

**СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНТАКТОВ К ПОДЛОЖКЕ
ИЗ МОНОКРЕМНИЯ ОРИЕНТАЦИИ (111) НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ С
БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ Ti И W – 10 %Ti**

Снитовский Юрий Павлович

*кандидат технических наук,
доцент кафедры микро- и нанoeлектроники
Белорусского государственного университета
информатики и радиоэлектроники
Минск, Белоруссия
SPIN: 7996-5717
E-mail: yu.snitovsky@tut.by*

Предметом исследования работы является формирование омических контактов к монокремнию из алюминия, выполненное с целью выявления роли тонкопленочного барьерного слоя на основе титана и вольфрама.

Цель работы: исследование механизма твердофазного взаимодействия в системах Al/Ti/Si и Al/Ti/SiO_x/Si при формировании контактов к кремнию ориентации (111) на основе алюминия с барьерным слоем Ti и W – 10 %Ti, их структурно-морфологических свойств и путей управления этим механизмом. В ходе исследования выявлялись связи между структурой и свойствами пленок, которые могут приводить к браку или снижению служебных характеристик ИС из-за нарушения структуры пленочной композиции.

Методами термодинамики установлено, что при изготовлении элементов схемы, использующих дисилицид титана, Ti будет реагировать через тонкий слой диоксида кремния с SiO₂, остающимся на поверхности. Показано, что различие в поведении толстых и тонких оксидов согласуется с термодинамическими данными для массивных материалов. При этом формирование и окончательные электрические свойства области границы раздела силицид–кремний зависят от наличия неизбежных примесей, присутствующих при осаждении металла, вступающего в реакцию.

В результате электронно-микроскопических методов исследования системы Al/W–Ti/Si установлено, что барьерный слой вольфрам–10 % (масс.) титана надежно термостабилен до температуры 773 К независимо от толщины слоя (0,05–0,12 мкм).

Ключевые слова: морфология покрытия, сплавы алюминия, тонкие пленки, барьерный слой, сплав вольфрам–титан, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия пленок, отжиг поверхности.

**STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF CONTACTS
TO A (111) ORIENTATION MONOSILICON SUBSTRATE BASED
ON ALUMINUM WITH A Ti AND W – 10 % Ti BARRIER LAYER**

Yuri P. Snitovsky

*Candidate of Technical Sciences,
Associate Professor of the Department of Micro- and Nanoelectronics,
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics
Minsk, Belarus
SPIN: 7996-5717
E-mail: yu.snitovsky@tut.by*

The paper presents the results of studies on the formation of ohmic contacts to monosilicon from aluminum in the presence of a thin-film barrier layer based on titanium and tungsten.

The purpose of research: to study the mechanism of solid-phase interaction in Al/Ti/Si and Al/Ti/SiO_x/Si systems during the formation of contacts to (111) orientation silicon based on aluminum with a Ti and W – 10% Ti barrier layer, their structural and morphological properties and ways to manage this mechanism. The study revealed relationships between the structure and properties of the films, which can lead to marriage or a decrease in the service characteristics of the IC due to a violation of the structure of the film composition.

Methods and objects of research: It is shown that the difference in the behavior of thick and thin oxides is consistent with the thermodynamic data for bulk materials. In this case, the formation and final electrical properties of the silicide–silicon interface region depend on the presence of unavoidable impurities present during the deposition of the reacting metal.

As a result of electron microscopic studies of the Al/W–Ti/Si system, it was found that the tungsten–10 % (wt.) titanium barrier layer is reliably thermally stable up to a temperature of 773 K, regardless of the layer thickness (0.05–0.12 μm).

Keywords: coating morphology, aluminum alloys, thin films, barrier layer, tungsten-titanium alloy, X-ray photoelectron spectroscopy of films, surface annealing.

Введение

Использование силицидов в качестве барьеров Шоттки, омических контактов и тугоплавких соединений с низким удельным сопротивлением становится все более важным в технологии производства интегральных схем (ИС) и полупроводниковых приборов [1-11]. Так, например, в [4] приведены результаты исследований по формированию силицида и барьера Шоттки в системах Ti/Si и Ti/SiO_x/Si. Наблюдение за электронными и химическими изменениями, протекающими в системах Ti/Si и Ti/SiO_x/Si в ультравысоком вакууме, проводилось с использованием ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии и Оже-электронной спектроскопии. Установлено, что титан, нанесенный на кремний, демонстрирует резкую границу раздела, без изменения уровня Ферми и образования силицидов вплоть до нагрева до 400–500 °С. В то же время титан, нанесенный на тонкие оксиды кремния (<2 нм), освобождает кремний на границе раздела и реагирует через оксид с образованием силицида при нагревании до 400–500 °С. Однако титан, нанесенный на толстые термические оксиды, также освобождает кремний, но дальнейшая реакция не происходит до нагрева до 700–900 °С, после чего TiO_x формируется вблизи поверхности. Но при реакции Ti с более толстым слоем SiO₂ формируется оксид Ti, который может действовать в качестве диффузионного барьера для предотвращения дальнейшего восстановления оксида, непрореагировавшим Ti, или образования силицида.

Барьерный слой титана можно считать наиболее ответственным элементом токопроводящей системы [8, 11, 44]. Однако процессы твердофазного взаимодействия в системах Al/Ti/Si и Al/Ti/SiO_x/Si изучены недостаточно, поскольку реальные структуры относятся к областям кремния, легированного бором или фосфором, и широко используются в кремниевой технологии. В результате диффузии бора и фосфора из кремния, а также диффузии кремния через слой титана происходит их взаимодействие, как со слоем титана, так и слоем алюминия с образованием различных по составу полицидов, оксидов и интерметаллидов вплоть до сложного состава Ti₇Si₁₂Al₅ [12, 13, 45]. Именно поэтому исследование твердофазного взаимодействия и особенностей такого взаимодействия – структурно-морфологических особенностей переходных слоев и воздействие на них температуры представляет особый интерес [1, 4, 22, 24].

