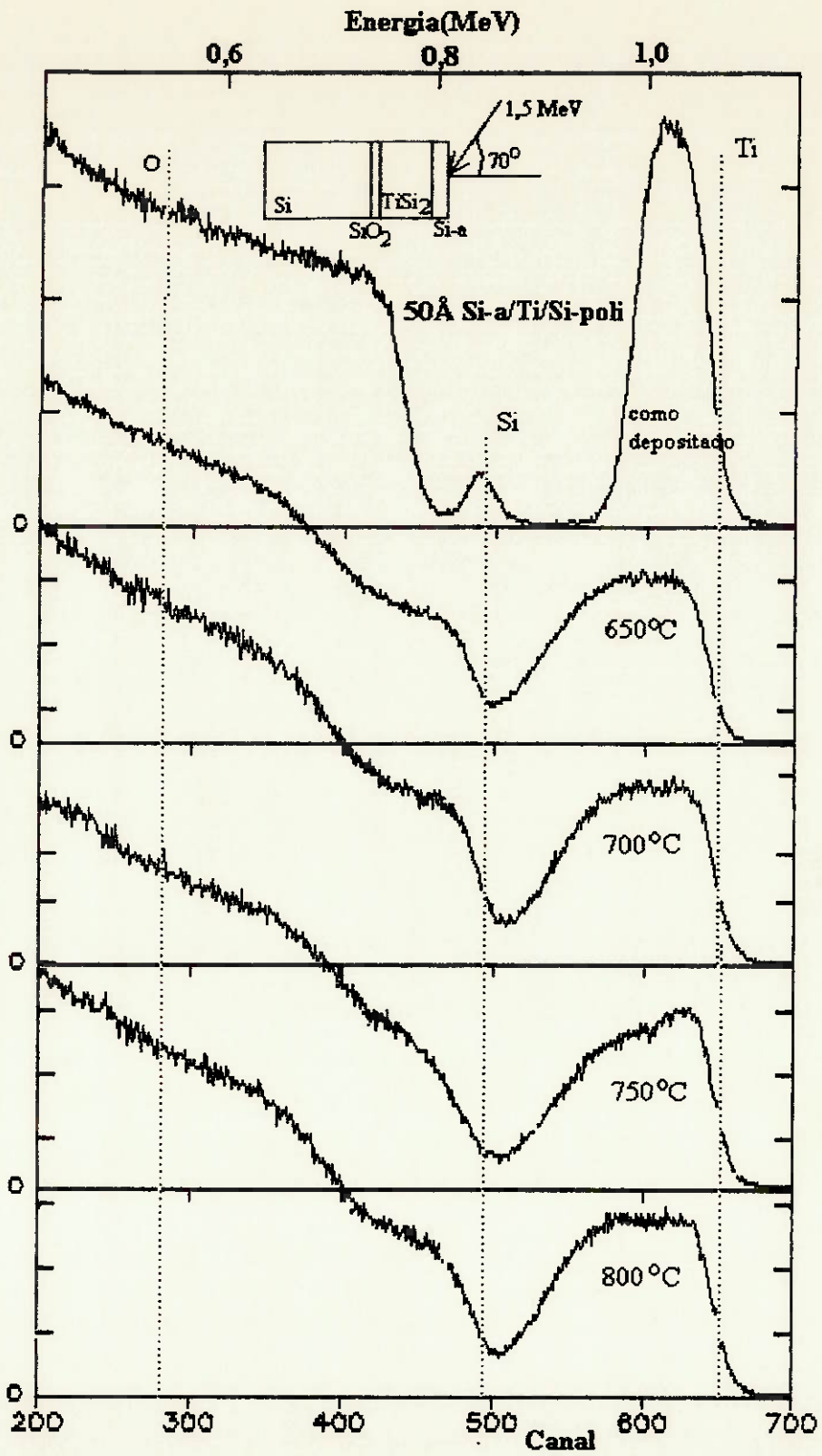
FIGURA 3.6: Difratoogramas das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-poli com capa de 5 nm de Si-a

Na figura 3.7, apresentamos os espectros RBS destas amostras. Nos espectros correspondentes às amostras recozidas a 650 e 700°C, os filmes de siliceto correspondentes, apresentam aproximadamente a mesma espessura, levando à conclusão de que, a diminuição no valor de resistência de folha observado entre 650 e 700°C (figura 3.1), se deve ao início da transição de fase, pois o difratograma correspondente à amostra recozida a 700°C, apresenta picos de difração tanto para  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$  como para  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$ . Estes resultados concordam com os observados na formação sobre Si-mono.

A amostra recozida a 650°C, apresenta o patamar do Ti, ligeiramente afastado do canal correspondente à superfície, indicando que ainda há algum silício da capa na superfície.

O patamar do titânio está no canal correspondente à superfície, nas amostras recozidas a 750 e 800°C, ou seja, toda a capa se difundiu no metal nestas temperaturas.

A amostra recozida a 750°C, apresenta dois patamares para o Ti. Próximo à superfície, temos uma camada de siliceto mais rica em Ti. A curva correspondente à superfície do silício está bastante inclinada, e pode-se considerar até que está ligeiramente afastada da superfície. A reação de silicetização, a partir do substrato, não se completou nesta temperatura, conforme mostra o espectro. Podemos estar tendo uma influência do substrato nesta temperatura, já que não houve este fenômeno nas amostras formadas sobre Si-mono.

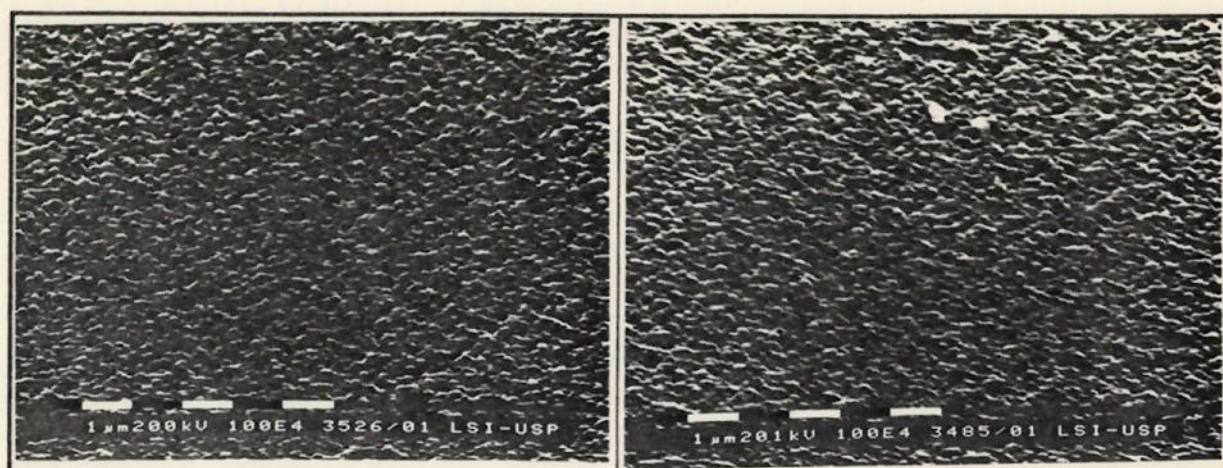


**FIGURA 3.7:** Espectros RBS das amostras de TiSi<sub>2</sub> preparadas sobre Si-poli com capa de 5 nm de Si-a

Neste estudo da formação do  $TiSi_2$  com capa de 5 nm, observamos que a capa não reage com o metal para formar um composto - na temperatura em que se obtém  $TiSi_2$ -C49 - que é a temperatura de interesse para aplicação no processo Salicide, como tentamos demonstrar através das análises dos espectros RBS. A camada de siliceto mais espessa obtida, neste caso, é devida à ausência do oxigênio na reação.

Atendemos à primeira premissa para a aplicação de uma capa protetora na formação do siliceto, que esta capa não deve reagir com o metal para formar siliceto, mas deve impedir a incorporação de oxigênio. Provamos assim que, uma capa de Si-a com 5 nm de espessura, atende à estes requisitos, para o caso de formação sobre Si-poli dopado.

Na figura 3.8 temos a foto SEM das amostras recozidas a  $650^\circ C$  (com a fase C49), e a  $700^\circ C$  (com a fase C54). Observamos um filme bastante rugoso, mas a rugosidade observada é menor (ou mais fina) do que a observada nas amostras formadas sem capa. Não observamos diferenças na morfologia da superfície dos filmes obtidos, tampouco, rachadura ou bolhas em todas as temperaturas analisadas.



**FIGURA 3.8:** Fotos SEM das amostras de  $TiSi_2$  preparadas sobre Si-poli com capa de 5 nm de Si-a recozidas a: a)  $650^\circ C$  (C49); b)  $700^\circ C$  (C54).

Não observamos o rompimento do filme nas amostras preparadas sobre Si-poli. Sendo o substrato, a única diferença que existe entre estas amostras e as preparadas sobre si-mono, podemos dizer que, o substrato de Si-poli neste caso, está favorecendo a relaxação da tensão causada pela formação do siliceto.

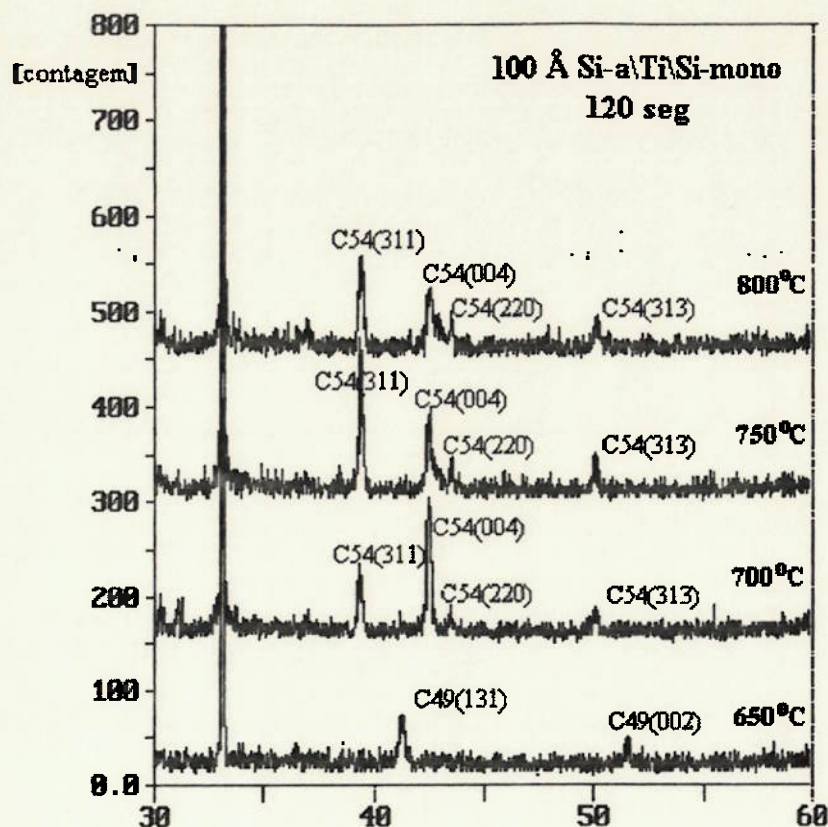
### 3.3.2. AMOSTRAS COM CAPA DE 10 NM DE SI-A SOBRE O TI

#### 3.3.2.1. Formação sobre Si-mono

Os difratogramas da figura 3.9, mostram que a transição para  $TiSi_2$ -C54 ocorre entre  $650$  e  $700^\circ C$ .

Nas amostras recozidas a  $750$  e  $800^\circ C$ , os picos referente a  $TiSi_2$ -C54 com orientação (004) e (220) aparecem alargados e sobrepostos, ao contrário do observado na amostra recozida a  $700^\circ C$ . O pico da fase C54 com orientação (311) aparece bem definido em todas as amostras. Este alargamento nos picos com

orientação (004) e (220) pode ser decorrente tanto da tensão no filme como também do tamanho de grão<sup>[56]</sup>. Sabemos que grãos pequenos provocam mais espalhamento dos Raio-X incidentes, gerando difratogramas com picos alargados. Tensão não uniforme no filme também provoca difratogramas com picos alargados.



**FIGURA 3.9:** Difratogramas das amostras de TiSi<sub>2</sub> preparadas sobre Si-mono com capa de 10 nm de Si-a.

O que pode-se concluir destas afirmações, é que, há uma combinação destes dois fenômenos no filme de siliceto. Os filmes de siliceto formados a 750 e 800°C, então, possuem tensão nas direções dos planos (004) e (220), causadas pelos diferentes campos de tensão existentes nas interfaces Si-a/Ti e Ti/Si, nesta temperatura.

A figura 3.10 apresenta os espectros RBS destas amostras. Neste caso, todas as amostras apresentam duas alturas no patamar do Ti, sugerindo que temos duas camadas de composições diferentes.

As espessuras do siliceto formado nas amostras recozidas a 650 e 700°C obtidas por simulação são aproximadamente as mesmas (~100 nm). Observamos também nesta figura que:

- O Ti está na superfície em todas as amostras, mostrando que todo o Si da capa se difundiu no filme metálico.

- Nas amostras recozidas a 750 e 800°C, o Si está afastado do canal correspondente à superfície, significando que na camada próxima à superfície, a concentração de Si é mais baixa

- Existe um pico próximo ao canal 250. Pode corresponder ao oxigênio preso entre as duas camadas, decorrente da incorporação durante o tratamento térmico. Ou pode corresponder ao Si da capa que difundiu, encontrou a camada de siliceto e ficou preso.

Destas observações, podemos dizer que existem duas frentes de silicetização. Uma proveniente da reação do Si-a com o Ti e outra do substrato com o metal. Os mecanismos de reação entre Si-mono e Ti e entre Si-a e Ti, apresentam comportamentos diferentes, referentes tanto à presença de impurezas nas interfaces, como à diferenças de energias de interface, que influenciam diretamente na cinética de reação<sup>[14,23,56,57]</sup>. Estas

diferenças ficam evidenciadas, quando observamos os espectros RBS obtidos.

