

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

на правах рукопису

МАКОГОН ЮРІЙ МИКОЛАЄВИЧ

УДК - 539.216.2:621.793.536.425

ФОРМУВАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ, СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТОНКИХ ПЛІВОК СИЛІЦИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА КРЕМНІ

Спеціальність 01.04.07 - Фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ - 1993

Робота виконана в Київському політехнічному Інституті
Міністерства Освіти України

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук,
професор С.І. Сидоренко

Офіційні опоненти: Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Л.С. Палатник
член-кореспондент АН України
доктор технічних наук, М.І. Гречанюк
доктор фізико-математичних наук,
професор М.О. Васильєв

Провідна організація - Інститут проблем матеріалознавства
АН України

Захист відбудеться "20" октября 1993р. о 14.00
на засіданні спеціалізованої ради Д 016.37.01 при Інституті
металофізики АН України, (м.Київ, пр.Вернадського, 36, у
конференц- залі Інституту металофізики АН України).

Відгуки на автореферат у двох примірниках, що завірені
печаткою установи, просимо надсилати за адресою: 252680, ГСП,
м.Київ, пр.Вернадського, 36, Інститут металофізики АН України.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту
металофізики АН України.

Автореферат розіслано "16" серпня 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради Д 016.37.01
кандидат фізико-математичних наук

Е.Г.Мадатова

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00815375 (Т)

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ

на правах рукопису

МАКОГОН ЮРІЙ МИКОЛАЄВИЧ

УДК - 539.216.2:621.793.536.425

ФОРМУВАННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ, СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТОНКИХ ПЛІВОК СИЛІЦИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА КРЕМНІЙ

Спеціальність 01.04.07 - Фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ - 1993

Лв 27.981

Робота виконана в Київському політехнічному Інституті
Міністерства Освіти України

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук,
професор С.І. Сидоренко

Офіційні опоненти: Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Л.С. Палатник
член-кореспондент АН України
доктор технічних наук, М.І. Гречанюк
доктор фізико-математичних наук,
професор М.О. Васильєв

Провідна організація - Інститут проблем матеріалознавства
АН України

Захист відбудеться "20" октября 1993р. о 14.00
на засіданні спеціалізованої ради Д 016.37.01 при Інституті
металофізики АН України, (м.Київ, пр.Вернадського, 36, у
конференц-залі Інституту металофізики АН України).

Відгуки на автореферат у двох примірниках, що завірені
печаткою установи, просимо надсилати за адресою: 252680, ГСП,
м.Київ, пр.Вернадського, 36, Інститут металофізики АН України.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту
металофізики АН України.

Автореферат розіслано "16" серпня 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради Д 016.37.01
кандидат фізико-математичних наук

Е.Г.Мадатова

І. Загальна характеристика роботи

І.1 Актуальність проблеми. Прогрес у багатьох ключових галузях знань, таких як обчислювальна техніка, приладобудування, електроніка, в значній мірі визначається використанням матеріалів з новим комплексом властивостей. Серед них - тонкі плівки силіцидів перехідних металів, технологія одержання яких розвивається у зв'язку з завданнями дальшої мініатюризації електронних пристроїв, підвищенням ступеня інтеграції мікросхем, їх надійності, а також створенням нових приладів з покращеними техніко-економічними параметрами.

Силіциди характеризуються порівняно низькими температурами твердотільних реакцій утворення, широким комплексом електрофізичних властивостей від напівпровідникових до металевих.

Силіциди перехідних металів можна об'єднати у дві групи. В першій групі електроопір силіцидів зростає зі збільшенням вмісту кремнія. Це викликано тим, що електричні властивості визначаються ковалентним характером сил зв'язку. Високоомні силіциди хрому є базовим матеріалом для виготовлення резисторів.

Друга група силіцидів перехідних металів - це силіциди, у яких зі збільшенням вмісту кремнія електроопір падає та спостерігається металічний характер електропровідності. В обох групах цікавими є у першу чергу дисиліциди, як кінцеві продукти твердотільних реакцій "метал - кремній".

Дисиліциди тугоплавких металів у порівнянні з тими плівками тугоплавких металів, що традиційно використовуються та полікристалічним кремнієм, мають ряд переваг, як у плані комплексу електрофізичних властивостей, їх часової та температурної стабільності, стійкості до дії хімічно активних середовищ, так і в аспекті сумісності з загальною технологією виготовлення приладів, можливістю підвищення ступеня інтеграції мікросхем. Гетероепітаксія силіцида на кремнії та кремнія на силіциді відкриває перспективи трьохмірної інтеграції.

Основні галузі використання силіцидів у мікроелектроніці - діоди Шоттки, зони р-п переходів, різні елементи транзисторів, невідпрямляючі омичні контакти, низькоомні лінії комунікації в інтегральних схемах, резистивні елементи з широким діапазоном значень питомого електроопору і т.п. Високі значення термоерс,

характерні для деяких силіцидів робить їх перспективними при використанні як термоелементів в датчиках інфрачервоного випромінювання, термогенераторах.

Фундаментальні дослідження, за допомогою яких вирішуються завдання використання плівок силіцидів, орієнтовані на створення технології одержання плівок з необхідними електрофізичними властивостями та експлуатаційними характеристиками.

Спочатку з'ясовуються залежності між параметрами виготовлення та фізичними властивостями плівкових структур, що одержані у цих умовах. Знання цих закономірностей, необхідних для відтвореного виготовлення плівкових елементів мікроприладів з оптимальними властивостями, є найважливішою умовою використання силіцидної технології.

Використання силіцидних плівок визначається стабільністю їх електрофізичних та експлуатаційних характеристик тому, що близько 75% технологічних операцій по виготовленню мікроприлада здійснюється після того, як силіцидна плівка вже сформована.

Нові технологічні проблеми, які виникають у зв'язку з подальшою мініатюризацією приладів, пов'язані з електродифузією та дифузією елементного складу плівкових структур внаслідок нагрівання під дією зростання густини струму через контактні площини до 10^7 А/см². Оптимізація електрофізичних та механічних властивостей силіцидних плівкових структур можлива на шляхах використання багатшарової металізації, легування складу силіцидних плівок, використання імпульсних методів термічної обробки.

Незважаючи на зростаюче в останні роки число наукових публікацій, що присвячені дослідженню тонкоплівкових силіцидів, та використання їх у виробі мікроелектроніки, загальні закономірності процесів формування структури, фазового складу та властивостей неможливо вважати такими, що установлені в повній мірі. Технічні рішення ще в багатьох випадках випереджають розуміння фізичних процесів, що забезпечують одержання необхідного комплексу експлуатаційних характеристик плівкових робочих елементів.

Складності в установленні закономірностей твердофазних реакцій силіцидоутворення в основному пов'язані з важкоконтрольованим впливом на ці процеси різного роду домішок.

Сьогодні у зв'язку з дальшим розвитком мікромініатюризації приладів, ступеня інтеграції мікросхем визначається тенденція до використання матеріалів з меншим вмістом домішок. Нанометрові розміри вимагають від технології ще більш високої чистоти матеріалів, що використовуються, досконалості кристалів, однорідності плівок. Проте, висока чистота не завжди може забезпечувати високу якість, тому що не всі домішки еквівалентні по тому впливу, який вони справляють на властивості матеріалів.

Актуальним стає вивчення закономірностей процесів силіцидоутворення у тонких плівках силіцидів, що одержані в умовах вітчизняного виробництва різними технологічними засобами внаслідок чого мають різний ступінь чистоти, фазовий склад, структуру та властивості. Це дозволить, враховуючи функціональні особливості плівкового елемента, контролювати або обмежити негативний вплив забруднюючих домішок в плівці на електрофізичні та експлуатаційні параметри мікроприладу, мікросхеми.

Необхідність промислового освоєння нових силіцидних технологій, завдання підвищення контрольованості процесів формування структури та властивостей силіцидних плівок обумовлюють важливість та актуальність фундаментальних досліджень тонких плівок силіцидів перехідних металів як матеріалознавчих основ нових технологій.

Дослідження по темі дисертації виконувались в Київському політехнічному Інституті з проблеми І.3.3.3. "Реальна структура та фізичні властивості кристалів" в рамках тем, що включені в республіканський план найважливіших НДР на підставі:

1. Розпорядження Ради Міністрів УРСР № 199-р від 27.04.1975;
2. Розпорядження Ради Міністрів УРСР № 287-р від 15.05.1979;
3. Постанови Президії АН УРСР № 251 від 20.07.1981;
4. Постанови Президії АН УРСР № 535 від 25.11.1983;
5. Наказу Міносвіти України № 78 від 21.03.1991;

в рамках цільової програми 7.1. "Нові матеріали" згідно з постановою № 12 від 04.05.1992 Комітету з науково-технічного прогресу при кабінеті Міністрів України, а також при виконанні госпдоговірних робіт з підприємствами НДІ "Пульсар", ВО "ТОР" м. Москва, НДІ "Оріон", НВО "Мікропроцесор" м. Київ, ВО "Родон" м. Івано-Франківськ, ВО "Гамма" м. Запоріжжя.

1.2 Мета та завдання дослідження

Мета роботи полягала в установленні закономірностей процесів формування фазового складу, кристалічної структури та пов'язаною з цим зміною властивостей при твердотільних реакціях в системах "плівка перехідного металу-кремній", а також при кристалізації аморфних силіцидних плівок на кремнії, одержаних в умовах промислового виробництва.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Визначити фактори, які впливають на розвиток процесів силіцидоутворення в системах "метал-кремній".

Оцінити роль кожного фактора в формуванні кристалічної структури силіцидних плівок.

2. Установити взаємозв'язок фазового, хімічного складу та структури силіцидних плівок з їх електрофізичними властивостями, зокрема, електроопором, т.к.о., термоерс, експлуатаційними характеристиками, з рівнем механічних напруг, стійкістю до біота електрохімічної корозії, а також з вольт-амперними характеристиками діодів на базі силіцидних плівок.

3. Визначити умови відтворюваного одержання плівок силіцидів перехідних металів на кремнії з покращеними електрофізичними властивостями, підвищеною температурно-часовою стабільністю експлуатаційних характеристик для використання їх як робочих елементів НВІС, а також мікроприладів різного функціонального призначення з більш високим ступенем інтеграції, виготовлених к-МОН, п-МОН, р-МОН, біполярні технологіями.

1.3 Достовірність результатів

Для вирішення завдань, поставлених при виконанні даної роботи, вимагалось відповідне апаратурно - методичне забезпечення. Достовірність держаних експериментальних результатів дослідження забезпечувалась використанням сучасних методів фізико-хімічного аналізу - рентгеноструктурного, електронної мікроскопії та електроннографії, резистометричного, оптичного, методів феромагнітного резонансу, ядерної гамма-резонансної

спектроскопії, локальної Оже - електронної спектроскопії та вторинної іонної мас-спектрометрії. Результати надійно відтворювались, чому сприяв контроль умов осадження і термічної обробки об'єктів дослідження, неодноразові повтори експериментів та вимірювань.