Методика исследования термодинамики химических реакций
в системах Al/Ti/Si и Al/Ti/SiO_x/Si

Прежде чем перейти к рассмотрению твердофазного взаимодействия в системах Al/Ti/Si и Al/Ti/SiO_x/Si, целесообразно оценить термодинамику образования соединений в вышеуказанных системах путем расчета изобарно-изотермического потенциала ΔG°_T по методике, например, [14]. Реакция термодинамически возможна при $\Delta G^{\circ}_T < 0$ [1, 46]. Как показали проведенные термодинамические расчеты в диапазоне температур от 400 до 1200 К, для систем Al/Ti/Si и Al/Ti/SiO_x/Si характерны процессы сложного химического взаимодействия от образования простых до образования сложных соединений, полный перечень которых приведен в таблице 1.

Согласно расчетам подтверждается высокая химическая активность алюминия по отношению к кислороду (реакция 1) и диоксиду кремния (реакция 5). Алюминий способен реагировать с титаном с образованием твердого раствора Al₃Ti (реакция 2), AlTi (реакция 3) и AlTi₂ (реакция 4). При взаимодействии оксида алюминия с оксидом титана происходит образование устойчивого соединения Al₂TiO₃ за счет взаимного растворения оксидов (реакция 8). Этот механизм наиболее вероятен по отношению к оксиду алюминия и менее вероятен к диоксиду кремния (реакция 9). С диоксидом кремния оксид алюминия образует алюмосиликат Al₂SiO₅ (реакция 10), причем с увеличением температуры вероятность процесса усиливается. Термодинамическая оценка возможности прямого химического взаимодействия титана с бором (реакция 12), с фосфором (реакция 13), с кислородом (реакции 17–19), а так же как и кремния с кислородом (реакции 14–16), свидетельствуют о том, что все эти реакции возможны в условиях создания многослойных структур токопроводящих систем. Тем не менее наиболее вероятными из них являются реакции взаимодействия титана с бором с образованием TiB₃ (реакция 12), окисление титана до образования Ti₂O₃ (реакция 19), с образованием TiO₂ (реакция 18), а также окисление кремния до SiO (тверд.) (реакция 15), с образованием SiO₂ (аморф.) (реакция 16).

Таблица 1 – Изобарно-изотермический потенциал (ΔG°_T)
в системах Al – Ti – Si и Al – Ti – SiO_x – Si

Реакции	ΔG°_T (кДж/моль) при температуре T, К				
	400	600	800	1000	1200
1. $4Al + 3O_2 \rightleftharpoons 2Al_2O_3$	-805,00	-809,00	-813,00	-816,00	-820,00
2. $3Al + Ti \rightleftharpoons Al_3Ti$	-50,00	-61,00	-72,00	-84,00	-112,00
3. $Al + Ti \rightleftharpoons AlTi$	-136,75	-116,90	-99,90	-83,40	-73,00
4. $Al + 2Ti \rightleftharpoons AlTi_2$	-270,60	-265,30	-260,00	-254,00	-249,90
5. $4Al + 3SiO_2 \rightleftharpoons 2Al_2O_3 + 3Si$	-595,00	-571,00	-547,00	-524,00	-500,00
6. $3Ti + 2Al_2O_3 \rightleftharpoons 3TiO_2 + 4Al$	+35,00	+30,00	+26,00	+21,00	+18,00
7. $3Ti + Al_2O_3 \rightleftharpoons 3TiO + 2Al$	+169,00	+162,00	+158,00	+151,00	+148,00
8. $Al_2O_3 + TiO_2 \rightleftharpoons Al_2TiO_5$	-1523,00	-1525,00	-1527,00	-1529,00	-1531,00
9. $TiO_2 + SiO_2 \rightleftharpoons TiSiO_4$	+44,10	+20,40	-1,60	-25,60	-49,20
10. $Al_2O_3 + SiO_2 \rightleftharpoons Al_2SiO_5$	+21,00	-1,20	-26,40	-48,60	-72,40
11. $7Al_3Ti + 12Si \rightleftharpoons Ti_7Si_{12}Al_5 + 16Al$	-33,20	-40,70	-48,00	-56,00	-74,70
12. $Ti + 3B \rightleftharpoons TiB_3$	-656,00	-672,00	-690,00	-708,00	-738,00
13. $Ti + P \rightleftharpoons TiP$	-88,00	-92,00	-96,00	-101,00	-106,00
14. $2Si + O_2 \rightleftharpoons 2SiO$ (газ.)	-47,60	-42,40	-39,10	-36,10	-30,10
15. $2Si + O_2 \rightleftharpoons 2SiO$ (тверд.)	-429,00	-268,00	-191,00	-127,00	-78,00
16. $Si + O_2 \rightleftharpoons SiO_2$ (аморф.)	-215,00	-230,00	-270,00	-310,00	-410,00
17. $2Ti + O_2 \rightleftharpoons 2TiO$	-140,00	-160,00	-192,00	-210,00	-240,00
18. $Ti + O_2 \rightleftharpoons TiO_2$	-500,00	-550,00	-600,00	-649,00	-701,00
19. $4Ti + 3O_2 \rightleftharpoons 2Ti_2O_3$	-720,00	-740,00	-762,00	-784,00	-802,00
20. $11Ti + 3SiO_2 \rightleftharpoons 6TiO + Ti_5Si_3$	-126,80	-167,60	-221,30	-292,00	-385,60

21. $3\text{Ti} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{TiO} + \text{TiSi}$	-133,60	-152,96	-175,90	-202,30	-233,00
22. $5\text{Ti} + 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 4\text{TiO} + \text{TiSi}_2$	-135,20	-155,50	-178,80	-205,60	-236,50
23. $2\text{Ti} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{TiO} + \text{Si}$	-135,20	-155,50	-178,80	-205,60	-236,50
24. $9\text{Ti} + 3\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_3$	-126,80	-167,60	-223,00	-296,00	-394,00
25. $7\text{Ti} + 3\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ti}_2\text{O}_3 + 3\text{TiSi}$	-136,00	-156,40	-179,90	-206,80	-238,00
26. $11\text{Ti} + 6\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 4\text{Ti}_2\text{O}_3 + 3\text{TiSi}_2$	-138,60	-154,60	-173,00	-193,90	-217,00
27. $4\text{Ti} + 3\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ti}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$	-140,30	-147,00	-154,00	-162,00	-170,00
28. $43\text{Ti} + 15\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 6\text{Ti}_3\text{O}_5 + 5\text{Ti}_5\text{Si}_3$	-110,50	-132,40	-159,10	-206,00	-289,00
29. $11\text{Ti} + 5\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ti}_3\text{O}_5 + 5\text{TiSi}$	-115,00	-172,50	-215,60	-269,50	-336,90
30. $17\text{Ti} + 10\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 4\text{Ti}_3\text{O}_5 + 5\text{TiSi}_2$	-112,00	-123,20	-138,00	-154,00	-173,00
31. $6\text{Ti} + 5\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ti}_3\text{O}_5 + 5\text{Si}$	-103,00	-126,70	-155,80	-191,60	-233,00
32. $8\text{Ti} + 3\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 3\text{TiO}_2 + \text{Ti}_5\text{Si}_3$	-94,80	-109,90	-127,60	-186,00	-260,00
33. $2\text{Ti} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + \text{TiSi}$	-94,00	-103,00	-115,80	-133,00	-201,00
34. $3\text{Ti} + 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{TiO}_2 + \text{Ti}_5\text{Si}_2$	-83,00	-116,00	-163,00	-227,00	-318,00
35. $\text{Ti} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + \text{Si}$	-37,00	-34,00	-32,00	-29,00	-27,00