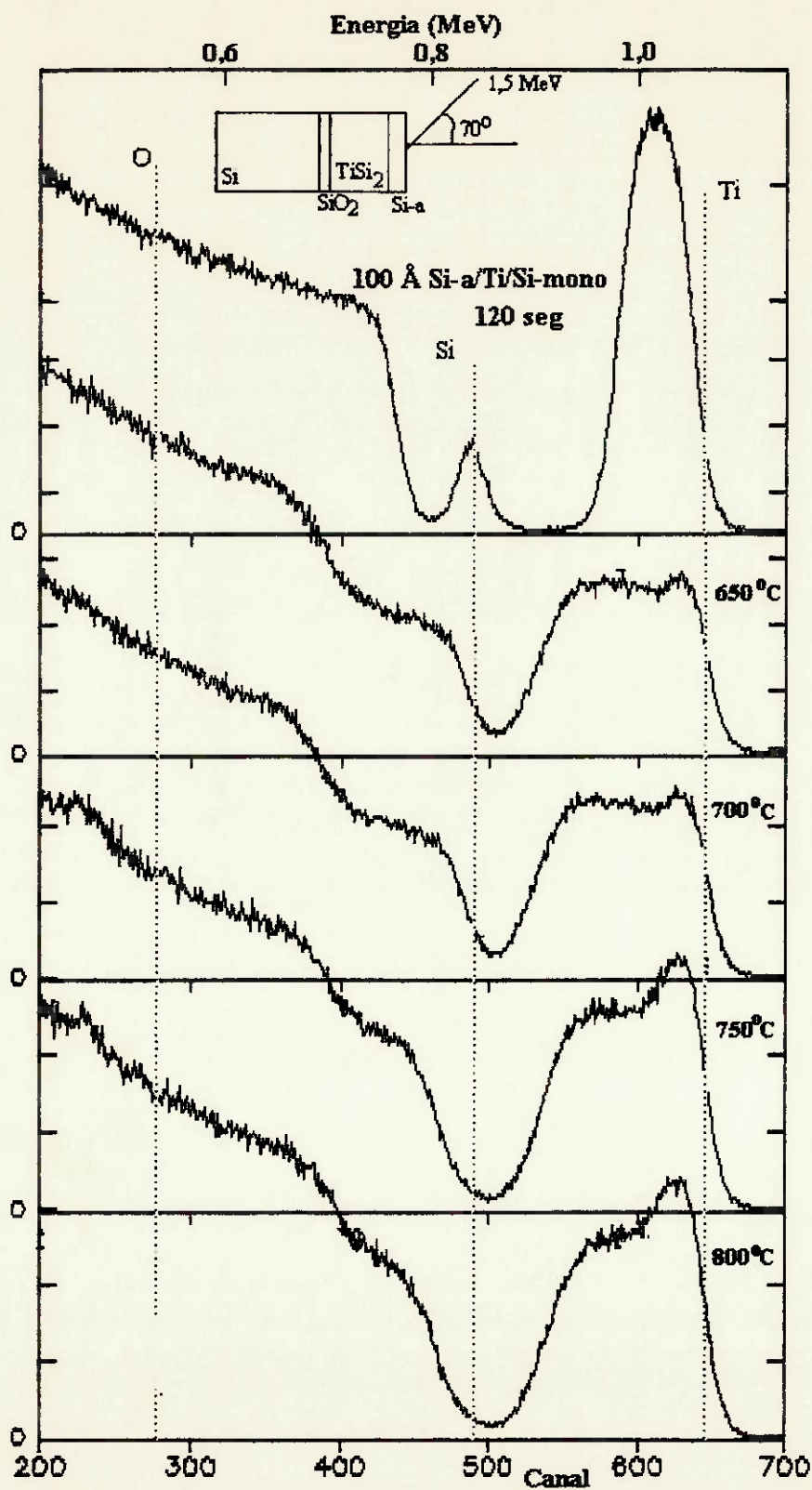


FIGURA 3.10: Espectros RBS das amostras de TiSi<sub>2</sub> preparadas sobre Si-mono com capa de 10 nm de Si-a



Nas amostras recozidas nas temperaturas mais baixas (650 e 700°C), a reação a partir do substrato é aparentemente mais lenta, permitindo que o Si da capa protetora se difunda e reaja com o metal para formar  $TiSi_2$ . Mesmo assim, ainda se observa uma camada de siliceto rico em Ti na superfície destas amostras.

Nas amostras recozidas nas temperaturas mais altas (750 e 800°C) a reação é mais rápida entre o substrato e o metal, do que entre o Si-a e o metal<sup>[23,56]</sup>. O silício da capa que se difundiu, encontra-se com a camada de siliceto formada a partir do substrato, e atua como uma barreira para o crescimento da camada de siliceto.

A ocorrência deste fenômeno nestas amostras, que não foi observado nas amostras anteriores com capa de 5 nm, pode ser atribuído à influência da espessura da capa de Si-a na reação.

A análise SEM destas amostras, apresentada na figura 3.11, mostra uma superfície rugosa, mas isenta de bolhas ou rachaduras. As amostras recozidas a 750 e 800°C apresentam a superfície mais lisa do que as recozidas a 650 e 700°C, eventualmente este fato esteja relacionado com os fenômenos observados nas análises RBS e XRD.

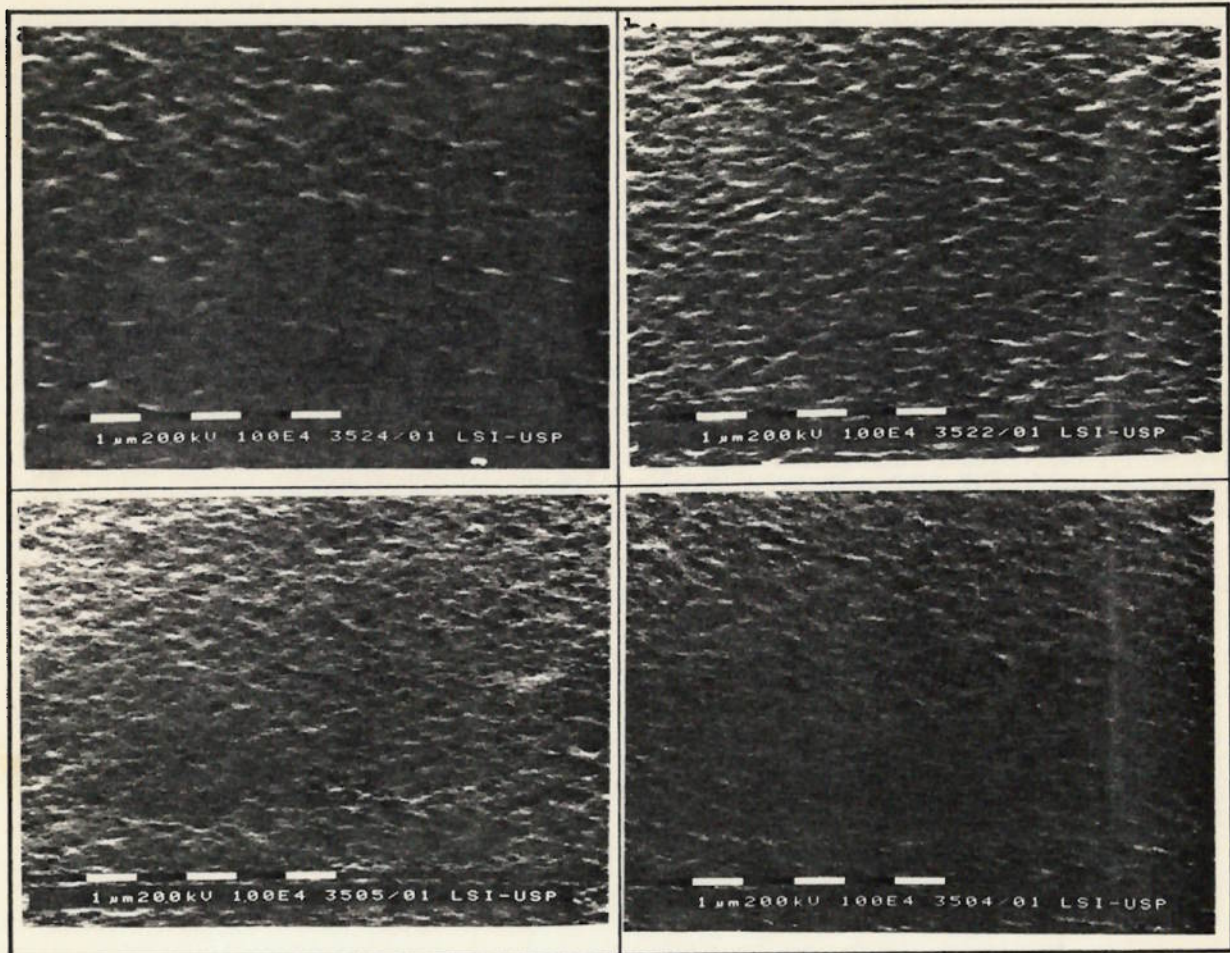


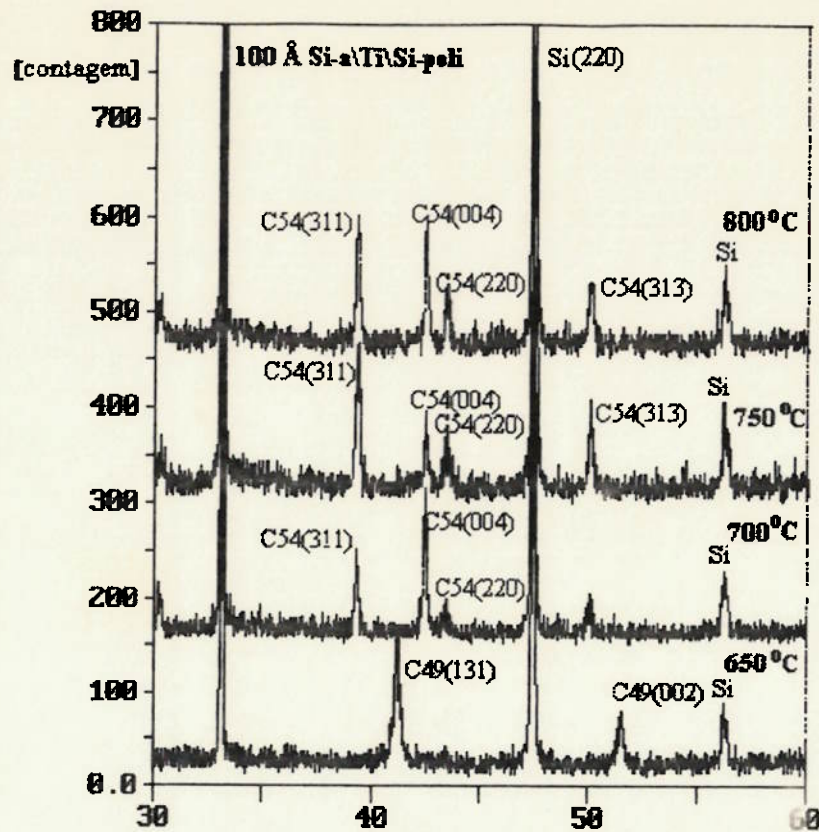
FIGURA 3.11: Fotos SEM das amostras de  $TiSi_2$  preparadas sobre Si-mono com capa de 10 nm de Si-a, recozidas por 120s, com temperaturas de: a) 650°C; b) 700°C; c) 750°C; d) 800°C.

### 3.3.2.2. Formação sobre Si-poli

Os difratogramas da figura 3.12, correspondentes às amostras formadas sobre Si-poli com capa de 10 nm de espessura, novamente confirmam as curvas de resistência de folha da figura 3.1.c, mostrando que a transição de fase ocorre entre 650 e 700°C.

É interessante observar que nas amostras recozidas a 700, 750 e 800°C os picos de difração do  $TiSi_2$ -C54 com orientação (004) e (220), sofrem variação na intensidade, e na amostra

recozida a 800°C, o pico com orientação (220) é menos intenso em comparação ao (400). Isto sugere novamente orientação preferencial.



**FIGURA 3.12:** Difrátogramas das amostras de TiSi<sub>2</sub> preparadas sobre Si-poli com capa de 10 nm de Si-a

Estes mesmos picos de difração apresentaram-se alargados nas amostras preparadas sobre Si-mono, fato este, não observado aqui. Então a reação de silicetação sobre Si-poli, está gerando menor tensão do que a observada para Si-mono, nas mesmas condições de tempo e temperatura. Podemos concluir que, a influência do substrato na formação do siliceto permanece, mesmo com o uso da capa de proteção.

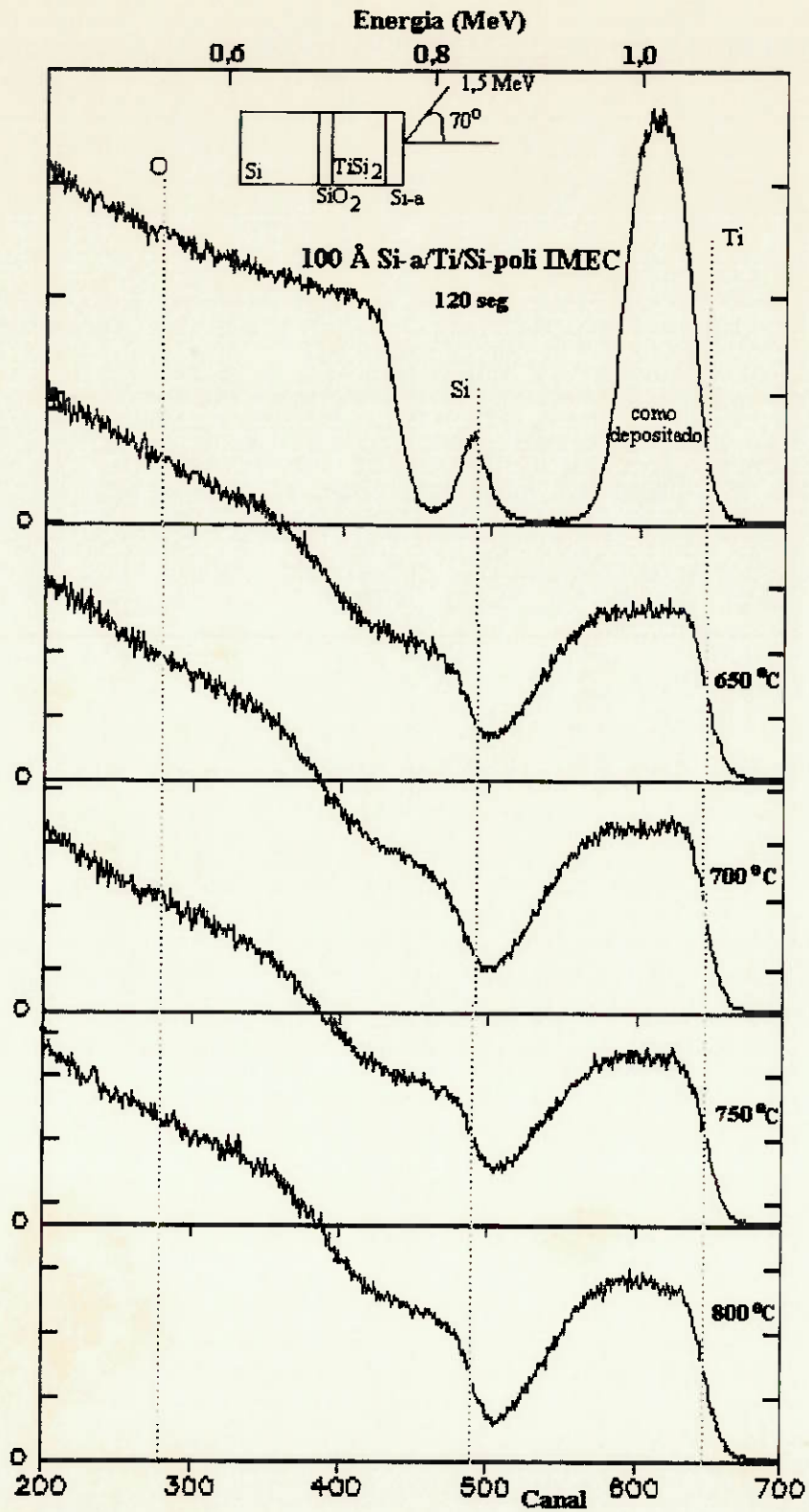


FIGURA 3.13: Espectros RBS das amostras de  $\text{TiSi}_2$  preparadas sobre Si-poli com capa de 10 nm de Si-a

A figura 3.13 apresenta os espectros RBS das amostras preparadas sobre Si-poli. Observamos em todos os espectros que o titânio está na superfície, indicando que todo o Si da capa se difundiu no metal.