І.4 Наукова новизна роботи

Формування фазового складу, структури та властивостей силіцидних шарів в тонких плівках (товщиною до ~800 нм) перехідних металів на кремнії відбувається при твердотільних реакціях дифузійного фазоутворення (метал-кремній підкладки). В аморфних силіцидних плівках, одержаних співосадженням металу та кремнію, утворення кристалічного стану визначається двома термічно активованими процесами: 1- кристалізацією, 2- дифузією в плівку кремнія підкладки. Фактори, які визначають розвиток процесів силіцидоутворення в плівках, що одержані в умовах "промислового вакууму" (10^{-5} Па) наступні: хімічний склад вихідного матеріалу, що випаровується, умови осадження та умови термічної обробки плівки, структурно-фазовий стан підкладки, домішки.

В системах "плівка металу - кремній" роль структурно-фазового стану кремнія проявляється в тому, що швидкість зростання силіцидних шарів залежить від орієнтації монокристалічного кремнія, з різною швидкістю утворюються силіциди на полікристалічному та аморфному кремнії.

Процеси силіцидоутворення залежать також від вмісту домішкових атомів (O, C, N і т.п.) як в осадженій плівці металу, так і в кремнієвій підкладці. Установлено, що, в залежності від концентрації домішок (в основному це O, C, вміст яких може досягати 10 ат%), послідовність формування фаз та фазовий склад силіцидних плівок можуть суттєво відрізнитися від передбачуваних діаграмами фазової рівноваги для відповідних масивних матеріалів. Домішки (O, C) змінюють область існування проміжних силіцидних фаз, не змінюючи тип реакції, зменшують її швидкість, можуть блокувати реакцію на стадії формування проміжного силіциду (Mo_3Si , Mo_5Si_3 , Pt_2Si , $TiSi_2$, Co_49 і т.п.). В системі "плівка титану-кремній" процесам силіцидоутворення передує виникнення метастабільного твердого розчину домішок - кисню, вуглецю, азоту і т.п. в титані, що

обумовлює практично однакову швидкість формування дисиліциду титану на кремнієвих підкладках різного типу (енергія активації утворення $TiSi_2C54 \sim 1.9$ еВ).

Під час зростання силіцидного шару має місце направлена дифузія домішкових атомів, які існують в плівці металу, до її поверхневих шарів. Підвищена концентрація домішок в цих шарах, оксиди, карбіди металів, які при цьому утворюються, гальмують подальший розвиток процесів силіцидоутворення, але і стають бар'єрами для взаємної дифузії кремнія та металу наступного шару металізації (Au або Al). Як було показано на прикладі діода Шоттки на основі $MoSi_2$, збереження цих шарів при виготовленні діодів покращує температурно-часову стабільність експлуатаційних параметрів.

Використання лазерного опромінення з енергією $8-90$ Дж/см² в режимі вільної генерації дозволяє зформувати в системах "плівка металу-кремній" силіцидні шари кристалізацією з рідкої фази.

Установлений вплив кисню на фазовий склад та електрофізичні властивості плівок силіцидів заліза та розроблені режими одержання однофазних плівок високотемпературної α -фази $FeSi_{2,3}$ з великим значенням коефіцієнта термоерс (~ 240 мкВ/К).

Утворенню кристалічного стану в аморфних силіцидних плівках перешкоджає окислювальна залишкова атмосфера вакуумного відпалу. Домішкові атоми кисню, оксидні сполуки компонент хімічного складу плівки, блокують процес кристалізації плівок складу $MoSi_2$, WSi_2 , $TiSi_2$ на стадії формування проміжної метастабільної модифікації відповідно $MoSi_2C40$, WSi_2C40 , $TiSi_2C49$.

Використовуючи відпал плівок у середовищі водню, імпульсні методи термічної обробки, можна одержати з аморфних плівок однорідні кристалічні структури стабільних дисиліцидів $MoSi_2C11B$, WSi_2C11B , $TiSi_2C54$ з низьким рівнем механічних напруг ($10-70$ МПа) і значеннями електроопору в інтервалі $15-120$ мкОм·см.

Установлено, що кінетика процесу кристалізації аморфних силіцидних плівок залежить від орієнтації монокристалічної кремнієвої підкладки. Дифузія кремнія підкладки під час кристалізації викликає формування силіцидних фаз з вмістом кремнія більшим ніж в осадженій плівці. Цей ефект найбільше проявляється на кремнієвих підкладках таких орієнтацій, на яких силіцидні фази мають менший розмір зерна, що свідчить про велику роль

зернограничної дифузії.

Показано, що при кристалізації плівок силіцидів перехідних металів відбувається направлена дифузія домішкових атомів (O, C і т.п.) до поверхні плівки та до межі розподілу з кремнієвою підкладкою. Ефект перерозподілу для різних домішок в одній системі "метал-кремній" проявляється не в однаковій мірі. Більший масоперенос характерний для атомів кисню. При кристалізації аморфних силіцидних плівок в умовах імпульсного нагрівання некогерентним світловим випроміненням перерозподіл домішкових атомів в плівках відбувається з аномально великою швидкістю, яка зростає на чотири порядки (ефективний коефіцієнт дифузії домішок досягає значення $\sim 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$), порівнюючи з швидкістю, що характерна для процесів дифузії при традиційній термічній обробці.

Показано, що атоми кисню в більшій мірі ніж вуглецю впливають на електроопір силіцидної плівки, на рівень механічних напруг.

Установлено, що при перевищенні оптимальних температур відпалів тонкоплівкової композиції Pt/Ni/Si, на межі розподілу силіцидних структур утворюються сегрегації атомів вуглецю. Це супроводжується погіршенням електрофізичних параметрів діодів на основі складного силіциду $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Si}$ - зменшенням напруги пробую, підвищенням струмів витoku.

Показано, що ефективним бар'єром для електродифузії золота та кремнія (при густинах струму до 10^4 А/см^2) в системах Au/Ni/Ti/Si, Au/Ni/W/Si є силіциди нікеля, що формуються в процесі експлуатації мікроприладу. Установлено, що швидкість електрохімічної та біокорозії залежить від структурного стану плівок. По стійкості до мікокорозії силіцидні плівки можна розташувати у порядку зменшення: $\text{MoSi}_2, \text{TiSi}_2, \text{CrSi}_2$.

І.5 Практична цінність роботи

Визначення та оцінка факторів, які впливають на розвиток твердотільних реакцій метал-кремній, дозволили устатувати закономірності формування структурно-фазових станів у плівках силіцидів перехідних металів.

Це є основою для розробки режимів одержання тонкоплівкових силіцидних структур з покращеними електрофізичними властивостями та стабільними експлуатаційними характеристиками, що

використовуються як робочі (активні чи пасивні) елементи різних дискретних мікроприладів, інтегральних схем мікропроцесорів з підвищеним ступенем інтеграції, виготовлених з використанням к-МОН, n-МОН, p-МОН, біполярної технологія.

Результати роботи використані та впроваджені: на підприємстві НДІ "Пульсар" - при розробці технології одержання омичних контактів, елементів з'єднання та діодів Шоттки з висотою бар'єру 0.8 - 0.83 eВ для напівпровідникових приладів різного типу; на підприємстві ВО "Гамма" - при розробці базової технології формування діодів Шоттки на основі силіциду платини, дисиліциду молібдену з метою розширення діапазону температур експлуатації та підвищення стабільності транзисторно-логічних інтегральних схем (а.с. № 4793452/25 (021962)); на підприємстві ВО "ТОР" - при розробці оптимальних технологічних режимів одержання стабільних електрофізичних характеристик кристалів діодних матриць; на підприємствах НДІ "Пульсар", НДІ "Оріон" - при розробках технології одержання багат шарових контактів потужних НВЧ-діодів, які працюють в діапазонах частот 10-400 ГГц (а.с. № 4741 776 25 (III 488)); на підприємстві ВО "Родон" - при розробці алюмінієвої металізації НВІС (а.с. № 4793453/25 (021570)). Економічний ефект за період з 1984 по 1990 роки становить більше 8 млн. крб.. Часткова участь автора - 1.6 млн. крб..

1.6 Основні результати роботи

На об'єктах, одержаних в умовах промислового виробництва, установлені закономірності процесів формування фазового складу, структури та властивостей плівок силіцидів перехідних металів.

Визначення та оцінка факторів, які впливають на розвиток твердотільних реакцій метал-кремній, виявлення ефекту масопереносу домішкових атомів з аномально великою швидкістю в умовах імпульсного фотонного відпалу дозволило прогнозувати можливий розвиток процесів дифузії та фазоутворення, визначати шляхи направленої формування фазового складу, структури, з метою одержання плівок з необхідними фізичними властивостями та підвищеною температурно-часовою стабільністю експлуатаційних характеристик.

Використання цих плівок як функціональних елементів покращує

електрофізичні параметри та експлуатаційні характеристики різних мікроприладів, а також підвищує ступінь інтеграції мікросхем.

1.7 Положення, які виносяться на захист

1. Формування фазового складу, структури та властивостей тонких (товщиною до 600 нм) плівок силіцидів перехідних металів на кремнії, які одержуються в умовах "промислового" вакууму (до 10^{-5} Па), відбуваються під впливом наступних факторів: хімічного складу вихідного матеріалу, що випаровується, умов осадження та термічної обробки, структурно-фазового стану підкладки, домішок; роль домішок, вміст яких в плівках може досягати 10 ат%, в цьому випадку є домінуючою.

Домішки-забруднення, у залежності від концентрації можуть зменшувати швидкість твердотільної реакції "метал-кремній", блокувати її розвиток на стадії формування проміжного силіциду або метастабільної модифікації фази - кінцевого продукту перетворень в даній системі; внаслідок цього послідовність фаз, що формуються та фазовий склад плівок можуть суттєво відрізнитися від передбачених діаграмами фазової рівноваги для відповідних масивних матеріалів.

2. На кінетику процесів кристалізації аморфних шарів, що отримано співосадженням металу та кремнія, дифузійного фазоутворення в системах "плівка металу - кремній" крім домішок суттєво впливає структурно-фазовий стан підкладки кремнія.

Формування кристалічної структури силіцидних фаз у плівках металу на кремнії супроводжується направленою дифузією домішкових атомів до межі розподілу "плівка-підкладка" та до поверхні плівки; при кристалізації аморфних силіцидних плівок в умовах імпульсного нагрівання некогерентним світловим випроміненням перерозподіл домішкових атомів проходить з аномально великою швидкістю, яка зростає на чотири порядки (ефективний коефіцієнт дифузії досягає величини $\approx 10^{-10}$ см²/с), у порівнянні з швидкістю, яка характерна для процесів при традиційній термічній обробці.