Энергетически восстановление оксида алюминия титаном невыгодно, и прохождение реакции с образованием TiO_2 и Al (реакция 6) и TiO и Al (реакция 7) невозможно, так как ΔG°_T этих реакций больше нуля. Как показали расчеты $\Delta G^\circ_T = f(T)$, в рассматриваемой системе при взаимодействии титана с диоксидом кремния в ряде реакций имеет место обменное взаимодействие между металлом и диоксидом кремния (реакции 23, 27, 31 и 35).

Расчеты показывают [9, 11, 47], что для титана с диоксидом кремния вероятен и другой механизм. По этому механизму в результате взаимодействия титана с диоксидом кремния происходит образование оксидов и силицидов титана. Такое взаимодействие может быть обусловлено только разрушением решетки диоксида кремния и последующей диффузией кислорода и кремния в титан с образованием оксидов и силицидов титана (реакции 20–22, 24–26, 28–30 и 32–34). Энергетически наиболее выгодно прохождение реакции с образованием оксидов титана TiO и Ti_2O_3 при одинаковом составе силицидов по отношению к реакции с образованием оксидов титана состава TiO_2 .

Расчеты подтвердили образование в результате взаимодействия алюминия с титаном интерметаллида Al_3Ti (реакция 2), который при взаимодействии с кремнием преобразуется в $\text{Ti}_7\text{Si}_{12}\text{Al}_5$ (реакция 11). В работе [4], однако, приведены возможные реакции титана с кремнием и диоксидом кремния и их теплоты реакций при 298 К.

Методы исследования твердофазного взаимодействия в двухслойных пленках Al/Ti на подложках кремния ориентации (111) и композиции SiO_x/Si

Ранее в работах [15, 16] были изучены процессы твердофазного взаимодействия, происходящие в тонкопленочных системах Al/Ti/Si и Al/Ti/SiO_x/Si при термообработке в технологическом процессе создания омических контактов в зависимости от начальной толщины слоя титана. Особое внимание уделялось исследованию процессов твердофазного взаимодействия, происходящих в системе Al/Ti/Si при термообработке в зависимости от начальной толщины слоя алюминия при неизменной толщине слоя титана. Исследование твердофазного взаимодействия компонент сформированных систем между собой и с кремниевой подложкой осуществлялось методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии. Для этого слой алюминия удалялся в травителе на основе ортофосфорной кислоты, не взаимодействующей с кремнием, титаном и их соединениями.

Вскрытая поверхность межфазной границы раздела исследовалась методами угольных реплик и дифракции быстрых электронов на отражение. Для исследования твердофазного взаимодействия использовали электронный микроскоп ЭМ-125. Образцы для исследований были трех типов.

Первые и вторые имели ту особенность [15, 16], что нанесение пленок титана и алюминия осуществляли методом последовательного электронно-лучевого распыления из двух источников на установке «Оратория-9». При этом для первых образцов толщина слоя Al составляла ~1 мкм, а слоя Ti изменялась в пределах 0,07–0,15 мкм. Для вторых толщина слоя титана, контактирующего с кремниевой подложкой, составляла 0,07 мкм, а толщина верхнего слоя алюминия изменялась от 0,1 до 1 мкм. В качестве подложек использовались пластины кремния КДБ-0,03 ориентации (111). Стационарный отжиг контактов осуществляли при температуре 750 К в атмосфере аргона в течение 0,4 ч.

Для изготовления образцов третьего типа [12] (система Al/Ti/SiO_x/Si) использовали структуры кремниевые эпитаксиальные однослойные 76 10КДБ2,0/380ЭКС0,01(111), на которых выращивали слой термического оксида кремния в сухом кислороде ~0,2 мкм. Для образцов нанесение пленок титана и алюминия осуществляли на установке «Магна-2М» методом магнетронного распыления титановой и алюминиевой мишеней в среде аргона. Меняя время распыления, задавали толщину пленок Ti соответственно 0,03, 0,1 и 0,13 мкм. Толщина пленок Al составляла во всех случаях ~1,2 мкм. Температура нагревания подложек перед распылением металлов – 573 К. Стационарный отжиг контактов для всех образцов осуществляли при температуре 750 К в атмосфере аргона в течение 0,4 ч.

Обсуждение результатов исследования системы Al/Ti/Si

Результаты исследований системы Al/Ti/Si показали, что при термообработке Ti вступает в твердофазное взаимодействие с кремниевой подложкой и алюминием, образуя интерметаллическое соединение Al₃Ti и дисилицид титана TiSi₂ [15]. Важная особенность такого взаимодействия – структурно-морфологические свойства образующегося промежуточного слоя зависят от начальной толщины слоя титана.

В системах с тонким слоем титана (0,07–0,1 мкм) при стационарной термообработке формируется весьма пористый промежуточный слой [15]. Размеры пор в поперечнике составляют ~0,3 мкм. Результаты электронографического анализа свидетельствуют, что фазовый состав этого слоя соответствует твердому раствору Al₃Ti. Результаты вышеприведенного анализа также показали, что в двухслойных пленках Al/Ti, осажденных на подложку из хлористого натрия и отожженных в вакууме при температурах 623–773 К после растворения подложки, образуется соединение Al₃Ti. Результаты расшифровки электронограмм представлены в таблице 2.