As espessuras das camadas de siliceto obtidas são iguais em todas as temperaturas (~100 nm), evidenciando que entre 650 e 700°C temos somente transição de fases e não aumento de espessura.

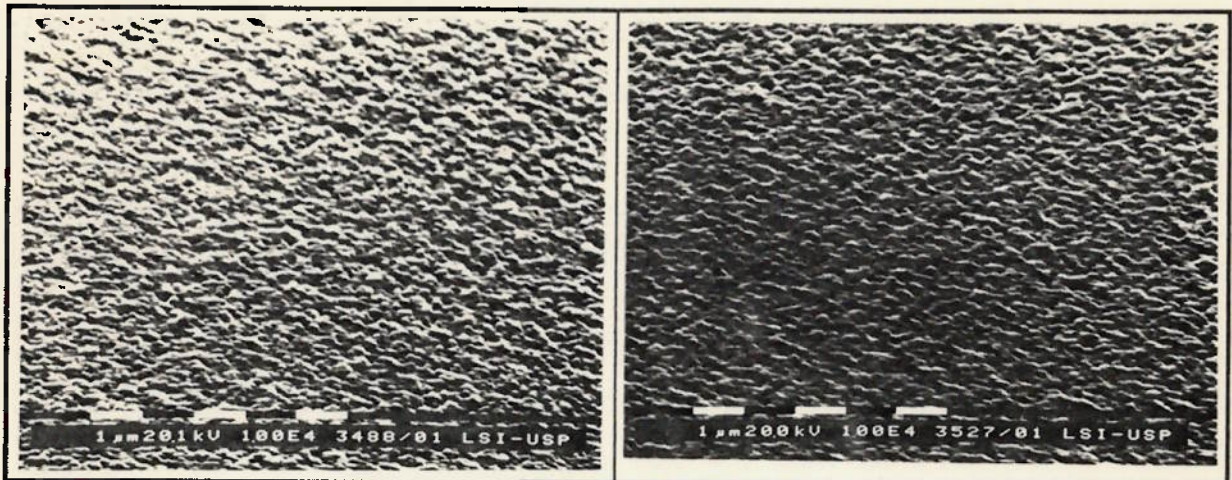
Não foi observado pico para o oxigênio em nenhuma das amostras analisadas, tampouco um pico na região do canal 250, como o observado nos espectros RBS das amostras formadas sobre Si-mono.

Evidentemente algum oxigênio está presente no filme proveniente da decomposição do óxido nativo, ou que eventualmente tenha sido incorporado durante o processo de deposição por "sputtering" do filme de Ti. Este oxigênio está abaixo do limite de detecção do RBS, não sendo possível observá-lo por esta técnica.

O não aparecimento de duas camadas na superfície das amostras, nem de pico na região do canal 250, associado à ausência de picos de difração alargados, mostram uma influência do substrato nos resultados.

A figura 3.14 apresenta as análises SEM das amostras recozidas a 650°C (com a fase C49) e 700°C (com a fase C54). Revelam filmes com uma superfície bastante rugosa e com

granulação fina, em todas as amostras com capa de 10 nm analisadas.



**FIGURA 3.14:** Fotos SEM das amostras de  $TiSi_2$  preparadas sobre Si-poli com capa de 10 nm de Si-a, recozidas por 120s, com temperaturas de: a) 650°C (C49); b) 700°C (C54).

### 3.3.3. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Para o processo de formação do siliceto, em uma estrutura com capa de Si-a na superfície, devemos considerar:

- primeiro, que não há camada de óxido na superfície do metal. Portanto, em baixa temperatura não há redistribuição de impurezas no filme;

- segundo, que temos duas interfaces de interesse: a interface substrato (Si-mono ou Si-poli)/Ti e a interface Si-a/Ti.

Para temperaturas de aproximadamente 650°C, o Si-a da capa se difunde no metal em direção à interface substrato/metal, ao

mesmo tempo em que se inicia a reação entre o substrato e o metal. Conforme se aumenta a temperatura ( $\sim 750^{\circ}\text{C}$ ), as duas frentes apresentam comportamentos diferentes, determinados pelas interfaces envolvidas<sup>[23,51,57]</sup>. Na ausência do oxigênio, o metal reage totalmente com o silício vindo do substrato, gerando camadas mais espessas de silicetos.

Em temperaturas em torno de  $800^{\circ}\text{C}$ , todo o Si da capa difundiu-se para dentro do metal.

Existem alguns pontos a se considerar no modelo:

Influência do substrato - Foi discutido no Capítulo II que a formação do siliceto é fortemente influenciada pelo substrato. Este processo é claramente observado nas amostras com capa.

Foi bastante discutido no capítulo II, que as características físicas e morfológicas do substrato como rugosidade, orientação cristalográfica, estado amorfo ou cristalino, e a própria interface, determinam a cinética de reação do siliceto. Ou seja, a formação do siliceto de titânio a partir de diferentes substratos como, Si-mono, Si-poli, ou Si-a, vai apresentar comportamentos diferentes.

Influência da espessura da capa - A capa de Si-a é relativamente mais fina do que a camada de metal. Entretanto, camadas mais espessas, em nosso caso 10 nm, contribuem com uma maior quantidade de átomos de silício. Durante a reação, o Si da capa que se difunde na direção do siliceto que está se

formando, pode atuar como uma barreira para o crescimento do siliceto, como pudemos observar nas amostras formadas sobre Si-mono, com capa de 10 nm.

Influência da fase- Observamos que, nas amostras correspondentes à transição de  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54, ou melhor, aquela que primeiro apresenta a fase C54, há um patamar na superfície da amostra, referente a uma camada mais rica em Ti. Fica difícil com as técnicas de análise utilizadas, justificar este comportamento, que pode ser devido à transição para a fase mais estável  $TiSi_2$ -C54.

Resumindo, as diferenças nos resultados experimentais observadas nas amostras formadas sobre Si-mono e sobre Si-poli, demonstram que existe uma influência do substrato na formação do siliceto de titânio, além é claro, da capa de Si-a.

A transição de  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54, ocorreu para ambos os substratos e para ambas as espessuras de capa na mesma temperatura. Porém para silicetos formados sobre si-mono verificou-se rompimento do filme com a capa de 5 nm; e também favorecimento da competição entre as duas frentes de silicetação nos filmes com a capa de 10 nm - evidenciado pelos picos de difração alargados e pelos espectros RBS. Enquanto que nos filmes formados sobre Si-poli não foram observado estes fenômenos.

Também a espessura da capa parece contribuir para os resultados obtidos. Os fenômenos descritos no parágrafo



anterior, referentes ao siliceto formado sobre Si-mono, podem ser devidos à espessura da capa de Si-a.

### **3.4. FORMAÇÃO EM DUAS ETAPAS TÉRMICAS**

As amostras das duas séries de experimentos: capa de 5 e 10 nm, que apresentavam filmes de  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$ , foram submetidas a remoção seletiva da camada de material não reagido, em solução de 5  $\text{H}_2\text{O}$  : 5  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 1  $\text{NH}_4\text{OH}$  por 15 min. Em seguida, realizou-se tratamento térmico nestas amostras, em  $850^\circ\text{C}$  por 60s em ambiente de argônio ultra puro, conforme determinado nos experimentos do capítulo II.

Os valores de resistência de folha obtidos para estas amostras após a 2ª etapa térmica, estão resumidos na tabela 3.2, juntamente com as espessuras dos filmes de silicetos, valores estes obtidos através de simulação dos espectros RBS.

Observa-se nos espectros RBS destas amostras pico para oxigênio. Por simulação, obtêm-se que este oxigênio está na superfície da amostra na forma de uma camada de óxido muito fina (~20 nm) e não estequiométrico.

Os valores de resistência de folha e resistividade obtidos, estão também de acordo com a literatura, e confirmam um siliceto de boa qualidade.

**Tabela 3.2:** Valores de resistência de folha e resistividade obtidos para os filmes com capa de 5 e 10 nm de Si-a, formados em duas etapas

Capa	Substrato	Espessura (nm)	$R_s$ ( $\Omega/\square$ )	$\rho$ ( $\mu\Omega.cm$ )
sem capa	Si-poli	80	2.47	21.30
	Si-mono	60	2.77	18.50
5 nm	Si-poli	100	1.72	17.20
	si-mono	110*	1.84	20,24
10 nm	Si-poli	105	1.91	20.05
	Si-mono	115	1.71	19,66

(\*) Amostra em que o filme descolou, durante o processo de recozimento térmico rápido.

Comparando estes resultados, com os obtidos para os silicetos de titânio formados em duas etapas, mas sem capa de Si-a (Capítulo II), a resistência de folha dos silicetos com capa é menor. Conseqüentemente a resistividade do filme é menor também. A qualidade final do filme de siliceto é portanto fortemente influenciada pelos contaminantes presentes durante a reação.

### 3.5. CONCLUSÕES

A deposição de uma capa de Si-a sobre o filme de Ti é efetiva para impedir a incorporação de oxigênio do ambiente durante o recozimento. Conseqüentemente comprovamos que a maior parte do oxigênio envolvido na reação de silicetação, é oriundo do ambiente de processo.

A capa de Si-a impedindo a incorporação de oxigênio, permite um adiantamento na temperatura de transição do  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$  para o  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$ , em comparação às amostras preparadas nas mesmas condições e sem capa. O oxigênio presente na reação, provoca uma variação de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  na temperatura de transição de fases.

O substrato influencia na formação do siliceto, mesmo com o uso da capa, confirmando as conclusões do capítulo II.

Quanto à espessura da capa, observamos que 5 nm é suficiente para evitar a incorporação de oxigênio. A camada com 10 nm de Si-a em alguns casos interferiu no processo de formação do siliceto, devido à presença de duas frentes de silicetação.

Um problema foi detectado com relação à tensão (stress) durante a formação do filme de siliceto que levou à rachaduras no filme. Este problema é favorecido pela presença da capa de Si-a. A tensão observada é maior nos filmes de siliceto formado sobre Si-mono, do que nos filmes formados sobre Si-poli. Evidências para isso são os filmes com capa de 5 nm que racharam.

Com o uso da capa de Si-a, o siliceto tende a seguir a orientação do substrato sobre o qual está se formando, ou seja, quando se forma sobre Si-mono (100), apresenta orientação preferencial (004), e quando se forma sobre Si-poli com orientação (110)(311) apresenta orientação preferencial (311).

O filme de siliceto de titânio obtido com o uso da capa de Si-a é mais espesso do que o obtido nas mesmas condições sem o uso da capa. Portanto, há um adiantamento na cinética de formação do siliceto (espessura). Consegue-se assim, mesmo que de maneira indireta, mostrar que a presença do oxigênio durante a reação de silicetação leva a um atraso na cinética de formação do siliceto, com conseqüente menor espessura de filme.

Os menores valores de resistência de folha obtidos também confirmam que, na ausência de oxigênio, obtêm-se filmes melhores.

Este método é bastante efetivo no que se refere ao controle da incorporação de impurezas durante a etapa térmica, aliado à duas vantagens adicionais: i) não é necessário adaptação aos processos de deposição e tratamento térmicos existentes; ii) mantêm-se as características de silicetação autoalinhada do processo Salicide.

Evidentemente, mais estudos são necessários, para avaliar problemas relacionados com descolamento do filme, crescimento lateral, degradação, oxidação, etc. e também avaliar o filme com outros métodos de análise, o que não foi possível neste trabalho.

Também é necessário uma otimização, para determinar uma espessura ótima, para a capa de Si-a.

## CAPÍTULO IV

### FORMAÇÃO DO SILICETO DE TITÂNIO PELA DEPOSIÇÃO DE UMA DUPLA CAMADA DE Si-a / Ti PARA FORMAÇÃO DE LINHAS DE INTERCONEXÃO LOCAL

#### 4.1. INTRODUÇÃO

Linhas de interconexão local ("straps") permitem interligar regiões de fonte/dreno e porta, em dispositivos MOS, passando-se sobre as regiões de óxido de campo. Este método apresenta vantagens, como aumentar a densidade de empacotamento e melhorar o desempenho dos dispositivos. Também permite reduzir as resistências parasitárias nestes dispositivos<sup>[59,60]</sup>.

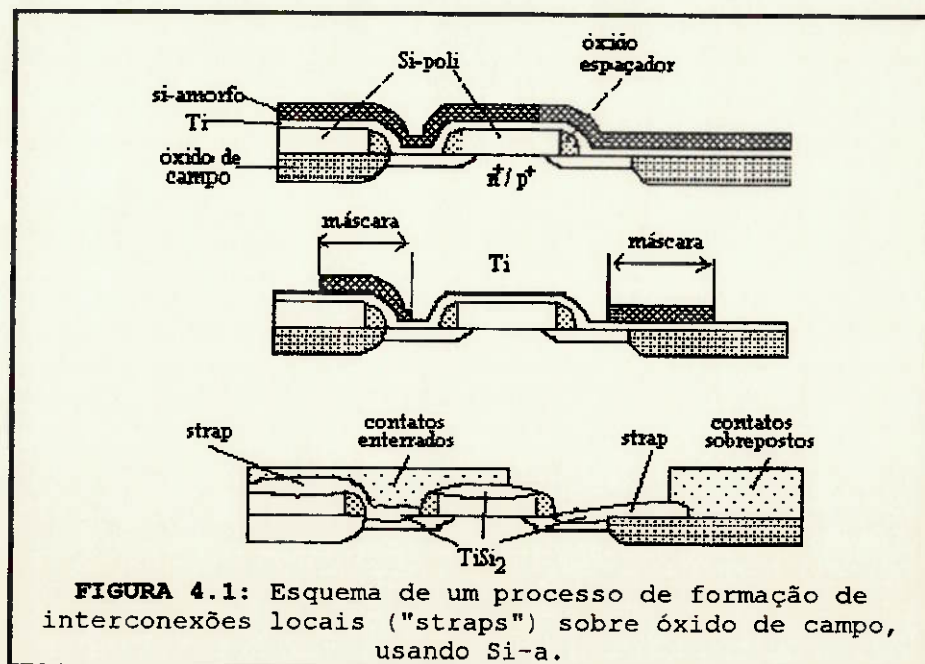
Uma outra aplicação para esta tecnologia, é a utilização de linhas de interconexão local como extensão das regiões de fonte e dreno sobre o óxido de campo, permitindo a sobreposição de contatos<sup>[60,61]</sup>.