3. Використання відпаду плівок у середовищі водню, імпульсних методів термічної обробки дозволяє зформувати з аморфних силіцидних плівок кристалічні структури стабільних дисиліцидів молібдену, титану, вольфраму, танталу з низьким рівнем механічних напруг (10-70 МПа) і значеннями питомого електроопору в

Інтервалі І5-І20 мкОм × см.

Рівень механічних напруг, величина електроопору силіцидних плівок в більшій мірі залежить від вмісту атомів кисню, ніж вуглецю.

І.8 Апробація роботи

Основні результати та положення дисертації доповідались на конференціях та нарадах :

І. ІІІ - VII отраслевых научно-технических конференциях "Тонкие пленки в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем" (г. Воронеж 1978, г. Тбилиси 1981, г. Нальчик 1983, г. Москва 1986, г. Махачкала, 1990).

2. Всесоюзных конференциях "Физика и технология тонких пленок", г. Ивано-Франковск, 1981 - 1983, 1990; IV Международной, 1993.

3. XI Всесоюзном межотраслевом семинаре "Технология и надежность элементной базы периферийного оборудования вычислительной техники", г. Ивано-Франковск, 1982 г.

4. Beiträge zur 4. Wissenschaftliche Tagung "Festkörperanalytik", 26 - 29 Juni 1984, T. H. Karl-Marx-Stadt.

5. IV, VI, VIII, IX, XII, XIII Всесоюзных научно-технических совещаниях "Новые материалы в микров электронике", г. Канев, 1983, г. Кацивели, 1985, 1991, г. Одесса, 1987, г. Дрогобыч, 1988, г. Рига, 1992.

6. I Всесоюзной школе-семинаре "Структурная и химическая неоднородность в материалах", г. Киев, 1990.

7. Всесоюзном семинаре "Получение и свойства тонких пленок", г. Киев, 1978.

8. II отраслевом семинаре "Технология и оборудование термоионного осаждения тонких пленок и покрытий в производстве изделий электронной техники", г. Киев, 1988.

9. Всесоюзной конференции "Аналитические методы исследования материалов и изделий электронной техники", г. Кишинев, 1991.

10. International Symposium "Hydromechanics and Heat/Mass Transfer in Microgravity", Perm - Moscow, July 1991.

11. V Украинской конференции "Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников", г. Ужгород, 1992.

12. В Украинская школа "Фазовые и структурные превращения в металлах и сплавах", п. Славск, 1992.

Апробація та впровадження результатів робіт проводилися на підприємствах НДІ "Пульсар", ВО "ТОР", м.Москва; ВО "Гамма", м.Запоріжжя; концерн "Родон", м.Івано-Франківськ; НДІ "Оріон", ВО "Мікропроцесор", м.Київ.

Публікації

По темі дисертації опубліковано 79 робіт у виданнях України, Росії, Німеччини. Принципові нововведення захищені 3 авторськими свідоцтвами.

Перелік основних опублікованих робіт наведено в кінці автореферату.

Структура та об'єм роботи

Дисертація містить вступ, шість розділів, основні висновки, перелік цитованої літератури з 319 найменувань. Дисертація викладена на 355 сторінках машинописного тексту, містить 110 малюнків та 31 таблицю.

Зміст роботи

У вступі обґрунтовується актуальність вирішення наукової проблеми дослідження формування структури та властивостей тонких плівок силіцидів перехідних металів, як матеріалознавських основ нових технологій, проаналізовано стан питання, сформульовані мета та завдання досліджень, які вирішувалися для її досягнення. Охарактеризовані наукова новизна та практична цінність результатів роботи, приведені основні положення, які виносяться на захист.

У першому розділі викладені результати досліджень процесів силіцидоутворення у тонких плівках перехідних металів на

кремнієвих підкладках при термічно активованих твердофазних реакціях між металом та кремнієм. Кристалічна структура силіцидних плівок формувалась під дією відпалів у різних газових середовищах. Тонкопліткові системи, які вивчались, методи, технологічні параметри осадження та термічної обробки в умовах промислового виробництва наведені в таблицях 1, 2.

Таблиця 1.

УМОВИ ОДЕРЖАННЯ СИЛІЦИДНИХ ПЛІВОК

1. Одношарові плівки металу



Метал - Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Pt.

Товщина 100 - 300 нм; шар Siполі. 1000 нм; Siаморф. 600 нм.

Підкладка - кремнієві пластини орієнтацій <111>, <100>, леговані бором (КДБ20, КДБ80), або фосфором (КФ20, КФ80).

$T_p = 300 - 600$ К.

Методи осадження:

1) Електронно-променевий (Mo, Ti, Ni, V, Ta, Cr, Fe, Nb, W, Zr):

Параметри осадження - $P_{\text{вак}} = 1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-5}$ Па, $V = 1.5 - 3$ нм/с, $T_p = 500 - 620$ К.

2) Термоіонний (Ti, Mo):

Параметри осадження - $P_{\text{вак}} = 1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-5}$ Па, $U_{\text{см}} = 200 - 900$ В, $I_{\text{іон}} = 0.01 - 0.1$ А, $T_p = 500 - 600$ К, ступінь іонізації 10-30%, $V = 1 - 3$ нм/с.

3) Резистивне осадження (Cr, Fe, Au, Al):

Параметри осадження - $P_{\text{вак}} = 10^{-3} - 10^{-5}$ Па, $V = 1 - 10$ нм/с, $T_p = 300 - 650$ К.

4) Іонно-плазмові методи осадження.

Магнетронний (Mo, Ta, Ti, (Mo+Si), (Ta+Si), (W+Si)):

Параметри розпилення - $P_{\text{арг}} = 4.5 \times 10^{-1}$ Па, $U_{\text{розр}} = 300 - 500$ В, $I_{\text{розр}} = 1 - 5$ А, $T_p = 300 - 550$ К, $V = 0.3 - 0.5$ нм/с.

Продовження таблиці I.

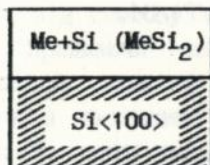
Триодний (W, Nb, (Cr+Si), Pt, Au):

Параметри розпилення - $P_{Ar}=1 \times 10^{-1} - 2 \times 10^{-1}$ Па, $V=0.2-1$ нм/с.

Катодний (Nb, Zr, W):

Параметри осадження - $P_{Ar}=10^{-1}$ Па, Урозр порядку 10 кВ, Ірозр порядку 0.2 А, $V=0.2-0.3$ нм/с, $T_p=500-600$ К.

II. Одношарові плівки складу силіциду



Стехіометричний склад: Ti_2Si , Cr_3Si , $CrSi$, $CrSi_2$, $MoSi_2$, WSi_2 , $TaSi_2$.

Методи осадження:

1) Електронно-променеве співосадження (Mo+Si).

2) Магнетронне розпилення мішеней складу $TiSi_2$, $MoSi_2$,

WSi_2 , $TaSi_2$.

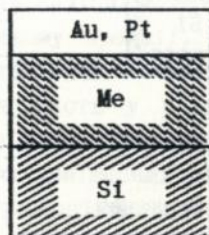
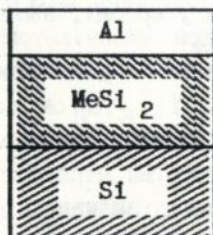
Способи виготовлення мішеней:

1) Методами порошкової металургії (холодне пресування, гаряче вакуумне спікання) - $MoSi_2$, $TiSi_2$, WSi_2 , Cr_3Si , Cr_5Si_3 , $CrSi_2$.

2) СВС-спосіб (високотемпературний синтез, який самопоширюється).

3) Мозаїчні мішені (особливо чисті метали та кремній).

III. Двошарові плівки



$Al/MoSi_2/Si$, $Al/TiSi_2/Si$, товщина Al - 1000 нм; $Au/Co/Si$, $Au/Co/SiO_2/Si$, $Au/Pt/Si$, $Au/NiCr/Si$, $Au/Ni/Si$; $Pt/Ni/SiO_2/Si$, $Pt/Ni/Si$, $Ni/Pt/Si$.

Продовження таблиці I.

IV. Багатшарові плівки

Au/Ni/Mo/Si, Au/Ni/W/Si,
Au/Pd/Mo/Ti/Si, Au/Ni/
Ti/Si, Au/Pd/Ti/Si, Au/
Pd/Cr/Ti/Si, Au/Cr/Pt/Si,
Au/Cr/Pt/Pt/Si.

Au
Me 1
Me 2
Si

Au
Me 1
Me 2
Me 3
Si

Таблиця 2.

УМОВИ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ СИЛІЦИДНИХ ПЛІВОК

Me
Si

- I. 1) Стаціонарний відпал в вакуумі 10^{-2} - 10^{-4} Па,
T=600-1300 К, $\tau=0.5-2$ год.
2) Відпал у проточному гелії.
3) Лазерне опромінення (відпал) в режимі неперервної хвилі, сканування по поверхні,
 $\tau=4$ мс, P=10-90 Дж/см².

Me 1
Me 2
Me 3
Si

- II. 1) Стаціонарний відпал в вакуумі 10^{-2} - 10^{-4} Па,
T=600-1400 К, $\tau=0.5-1$ год.
2) Відпал у водні (проточному), T=700-1100 К,
 $\tau=0.5-1$ год.
3) Імпульсний фотонний відпал,
відпал у аргоні, азоті, T=700-1400 К, $\tau=0.1-100$ с,
P=4 кВт.

Визначені фактори, які впливають на реакції дифузійного фазоутворення, формування структури та електрофізичні властивості силіцидних плівок.

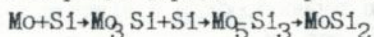
Установлено, що процеси силіцидоутворення залежать від вмісту домішкових атомів. Джерелами домішок у плівках є матеріал, що

напилюється (чистота мішені), залишкова атмосфера, або газове середовище установки для напилення та відпалу, а також матеріал підкладки.

При осадженні плівки металу захоплюються практично всі основні компоненти залишкової атмосфери пристрою, що напилює: O, C, N, і т.п. У плівках, які досліджувались, найбільшу кількість домішкових атомів становили атоми кисню та водню.

Загальний вміст домішок, у залежності від способу отримання плівки, може перевищувати 10 ат%. Приймаючи до уваги багатостадійну модель захоплення домішкових атомів (фізична адсорбція, міграція по поверхні, зустріч з активним центром, дисоціація молекули та хемсорбція), можна пояснити низький вміст азоту в плівках (не більше десятих часток відсотка) високою енергією дисоціації молекул азоту.