При его послойном удалении (система Al/Ti/Si) установлено, что поверхность кремниевой подложки, контактирующей с промежуточным слоем Al₃Ti, подвержена сильной эрозии. Это проявляется в образовании в кремниевой подложке локальных «растратов» глубиной 0,7–0,8 мкм, что превышает в 1,5 раза глубину аналогичных «растратов», образующихся в системе Al/Si (без подслоя тугоплавкого металла) [15]. Эти результаты хорошо согласуются с данными [17], в которых представлена тройная фазовая диаграмма системы Si – Ti – Al и показано, что предел твердофазной растворимости кремния в Al₃Ti выше, чем в чистом алюминии. Таким образом, в многослойной системе Al/Ti/Si при малой начальной толщине слоя Ti (0,07–0,10 мкм) результатом твердофазного взаимодействия компонент при термообработке является формирование пористого слоя, фазовый состав которого соответствует твердому раствору Al₃Ti. При этом пористый слой не обладает барьерными свойствами с точки зрения ограничения растворимости кремния в алюминии.

Таблица 2 – Фазовый состав двухслойных пленок Al/Ti, отожженных в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 30 мин

Диаметр колец d , нм	Фазовый состав пленок Al/Ti при температуре T , °C				
	без отжига	300	350	400	500
0,428	-	-	-	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti
0,350	-	-	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti
0,271	-	-	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti

Структурно-морфологические свойства контактов к подложке из монокремния ориентации (111) на основе алюминия с барьерным слоем Ti и W – 10 %Ti

0,255	Ti	Ti	Ti	-	-
0,234	Al	Al	Al	Al	Al
0,230	-	-	-	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti
0,229	-	-	Al ₃ Ti	-	-
0,224	Ti	Ti	Ti	-	-
0,215	-	-	-	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti
0,209	-	-	TiO	TiO	TiO
0,203	Al	Al	Al	Al	Al
0,198	-	-	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
0,192	-	-	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti
0,176	-	-	-	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti
0,168	-	-	-	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti
0,157	-	-	-	-	Al ₃ Ti
0,147	Ti	Ti, TiO	TiO	TiO	TiO
0,143	Al	Al	Al	Al	Al
0,139	-	-	-	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
0,136	-	-	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti
0,126	-	TiO, Al ₃ Ti	TiO, Al ₃ Ti	TiO, Al ₃ Ti	TiO, Al ₃ Ti
0,122	Al	Al	Al	Al	Al
0,121	-	-	-	Al ₃ Ti	Al ₃ Ti

Увеличение начальной толщины слоя Ti до 0,15–0,17 мкм сопровождается изменением фазового состава и морфологических свойств формируемого промежуточного слоя. В этом случае преобладающим становится процесс твердофазного взаимодействия титана и кремниевой подложки с образованием слоя стабильной фазы TiSi₂. Данный слой является достаточно плотным, средний размер зерна составляет 0,1–0,15 мкм [15].

Анализ морфологических свойств поверхности кремния после удаления промежуточного слоя TiSi₂ свидетельствует об отсутствии эрозии кремниевой подложки в области контакта. Это указывает на то, что формируемый при термообработке промежуточный слой TiSi₂ является надежным барьером для предотвращения активного растворения кремния в алюминии в области контакта [15]. Барьерные свойства промежуточного слоя в области контакта с Al резко снижаются в случае преобладания фазы Al₃Ti. Это связано с высокой растворимостью кремния в Al₃Ti при термообработке.

В системе Al/Ti/Si, когда толщина слоя титана, контактирующего с кремнием, составляла 0,07 мкм, а толщина верхнего слоя алюминия изменялась от 0,1 до 1,0 мкм, были получены следующие результаты [180]. При отжиге на межфазной границе Al/Ti образуется тонкий переходный слой Al₃Ti, при этом изменения морфологии поверхности слоя алюминия, связанные с образованием выступов или кратеров, зависят от его толщины. Результатом взаимодействия титана с кремниевой подложкой является образование силицидов титана, фазовый состав которых изменяется от TiSi до TiSi₂ с увеличением толщины слоя алюминия в системе Al/Ti/Si от 0,1 до 1,0 мкм. В случае формирования TiSi₂ происходит глубокое взаимное проникновение компонент. Доминирующим диффузантом является кремний, о чем свидетельствует образование в подложке кремния локальных «растратов», размеры которых коррелируют с размерами кратеров, наблюдаемых на поверхности тонкого слоя алюминия. Полученные результаты по влиянию толщины слоя алюминия на характер структурно-морфологических изменений системы Al/Ti/Si при термообработке объясняются различными напряжениями, возникающими в системе при стационарном отжиге.

Результаты и обсуждение

После отжига системы Al/Ti/SiO_x/Si [12] на межфазной границе Al/Ti и подложки образуется промежуточный слой, состав которого с увеличением толщины исходного слоя титана от 0,03–0,10 до 0,13 мкм изменяется от Al₃Ti до AlTi₂. Анализ микрорельефа поверхности

промежуточного слоя показал, что уменьшение толщины исходного слоя титана до 0,03–0,01 мкм способствует повышению пористости образующегося при отжиге промежуточного слоя. Твердофазные реакции взаимодействия в двухслойных пленках Al/Ti как на кремнии, так и композиции SiO_x/Si зависят от соотношения толщин слоев титана и алюминия.

Как показали термодинамические расчеты, в системах Al/Ti/Si и Al/Ti/SiO_x/Si в диапазоне температур 400–1200 К протекают процессы сложного химического взаимодействия от образования простых до образования сложных соединений (реакции термодинамически возможны при $\Delta G^{\circ}_T < 0$). Энергетически наиболее выгодны реакции с образованием оксидов титана TiO и Ti₂O₃ при одинаковом составе силицидов по отношению к реакции с образованием оксидов титана TiO₂. Расчеты подтвердили образование в результате взаимодействия алюминия с титаном интерметаллида Al₃Ti, который при взаимодействии с кремнием преобразуется в Ti₇Si₁₂Al₅.