Os materiais para a formação destas linhas de interconexão local, podem ser compostos metálicos como TiN e TiW, ou silicetos como  $TiSi_2$ <sup>[59-61]</sup>.

O  $TiSi_2$  é usado em dispositivos VLSI para diminuir os valores de resistência de folha nas regiões de porta e fonte/dreno e, também, a resistência de contato nestas regiões<sup>[43]</sup>. É interessante, então, desenvolver um processo

onde se possa combinar a tecnologia Salicide com a formação de linhas de interconexão de  $\text{TiSi}_2$ .

O  $\text{TiSi}_2$  pode ser obtido como um material para interconexão local pela reação de uma camada de silício amorfo (Si-a) depositado sobre o filme de Ti [61,62,63,65,70]. Este processo deve ser realizado seqüencialmente, sem a quebra do vácuo na câmara de deposição, para garantir uma interface Ti/Si limpa. O Si-a é então fotogravado, e é deixado somente nas regiões onde se deseja formar as interconexões [59,61,63], como mostrado na figura 4.1. Durante a 1ª etapa térmica, realizada a  $\sim 650^\circ\text{C}$  o Ti reage com os substratos de Si-mono, Si-poli e com o Si-a depositado sobre a camada de Ti, para formar  $\text{TiSi}_2$  fase C49. Um segundo tratamento térmico a  $\sim 850^\circ\text{C}$ , transforma a fase C49 na fase mais estável C54.



**FIGURA 4.1:** Esquema de um processo de formação de interconexões locais ("straps") sobre óxido de campo, usando Si-a.

Alguns pontos devem ser considerados durante o estudo da formação do  $TiSi_2$  através desta técnica: a relação entre as espessuras das camadas depositadas, o método de deposição e a interação do Ti com o óxido ou com o silício do substrato, visto que na prática as interconexões locais devem ser formadas tanto sobre regiões de óxido como de silício<sup>[60,61,62]</sup>.

O objetivo deste capítulo, então, é estudar as características da reação Ti/Si-a e determinar uma condição ideal de formação deste material, a ser usada em nosso laboratório.

## **4.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO**

### **4.2.1. Deposição Dos Filmes e a Interface Ti/Si-a**

A interface Ti/Si-a é, um item crítico e de primordial importância na implementação deste processo. É bem conhecido dos pesquisadores envolvidos e, também, bastante comentado na literatura<sup>[17-20,23,51]</sup>, que as condições da interface Si/Ti, são importantes para o andamento da reação de formação do siliceto de titânio. Van Houtoun e colaboradores<sup>[23]</sup> compararam a reação de formação do siliceto entre filmes de Ti depositados sobre Si-mono e sobre Si-a. Estes autores mostram que essa reação ocorre mais rapidamente quando os filmes são depositados seqüencialmente, sem quebra de vácuo, ou seja, quando a interface está isenta dos contaminantes deixados pela limpeza química da superfície, como C e O. Entretanto, quando a

superfície de filmes de Si-a é submetida a limpeza com soluções químicas, antes da deposição, da mesma maneira que a superfície de lâminas de Si-mono, a reação de silicetação apresenta comportamento semelhante, em ambos os substratos. Este mesmo comportamento é reportado em outros trabalhos [64,67,68].

Portanto, a deposição sucessiva de titânio e Si-a deve ser feita sem a quebra do vácuo, para garantir uma interface limpa [60,61,63].

#### **4.2.2. Razão Entre as Espessuras dos Filmes de Ti e Si-a**

Um outro ponto a se considerar no estudo da tecnologia de formação de interconexões locais, é a razão entre as espessuras dos filmes de Ti e Si-a, a qual deve permitir a formação do disiliceto. Observa-se que esta razão entre as espessuras depende também do substrato sobre o qual os filmes são depositados [61,62,64].

No caso de deposição sobre óxido de silício e, quando os filmes de Ti e Si-a são depositados com uma razão entre as espessuras  $Ti/Si-a < 0,50$ , ou seja, com mais silício que o necessário para a formação do  $TiSi_2$ , podemos ter após a 1ª etapa térmica a formação de bolhas denominadas "blisters" [61,62,64].

Estes "blisters" são bolhas que se formam durante o recozimento, pela difusão de gases (argônio, hidrogênio), incorporados ao Si-a durante a deposição por sputtering [64,70,71].



Estes gases se difundem da camada de Si-a para buracos de Kirkendall na interface Ti/Si-a, que se formam durante a reação. O silício em excesso cristaliza-se durante o recozimento e forma uma capa de silício policristalino, sobre os buracos preenchidos pelo gás. Desta maneira os gases ficam presos, e formam bolhas na superfície do siliceto<sup>[62,64]</sup>.

Quando linhas de interconexão local são formadas sobre substratos de silício, o Si depositado em excesso na reação Ti/Si-a migra através do siliceto, e se cristaliza sobre o silício do substrato, embaixo da camada de siliceto, formando uma camada adicional de silício policristalino. Esta camada adicional de silício não dopado, causa problemas de resistência de contato entre o siliceto e a junção sob o siliceto<sup>[62]</sup>.

Para se evitar tanto a formação dos blisters, como a formação da camada de Si-poli entre o siliceto e o substrato, sugere-se a deposição sucessiva de Ti/Si-a com uma relação entre as espessuras dos filmes que resulte ligeiramente pobre em Si<sup>[61,62]</sup>.

#### **4.2.3. A Temperatura de Recozimento**

Na tecnologia Salicide, a formação do  $TiSi_2$  é efetuada numa 1ª etapa em temperaturas em torno de  $650^\circ C$ , para permitir que o siliceto se forme seletivamente nas regiões desejadas. A camada de metal não reagido, e as impurezas são quimicamente removidas. Um segundo recozimento em torno de  $850^\circ C$  é

efetuado, para se alcançar o siliceto de mais baixa resistividade.

Como em alguns casos as interconexões locais são formadas nas mesmas etapas de formação do siliceto auto-alinhado, justifica-se o estudo da formação do siliceto de titânio, pela reação de Si-a com Ti nas mesmas condições de temperatura e tempo do processo Salicide.

Nos estudos realizados nos capítulos anteriores, obtivemos  $\text{TiSi}_2$ -C49, sobre substratos de Si-mono e Si-poli, em  $650^\circ\text{C}$ . A formação do  $\text{TiSi}_2$ -C49 através da reação de filmes de Ti com filmes de Si-a, pode acontecer em temperaturas menores do que as usadas para a reação sobre substratos de Si-mono e Si-poli<sup>[17]</sup>. Para verificar estes fatos escolhemos duas temperaturas: 600 e  $650^\circ\text{C}$ .

Seguindo o mesmo raciocínio, foi determinado o tempo de recozimento. Como obtivemos o  $\text{TiSi}_2$  fase C49 com 120s de RTP a  $650^\circ\text{C}$  sobre Si-mono e Si-poli, realizamos então recozimentos em tempos de 60 e 120s nas amostras com 40 nm Ti/80 nm Si. Das análises realizadas nestas amostras, concluímos não haver diferenças significativas entre as duas condições e optamos por realizar o restante do experimento com tempo de recozimento de 60s.

### 4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com relação ao substrato sobre os quais as interconexões locais são formadas<sup>[9,59-71]</sup>, optamos pela realização somente de experimentos sobre óxido, simulando assim a formação de interconexões locais sobre óxido de campo.

Para isso, preparamos as amostras, crescendo 25 nm de SiO<sub>2</sub> por RTO (Oxidação Térmica Rápida) sobre Si-mono (100) tipo p. As condições de formação do SiO<sub>2</sub> foram: T= 1100°C por t= 3 min, em ambiente de oxigênio.

Essas amostras sofreram limpeza RCA completa, e em seguida depositou-se 40 nm de Ti. Sobre o Ti depositou-se uma camada de Si-a, seqüencialmente, sem quebra de vácuo. Visando verificar a influência da relação entre as espessuras dos filmes que compõem a estrutura foram depositadas 3 espessuras diferentes de Si-a: 80, 70 e 90 nm.

Todas as amostras foram submetidas a Recozimento Térmico Rápido (RTP), em ambiente de argônio ultra puro, com uma concentração de oxigênio menor que 5 ppm. Os processos térmicos foram realizados, em duas temperaturas : 600 e 650°C, e tempos de 60 e 120s. Os equipamentos utilizados na deposição e recozimento dos filmes são os mesmos descritos no Capítulo II, bem como as condições de processo.

As técnicas de análise utilizadas foram: 4-pontas, Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), Difração de Raio-X (XRD) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

Foram mantidas as condições de medidas utilizadas nos experimentos anteriores, em todas as técnicas de análises utilizadas.

#### 4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 4.1 mostra um resumo dos valores de resistência de folha e das fases encontradas, para as amostras analisadas.

**Tabela 4.1:** Valores de Resistência de Folha e fases obtidas para as amostras com 40 nm de Ti e 70,80 e 90 nm de Si-a.

Razão entre espessuras Ti/si	Temp (°C)	tempo (s)	Rs ( $\Omega/\square$ )	Fases (XRD)	Estequiometria do filme formado (Si/Ti)
40/70 ~0,6	600	60	8.37	C49, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-
	650	60	4.77	C49, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-
40/80 ~0,50	600	60	9.25	C49, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-
	650	60	6.96	C49, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	2.32
	650	120	6.49	C49, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	2.36
40/90 ~0,44	600	60	8,37	C49, Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	-
	650	60	5,33	C49, C54	2.40

Observamos pouca variação no valor da estequiometria do filme de siliceto formado, obtida através dos espectros RBS. Nos filmes com estrutura inicial rica em Ti, com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,60, não foi possível obter este valor, pois os espectros RBS revelam que a reação entre o metal e o Si não se completou.

Nota-se que o menor valor de resistência de folha é obtido neste experimento, para a amostra recozida a 650°C por 60 s.

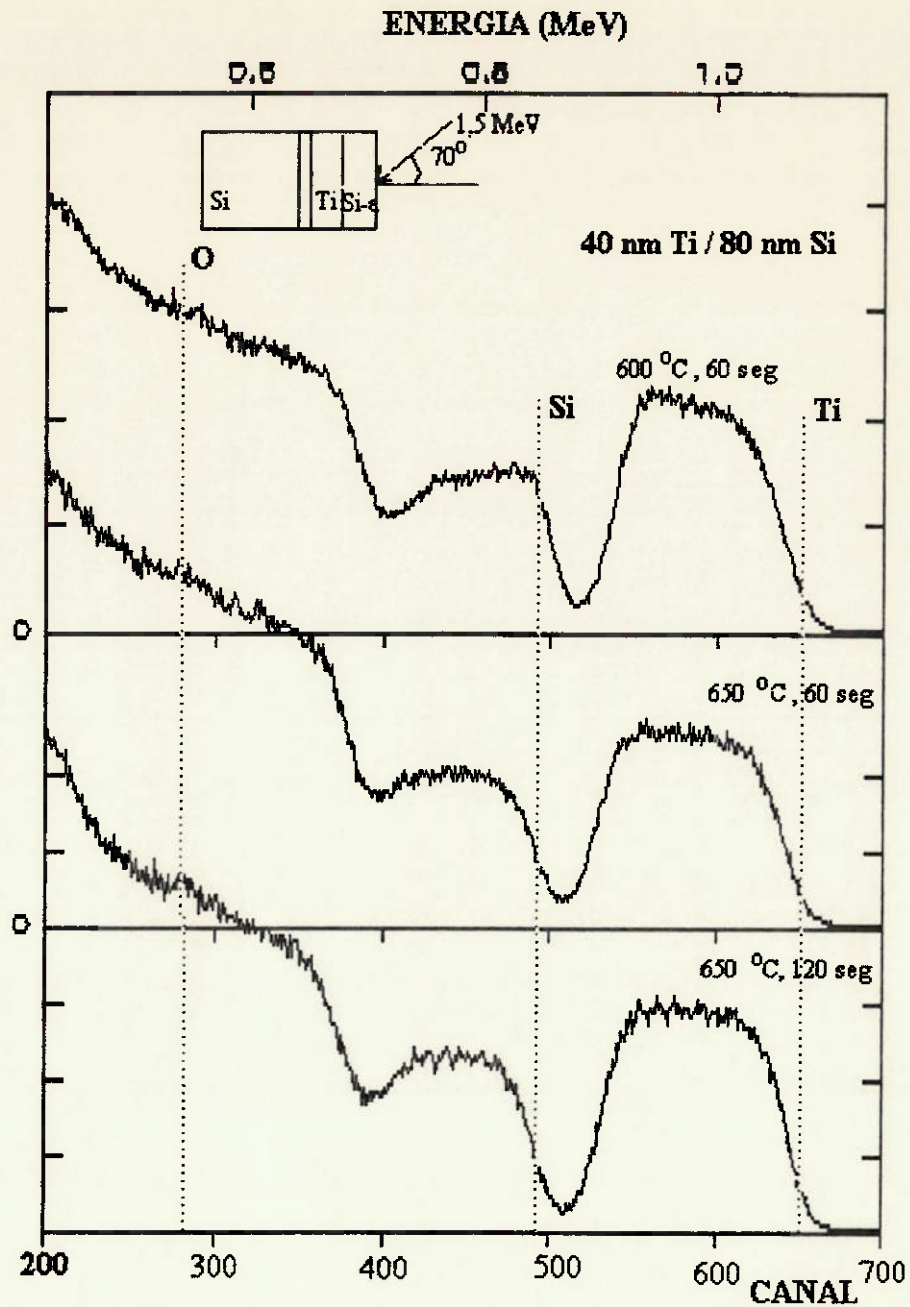
Observamos a fase  $Ti_5Si_3$  em todos os filmes, com exceção da estrutura inicial rica em Si, com razão entre as espessuras Ti/Si-a  $\sim 0,44$ , recozida a  $650^\circ C$ , 60s, em que se obteve  $TiSi_2$ -C54.

#### **4.4.1. Amostras Com Razão Entre as Espessuras Ti/Si-a $\sim 0,50$**

##### **4.4.1.1. Formação em Baixa Temperatura**

A figura 4.2 mostra os espectros RBS das amostras com razão inicial entre as espessuras Ti/Si-a  $\sim 0,50$  (40 nm Ti/80 nm Si-a). Para a amostra recozida a  $600^\circ C$  por 60s, observamos que ocorreu reação, mas vemos um aumento em profundidade do sinal do Ti, mostrando que a reação ainda não se completou. Como neste caso não resultaram patamares bem definidos, não foi possível determinar a estequiometria e a espessura do filme formado através do RBS.