У системі "плівка молібдену-кремнієва підкладка" утворенню кристалічної структури дисилциду молібдену - кінцевого продукту твердотільних реакцій передує формування проміжних силіцидних фаз:

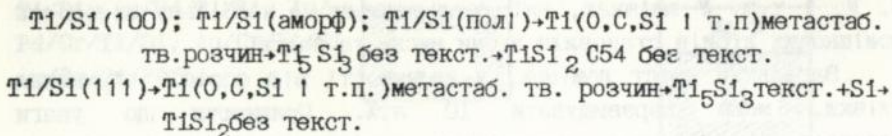


Хід реакції визначається дифузією реагентів в зону реакції. Домішкові атоми вуглецю у матеріалі, що напилюється та захоплені C, O при осадженні, не міняють тип реакції (товщина шару, який росте, пропорційна \sqrt{t}), але зменшують швидкість росту силіцидного шару.

Вплив структурно-фазового стану кремнієвої підкладки проявляється в різній швидкості протікання твердотільних реакцій утворення силіцидних структур. В плівках на монокристалічному кремнії спостерігається більша швидкість зросту силіцидного шару, ніж у плівках на полікристалічному або аморфному кремнії. Крім того в системі плівка молібдену - полікристалічний кремній не утворюється проміжна фаза Mo_5Si_3 . Така відмінність у розвитку твердотільних реакцій пов'язана не тільки з структурно-фазовим станом підкладки, але й з різним вмістом в них домішкових атомів кисню - практично повна відсутність кисню у монокристалічному кремнії, до 2 ат% в полікристалічному, а в аморфному кремнії вміст кисню залежить від ступеню вакууму при осадженні і може перевищити 2 ат%.

Установлені закономірності процесів силіцидоутворення в

плівках титану на кремнієвих підкладках з різним структурно-фазовим станом поверхні: на монокристалічних кремнієвих пластинах орієнтації $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ / на пластинах з шаром аморфного (Si аморф.) або полікристалічного (Si полі) кремнію, легуваних бором або фосфором. Їх можна зобразити схемою:

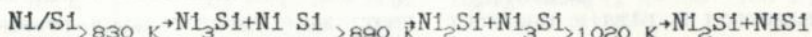


Плівка титану має аксіальну текстуру, TiSi_2 формується без текстури, а проміжний силіцид Ti_5Si_3 росте орієнтовано на підкладках Si (111).

Структурно-фазовий стан підкладки, а також її легування не впливають на кінетику росту силіцидних фаз титану.

Для одержання плівок дисиліциду титану на підкладках монокристалічного кремнію з низькими значеннями електроопору (~ 16 мкОм·см) оптимальною термообробкою є відпал в вакуумі не гірше $1 \cdot 10^{-3}$ Па при 970–1070 К протягом 0.5 години. Відпал при температурі вище 1120 К супроводжується твердофазною реакцією $\text{TiSi}_2 \rightarrow \text{TiSi}$, що викликає підвищення електроопору плівок. Домішкові атоми кисню (до 2 ат%) у шарі полікристалічного кремнію стабілізують фазу TiSi_2 C54.

Твердотільні реакції у плівці нікелю на аморфному кремнії протікають за схемою:

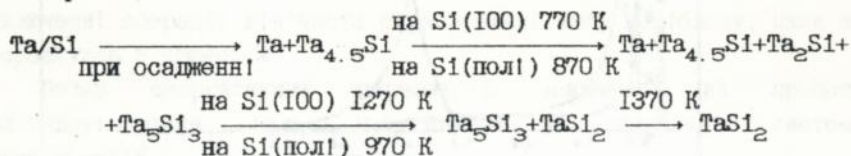


При відпалах плівки нікелю на монокристалічному кремнії орієнтація $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ не спостерігається утворення проміжного силіциду Ni_3Si . Швидкість зростання шару силіцидів нікелю на Si $\langle 100 \rangle$ приблизно в чотири рази більша, ніж на підкладках Si $\langle 111 \rangle$.

Дифузійне фазоутворення у плівках платини, осаджених на монокристалічному кремнії при відпалах в інтервалі 820–870 К в вакуумі 3×10^{-3} – 7×10^{-4} Па протікають без утворення проміжної фази Pt/Si \rightarrow PtSi. Проміжна PtSi_2 утворюється при тріодному методі осадження платини, коли попередній вакуум був не більше 10^{-3} Па.

Особливістю процесів силіцидоутворення у плівках танталу на кремнії є те, що перший проміжний силіцид $\text{Ti}_{4.5}\text{Si}$ утворюється у процесі осадження плівки на підкладки з різним структурно-фазовим

станом. При відпалах у вакуумі формування проміжних силіцидних фаз Ta_2Si , $TaSi$ на полікристалічному кремнії проходить при 870 K, що на 100 K вище, ніж на монокристалічному кремнії, проте у подальшому взаємодифузія та фазоутворення інтенсивніше протікають на монокристалічному кремнії. Пояснюється це тим, що кисень у шарі полікристалічного кремнію блокує початкові стадії реакції, а подальшому інтенсивному розвитку процесів силіцидоутворення сприяє той факт, що полікремній має дрібнозернисту структуру, у зв'язку з чим зростає роль зернограничної дифузії, як основного шляху масопереносу.



У зв'язку з тим, що об'єм елементарної комірки дисиліцида менше, ніж у відповідного металу, в сформованих плівках дисиліцидів $TiSi_2$, $MoSi_2$, $TaSi_2$ є розтягуючі напруги, величина котрих не перевищує 80×10^7 Па. Інверсія типу провідності для $NiSi$ знаходиться в районі 500K; для силіцидів $PtSi$, $TiSi_2$, $MoSi_2$ відповідно при 370K, 610K, 570K.

Відсутність впливу структурно-фазового стану підкладки на процеси силіцидоутворення характерна тільки для системи "плівка титану - кремнієва підкладка". Аналіз ефекту збільшення параметрів кристалічних ґраток титану після осадження та відпалів дозволили зв'язати це з утворенням метастабільного твердого розчину, концентрація якого зростала до температур початку формування силіцидних фаз. У плівках інших металів, що досліджувались (Mo, W, Ni) цього не було і навіть навпаки, дещо підвищені значення параметрів кристалічних ґраток у плівках, що були осаджені, після відпалів зменшувались до значень характерних для масивного стану.

Дослідження, які проведено з допомогою Оже-електронної спектроскопії показали, що при зростанні силіцидного шару має місце направлена дифузія домішкових атомів (O, C, N, Ca, K, S, і т.п.), які присутні у плівці металу, до її поверхневих шарів. В результаті цього сформовані плівки дисиліцидів молибдену, титану, танталу і т.п. мають менше домішок, ніж вихідна плівка металу.

(рис. 1, рис. 2).

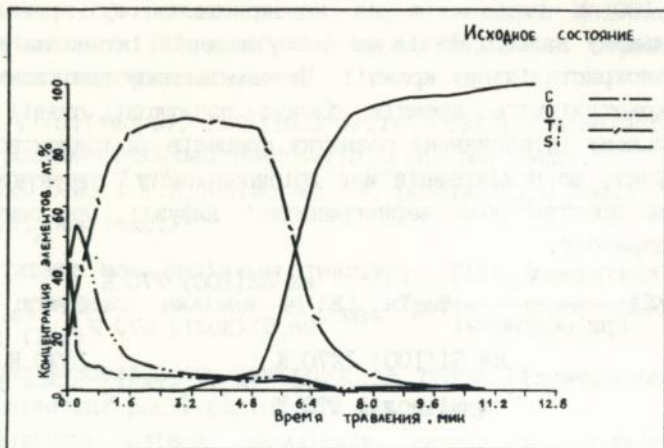


Рис. 1. Зміна концентрації елементів по товщині шару титану і перехідної зони в структурі Ti(100 нм)/Si(III)КДБ після осадження електронно-променевим методом.

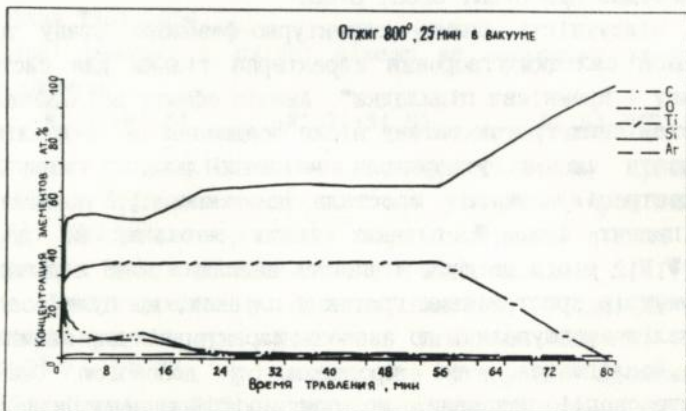


Рис. 2. Концентраційний розподіл елементів в тонкоплівковій структурі Ti(100 нм)/Si(III)КДБ після вакуумного відпалу при 1070К протягом 0.5 год.

Зростання концентрації домішкових атомів у поверхневих шарах плівки металу, товщина яких може перевищувати 5 нм, приводить до створення оксидів металу, кремнію, карбідів та перешкоджає подальшим процесам утворення силіцидних фаз. Шар плівки, що збагачений домішковими атомами є додатковим бар'єром для небажаної взаємодії металу верхнього шару металізації, наприклад, Al або Au та кремнію підкладки.

Покращення електрофізичних та експлуатаційних характеристик діодів Шоттки на базі дисиліциду молібдену можливе за рахунок зміни технології їх виготовлення. Досягнення цього можливе при виключенні операції хімічного травлювання шару молібдену, який не прореагував з кремнієм.

Вплив енергетичних параметрів осадження на процеси силіцидоутворення було досліджено на прикладі системи титан-кремній.

Установлено, що осадження титану термоіонним методом в умовах автономного бомбардування кремнієвої монокристалічної підкладки впливає на розвиток фазових перетворень, формування структури та електрофізичні властивості силіцидної плівки.

Збільшення питомої потужності іонного бомбардування до 1.45 Вт/см^2 викликає зріст зерна та розвиток аксіальної текстури в осаджених плівках титану, а також прискорює процес силіцидоутворення при подальшій термічній обробці у вакуумі при 920K протягом 0.5 години.

Це відбувається внаслідок того, що при іонному бомбардуванні мають місце процеси розпилення шару діоксиду кремнію, а також нагрівання підкладки до температур приблизно 670K.