Исследование химического состава приповерхностных слоев пленки титана в системе Al/Ti/SiO_x/Si

Химический состав приповерхностных слоев пленки титана в системе Al/Ti/SiO_x/Si до отжига исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС / XPS – англ.) на электронном спектрометре ЭС-2401 [12, 18, 51]. При этом все значения энергии связей приводили к значениям энергии связи 1s_{1/2} электронов углерода, равной 284,6 эВ. Результаты интерпретировали с учетом значений энергии связи остовых электронов Si 2p, O 1s, Al 2p, Ti 2p, приведенных в [19].

Атомную долю элемента в приповерхностном слое определяли по формуле:

$$[i] = (I_i/\sigma_i) / \sum (I_j/\sigma_j),$$

где I – измеренная интенсивность, σ – сечение фотоионизации [18].

Ионную очистку исходной поверхности образцов и послойный анализ состава приповерхностных слоев осуществляли в течение 1–13 мин с помощью травления ионами Ag⁺ с энергией 1 кэВ. Минимальная скорость травления – 5–8 Å/мин. Методика позволяет определять наличие элементов, находящихся в приповерхностном слое толщиной ≤ 20 Å, в количестве ≥ 0,1 % (ат.). При помощи расчета можно проводить количественный анализ с ошибкой 20–30 %. Перед проведением исследований состава приповерхностного слоя титана пленку алюминия стравливали в растворе на основе фосфорной, уксусной и азотной кислот.

В результате анализа образцов методом РФЭС установлено, что исходная (после стравливания пленки Al) поверхность пленки Ti загрязнена углеродом, который, вероятно, попадает на поверхность в результате химического стравливания пленки алюминия и практически удаляется после ионной очистки в аргоне в течение 3 мин. Атомов кремния в приповерхностном слое пленки титана толщиной 65–100 Å не обнаружено в пределах чувствительности прибора.

В РФЭС приповерхностного слоя исходной пленки титана толщиной 0,10 мкм наблюдается пик чистого титана (453,1 – 453,4 эВ), что согласуется с литературными данными [19], причем интенсивность пика возрастает по мере увеличения времени ионного травления до 13 мин (рис. 1). Судя по форме пика окисленного титана, он присутствует в виде смеси оксидов титана с преобладанием TiO₂ (458,5 – 458,7 эВ). Литературные данные для TiO₂ – (458,4 – 459,1 эВ); интенсивность этого пика также возрастает с увеличением времени ионного травления до 13 мин.

В приповерхностном слое исходной поверхности пленки титана толщиной 0,03 мкм атомы чистого титана не обнаружены (рис. 1б) в пределах чувствительности прибора.

Приповерхностный слой представляет собой смесь оксидов титана, в которой TiO₂ присутствует в заметно меньшем количестве, чем другие оксиды нестехиометрического состава (456,3 – 456,8 эВ). По мере увеличения времени ионного травления до 13 мин наблюдается возрастание пиков чистого титана и TiO₂ (рис. 4.15). Алюминий вряд ли присутствует в приповерхностном слое пленки в чистом виде, о чем свидетельствует форма пика алюминия и несколько меньшее значение энергии связи (71,1 – 72,1 эВ) по сравнению с литературными данными для чистого алюминия [19, 48].

Для пленки титана толщиной 0,10 мкм интенсивность пика алюминия в процессе ионного травления до 13 мин незначительно увеличивается по сравнению с исходной поверхностью. Для пленки титана толщиной 0,03 мкм интенсивность пика алюминия сначала немного уменьшается, а затем возрастает, но остается меньше, чем на исходной поверхности. Судя по форме пика окисленного алюминия, в составе приповерхностного слоя пленки титана толщиной 0,03 и 0,1 мкм присутствует смесь оксидов алюминия с преобладанием Al_2O_3 (73,3 – 74,2 эВ), что не противоречит данным для Al_2O_3 (74,1 – 74,9 эВ) [19, 49]. При этом характер изменения интенсивности пика окисленного алюминия идентичен для пленок титана толщиной 0,03 и 0,10 мкм. Ионное травление в течение 3 мин вызывает увеличение интенсивности по сравнению с исходной поверхностью, далее в течение 13 мин – уменьшение, при этом интенсивность остается больше, чем на исходной поверхности.

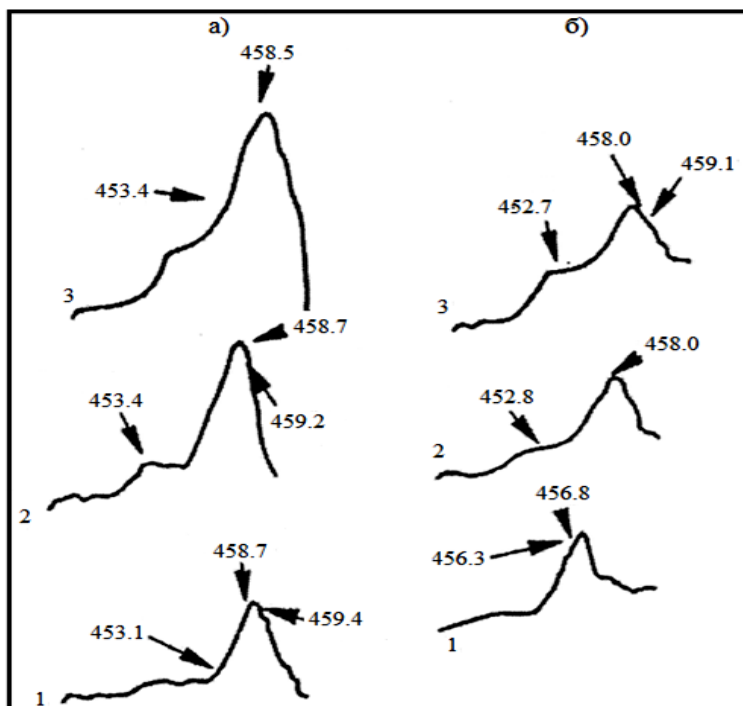


Рисунок 1 – Спектры фотоэлектронов уровня Ti 2p при толщинах пленки титана 0,10 мкм (а); 0,03 мкм (б); 1 – после травливания пленки алюминия; 2, 3 – после ионной очистки в течение 3 и 13 мин соответственно; цифрами указана энергия в эВ

Результаты количественной оценки состава приповерхностного слоя пленки титана толщиной 0,03 и 0,10 мкм после травливания пленки алюминия и последующего ионного травления в течение 13 мин приведены в табл. 3. Из данных таблицы 3 видно, что концентрация алюминия в приповерхностном слое титана превышает концентрацию титана, то есть алюминий, осажденный на пленку титана, диффундирует в приповерхностный слой титана на глубину ≤ 100 Å. Тот факт, что приповерхностный слой такой толщины в значительной степени окислен, может объясняться тем, что Ti и Al сильно окисляются на воздухе [50]. Этот процесс может быть связан как с воздействием O_2 в процессе магнетронного распыления Ti и Al, а так и с воздействием травителя и отмывки в деионизованной воде после химического травления.