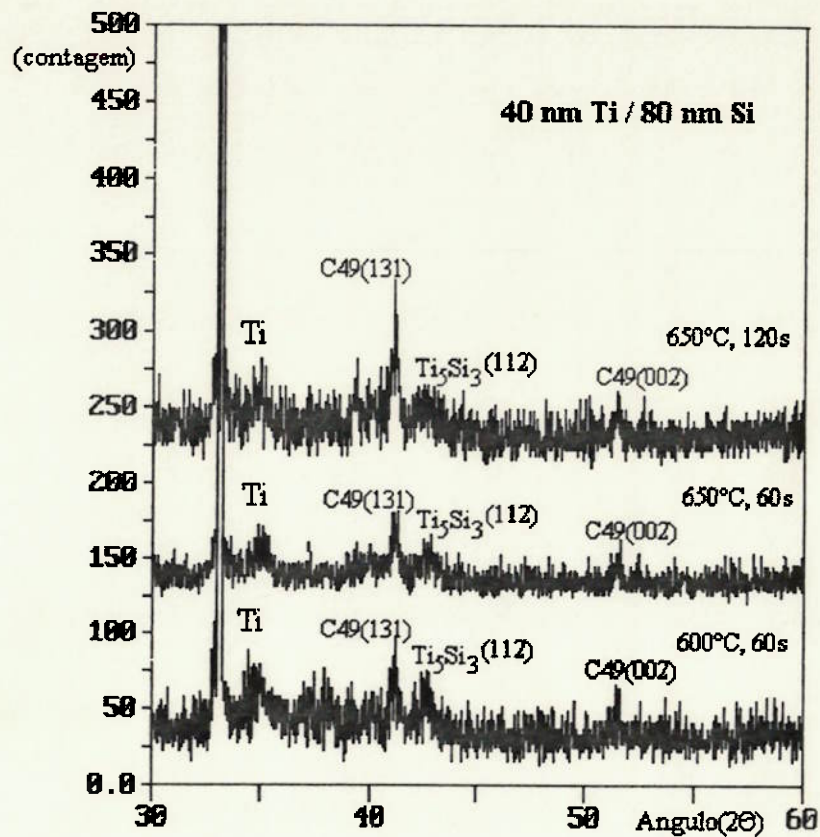
Na figura 4.3 o difratograma de Raio-X mostra para a amostra mencionada acima, além de picos de difração para  $TiSi_2$ -C49 e para Ti, também picos de difração para  $Ti_5Si_3$ . Ficam confirmados, desta maneira, os dados observados no RBS - o filme não se converteu totalmente - e existe uma variação na estequiometria do filme que está se formando. O pico para  $TiSi_2$ -C49 neste difratograma é de pouca intensidade, indicando início de formação desta fase.



**FIGURA 4.2:** Espectros RBS das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50 recozidas a: 600°C, 60s; 650°C, 60s e 650°C, 20 s

No espectro RBS da amostra recozida a 650°C por 60s (figura 4.2), temos patamares bem definidos, e a partir destes pudemos obter uma razão Si/Ti de 2.32. No difratograma correspondente à esta amostra, observamos picos para TiSi<sub>2</sub> fase C49, e ainda pequenos picos para Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> e para o Ti.

Para a amostra recozida em 650°C por 120s, a estequiometria do filme obtida é de 2.36 semelhante à da amostra recozida por 60s. No difratograma correspondente, figura 4.3, ainda podemos observar um pico de difração para  $Ti_5Si_3$  e para Ti. O pico de difração correspondente a  $TiSi_2$ -C49 aparece melhor definido do que nos casos anteriores.

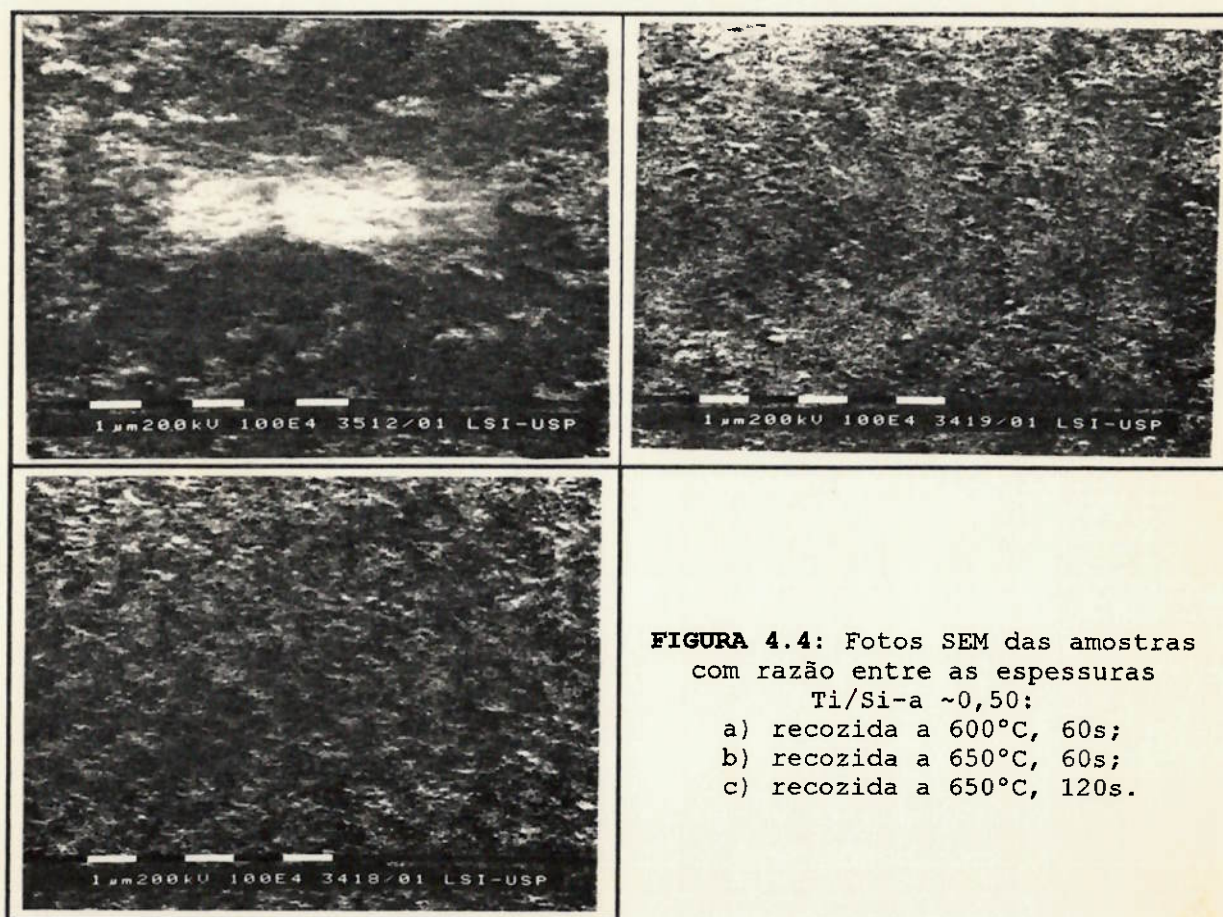


**FIGURA 4.3:** Difratogramas das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50, recozidas a: 600°C 60s; 650°C, 60s e 650°C, 120s

Na figura 4.4, temos as fotos SEM destas amostras. Vemos nas fotos que as amostra recozida a 600°C por 60s, apresenta uma superfície um pouco rugosa. Observamos também, manchas regulares na superfície, que indicam diferenças de composição no filme. As fotos SEM apresentadas na figura 4.4.b e 4.4.c,

são referentes à amostra recozida a 650°C por 60 e 120s respectivamente, e mostram também um filme pouco rugoso e com manchas. O que podemos ver de diferente nestas amostras, com relação à amostra recozida a 600 °C por 60s, é que as manchas na superfície são menores e mais regulares.

Somando estas observações com os resultados obtidos nas análises 4-pontas, XRD e RBS realizadas, podemos concluir que o filme está se convertendo para  $TiSi_2$  fase C49 mas a reação ainda não se completou.



**FIGURA 4.4:** Fotos SEM das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50:  
a) recozida a 600°C, 60s;  
b) recozida a 650°C, 60s;  
c) recozida a 650°C, 120s.



#### 4.4.1.2. Formação Em Duas Etapas Térmicas

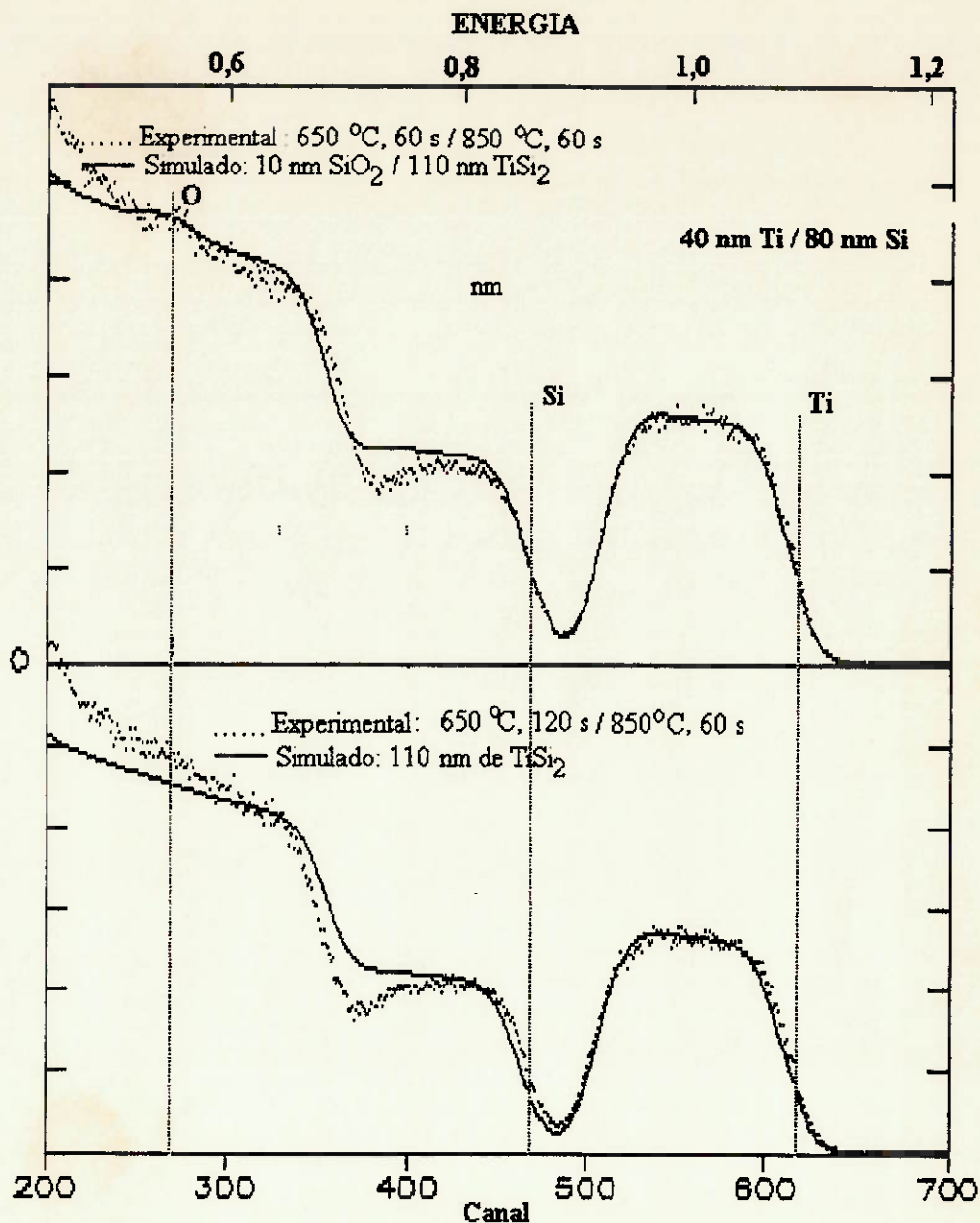
As amostras recozidas em 650°C por 60 e 120s, foram submetidas a remoção seletiva do material não reagido, e em seguida à 2ª etapa de tratamento térmico em 850°C e 60s. Os valores obtidos de resistência de folha espessura e resistividade estão resumidos na tabela 4.2.

Verifica-se que, a resistência de folha final é comparável à obtida para a formação de  $TiSi_2$  sobre substratos de si-mono e Si-poli.

**TABELA 4.2:** Valores de Resistência de folha e Resistividade para amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50 preparadas em duas etapas térmicas

Amostra	$R_g$ ( $\Omega/\square$ )	Espessura (nm)	$\rho$ ( $\mu\Omega.cm$ )
S1B(60s)	2.36	110	25.96
S2A(120s)	2.38	110	26.18

Na figura 4.5 temos os espectros RBS experimentais das amostras submetidas a 2ª etapa de tratamento térmico, juntamente com os simulados, usados para avaliar as amostras.



**FIGURA 4.5:** Espectros RBS das amostras recozidas em duas etapas com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50

A figura 4.6 apresenta os difratogramas das amostras formadas em duas etapas. O filme transformou-se em TiSi<sub>2</sub> fase C54, apesar de apresentar ainda um pico para TiSi<sub>2</sub> fase C49. O pico de difração referente à fase C54 com orientação (220), não aparece bem definido, sugerindo que o processo de recristalização do filme ainda não se completou<sup>[61,64-69]</sup>. Picos

de difração alargados são indicação de tensão ou de grãos pequenos no material [56].

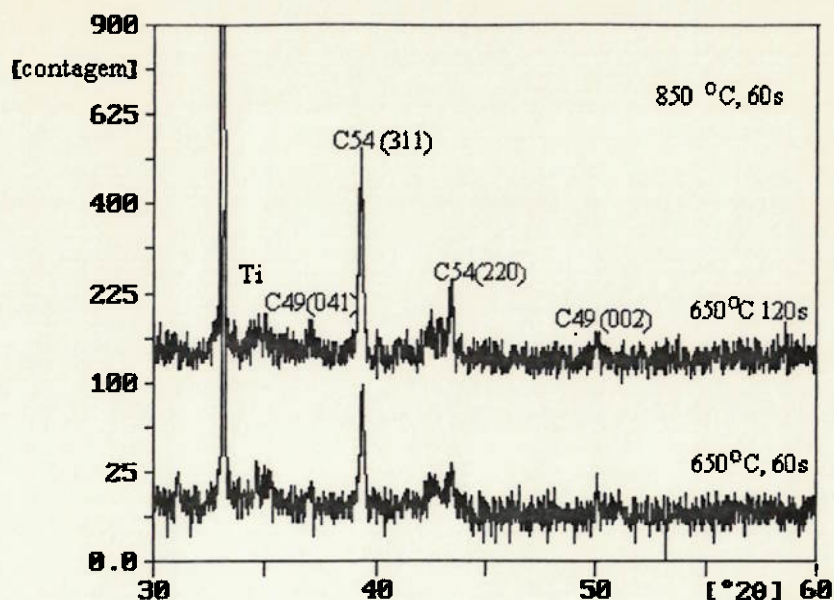


FIGURA 4.6: Difratoogramas das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,50 formadas em duas etapas térmicas.

A figura 4.7 apresenta as fotos SEM das amostras formadas em duas etapas. Não observamos diferenças significativas na morfologia da superfície das duas amostras analisadas.