Інший механізм формування силіцидних структур при лазерному опроміненні в режимі безперервної хвилі (імпульсами мілісекундної тривалості). Було встановлено, що при лазерному опроміненні з енергією $8-90 \text{ Дж/см}^2$ тонкоплівкових систем W/Si, Zr/Si, Re/Si, Ta/Si, Mo/Si, Ti/Si, Fe/Si, V/Si на повітрі проходило розплавлення плівки та верхніх шарів кремнію, а також їх інтенсивне перемішування. Подальше охолодження до кімнатної температури супроводжувалось кристалізацією силіцидних фаз. Зі збільшенням енергії опромінення у вказанному інтервалі зростає кількість кінцевого продукту реакції метал-кремній - дисиліциду металу. Як було встановлено за допомогою гамма-резонансної спектроскопії, при

лазерному відпалі в аргоні вдалося виключити утворення оксидних сполук та сформувати плівки дисиліциду заліза з високим значенням термоерс (≈ 240 мкВ/К). Такі електрофізичні властивості плівок обумовлені утворенням та стабілізацією при кімнатній температурі високотемпературної фази α -FeSi_{2.3}. Велике значення термоерс пов'язане з утворенням "псевдоцілини" поблизу рівня Фермі або забороненої зони. Згідно з моделлю зонної структури фази α -FeSi_{2.3}, 3d- рівні Fe локалізовані, а їх деяке уширення пов'язане з ковалентним зв'язком між атомами Fe і Si. Рівень Фермі трохи нижчий від верху валентної зони внаслідок наявності вакансій у положенні атомів Fe. Це призводить до металічного типу провідності та неповної компенсації спінів різних орієнтацій для 3d- станів атомів Fe. Валентна зона в FeSi₂ утворена s-p- хвильовими функціями Fe, що перекриваються, до того ж 3d- стани Fe мають максимум приблизно на 3 еВ нижче ніж рівень Фермі, ширина ж валентної зони в FeSi₂ значно більша і становить 14-16 еВ. Звідси витікає, що при зменшенні концентрації вакансій у положенні атомів Fe валентна зона повинна заповнюватись, що приведе до зменшення густини станів на рівні Фермі $N(E_F)$. В цьому випадку можна чекати різке зменшення провідності $\sigma \sim [N(E_F)]^2$. Для обчислення значень термоерс речовин, провідність яких обумовлена електронами з енергіями поблизу E_F можна використовувати відому формулу для металів:

$$S = \frac{\pi}{3} \frac{k^2}{e} \frac{kT}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dE} \right)_{E=E_F},$$

яка справедлива при $kT \ll E_F$, де E_F - енергія Фермі. Звідси витікає, що низьке значення провідності σ та сильний нахил кривої густини станів $N(E_F)$ поблизу рівня Фермі є сприятливими факторами, які необхідно враховувати при визначенні шляхів одержання матеріалів з високими значеннями термоерс. Оцінка показує, що високі значення S можуть бути отримані при появі вузьких, наприклад, акцепторних рівнів з шириною $\Delta E/kT$ поблизу енергії Фермі, які можуть бути обумовлені дефектами, такими як вакансії.

Плівки дисиліциду заліза з високими значеннями коефіцієнта термоерс можуть бути використані як термоелектричні приймачі ІЧ- випромінювання. Маючи малу інерційність, високу швидкодію внаслідок малих розмірів, не потребуючи використання криогенних

пристроїв, вони вже сьогодні в ряді випадків можуть замінити такі неселективні приймачі високої чутливості як надпровідні болометри.

У другому розділі проаналізовані основні результати дослідження та установлені закономірності процесів кристалізації аморфних силіцидних плівок $TiSi_2$; Ti_5Si_3 ; Cr_3Si ; $CrSi$; Cr_5Si_3 ; $CrSi_2$; $TaSi_2$; WSi_2 ; Mo_5Si_3 ; $MoSi_2$, а також дисиліциду молібдену, легovanого кобальтом, одержаних в умовах промислового виробництва (табл. I).

Установлено, що утворення кристалічного стану визначається двома термічно активованими процесами: 1- кристалізацією, 2- дифузиею у плівку кремнія підкладки. Розвиток цих процесів залежить від хімічного складу матеріалу, що напильється, умов осадження та термічної обробки, структурно-фазового стану підкладки.

Показано, що плівки $TiSi_2$; $MoSi_2$; WSi_2 ; Cr_3Si ; Cr_5Si_3 ; $CrSi_2$; $TaSi_2$, які одержані при розпилюванні іонно-плазмовими методами силіцидних мішеней, або електронно-променевим осадженням металу та кремнію (Ti_5Si_3 , Mo_5Si_3 , $MoSi_2$) знаходяться в дифракційно-аморфному стані.

Процеси кристалізації плівок хімічних складів дисиліциду молібдену та дисиліциду вольфраму при відпалі у вакуумі 10^{-2} - 10^{-5} Па або у проточному водні розвиваються в інтервалі температур 870-1170K через утворення проміжної гексагональної фази за схемою:



Легування плівок дисиліциду молібдену 1.2 ат% кобальту на 50K знижує температурний інтервал кристалізації, не змінюючи послідовності фазових перетворень та практично не впливає на електроопір плівок.

Фазовому переходу з аморфного стану в кристалічний перешкоджає окислювальна залишкова атмосфера вакуумного відпалу. При нагріванні у вакуумі (10^{-2} - 10^{-5} Па) плівок силіцидів перехідних металів можлива їх дегазація - виділення азоту, водню, проте кисень поглинається внаслідок того, що пружності пару при дисоціації оксидів майже всіх металів нижче розрідження, яке досягається в сучасній техніці. З погіршенням ступеню вакууму інтервал кристалізації зміщується у напрямку більш високих температур. Домішкові атоми кисню, що захоплюються при осадженні,

і які потрапили при відпалі, оксидні сполуки компонентів плівки, що утворюються сповільнюють та можуть блокувати процес кристалізації на стадії формування проміжної гексагональної модифікації MoSi_2 (гекс), WSi_2 (гекс). Зберігається деяка кількість аморфної фази. Це відображається в більш високих значеннях електропорю плівок, у порівнянні з електропором плівок, які були відпалені у водні (Рис.3).

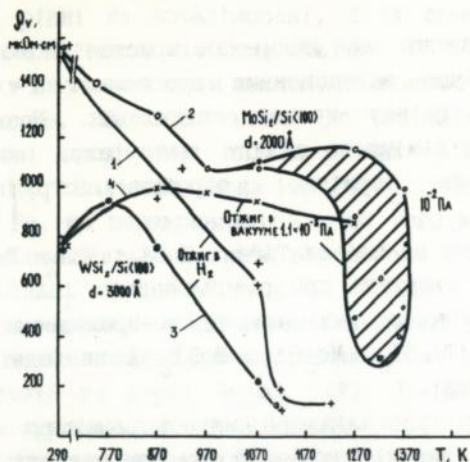


Рис. 3 Зміна електропорю плівок MoSi_2 (250 нм)/ $\text{Si} \langle 100 \rangle$ КДБ20 (криві 1 та 2) та WSi_2 (250 нм)/ $\text{Si} \langle 100 \rangle$ КЗФ10 (криві 3 і 4) в залежності від температур відпалів у вакуумі (витримка 1 год.) (криві 2 і 4) і у водні (витримка 0.5 год.) (криві 1 і 3).

Кінетика процесу кристалізації силіцидних плівок різних складів ($\text{Si}:\text{Mo}=1-4$) залежить від орієнтації кремнієвої пластини. Велика швидкість формування кристалічної структури дисиліциду молібдену спостерігається на підкладках орієнтації $\langle 111 \rangle$.

Дифузія кремнію підкладки супроводжується утворенням дисиліциду молібдену у плівках, вихідний склад яких після наплення відрізняється від стехіометричного ($\text{Si}:\text{Mo}<2$). Цей ефект також найбільш повно виявляється на підкладках $\text{Si} \langle 111 \rangle$. Визначено, що у плівках на підкладках такої орієнтації силіцидні фази, які формуються, мають менший розмір зерна, ніж в плівках на $\text{Si} \langle 100 \rangle$, у зв'язку з чим зростає роль зернограничної дифузії, як основного шляху масопереносу. Аналогічний ефект можна досягти при

кристалізації плівок силіцидів молібдену на підкладках монокристалічного кремнія орієнтації $\langle 100 \rangle$, легуючи їх бором (на підкладках Si(100)КДБ7.5/ Si(100)КДБ20). Це також корелює з меншим розміром зерна силіцидних структур, що формуються в плівках.

Механічні напруги в аморфних плівках силіцидів молібдену є розтягуючими і істотно залежать від співвідношення атомних часток (с) кремнію та молібдену, а саме: зі збільшенням вмісту кремнію напруги зменшуються. Рівень напруг у силіцидних плівках з кристалічною структурою, що формовується на SiO_2 , вище ніж в плівках, які осаджені на кремнієву підкладку (в області малих значень $c \sim 1$ ця різниця досягає 250%) і становить відповідно 80×10^7 Па і 42×10^7 Па при $c=2.6$.

Кристалізація аморфних плівок дисилциду вольфраму проходить з більшими швидкостями на підкладках монокристалічного кремнію орієнтації $\langle 100 \rangle$, легуваних фосфором.

Фазовий склад плівок системи Cr-Si різних хімічних складів на кремнієвих підкладках після кристалізації з аморфного стану може відрізнятись від складу, який прогнозується діаграмою фазової рівноваги, так як внаслідок дифузії кремнію підкладки можливе утворення силіцидних фаз з більшим вмістом кремнію, ніж в вихідному складі плівки. Наприклад, у плівках стехіометричного складу Cr_3Si формується Cr_5Si_3 , а у плівках, які мають склад $Cr_5Si_3 - CrSi$.

За рахунок дифузії кремнію підкладки, що поповнює дефіцит кремнію в токій плівці, дисилцид титану і дисилцид молібдену утворюються після вакуумного відпалу I270K 0.5 години в аморфних плівках товщиною 100нм, склад яких відповідно Si:Ti=1.5-1.7, а Si:Mo=1.8 (що менше стехіометричного).

Формування кристалічних ґраток $TiSi_2C_{54}$ у процесі кристалізації аморфних плівок дисилциду титана при відпалах у вакуумі $10^{-2}-10^{-5}$ Па відбувається при температурі вище 820K через утворення проміжної фази $TiSi_2C_{49}$ з орторомбічною структурою. Фазовий перехід у вакуумі протікає повільніше, ніж у водні, що також пов'язано з утворенням оксидних сполук матеріалу плівки.

Не спостерігається який-небудь вплив на процеси кристалізації плівок $TiSi_2$ орієнтації монокристалічної підкладки та її легування.

Вміст домішкових атомів (в основному це O,C,N) в осаджених

аморфних силіцидних плівок визначається умовами осадження та відпалу і залежить від хімічного складу мішені, що розпилюється. Кількість домішок у мішені різна в залежності від способів її виготовлення - методами порошкової металургії, одержанням мозаїчної мішені з особливо чистих складових - металу та кремнію.

При кожному способі одержання плівки, вміст домішок в ній більший ніж у відповідній мішені.

Оже-аналіз показав, що у процесі кристалізації аморфних плівок силіцидів перехідних металів спостерігається направлена дифузія домішкових атомів (O, C, N, і т.п.) до поверхні плівки та до межі розподілу з кремнієвою підкладкою. Це можна проілюструвати на прикладі кристалізації плівки дисиліциду титану (рис.4, рис.5).