Таблица 3 – Концентрация элементов (ат. %) в приповерхностном слое до (I) и после (II) травливания пленки титана в системе Al/Ti/SiO_x/Si

h, мкм	Ti	Ti в TiO ₂	Al	Al в Al ₂ O ₃	O	Si в SiO ₂	O	Ti	Ti в TiO ₂
	I					II			
0,03	5,4	10,4	11,5	46,8	25,9	40,5	56,8	–	3,0
0,10	2,9	8,2	13,2	31,1	44,3	45,7	54,3	0,1	–

Примечание: h – толщина пленки.

Исследование состава приповерхностного слоя пленки диоксида кремния толщиной 0,20 мкм после травли сначала пленки алюминия, а затем и пленки титана показало, что исходная поверхность пленки оксида кремния обоих образцов сильно загрязнена углеродом, количество которого значительно уменьшается после ионного травления в течение 3 мин (рис. 2). По данным РФЭС (рис. 2), приповерхностный слой образца после химического травления пленки титана толщиной 0,10 мкм представляет собой диоксид кремния. В спектрах наблюдаются пики Si и O в SiO₂ (103,1–103,3 и 532,6 эВ соответственно), что близко к известным данным для SiO₂: Si – 103,8 эВ; O – 533,1 эВ [19]. Из количественной оценки состава приповерхностного слоя следует, что диоксид кремния нестехиометричен (табл. 3). В спектрах приповерхностного слоя пленки диоксида кремния присутствуют сигналы атомов титана, по-видимому, в окисленном состоянии (455,7 – 456,0 эВ), концентрация которых ≤ 0,1 % (ат.). РФЭС-спектры приповерхностного слоя образца после химического травления пленки титана толщиной 0,03 мкм также представляют собой нестехиометрический диоксид кремния.

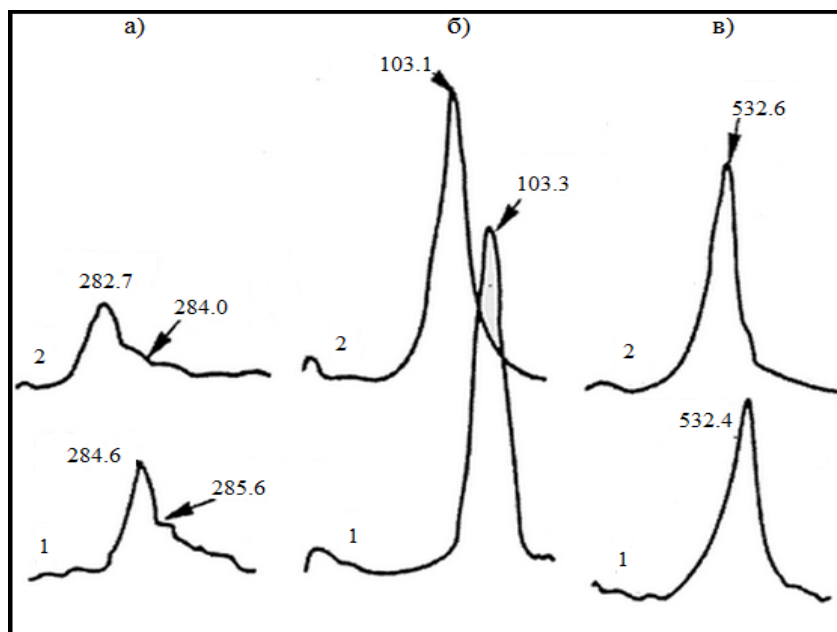


Рисунок 2 – Спектры фотоэлектронов уровней C 1s (а), Si 2p (б) и O 1s (в) после удаления пленок алюминия и титана с диоксида кремния; 1 – после химического травления пленок алюминия и титана; 2 – после ионной чистки в течение 3 мин; цифрами указана энергия в эВ

Особенности рекристаллизации алюминиевых пленок на кремнии с барьерным слоем титана

Интерес к рекристаллизации – одному из важнейших процессов, управляющих формированием структур и структурно-чувствительных свойств различных материалов [29], – в технологии микроэлектроники постоянно возрастает. Барьерные слои (БС) в многослойных системах призваны исключить при термообработке образование силицидов и обеспечить заданные значения параметров токопроводящих слоев, их стабильность и воспроизводимость в процессе технологического цикла изготовления изделий и надежность при эксплуатации. Однако использование в качестве материала проводящих слоев Al привело при эксплуатации изделий к увеличению отказов из-за локального переноса массы металла вследствие процессов электромиграции атомов алюминия и вторичной рекристаллизации [21, 22].

В качестве материала диффузионных БС между кремниевой структурой и пленкой Al применяют ряд материалов: пленки тугоплавких переходных металлов (Ni, Ti, W, Ta, Cr, V, Ta/Ti), их сплавов (Ti–W), силицидов (MoSi₂, WSi₂, TiSi₂, TaSi₂) [6, 22–25]. Одной из широко используемых комбинаций является система Ti/Al [26]. В [15] были изучены процессы твердофазного взаимодействия, происходящие в двухслойных металлических пленках Ti/Al на

подложках кремния ориентации (111) при термообработке в процессе создания омических контактов, в зависимости от начальной толщины подслоя титана. В [12] проведена экспериментальная оценка возможности прохождения наиболее вероятных химических реакций в системах Al/Ti/Si и Al/Ti/SiO_x/Si. В [151] приведены данные по влиянию микроструктуры подслоя Ti на текстуру тонких пленок Al.

В то же время особенности рекристаллизации Al-пленок в структурах Al/Ti/Si и Al/Ti/SiO_x/Si еще не до конца понятны при формировании таких структур на кремнии, легированном бором или фосфором. В результате диффузии бора и фосфора из кремния и диффузии кремния через Ti-подслой эти компоненты вступают в реакцию как с Ti-подслоем, так и с Al-пленкой с образованием различных по составу силицидов, оксидов и интерметаллидов, в частности Ti₇Si₁₂Al₅.