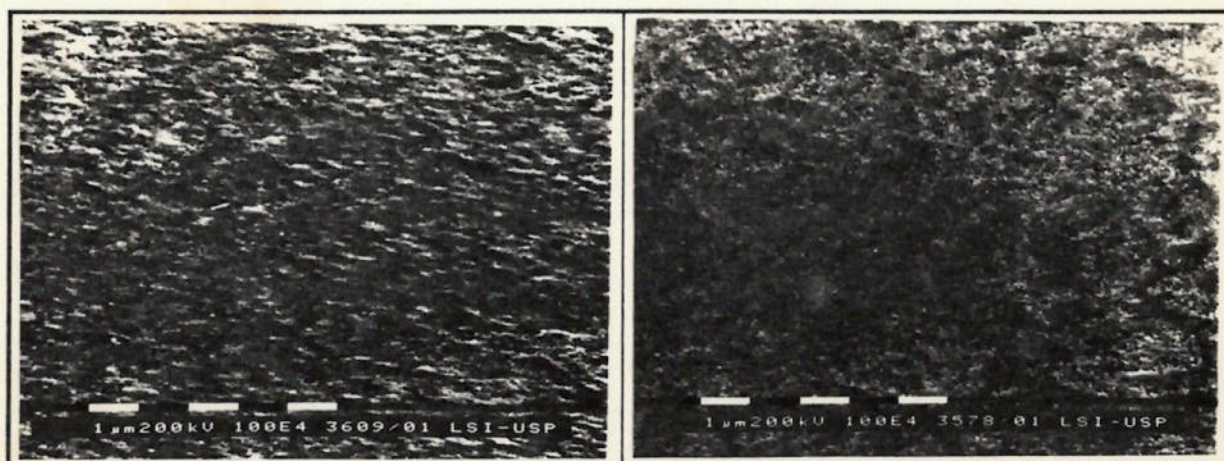


FIGURA 4.7: Fotos SEM das amostras com razão entre espessuras Ti/Si-a ~0,50 formadas em duas etapas térmicas: a) 650 °C, 60s e 850 °C, 60s e b) 650 °C, 120s e 850 °C, 60s

#### 4.4.2. Amostras Com Razão Entre as Espessuras Ti/Si-a ~0,60

Na figura 4.8 apresentamos os espectros RBS das amostras com razão entre espessuras Ti/Si-a ~0,60 (40 nm Ti/70 nm Si-a), ou seja ligeiramente ricas em Ti. Para ambas as amostras observamos um aumento em profundidade do sinal do Ti, evidenciando que nem todo o Ti reagiu. Não foi possível portanto determinar a estequiometria do filme formado.

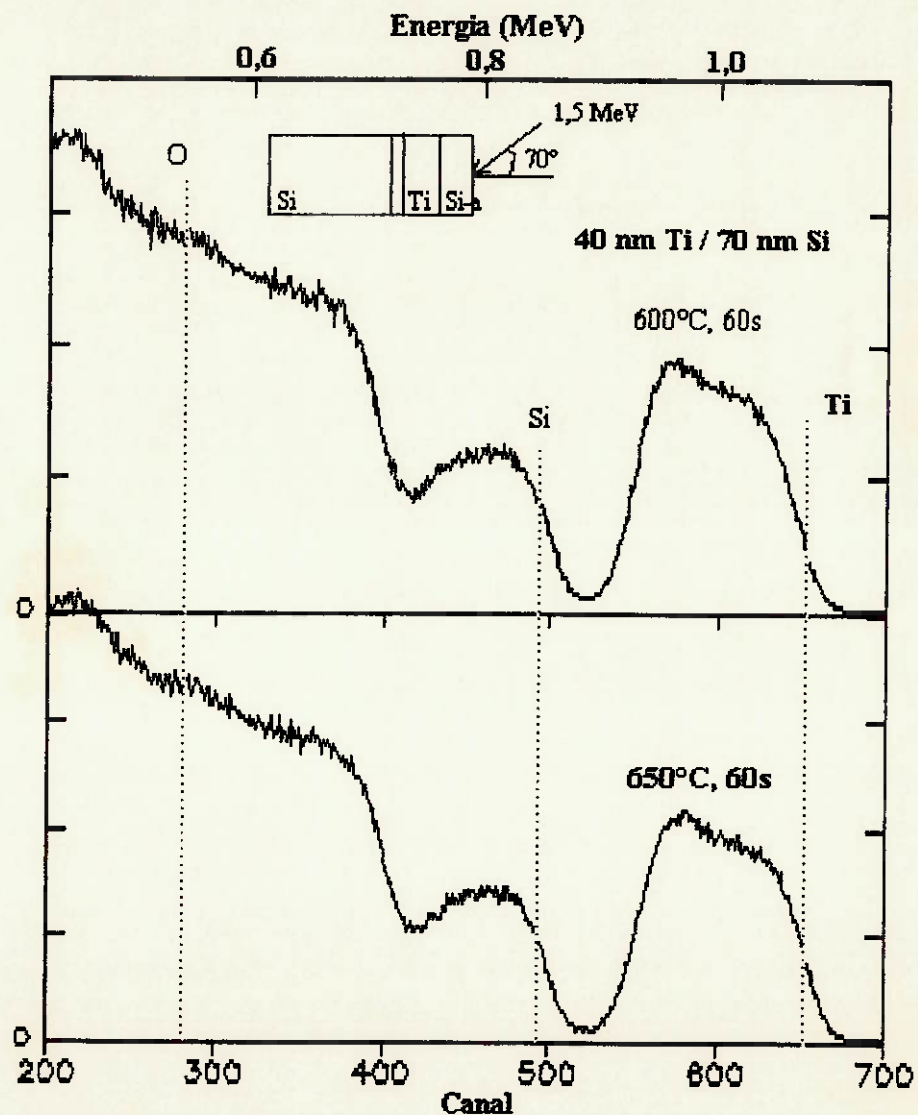
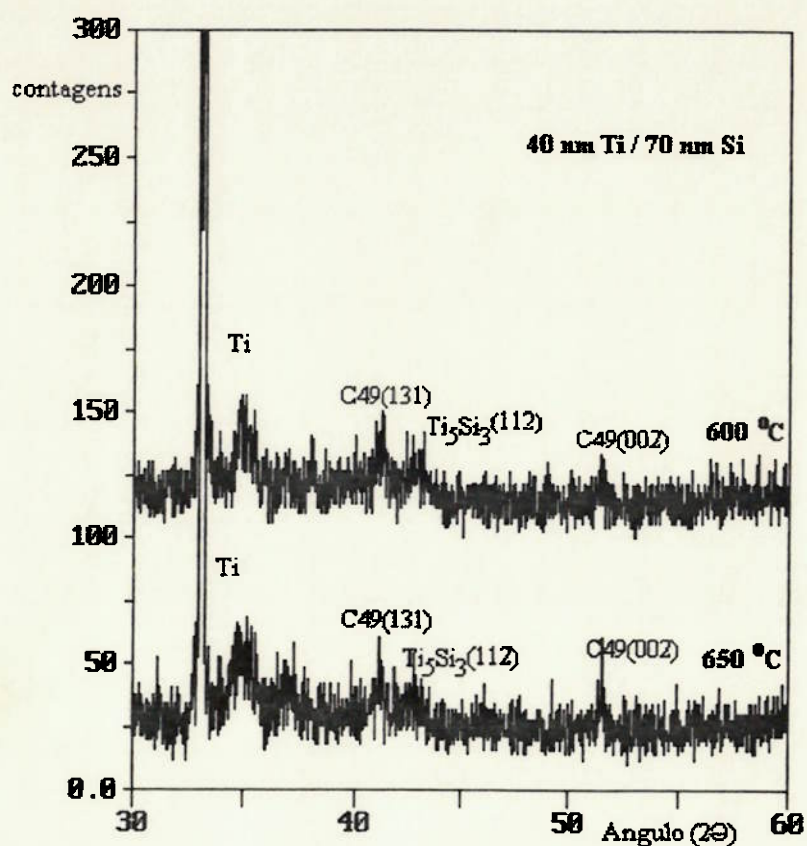


FIGURA 4.8: Espectros RBS das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,60 recozidas a: 600°C, 60s e 650°C, 60s

Os difratogramas destas amostras apresentados na figura 4.9, mostram que houve formação do  $\text{TiSi}_2$ -C49. A presença de pico de difração para titânio e para  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , mostra que nem todo o filme reagiu para formar o disiliceto ainda. E também que, sendo o suprimento de Ti para a reação maior do que de Si, favorece a formação dos siliceto ricos em Ti.



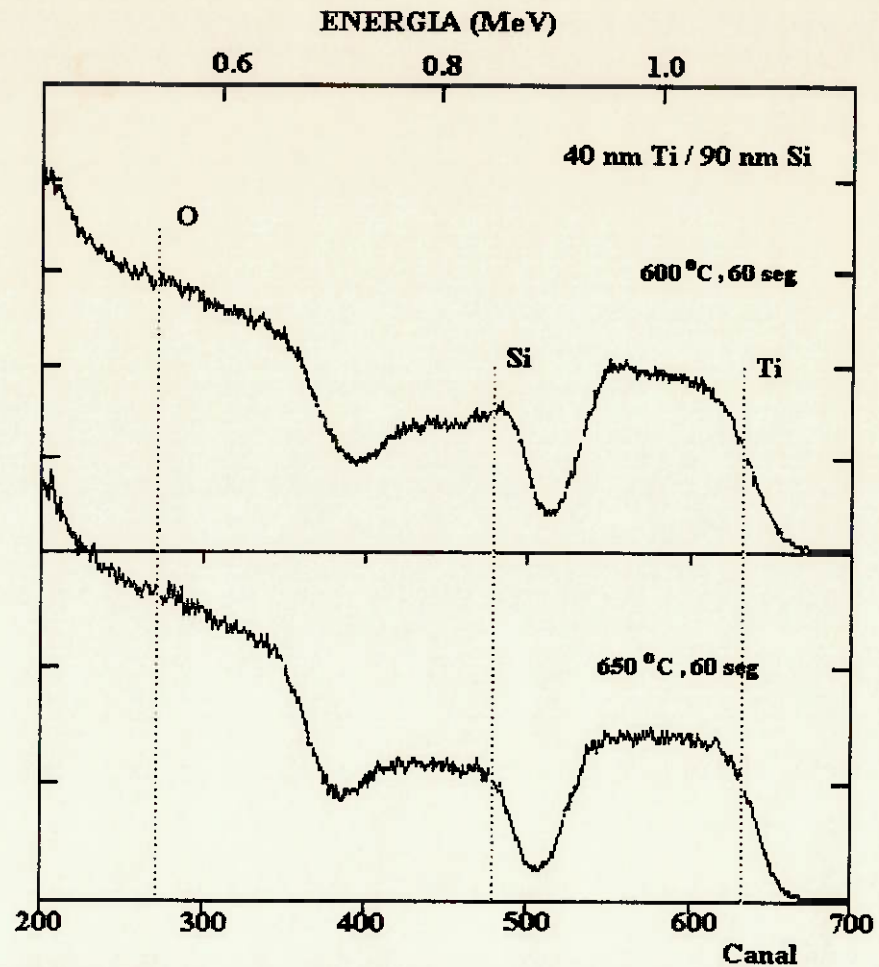
**FIGURA 4.9:** Difratogramas das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,60, recozidas a 600°C e 650°C por 60 s

As análises SEM realizadas nestas amostras, revelam uma superfície do filme de siliceto formado, rugosa e manchada, semelhante às observadas nas amostras com razão entre espessuras Ti/Si-a ~0,50.

Estes filmes não foram submetidos a 2ª etapa térmica, pois diante dos resultados obtidos na 1ª etapa térmica, já é possível prever que não obteremos um filme completamente convertido para a fase estável  $\text{TiSi}_2$ -C54, que é a que se deseja para aplicação desta técnica, em linhas de interconexão local. Apesar da observação de um valor de resistência de folha menor, para a amostra recozida a  $650^\circ\text{C}$  por 60s (tabela 4.1).

#### **4.4.3. Amostras Com Razão Entre as Espessuras Ti/Si-a ~0,44**

Na figura 4.10 apresentamos os espectros RBS para as amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,44 (40 nm Ti/90 nm Si-a), ou seja ligeiramente ricas em Si. Na amostra recozida em  $600^\circ\text{C}$  por 60s observamos um aumento no sinal do Si, mostrando que nem todo o Si reage para formar siliceto nesta temperatura. Por outro lado no espectro da amostra recozida a  $650^\circ\text{C}$  por 60s temos a definição de patamares para o sinal do Ti e do Si, o que nos permite extrair um valor de estequiometria do filme formado de 2.4.



**FIGURA 4.10:** Espectros RBS das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a  $\sim 0,44$  recozidas a: 600°C, 60s e 650°C, 60s

Na figura 4.11 apresentamos os difratogramas das amostras anteriores. Observamos que na amostra recozida a 600°C, ainda existe algum Ti sem reagir e também que, o filme ainda não se converteu completamente em  $\text{TiSi}_2$  fase C49. No difratograma correspondente à amostra recozida a 650°C, observamos um pico para a fase C54, mostrando um adiantamento na transição de fase. Este fenômeno pode ser atribuído ao excesso de Si no filme, que pode ter favorecido a transição para  $\text{TiSi}_2$ -C54.

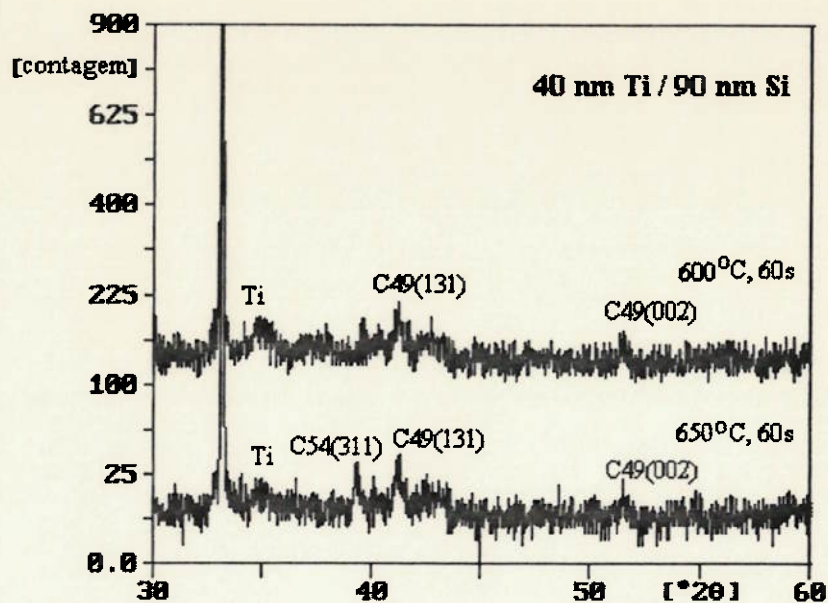
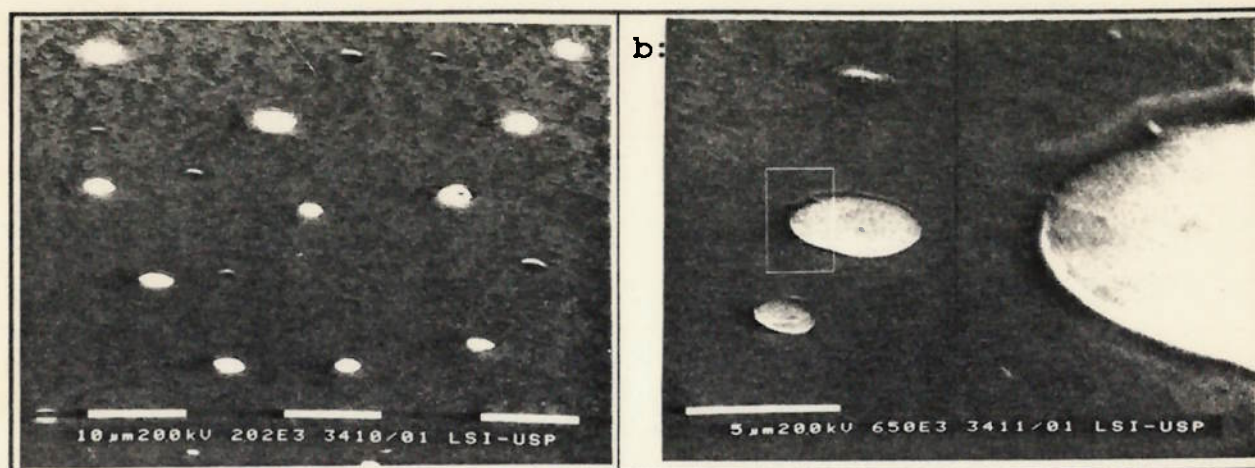


FIGURA 4.11: Difrátogramas das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a  $\sim 0,44$ , recozidas a 600°C e 650°C por 60s.