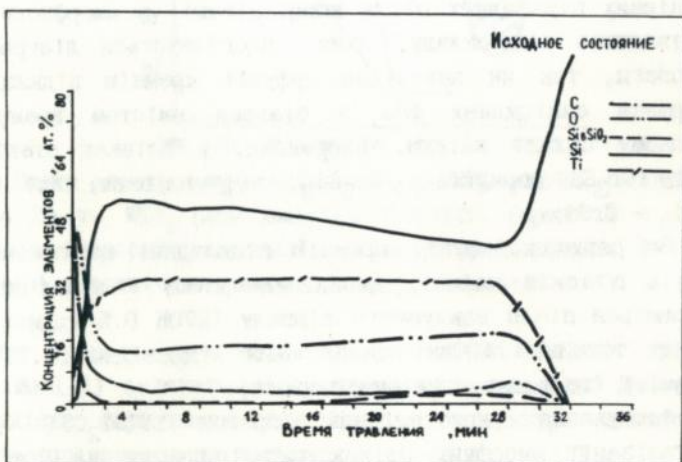


Рис. 4. Концентраційний розподіл елементів (Ti^+ , C^+ , O^+ , Si^+) по товщині плівки $Ti+Si/SiO_2/Si$, одержаної магнетронним розпилом мішені (після осадження).

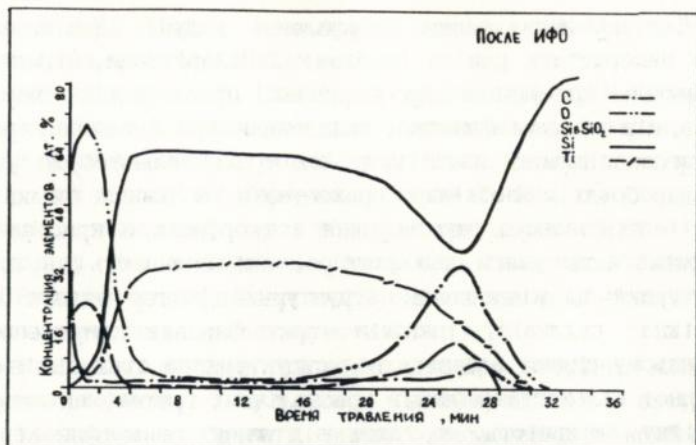


Рис.5. Зміна концентрації елементів (Ti^+ , C^+ , O^+ , Si^+) по товщині півки $Ti+Si/SiO_2/Si$ після імпульсного фотонного відпаду.

Ефект перерозподілу для різних домішок в одній системі метал-кремній проявляється не в рівній мірі: більший масоперенос при фазовому переході з аморфного в кристалічний стан півки спостерігається для атомів кисню.

Установлено, що стабілізація при кристалізації півки метастабільної модифікації $TiSi_2C_{49}$ пов'язана з підвищенням (>3ат%) вмістом атомів вуглецю.

Домішкові атоми у півках дисилцидів перехідних металів впливають на їх електрофізичні властивості як в аморфному, так і в кристалічному стані. Наприклад, збільшення концентрації атомів кисню супроводжується зростанням електроопору у півках та зниженням величини напруг, що розтягують, які можуть змінити знак і стати такими, що стискають.

Атоми вуглецю у меншій мірі, ніж атоми кисню, впливають на електроопір півок, але змінюють електрофізичні властивості та експлуатаційні характеристики приладів, в яких стан межі розподілу півка-кремнієва підкладка є визначальним фактором у формуванні електрофізичних властивостей. Так наприклад у діодах на базі складного силциду $Pt_xNi_{1-x}Si$ збільшення струмів витоку, зменшення напруги пробоя ($U_{звор} < 25$ В при струмі 1ма) пов'язане з утворенням сегрегацій атомів вуглецю на межах розподілу силцидних структур при перевищенні оптимальних температур відпаду (870К).

Для пояснення явища направленої дифузії домішкових атомів можна використати раніше зроблені Л.Н.Лариковим, В.М.Фальченком, В.Б.Бриком припущення про причини прискореного перерозподілу атомів між різними фазовими складовими при фазових перетвореннях та при зовнішньому впливі, що експериментально було встановлено в їх роботах. Необхідно враховувати взаємний вплив процесів дифузії та фазового перетворення з аморфного в кристалічний стан та приймати до уваги два фактора, які впливають на ці процеси: структурний та кінетичний. Структурний фактор указує на те, що дифузійна рухливість атомів при фазових перетвореннях та зовнішньому впливі залежить від структурного стану плівки - появи надмірної кількості дефектів кристалічних ґраток, які мають високу дифузійну активність, а також від типу та морфології продукту перетворення, котрий формується на різних стадіях фазового переходу, просторового розташування елементів структури. При відсутності структурних характеристик, що властиві для кристалу, рівень дифузійної рухомості атомів в цьому агрегатному стані також буде відрізнятись від їх дифузійної спроможності у кристалічній фазі.

Кінетичний фактор указує на особливості, що пов'язані з відхиленням від звичайного процесу дифузії, який проходить згідно з законом випадкових блукань та проявленням направленої дифузії, яка здійснюється під впливом рушійної сили (ΔF) - енергетичним параметром, що визначається різницею вільної енергії системи у різному агрегатному (або структурному) стані.

Переважно направлене переміщення домішкових атомів на міжфазній межі проявляється тим більше, чим у більш нерівноважних умовах протікає процес масопереносу. Швидкість цього переміщення лінійна, $\langle v \rangle = f(\Delta F)$ при $\Delta F \ll kT$, та експоненціальна - при $\Delta F \gg kT$.

Підтвердженням цьому служить виявлений ефект аномально великої швидкості направленої дифузії домішкових атомів кисню, вуглецю при кристалізації плівок дисиліциду $TiSi_2$ в умовах імпульсного фотонного відпалу. Одного імпульсу тривалістю 0.35с потужністю близько 30 Дж/см² некогерентного світлового випромінювання в аргоні достатньо для кристалізації аморфних плівок дисиліциду титану товщиною 100-200 нм. Ефективний коефіцієнт дифузії кисню при цьому зростає до 1.1×10^{-10} см²/с, що

на чотири порядки більше, ніж при формуванні цієї структури у плівці титану на кремнієвій підкладці.

З урахуванням того, що глибина проникнення фотонів в аморфній силіцидній плівці складає декілька десятків нанометрів, можна уважати, що теплова енергія імпульса виділяється не на поверхні, а на глибині, яка відповідає серединним шарам плівки, де починається кристалізація, поширюючись до поверхневих шарів плівки та до межі розподілу з підкладкою. Аномальне зростання швидкості направленої переміщення домішкових атомів можна пов'язати з більш нерівноважними умовами процесу кристалізації.

Скорочення часу відпалу при кристалізації аморфних плівок за рахунок використання імпульсного некогерентного світлового випромінювання дозволяє обмежити вплив окислювальних компонентів газового середовища та одержати однорідні кристалічні структури стабільних модифікацій дисиліцидів перехідних металів з електроопором та величиною механічних напруг меншими, ніж при відпалі у вакуумі або в інертному газі. Переваги, що отримані при імпульсному фотонному відпалі можуть бути досягнені при відпалі плівок у водні, або у надвеликому вакуумі.

У третьому розділі містяться результати дослідження процесів дифузії та фазоутворення у двошарових плівкових металічних системах Pt/Ni; Ni/Pt; Au/Co; Au/Mo, що одержані послідовним осадженням металів на монокристалічні кремнієві підкладки з шаром термічно вирошеного оксиду SiO₂ або без нього.

Установлено, що формування структури та властивостей силіцидних плівок у двошарових тонкоплівкових композиціях на Si проходить, в основному, в ході двох процесів - взаємодифузії у металічних плівках та дифузії кремнія в обидва осаджені шари. На розвиток цих процесів впливають умови осадження і термічної обробки, структурно-фазовий стан підкладки, а також співвідношення товщин металічних плівок. Частково у процесі осадження і далі при відпалах проходить утворення твердих розчинів - необмежених (Pt-Ni) та обмежених (Au-Co, Au-Mo), утворення силіцидних фаз у плівці, яка прилягає до підкладки. Далі дифузія кремнію призводить до протікання твердотільних реакцій у верхній металічній плівці.

У системі Pt/Ni/Si присутність шару нікелю товщиною 10-30 нм активізує процес силіцидоутворення у плівці платини, який завершується утворенням силіциду PtSi при більш низькій

температурі (на 100К), ніж у плівці платини на кремнії. Це пов'язано з тим, що при взаємодифузії Pt, Ni, і Si утворення силіциду платини з меншою енергією активації проходить на межі розподілу Ni_2Si-Si , а також в самому шарі Ni_2Si , який є першою проміжною силіцидною фазою. Цьому сприяє те, що коефіцієнт дифузії платини в Ni_2Si більший, ніж в кремнії.

В надтонких шарах (платина 10 нм, нікель 10 нм) у системі Pt/Ni/Si після вакуумного відпалу 770К, 0.3 год. спостерігається формування комплексного силіциду $Pt_xNi_{1-x}Si$. У системі із зворотною послідовністю металічних шарів Ni/Pt/Si також утворюється ця потрійна сполука за рахунок розчинення нікелю у силіцид PtSi і по реакції $PtSi+Ni+Si \rightarrow Pt_xNi_{1-x}Si$. Крім того, у силіцидів NiSi і PtSi один тип кристалічних ґраток - ромбічний, а параметри незначно відрізняються один від одного. Контакт $Pt_xNi_{1-x}Si-Si$ являє собою контакт, що випрямляє. Параметри ґраток складного силіциду $Pt_xNi_{1-x}Si$ змінюються лінійно у залежності від концентрації обох металів.

Це робить можливим регулювання висоти бар'єру Шоттки за рахунок зміни співвідношення металічних компонент в комплексному силіциді. При цьому можна отримати проміжні значення висоти бар'єру між величинами, які характерні для силіциду платини $\varphi_B=0.85eV$ і силіциду нікелю $\varphi_B=0.66eV$.

Установлено, що ефект впливу домішок, що забруднюють залежить від умов осадження півки, наприклад, від температури підкладки. На підкладках, що не підігріваються у більшій мірі проходить адсорбція домішок, таких як вуглець, кисень, пари води з залишкового газового середовища установки, що напілює, ніж на тих, що підігріваються.

У подальшому, адсорбовані домішки грають роль бар'єру для дифузійних процесів, що потребує більш високих температур відпалу для протікання твердотільних реакцій силіцидоутворення. Іонно-плазмове очищення підкладок сприяє утворенню силіцидних фаз у системі нікель-платина-кремній.

Установлення закономірностей процесів дифузійного фазоутворення у біметалічних тонкоплівкових системах Au/Co/SiO₂, Au/Co/Si дало можливість визначити, що оптимальними співвідношеннями товщин металічних шарів, які забезпечують стабільність електрофізичних властивостей при вакуумних відпалах в

Інтервалі 370–870К, є $d_{Au} : d_{Co} < 10$. При $d_{Au} : d_{Co} > 10$ електроопір плівкової композиції зростає.