В [25] формирование текстуры Al в двухслойных пленках Al/Ti на Si(111) с низкотемпературным оксидным слоем и без него было изучено методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции при различных концентрациях бора и фосфора в кремнии. В наших исследованиях для изготовления тестовых образцов в качестве подложек использовались кремниевые пластины диаметром 60 мм с ориентацией (111) марки КЭС0,01 с эпитаксиальным слоем n-типа толщиной 5 мкм и удельным сопротивлением 3,5 Ом·см, который легировали методом диффузии бора из пиролитического нитрида бора. Диффузионный отжиг осуществляли в среде влажного кислорода. Меняя время легирования, получали поверхностное сопротивление пластин $R_s = 30, 50-600$ и 1000 Ом/см². Затем термический оксид удаляли с половины пластины жидкостным травлением и вскрытую область подвергали легированию фосфором, используя в качестве источника диффузии особо чистый трихлорид фосфора. Время диффузии фосфора составило 0,5 ч, в результате чего $R_s = 3-7$ Ом/см². После удаления термического оксида низкотемпературный оксид толщиной от 0,2 до 0,3 мкм наносили на всю поверхности пластины кремния, как описано в [27]. При этом низкотемпературный оксид был удален жидкостным травлением с части пластины, содержащей как n^+ , так и p^+ -области кремния.

В качестве исходного материала для нанесения алюминиевых пленок использовали алюминиевую проволоку диаметром 1 мм марки А995Д, для подслоя титана – проволоку из титанового сплава марки 1ВТ1-00. Слои титана и алюминия были нанесены на низкотемпературный оксид и кремний (n^+ и p^+) методом последовательного электронно-лучевого распыления на установке «Оратория-9», как описано в [15]. После откачки камеры осаждения до $3 \cdot 10^{-4}$ Па пластины нагревали до 300 °С, и слои титана (толщиной 0,01, 0,03, 0,07, 0,1 и 0,15 мкм) наносили со скоростью 12–15 Å/с в вакууме $9,3 \cdot 10^{-5}$ – $2,7 \cdot 10^{-4}$ Па. В процессе осаждения температура пластин снижалась до 270 °С. Промежуток времени между окончанием нанесения титана и началом осаждения алюминия не превышал 20–30 с. Полученные структуры подвергали термообработке при температуре 475 °С в течение 0,4 ч в атмосфере аргона. Морфологию поверхности слоев алюминия исследовали в электронном микроскопе УЭМВ-100К методом реплик. Преимущественную ориентацию зерен Al оценивали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-1.5 Измерение интенсивности линий 111 и 200 проводили при соответствующих углах $2\theta_{111} = 38,4^\circ$ и $2\theta_{200} = 44,8^\circ$ [28]. Эффективность детектирования не менее 90 %, фон блока детектирования – 5 имп/мин. Интенсивность измеряли на максимуме каждой линии в течение часа, фон в районе линий 111 и 200 также измеряли в течение часа, затем значение фона в районе линий 111 и 200 вычитали из максимальных интенсивностей этих линий, то есть фактически использовали метод импульсно-кодовой модуляции при обработке интенсивности сигнала, содержащего помеху. При суммировании импульсов в течение часа помехи, имеющие разные знаки, складывали и вычитали из интенсивности сигнала.

Так как определяли интенсивности линий 111 и 200 на максимуме, и при этом интенсивность линии 111 превышала интенсивность линии 200 в пленках до отжига в 46–850 раз, а

после отжига – в 51–2850 раз, то погрешности измерения интенсивности этих линий 5–10 % фактически не влияли на значения относительной интенсивности этих линий (табл. 4).

Таблица 4 – Относительная интенсивность рентгеновских линий I_{111}/I_{200} пленок алюминия в системе Al/Ti/Si

Пластина*	Область	I_{111}/I_{200}	
		до отжига	после отжига
A	1	52,5	137,0
	2	90,0	50,8
	3	250,0	1920,0
B	1	45,8	61,1
	2	110,0	87,1
	3	353,3	2850,0
C	1	64,0	124,3
	2	104,0	192,5
	3	850,0	420,0

* Каждая пластина имела три области качества поверхности алюминия: 1-я – Al/Ti/SiO_x/n⁺Si (матовая); 2-я – Al/Ti/n⁺Si (матовая, $R_s = 3,8-4,0 \text{ Ом/см}^2$); 3-я – Al/Ti/p⁺Si (блестящая, $R_s = 240 - 310 \text{ Ом/см}^2$).

Структура пленок Al

Методом электронной микроскопии было определено, что средний размер зерен Al в неотожженных структурах Al/Ti/Si с подслоем титана толщиной 0,03–0,10 мкм и $R_s = 50-600$ (Si, легированный бором) и 3–7 Ом/см² (Si, легированный фосфором) составляет ~500 нм (рис. 3).

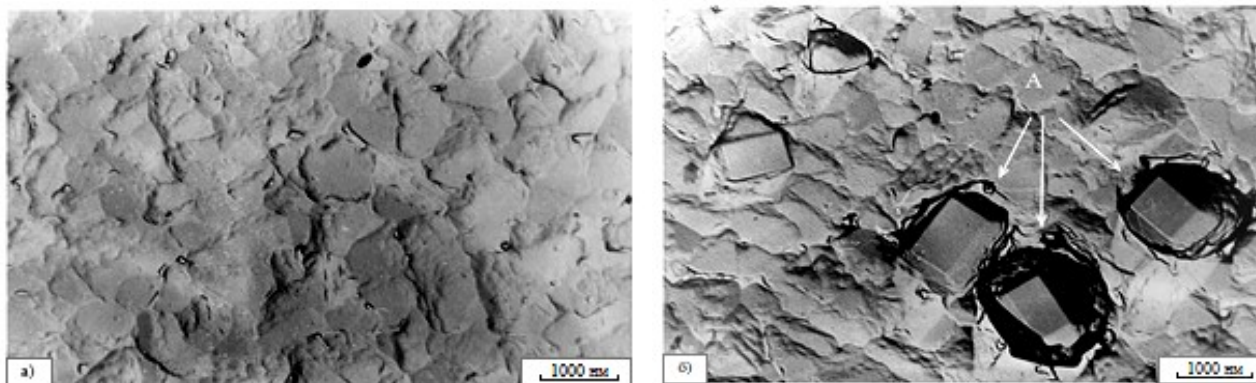


Рисунок 3 – Морфология поверхности Al слоя в не подвергнутых термической обработке Al/Ti/Si структуре: (а) – к базе транзистора (p⁺Si, $R_s = 50-600 \text{ Ом/см}^2$); (б) – к эмиттеру транзистора (n⁺Si, $R_s = 3-7 \text{ Ом/см}^2$); А – начальная стадия зарождения «уса»