Na figura 4.12 temos as fotos SEM destas amostras. Observamos uma intensa formação de "blisters" nas amostras recozidas a 600°C por 60s, como pode ser observado na foto 4.12.a. Estes "blisters" não estão regularmente distribuídos pela superfície da amostra mas possuem diâmetro de  $\sim 3 \mu\text{m}$ . Na figura 4.12.b é possível ver em volta dos "blisters" um filme rugoso e com manchas, como nos casos anteriores, mostrando que existem diferenças de concentração no filme que está se formando.



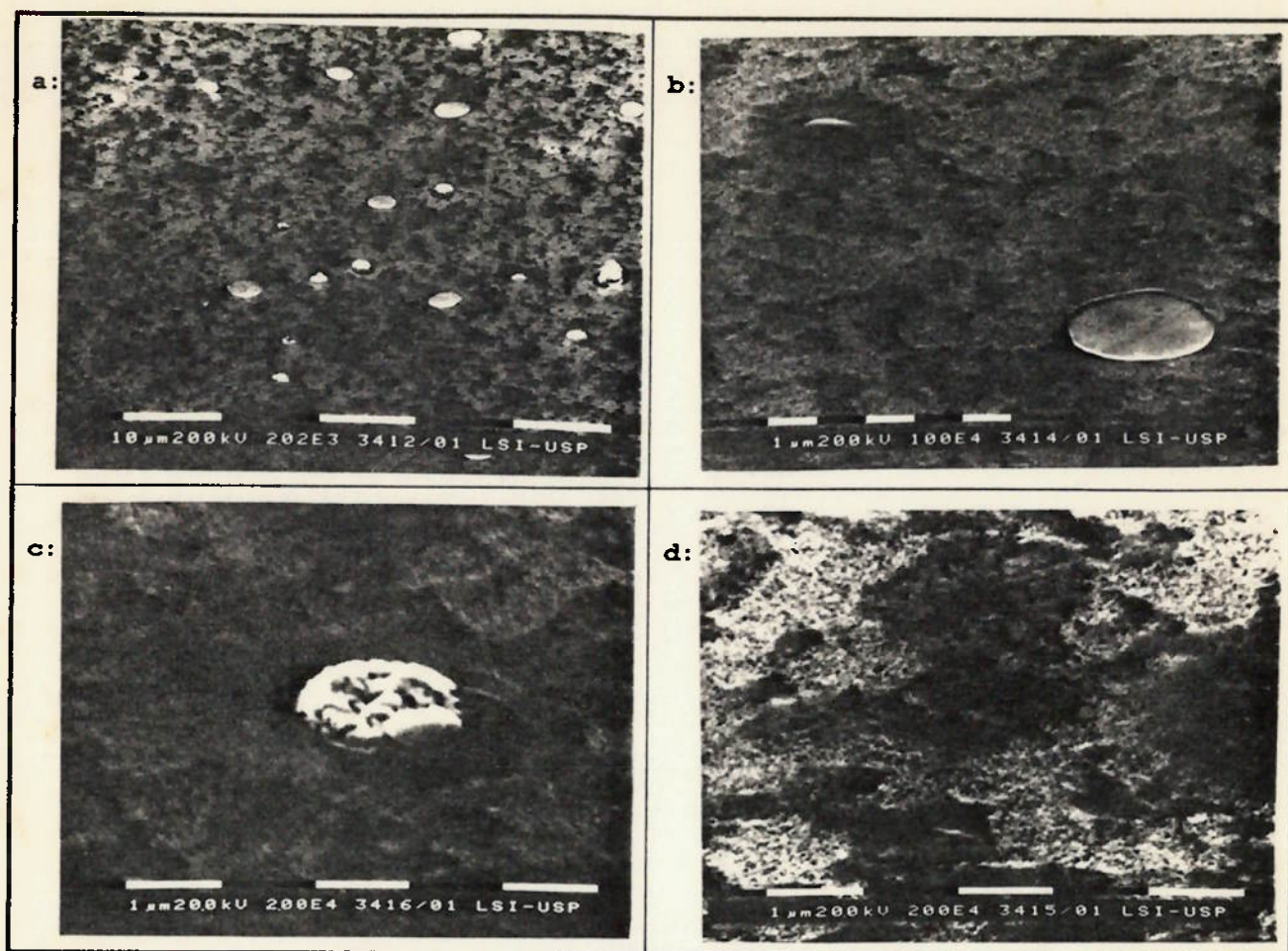


**FIGURA 4.12:** Fotos SEM das amostras com razão entre as espessuras Ti/Si-a ~0,44, recozidas a 600°C, 60s

As amostras recozidas a 650°C por 60s, apresentadas na figura 4.13.a mostram "blisters" e precipitados na superfície, detalhados nas fotos 4.13.b e 4.13.c. A superfície da amostra também é bastante rugosa e manchada, como pode ser observado na foto 4.13.d.

Raaijmakers e colaboradores<sup>[68]</sup>, atribuem este comportamento ao silício que precipita quando se forma  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$ . Estes precipitados costumam segregar na superfície da amostra. O difratograma correspondente apresenta um pico de difração para  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$ .

A presença dos "blisters" e dos precipitados, inviabilizam estes filmes para serem usados na formação de linhas de interconexão local, portanto não realizamos a 2ª etapa térmica.



**FIGURA 4.13:** Fotos SEM das amostras com razão Ti/Si  $\sim 0,44$ , recozidas a  $650^{\circ}\text{C}$ , 60s: a) superfície do filme mostrando os "blisters" e os precipitados, b) detalhe de um "blister", c) detalhe de um precipitado, d) região onde não foram observados "blisters" e precipitados

#### 4.5. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

O filme depositado com razão entre as espessuras Ti/Si-a  $\sim 0,50$  reagiu totalmente, como observado através dos espectros RBS e, resultou em um filme de  $\text{TiSi}_2$ -C49. Após a 2ª etapa térmica, houve total conversão para a fase estável  $\text{TiSi}_2$ -C54. Estes filmes apresentaram valores de resistência de folha comparáveis com os obtidos na formação sobre Si-mono e Si-poli.

Os filmes com razão entre as espessuras Ti/Si-a  $\leq 0,50$  (com 40 nm de Ti e 70 ou 80 nm de Si-a) não apresentaram a formação de "blisters" em nenhuma das condições de recozimento estudadas. O que sugere que, em nossas condições de processo, os filmes devem ser depositados com uma relação entre as espessuras que resulte ligeiramente pobre em Si.

O menor valor de resistência de folha obtido para a amostra com razão entre as espessuras Ti/Si-a  $\sim 0,60$ , após recozimento em  $650^{\circ}\text{C}$  por 60s, fica difícil de ser explicado com as técnicas de análises disponíveis.

Nos filmes com razão entre as espessuras Ti/Si-a  $\sim 0,44$ , observou-se a presença de "blisters" e precipitados. Estes fenômenos são decorrentes do Si em excesso durante a reação.

Quanto ao método de preparação, nos silicetos obtidos pela reação das camadas de Ti e Si-a, não observamos sinal de oxigênio, nos espectros RBS. Isto ocorre porque não se formam óxidos na interface Si/Ti, e como a camada de Si-a é depositada seqüencialmente sobre o filme metálico, não há a oxidação da superfície do Ti durante o tratamento térmico.

#### **4.6 CONCLUSÕES**

Obtivemos filmes de  $\text{TiSi}_2$ -C54 pela reação de filmes de Ti e Si-a depositados seqüencialmente.

Na 1ª etapa térmica, efetuada em baixa temperatura, obtivemos além da fase metaestável  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$ , de alta resistividade, a fase rica em Ti,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ .

Na 2ª etapa de recozimento, realizada em alta temperatura, o filme se converteu para a fase estável  $\text{TiSi}_2\text{-C54}$ , de menor resistividade, apesar de apresentar ainda pico de difração para  $\text{TiSi}_2\text{-C49}$ .

Os filmes depositados com estrutura inicial rica em Si ( $\text{Ti/Si-a} \sim 0,44$ ), apresentaram a formação de bolhas ("blisters"), decorrentes da cristalização do Si em excesso, sobre bolhas de argônio presas em buracos de Kirkendall. Os filmes recozidos em  $650^\circ\text{C}$  por 60s apresentam além dos blisters, precipitados decorrentes do excesso de Si no filme.

Os filmes depositados com estrutura inicial rica em titânio ( $\text{Ti/Si-a} \sim 0,60$ ), não apresentam uma formação de blisters, e através dos espectros RBS pudemos verificar que o filme não reage totalmente, provavelmente devido ao excesso de metal na reação.

Portanto, para as nossas condições de processo, a formação do silicetos de titânio através da reação de filmes de Ti com filmes de Si-a, deve ser realizada com uma razão entre as espessuras  $\text{Ti/Si-a} \sim 0,50$ .

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

Apresentamos um estudo da formação do Siliceto de Titânio através da reação de filmes finos de Ti com silício policristalino e com silício amorfo, com vistas a aplicação em portas, linhas de interconexão e interconexão local de dispositivos MOS.

Estabelecemos uma seqüência de obtenção do  $TiSi_2$ , para cada uma dos casos estudados, determinando as condições de tempo e temperatura em que se obtém o filme com as melhores características elétricas e físicas.

Comparando os substrato de Si-mono com Si-poli, observamos que o filme de  $TiSi_2$  formado sobre Si-poli, apresentou atraso na cinética de formação, evidenciado pela menor espessura de filme de  $TiSi_2$ -C49, obtida. Este resultado demonstra uma forte influência do substrato nos resultados. Esta influência é dada pelas diferenças de energia de interface e de superfície dos substratos, determinadas pela rugosidade e por diferenças de orientação cristalográfica. Também a transição de  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54, ocorre em temperatura menor para os filmes formados sobre Si-poli não dopado, do que para filmes formados sobre Si-mono. Atribuímos este adiantamento, à variações de tamanho de grão, quantidades de defeitos, e também à espessura do filme de siliceto formado, evidenciando outra vez a influência do substrato de Si-poli no formação do siliceto.

Nos casos dos filmes de siliceto formados sobre Si-poli dopado, em comparação ao formados sobre Si-poli não dopado, observamos também um atraso na transição de  $TiSi_2$ -C49 para  $TiSi_2$ -C54. Pode-se atribuir estes resultados à alta concentração de fósforo no substrato de Si-poli dopado.

Os filme de  $TiSi_2$  formados sobre Si-poli possuem menor estabilidade térmica do que o filme formado sobre Si-mono nas mesmas condições de tempo e temperatura, sendo interessante o processamento deste filme em temperaturas até  $900^\circ C$ . A melhor condição para a formação do siliceto de titânio sobre Si-poli em duas etapas, para evitar esta degradação, é:  $650^\circ C$ , 120s e  $850^\circ C$ , 60s.

Estudamos também a formação do  $TiSi_2$  nas mesmas condições anteriores, com uma capa de Si-a depositada sobre o filme metálico, com o objetivo de impedir a incorporação de oxigênio do ambiente de recozimento.

Observamos que a capa é efetiva em impedir a incorporação do oxigênio e, conseqüentemente, que a maior parte do oxigênio presente na reação vem do ambiente de processo e de recozimento. Concluimos daí, que o oxigênio é responsável pelo atraso na cinética de formação do siliceto, resultado este que pôde ser observado pela transição para a fase mais estável (C54) em uma temperatura  $50^\circ C$  menor nos silicetos com capa, quando comparados aos sem capa.

Algumas amostras apresentaram tensão (stress) durante a formação do filme de siliceto. Esta tensão está relacionada com a capa de Si-a, pois apresentou-se de forma diferente para as duas espessuras de capa utilizadas. As amostras com capa de 5 nm apresentaram tensão nos filmes, evidenciada pelo rompimento do filme. As amostras com capa de 10 nm apresentaram tensão nos filmes, evidenciada pelo alargamento dos picos de difração de Raio-X.

Observamos também uma forte influência do substrato, nos resultados descritos, pois somente os filmes de siliceto formados sobre Si-mono apresentaram os fenômenos descritos acima.

A espessura da capa a ser utilizada deve estar entre 5 e 10 nm, pois as amostras preparadas com capa de 10 nm já apresentaram interações da capa com o metal, indicando ocorrência de duas frentes de silicetação.

Verificamos neste trabalho a viabilidade de preparação de linhas de interconexão local de  $\text{TiSi}_2$ , sobre as regiões de óxido de campo em dispositivos MOS, através da reação de Ti com uma camada de Si-a. Estabelecemos uma janela de processo para a obtenção deste filme. Para obter um filme de  $\text{TiSi}_2$  com boas características físicas e elétricas (baixa resistência de folha), os filmes devem ser depositados com uma relação entre as espessuras  $\text{Ti/Si-a} \leq 0,50$ . As condições de processo ficaram

em 650°C, 60s e 850°C e 60s, para as 1ª e 2ª etapas térmicas, respectivamente.

### **SUGESTÕES DE NOVOS TRABALHOS**

Diante das dificuldades encontradas, para justificar o atraso na formação do  $TiSi_2$  sobre Si-poli, sugerimos um estudo que relacione as características do substrato de Si-poli, tais como rugosidade, tamanho de grão e orientação preferencial à cinética de formação de  $TiSi_2$  e às características do filme de siliceto.

Sugerimos também um estudo da influência da concentração dos dopantes sobre a formação do siliceto, principalmente do fósforo, usando técnicas que permitam a análise deste elemento, como SIMS, já que no presente trabalho, não foi possível avaliar quantitativamente a influência do fósforo nos resultados.