Відзначається, що при відпалі у гелії швидкість взаємодифузії Au та Co зростає на порядок.

У четвертому розділі представлені результати оптимізації електричних та механічних властивостей контактів мікроприладів за рахунок використання багат шарових плівкових композицій на кремнії та оксиді кремнія. Стабільність електрофізичних властивостей та експлуатаційних характеристик багат шарової металізації визначається процесами взаємодифузії та фазоутворення в шарах при нагріванні прилада під час його виготовлення та експлуатації.

Необхідні властивості плівкових композицій досягались вибором матеріалів плівок, які несуть певні функції, головними з яких є: добра адгезія по відношенню до кремнієвої підкладки та до верхнього шару золота, запобігання дифузії золота у кремнієву підкладку. Крім того, багат шарова металізація повинна мати низький контактний електроопір та невеликі механічні напруги ($I - 5 \times 10^7$ Па).

Дослідження дифузійних процесів в багат шарових тонкоплівкових (товщина кожного шару не перевищувала 100 нм) системах Au/Co/Mo; Au/Ni/Mo; Au/NiCr/Mo на кремнії та оксиді кремнію при відпалах у вакуумі в інтервалі 300–820 К та на повітрі при 670 К з витримкою до 2 год. показали, що в контактуючих шарах утворюються тверді розчини, склад яких якісно узгоджується з передбачуваним діаграмами фазових рівноваг відповідних масивних матеріалів. Процеси утворення силіцидних фаз при цих температурах не відбуваються. Відпали супроводжуються різноманітними змінами електроопору плівкових композицій. В плівках Au/Co/Mo і Au/NiCr/Mo на кремнії та SiO₂ електроопір практично не змінюється, що у поєднанні з низьким рівнем механічних напруг ($\sim 1 \times 10^7$ Па) дозволяє використовувати їх як стабільні омичні контакти.

Питаннями обмеження електродифузії у мікроелектронних приладах, які працюють при великих густинах струму, присвячені дослідження процесів дифузії та твердотільних реакцій у тонкоплівкових (товщина кожної плівки 250 нм) системах Au/Ni/W, Au/Ni/Ti, Au/Ni/Mo, Au/Pd/Mo/Ti, Au/Pd/Ti, Au/Pd/Cr/Ti на монокристалічних кремнієвих підкладках (Si<III>).

При підвищенні густини струму до $10^4 - 10^7$ А/см² через

контактні площадки, наприклад у потужних НВЧ-діодах, створюються умови не тільки для дифузії внаслідок нагрівання але і для міграції матеріалу півки під дією електричного струму. Стандартною моделлю умов роботи є відпали багат шарової металізації на повітрі при 650 К протягом сотень годин. Оцінкою надійної роботи та застосування тонкопівкових композицій слугували відсутність дифузії золота у підкладку, незначні зміни електроопору та низький рівень механічних напруг.

Було встановлено, що цим вимогам серед досліджуваних тонкопівкових систем відповідають лише дві - Au/Ni/W/Si<111> і Au/Ni/Ti/Si<111>. Ефективним бар'єром для електродифузії золота стало формування силіцидів нікеля Ni₃Si, Ni₂Si, і NiSi у процесі зернограничної дифузії кремнія підкладки у півку нікеля. Деякі метали, наприклад, хром прискорювали небажану дифузю золота у підкладку.

У п'ятому розділі розглянуті результати дослідження біо- та електрохімічної корозії півок силіцидів титану, хрому, молібдену та їх двошарових композицій з півками алюмінію на кремнієвих підкладках. Одним із шляхів підвищення надійності виробів електронної техніки є зменшення відмов напівпровідникових пристроїв та інтегральних мікросхем внаслідок корозійного руйнування тонкопівкової металізації під дією електрохімічної корозії та під впливом продуктів життєдіяльності біологічних агентів - мікроскопічних грибів (мікокорозія).

Проведені дослідження показали, що півки дисиліцидів молібдену і титану підлягають корозії як в кислому так і в лужному середовищі. Швидкість електрохімічної та біокорозії залежать від структурного стану півок. Швидкість електрохімічної корозії півок дисиліциду титану в лужному середовищі у кристалічному стані менша, ніж в аморфному, а в півках дисиліциду молібдену встановлена протилежна залежність.

Установлено, що стабілізуючий відпал (720К, 0.5 год.) збільшує швидкість електрохімічної корозії півкових композицій алюміній/дисиліцид молібдена/кремній.

Півки дисиліцидів титану, молібдену, хрому у кристалічному стані більш стійкі до дії мікокорозії, ніж в аморфному. По стійкості до мікокорозії півки дисиліцидів можна розмістити в наступній послідовності в порядку зменшення: MoSi₂, TiSi₂, CrSi₂.

У шостому розділі наведені приклади використання наукових результатів дослідження при удосконаленні технологічних процесів у виробництві мікроприладів. Галузь практичного використання одержаних в роботі наукових результатів - інтегральні мікросхеми виготовляються з допомогою n-MON, k-MON, p-MON, біполярної технології, а також дискретні слабострумні мікроприлади та мікроприлади, які працюють при густинах струму $>10^4 \text{ A/cm}^2$.

Використання та впровадження у 1984-1991 роках результатів дисертаційної роботи на підприємствах ВО "ТОР", НДІ "Пульсар", Москва, НВО "Оріон", Київ, ВО "Гамма", Запоріжжя, концерні "Родон", Івано-Франківськ з урахуванням часткової участі автора забезпечило економічний ефект 1.6 мільона карбованців.

У висновках узагальнені основні наукові результати та намічені шляхи подальших досліджень в області дифузійного структуро- та фазоутворення у субмікронних плівках силіцидів перехідних металів, прогнозування їх фізичних властивостей з урахуванням впливу домішкових атомів на електронну структуру силіцидних фаз.

Визначені напрями можливих прикладних розробок, основою для яких можуть бути одержані в роботі результати.

Основні висновки

1. Формування фазового складу, структури та властивостей плівок силіцидів перехідних металів на кремнії в умовах промислового виробництва визначаються наступними факторами: хімічним складом вихідного матеріалу, що випаровується, умовами осадження плівки та термічної обробки, структурно-фазовим станом підкладки, домішками (табл.3).

2. У системі "плівка металу - кремнієва підкладка" (кремній монокристалічний, орієнтації $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, легований бором або фосфором, полікристалічний та дифракційно-аморфний) структурно-фазовий стан підкладки впливає на кінетику термічно активованих твердотільних реакцій силіцидоутворення, які протікають з утворенням проміжних фаз.

плівках дисиліцидів перехідних металів менша концентрація домішкових атомів, ніж у плівці металу.

5. При лазерному опроміненні тонкоплівкової системи "метал-кремнієва підкладка" в режимі неперервної хвилі в діапазоні енергій 8-90 Дж/см² силіцидні структури утворюються кристалізацією з рідкої фази. Кількість силіциду, що утворюється, пропорційна енергії опромінення.

6. Формування кристалічної структури в аморфних плівках силіцидів перехідних металів визначається двома термічно активованими процесами: 1- кристалізацією, 2- дифузією у плівку кремнія підкладки. Переходу з аморфного в кристалічний стан перешкоджають домішкові атоми кисню, вуглецю, оксидні сполуки компонент хімічного складу плівки, що блокують процес кристалізації плівок складу MoSi₂, WSi₂, TiSi₂ на стадії формування проміжної, метастабільної модифікації відповідно MoSi₂C₄₀, WSi₂C₄₀ та TiSi₂C₄₉.

Скорочення часу відпаду при кристалізації аморфних силіцидних плівок за рахунок використання теплових імпульсів некогерентного світлового випромінювання дозволяє обмежити дію середовища, що окислює, та одержати однорідні кристалічні структури стабільної модифікації дисиліцидів MoSi₂C₁₁, WSi₂C₁₁, TiSi₂C₅₄ з низьким рівнем механічних напруг (10-70 МПа) та значеннями електроопору в інтервалі 15-120 мкОм·см. Переваги, які одержуються при імпульсній тепловій обробці, досягаються при відпаді плівок у середовищі водню.

7. Дифузія кремнію підкладки в аморфну силіцидну плівку викликає формування кристалічних силіцидних фаз з вмістом кремнію більшим, ніж в осадженні плівці.

8. Кінетика процесу кристалізації силіцидних плівок з аморфного стану залежить від орієнтації монокристалічної кремнієвої підкладки та її легування.

9. В процесі кристалізації з аморфного в кристалічний стан плівок силіцидів перехідних металів спостерігається направлена дифузія домішкових атомів (O, C, N, і т.п.) до поверхні плівки та до межі розподілу з підкладкою. В умовах імпульсного фотонного відпаду направлена дифузія приймає характер масопереносу з аномально великою швидкістю, яка зростає на чотири порядки (ефективний коефіцієнт дифузії досягає величини $\approx 10^{-10}$ см²/с), у

порівнянні зі швидкістю, яка характерна для процесів при традиційній термічній обробці. Величина масопереносу не однакова для різних домішкових атомів.

10. Рівень механічних напруг, величина електроопору силіцидних плівок у більшій мірі залежать від атомів кисню, ніж вуглецю. Сегрегації атомів вуглецю, які утворюються на межі розподілу силіцидних структур при формуванні комплексного силіциду $Pt_xNi_{1-x}Si$ викликають погіршення вольт-амперних характеристик діодів Шоттки.

Підвищена концентрація домішкових атомів в поверхневих шарах силіцидної плівки може бути додатковим бар'єром для небажаної дифузії атомів металів верхнього шару (Au, Al) в кремнієву підкладку, стабілізуючи експлуатаційні характеристики діодів Шоттки.

11. Установлено, що багатшарові тонкоплівкові композиції Au/Co/Mo і Au/NiCr/Mo можуть бути використані як стабільні до 820K контакти на кремнії та SiO_2 , а Au/Ni/Ti і Au/Ni/W - у контактних системах на кремнії, які працюють при підвищених густинах струму (до 10^4 А/см²). Ефективним бар'єром для електродифузії матеріалу контакту служать зформовані шари силіцидів Ni_3Si , Ni_2Si , $NiSi$ у плівках нікелю.

Основні результати дисертації опубліковані в наступних роботах:

1. Донишев Б.Г., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Электроннографическое исследование интерметаллических фаз в пленках Pt/Ni/Si //Получение и свойства тонких пленок. - 1979. - Киев: ИПМ АН УССР. - С.165 - 167.

2. Донишев Б.Г., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Рентгенографическое исследование термически обработанных конденсатов Pt, Ni на Si //Металлофизика. - 1979. - т. II, № I. - С.112 - 117.

3. Донишев Б.Г., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Применение оптического метода при исследовании диффузионных процессов в пленках Pt/Ni, осажденных на кремний //Физика твердого тела. - 1980. - Киев-Донецк. - вып. 10. - С.66-70.