Para entender melhor como a capa protetora de Si-a influencia nos resultados da cinética de formação do siliceto, sugerimos um estudo mais detalhado desta técnica, com mais amostras visando o levantamento de curvas de Arrhenius, e avaliar o adiantamento na cinética de reação.

Sugerimos, também, um estudo para confirmar a tensão (stress), observada durante a formação do siliceto com capa, e relaciona-la com a temperatura de recozimento, tipo de processo de recozimento utilizado, substratos, etc.



O estudo da formação de linhas de interconexão locais através da dupla camada de metalização sobre substratos de silício monocristalino, não estudados no presente trabalho, tem um interesse bastante grande, pois poderemos aplicar a técnica em outras regiões que não as de óxido de campo.

Novamente, um trabalho realizado com mais amostras possibilitaria o levantamento de curvas de resistência de folha para avaliar a evolução das fases e, curvas de Arrhenius para avaliar a cinética de formação e verificar como a estrutura cristalina do Si (amorfo ou cristalino) influencia nos resultados.

## CAPÍTULO VI

### REFERÊNCIAS

1. S.P.Murarka; "Properties and Applications of Silicides"; Microelectronics Materials and Process, pag.275-323, 1989, Kluwer Academic Publishers, ed.R.A.Levy.
2. J.W.Swart; "Interconexões e Contatos em Circuitos Integrados", Processos de Microeletrônica, cap.5; ed. V.Baranauskas; SBV, SBMicro, Campinas, 1990.
3. S.G.Santos F<sup>o</sup>; "Aplicação de filmes de Siliceto de Titânio e do Escoamento Térmico Rápido de Camadas de PSG na Fabricação de Circuitos Integrados nMOS"; Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.
4. C.M.Osburn, et al.; "Incorporation of Silicides and Refractory Metals in VLSI Thecnology"; Thecnical Report TR91-15, MCNC, may 1991.
5. S.P.Murarka, et al.; "Resistivities of Thin Film Transition Metal Silicides"; J.Electrochemical Soc.;vol 129, n<sup>o</sup>2, pag.293.
6. Beltran,N.; "Technology and Properties of Titanium Silicide layers and their use in Very Large Scale Integration"; Katolieke Universiteit Leuven; Tese de Doutoramento; 1985.
7. L.Van den Hove and R.F.de Keersmaecker; "Silicidation by Rapid Thermal Processing"; Reduced Thermal Processing for ULSI, NATO ASI series, serie B: Physics vol.207; pag 53-115; 1988.
8. S.P.Murarka and D.B.Fraser; "Thin Film Interactions Between Titanium and Polycristaline Silicon"; J.Appl.Phys.51(1); jan.1980; pag.342

9. D.Lévy et al; "Optimization of a Self-Aligned Titanium Silicide Process for Submicron Technology"; IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, vol 3 n°4, november 1990, pag 168-175.
10. A.A.Pasa; "Formação do Siliceto de Titânio e de Níquel por Processamento Térmico Rápido"; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986, pag.109.
11. F.M.d'Heurle, "Material Properties of Silicides and Device Technology Implications"; Proceedings of First International Symposium on Very Large Scale Integration Science and Technology; 1982, vol.82-7, pag.194-212.
12. C.Y.Ting, et al; "The Use of  $TiSi_2$  in a Self-Aligned Silicide Technology"; Proceedings of First International Symposium on Very Large Scale Integration Science and Technology; 1982, vol.82-7, pag.224-231.
13. C.M.Osburn, et al; "High Conductivity Diffusions and Gate Regions using Self Aligned Silicide Technology"; Proceedings of First International Symposium on Very Large Scale Integration Science and Technology; 1982, vol.82-7, pag.213-223.
14. H.Jeon, et al.; "Morfology and Phase Stability of  $TiSi_2$  on Si"; J.Appl.Phys (9), may 1992, pag 4269-4276.
15. C.Y.Ting, et al; "High Temperature Process Limitation on  $TiSi_2$ "; J.Electrochem.Soc., vol.133, n°12, dec.1986, pag.2621-2625.
16. C.Y.Wong, et al; "Thermal Stability of  $TiSi_2$  on Mono and Polycrystalline Silicon"; J.Appl.Phys.60(1), 1986, pag. 243-246
17. H.J.van Houtoum, et al; "First Phase Nucleation and Growth of Titanium Disilicide with an Emphasis on the Influence of Oxygen"; Mat. Res.Symp.Proc., 54, 1986; pag.37-42.

18. G.Bomchil, et al; "Influence of oxygen on the Formation of Refractory Metal Silicides"; Thin Solids Films, 140, (1986), pag.59-70.
19. D.Pramanik, et al; "Influence of the Interfacial Oxide on Titanium Silicide Formation by Rapid Thermal Annealing"; J.Vac.Sci. Technol.B 2(4), oct-dec.1984, pag.775-780.
20. Berti,M and Drigo,A.V.; "Titanium Silicide Formation: Effect of Oxygen Distribution in the Metal Film", J.Appl.Phys. 55(10), 15 may 1984, pag.3558-3565.
21. G.Ottaviani, et al; "Low Temperature oxygen dissolution in Titanium"; Thin Solids Films, 146(1987), pag.201-207.
22. P.Merchant, et al; "Oxygen Redistribution During Sintering of Ti/Si Structures"; J.Vac.Sci.Technol.B 2(4), Oct-Dec.1984, pag.762-765.
23. L.S.Hung, et al; "Kinetics of  $TiSi_2$  Formation by thin Ti Films on Si"; J.Appl.Phys.54(9), 1983; pag.5076-5080.
24. Z.G.Xiao,et al.; "Dependence of the Structural Properties of  $CoSi_2$  and  $TiSi_2$  layers on the Initial State of the Si Substrate"; Technical Report TR89-52 MCNC november 1989.
25. R.Beyers; "Thermodynamic Considerations in Refractory Metal-Silicon-Oxygen Systems"; J.Appl.Phys.56(1), 1984, pag.147-152.
26. R.Beyers, et al; "Phase Equilibria in Thin Film Metallizations"; J.Vac.Sci.Thecnol.B 2(4), Oct-Dec. 1984, pag.781-784.
27. M.A.Taubenblatt, et al; "Silicide and Schottky Barrier Formation in the Ti-Si and Ti-SiO<sub>x</sub>-Si Systems"; J.Appl.Phys.53(9), sept.1982, pag.6308-6315.
28. C.X.Dexin, et al: "Titanium Silicides formed by Rapid Thermal Vacuum Processing"; J.Appl.Phys.63(6); 1988; pag.2171-2173.

29. A.Guldan, et al; "Formation and Properties of  $TiSi_2$  Films"; Thin Solid Films; 100(1988);pag.1-7.
30. G.G.Bentini, et al; "Growth and Structure of Titanium Silicide Phases Formed by Thin Titanium Films on Si Crystal"; J.Appl.Phys.57(2), jan.1985, pag.270-275.
31. K.N.Tu and J.W.Mayer, in "Thin Films-Interfaces and Reactions"; editado por J.M.Poate, K.N.Tu e J.M.Mayer (Wiley, New York, 1978).
32. J.Narayan et al.; "Formation of Silicides by Rapid Thermal Annealing over Polycrystalline Silicon"; J.Appl.Phys.60(2); july 1986;pag.631.
33. C.Y.Wong, et al; "Cross-sectional Transmission Electron Microscopy Investigation of Ti/Si Reaction on Phosphorous-doped Polycrystalline Silicon Gate" ; J.Appl.Phys.59(8), april 1986; pag.2773.
34. E.Ganin, et al; " $TiSi_2$  Formation on Submicron Polysilicon Lines: Role of Line Width and Dopant Concentration"; Mat.Res.Soc. Symp.Proc., vol.303, pag.109-114, 1993.
- 35.A.G.Pedrine, "Desenvolvimento e Caracterização de um Processo de Deposição de Silício Policristalino por LPCVD"; Dissertação de Mestrado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
36. Y.P.V.Costa; "Avaliação da Influência do Ambiente no Processo de Obtenção do Siliceto de Titânio em Fornos 'RTP' Operando no LSI-EPUSP"; Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
37. Simulador de Espectros RBS, Desenvolvido por da Universidade de Cornell, USA,
- 38.Jongste,et al; "Modeling of the Formation of  $TiSi_2$  in Nitrogen Ambient"; Applied Surface Science,88 (1989); pag.57-61.

39. D. Levy, et al; "Rapid Thermal Annealing and Titanium Silicide Formation"; Appl. Phys. A, 38 (1985); pag. 23-29.
40. R. Furlan; "Estudo da formação e das características de contato Al/TiW/TiSi<sub>2</sub> sobre junções rasas como aplicação da técnica AES"; Tese de Doutorado; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.
41. S. Chittipeddi, et al; "Titanium Disilicide Formation on CMOS Structures with Phosphorous Doped Gates"; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 303, pag. 75-80, 1993.
42. N. de Lanerolle, et al; "Titanium Silicide growth by Rapid-thermal Processing of Ti Films Deposited on Light Doped and Heavily Doped Silicon Substrates"; J. Vac. Sci. Technol. B 5 (6), nov-dec 1987, pag. 1689-1695.
43. Y. Pauleau; "Interconnect Materials"; Microelectronics Materials and Process, pag., 1989, Kluwer Academic Publishers, ed. R. A. Levy.
44. Pico, C. A., Lagalli, M. G.; "Kinetics of Titanium Silicide Formation on single-Crystal Si: Experiment and Modeling"; J. Appl. Phys. 64(10), november 1988, pag 4957-4967.
45. R. W. Mann, et al; "Nucleation, Transformation and Agglomeration of Phase C54 Titanium Disilicide"; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 224, 1981, pag. 115-122.
46. K. Ozinski, et al; "A 1  $\mu$ m CMOS Process for Logic Applications"; Philips J. Res. 44, n<sup>o</sup> 2/3, pag. 257-293, 1989.
47. K. Tsukamoto, et al; "Self-Aligned Titanium Silidation of Submicron MOS Devices by Rapid Thermal Annealing", IEDM-84, pag. 130-133.
48. Reuters, P. J., et al; "Effects of Stress in TiSi<sub>2</sub> Gate Metal-Oxide-Silicon Structures"; Appl. Phys. Lett. 56(19) may 1990, pag 1903-1904.

49. J.F.Jongste, et al; "Elastic Constants and Thermal Expansion Coefficient of Metaestable C49-TiSi<sub>2</sub>"; J.Appl.Phys, 73(6), march 1993, p.2816-2820.
50. J.F.Jongste, et al; "Formation of Titanium Disilicide during Rapid Thermal Annealing Observed by in Situ Stress Measurements"; Applied Surface Science 53(1991), 210-218.
51. S.W.Kang, et al; "Dependence of Oxygen Redistribution on Titanium Film Thickness During Titanium Silicide Formation by Rapid Thermal Annealing"; J.Vac.Sci.Technol.A.7(6), nov/dec 1989,p.3246-3250.
52. Bing-Zong Li, et al; "Study on Oxygen Behavior During Ti/Si and Ti/SiO<sub>2</sub> Interactions"; J.Vac.Sci.Technol.B 6(6), nov/Dec 1988, p.1714-1720.
53. Young-Song Lou, et al; "The Process Windows of a-si/Ti Bilayer Metallization for an Oxidant-Resistant and Self-Aligned TiSi<sub>2</sub> Process"; IEEE Transactions on Electron Devices, vol.39 ,n°8, august 1992, p.1835-1843.
54. R.Beyers and R.Siclair; "Metaestable Phase Formaton in Titanium-Silicon Thin Films"; J.Appl.Phys.57(12), june 1985, p.5240-5245.
55. B.D.Cullity; "Elements of X-Ray Diffraction"; Cap.9 - The Structure of Polycrystalline Aggregates; pag.263-269; Addison-Wesley Publishing Company, Inc; 1987.
56. L.J.Chen, et al; "Effects of Backsputtering and Amorphous Silicon capping layer on the Formation of TiSi<sub>2</sub> in Sputtered Ti Films on (001) Si by Rapid Thermal Annealing"; J.Appl.Phys.63(8), april 1988, p.2778-2782.
57. I.J.M.M.Raaijmakers, et al; "Nucleation Phenomena During Titanium Silicon Reation"; Mat.Res.Symp.Proc, vol.146, p.267-272, 1989.

58. I.J.M.M.Raaijmakers, et al; "Nucleation and Growth of Titanium Silicide Studied by *in situ* Annealing in a Transmission Electron Microscope"; J.Appl.Phys.**61**(7) april 1987, p.2527-2532.
59. Silicon Processing for the VLSI Era, Vol.II, Cap.III: Contact Thecnology and Local Interconect for VLSI - Local Interconnects; p.162
60. Wong,S.S., et al; "HPSAC - A Siliceded Amorphous-Silicon Contact and Interconnect Technology for VLSI"; IEEE Transactions on Electron Devices, vol ED-34, n°3, march 1987, pag 587-591.
61. H.J.W.Van Houton,et al; "TiSi<sub>2</sub> Strap Formation by Ti-amorphous-Si Reation"; J.Vac.Technol.B**6**(6), Nov/Dec.1988,p. 1734-1739.
62. A.H.Reader; "Microestructural Defects in Rapid Thermally Processed IC Materials"; Reduced Thermal Processing for ULSI, NATO ASI series, serie B: Physics vol.207; pag 117-139; 1988.
63. R.H.Havemann e R.H.Eklund; "Process Integration Issues for Submicron BiCMOS Technology"; Solid State Technology, june 1992, p.71-76.
64. I.J.M.M.Raaijmakers, et al; "A Comparison of the Reation of Titânium with Amorphous and Monocrystalline Silicon"; J.Appl.Phys.**67**(10), may 1990, p.6255-6264.
65. A.A.Bos, et al; "Formation of TiSi<sub>2</sub> from Titanium and Amorphous Silicon Layers for Local Interconnect Technology"; Thin Solid Films, 197 (1991), p.169-178.
66. I.J.M.M.Raaijmakers, et al; "The Formation of an Amorphous Silicide by Thermal Reaction of Sputter-Deposited Ti and Si Layers"; J.Appl.Phys.**63**(8), april 1988, p.2790-2795



67. K.Holloway, et al; "Amorphous Ti-Si Alloy Formed by Interdiffusion of Amorphous Si and Crystalline Ti Multilayers"; J.Appl.Phys.**61**(4), february 1987, p.1359-1364.
68. A.G.Nassiopoulos, et al; "Titanium Disilicide Formation by Interdifusion of Titanium/Amorphous Silcion Miltlayers: Influence of the Bilayer Silicon to Titanium Thicness Ratio on the Film Properties"; J.Appl.Phys.**72**(10), Nov. 1992, p.4660-4668.
69. I.J.M.M.Raaijmakers, et al; "Crystallization of Amorphous Ti-Si alloy Thin Film: Microstructure and Resistivity"; J.Appl.Phys.**65**(10), may 1989, p.3896-3906.
70. D.C.Chen, et al; "A New device Interconnect Scheme for Sub-Micron VLSI"; IEDM-84(5.3); p.118-121.