4. Белоус М.В., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Исследование

влияния термообработки на свойства молибденовой металлизации, полученной термоионным методом // Получение и свойства тонких пленок 1981. - Киев: ИПМ АН УССР. - С.87 - 90.

5. Донишев Б.Г., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Исследование влияния термообработки на электрофизические свойства конденсатов Co/SiO_2 , Co/Si , Au/Co/Si , Au/Co/SiO_2 // Известия АН СССР, серия Неорганические материалы. - 1981. - т.17, № 9. - С.1627-1629.

6. Макогон Ю.Н., Рудой Ю.Н., Сидоренко С.И. Применение метода ферромагнитного резонанса для исследования и контроля термической обработки пленок Ni/Pt , Ni на кремнии или окиси кремния // Известия АН СССР, серия Неорганические материалы. - 1983. - т.19, № 2. - С.330-332.

7. Донишев Б.Г., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Резистометрическое исследование пленочных композиций на кремнии // Электронная техника, серия Материалы. - 1984. - вып.5(190). - С.39-44.

8. Kuznesov M.A., Makogon Ju.N., Sidorenko S.J. Röntgenographische Messungen von Jpannungen in dünnen drücken Molybden-Schichten // Wissenschaftliche Tagung "Festkörperanalytik", 1984, TH Karl-Marx-Stadt, Tagungsberichte, Heft 6, S.180-182

9. Болтовец Н.С., Макогон Ю.Н., Яременко Н.Н. и др. Силицидообразование в системе вакуумно-конденсированный молибден - кремний // Известия АН СССР, серия Неорганические материалы. - 1985. - т.21, № 2. - С.254-257.

10. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И., Яременко Н.Н. и др. Об улучшении свойств металлизации Mo-Au на кремнии и SiO_2 // Новые материалы для микроэлектроники. - 1984. - Киев: ИПМ АН УССР. - С.58-68.

11. Белоус М.В., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Фазообразование в пленках вакуумно-конденсированного Ni на кремнии // Доклады АН УССР, серия А Физ.- мат. и техн. науки. - 1986. - № 2. - С.70-73.

12. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Условия формирования эпитаксиальных силицидов никеля в системе вакуумно-конденсированный Ni - монокристалл кремния // Металлофизика. - 1987. - т.9, № 1. - С.128-130.

13. Белоус М.В., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Механические напряжения в пленках Mo и MoSi_2 // Силициды, получение, свойства, применение. - 1986. - Киев: ИПМ АН УССР. - С.124-128.

14. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И., Яременко Н.Н. и др. Много-
слойная металлизация с тугоплавкими металлами на кремнии и окиси
кремния //Известия АН СССР, Неорганические материалы. - 1987. -
т.23, № 2. - С.247-250.

15. Белоус М.В., Копченко В.М., Макогон Ю.Н. Твердотельные
реакции в конденсатах Mo и Mo+Si, осажденных на кремний и двуоксид
кремния //Физика и химия обработки материалов. - 1987. - № 3. -
С.89-92.

16. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Исследование диффузии в систе-
ме вакуумный конденсат кобальта - массивная подложка методом ФМР
//Физика твердого тела. - 1987. - вып.17. - С.75-79.

17. В.М., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И., Яременко Н.Н. и др.
Образование силицидов в пленках титана на кремнии //Известия АН
УССР, Металлы. - 1988. - № 3. - С.156-159.

18. Августинов В.Л., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Роль
примесей при формировании тонких пленок силицидов молибдена //Ма-
териалы и новые технологические процессы в микроэлектронике. -
1989. - Киев: ИПМ АН УССР. - С.66-69.

19. Крутько А.А., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Исследование
твердотельных реакций при взаимодействии пленки титана с поверх-
ностью <111> кремния в процессе отжига 870 - 1270 К //Физика и
химия обработки материалов. - 1989. - № 3. - С.94-99.

20. Крутько А.А., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Влияние парци-
ального давления кислорода на фазовый состав и концентрационное
распределение элементов в конденсатах Ti + Si, осажденных на
окисленные пластины монокристаллического кремния// Физика и химия
обработки материалов. - 1989. - № 3. - С.100-104.

21. Вербицкий В.Г., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Влия-
ние подложки на фазовые превращения в конденсатах Ti+Si/Si //Из-
вестия АН СССР. серия Металлы. - 1989. - № 3. - С.171-172.

22. Гершинский А.Е., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Влия-
ние примесей на кинетику взаимодействия пленок молибдена с крис-
таллами кремния //Электронная техника, серия 2. - 1989. -
вып.2(199). - С.55-58.

23. Макогон Ю.Н., Остапчук А.И., Сидоренко С.И. и др. Струк-
тура, свойства и применение силицидов Pt, Ni, Mo, Co //Металло-
физика. - 1990. - т.12, № 1. - С.56.

24. Литвинова Т.В., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Твер-

дотельные реакции в тонкопленочных системах Au/Ni/Mo, Au/Ni/W, осажденных на кремнии // Физика и химия обработки материалов. - 1989. - № 5. - С.108-111.

25. Донихев Б.Г., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Применение оптического метода при исследовании диффузионных процессов в пленках Pt/Ni, осажденных на кремний // Физика твердого тела. - 1980. - вып.10. - С.66-70.

26. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И., Яременко Н.Н. Роль примесей при формировании тонкопленочных силицидов молибдена // Физика и химия обработки материалов. - 1990. - № 3. - С.60-63.

27. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Фазообразование в тонкопленочной системе титан - кремний // Новые материалы микроэлектроники. - 1988. - Киев: ИПМ АН УССР. - С.60-63.

28. Дворина Л.А., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Физико-химические основы технологии тонких пленок силицидов как элементов интегральных схем с повышенными быстродействием, степенью интеграции и надежностью // Силициды (получение, свойства, применение). - 1990. - Киев: ИПМ АН УССР. - С.4-12.

29. Литвинова Т.В., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Исследование межслойного взаимодействия в тонкопленочных системах Au/Pd/Mo/Ti и Au/Ni/Ti на кремнии // Известия АН СССР, серия Металлы. - 1990. - № 3. - С.166-168.

30. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Влияние термической обработки на фазовый состав пленок Mo + Si, полученных соосаждением и магнетронным распылением // Известия АН СССР, серия Металлы. - 1990. - № 3. - С.153-157.

31. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И., Базарный Ю.А. и др. Исследование диффузии в тонких пленках Au/Pd/Ti, Au/Pd/Cr/Ti на кремнии // Известия АН СССР, серия Неорганические материалы. - 1990. - т.26, № 12. - С.2461-2466.

32. Макогон Ю.Н., Рождественский Г.Ф. Сидоренко С.И. и др. Формирование диодов Шоттки на основе силицида платины // Электронная техника, серия 6. - 1990. - вып.8(253). - С.5369.

33. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Концентрационно-фазовые неоднородности в пленках силицидов ряда переходных металлов // Структурная и химическая микронеоднородность в материалах. - 1991. - Киев: ИПМ АН УССР. - С.17-20.

34. Макогон Ю.Н. Влияние термообработки на фазовый состав

- пленок титана на кремниевых подложках//Известия АН СССР, серия Неорганические материалы. - 1991. - т.27, № 1. - С.18-24.
35. Бретшнайдер В., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Формирование силицидных фаз в пленках Cr + Si/Si(100)//Известия АН СССР, серия Металлы. - 1991. - № 3. - С.186-191.
36. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Влияние ориентации подложки из монокристаллического кремния на фазообразование в тонких пленках молибден + кремний //Неорганические материалы. - 1992. - т.28, № 5. - С.942-946.
37. Крутько А.А., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Исследование твердотельных реакций при взаимодействии пленки титана с поверхностью <100> кремния при отжиге в интервале 870 - 970 К //Электронная техника, серия Материалы. - 1991. - № 2. - С.3-6.
38. Качурина Е.Е., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Формирование кристаллической структуры пленок $MoSi_2$, легированных кобальтом //Неорганические материалы. - 1992. - т.28, № 8. - С.1653-1657.
39. Беспалов Ю.А., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Особенности структурных превращений в пленках титан-кремний//Металлофизика, АН Украины. - 1992. - т.14, № 4. - С.74-80.
40. Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Фазообразования и напряжения в тонких пленках системы Mo-Si//Металлофизика. - 1991. - т.13, № 7. - С.122-129.
41. Макогон Ю.Н., Нищенко М.М., Сидоренко С.И. и др. Термоэзд тонких пленок $FeSi_2$, сформированных при лазерном воздействии//ФММ. - 1992. - № 3. - С.73-77.
42. Макогон Ю.Н. Образование метастабильной структуры C49 в пленках дисилицида титана. Неорганические материалы. - 1992. - т.28, № 8. - С.1646-1652.
43. Бойко С.Н., Макогон Ю.Н., Нищенко М.Н. и др. Влияние лазерного облучения на фазовый состав тонкопленочных систем переходный металл - кремний//Неорганические материалы. - 1993. - Т.29, № 1. - С.112-115.
44. Макогон Ю.Н., Остапчук А.И., Сидоренко С.И. и др. Роль примесей (O, C) при формировании кристаллической структуры пленок дисилицида титана//Металлы. - 1993. - № 2. - С. 187-192.
45. Макогон Ю.Н., Назаренко В.Н., Остапчук А.И. и др. Формирование диодов Шоттки на основе дисилицида молибдена с улучшенными

характеристиками. Неорганические материалы. - 1993. - т.29, № 4. - С.1-3.

46. Качурина Е.Е., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Исследование закономерностей процесса кристаллизации пленок дисилицида титана. *Металлы.* - 1993. - № 2. - С.67-71.

47. Макогон Ю.Н., Качурина Е.Е. Исследование процесса кристаллизации пленок дисилицида вольфрама на кремниевых подложках. *Неорганические материалы.* - 1993. - т.29, - № 3. - С.355-357.

48. Литвинова Т.В., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Механизмы диффузии и стабильность свойств тонкопленочных систем Ti-Ni-Au, W-Ni-Au, Mo-Ni-Au на кремнии. *Металлы.* - 1993. - №3. - С. 205-209.

49. Качурина Е.Е., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Исследование процессов кристаллизации пленок дисилицида молибдена. *Металлы.* - 1993. - №3. - С. 214-220.

50. Бидный Д.И., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Способ изготовления тонкопленочного элемента // Авторское свидетельство № I723I50, заявка № 4806272 от 27.03.1990. Положительное решение от 18.07.1991.

51. Болтовец Н.С., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. и др. Способ изготовления многослойной контактной металлизации // Авторское свидетельство № I7I5I29, заявка № 474I776 от 22.08.1989.

52. Бидный Д.И., Бойко С.И., Макогон Ю.Н. Способ изготовления МОП-интегральной схемы // Авторское свидетельство № I736300, заявка № 4793452 от 21.02.1990.

Макогон

Ab 27.981

AB 27.981