На поверхности Al слоев в неотожженных структурах Al/Ti/Si на n⁺-области кремния мы наблюдали отдельные зерна в виде пирамид с правильной огранкой (рис. 3б). Установлено, что особенность структуры и морфологии поверхности алюминиевых пленок в системе Al/Ti/n⁺Si заключается в наличии отдельных зерен в виде пирамид с правильной огранкой. Одной из причин образования таких зерен являются остаточные напряжения, возникновение которых обусловлено различными тетраэдрическими радиусами легирующих компонентов: бора – 0,89 Å, фосфора – 1,10 Å, (радиус кремния – 1,17 Å). При концентрации фосфора в кремнии $C_s \approx 1,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ остаточные напряжения могут достигать величины $(\sigma_x)_{\text{макс}} > 6 \cdot 10^8 \text{ Па}$ [29].

Образование отдельных зерен на поверхности алюминиевых пленок в виде пирамид с правильной огранкой на кремнии n⁺-типа с подслоем титана обусловлено процессом своеобразного формирования кристаллографически ориентированных центров роста внутри анизотропной твердой фазы алюминия под действием ориентирующих свойств кремниевой под-

ложки, остаточных напряжений и температуры. Эти зерна могут развиваться аномально с образованием нитевидных кристаллов, получивших название «усы».

Отсутствие зерен в виде пирамид с правильной огранкой на поверхности пленок алюминия на кремнии p^+ -типа с подслоем титана может служить косвенным доказательством того, что в этом случае знак и уровень напряжений будут другими. Так как согласно [29] диффузия бора в кремний вызывает растягивающие напряжения, максимальная величина которых $(\sigma_x)_{\text{макс}} \approx 6 \cdot 10^8$ Па для концентрации бора $C_s \approx 5 \cdot 10^{20}$ см⁻³.

Рост «уса» можно рассматривать как рост кристалла из твердой фазы в поле остаточных напряжений [30, 31]. Согласно Гегузину [30], в «ус» над поверхностью пленки со временем превращается одно из его приповерхностных зерен, которое выдавливается сжимающими напряжениями. При этом вещество, необходимое для сохранения сплошности пленки, диффузионно поступает к глубинному торцу зерна из его окружения. «Ус» будет удлиняться до тех пор, пока в пленке поддерживаются напряжения и обусловленный ими направленный диффузионный поток атомов к зерну, из которого растет «ус». Движущей силой процесса является высокий уровень остаточных напряжений, в частности сжимающих, возникающих при внедрении фосфора в кремний [32, 33].

На рисунке 4 в качестве типичного примера иллюстрации «усов» приведена микрофотография части структуры биполярного СВЧ-транзистора, отказавшего вследствие электромиграции. Видно, что электромиграция приводит к образованию пустот в алюминиевой пленке, к локальному накоплению алюминия, а также наличию дефектов на некоторых эмиттерных алюминиевых дорожках типа нитевидных кристаллов («усы»). Массоперенос атомов алюминия к концу эмиттерных токоведущих дорожек, вследствие протекания высокочастотных токов большой плотности ($\geq 10^5$ А/см²), дополнительно к напряжениям, обуславливающим направленный диффузионный поток атомов алюминия к зерну, из которого растет «ус», будет способствовать удлинению «уса». Если произойдет замыкание дорожек из-за наличия «усов», возможны катастрофические отказы транзисторов.

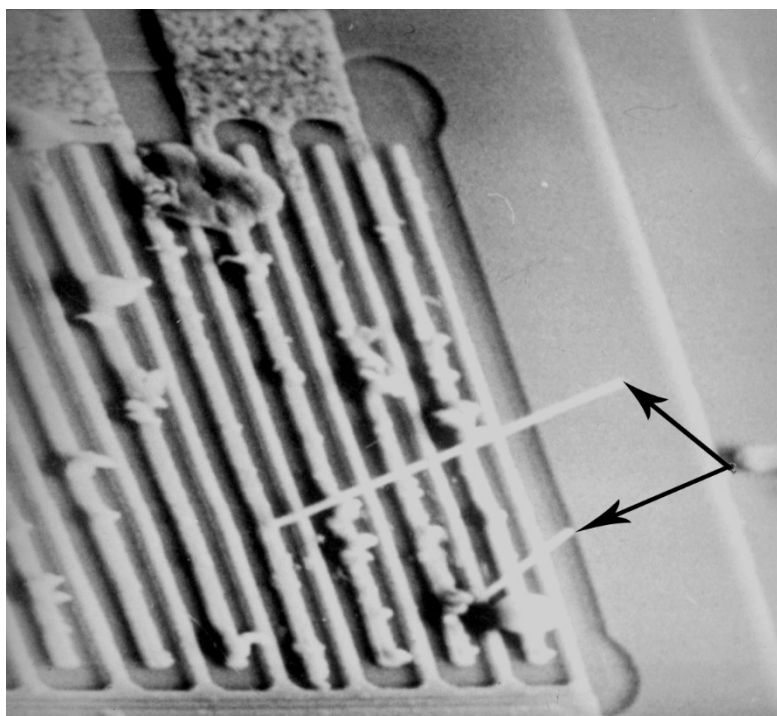


Рисунок 4 – РЭМ-фотография структуры биполярного СВЧ-транзистора, отказавшего вследствие электромиграции; $\times 700$. Стрелками показаны нитевидные усы на алюминиевых эмиттерных токоведущих дорожках

Следует, однако, отметить, что алюминиевые пленки, используемые в приборах микроэлектроники, как правило, являются поликристаллическими, причем кристаллическая структура каждого зерна ориентирована в ином направлении, чем любого соседнего. Известно, что наличие неравновесной структуры зерен в пленках алюминия, имеющих различную ориентацию, понижает температуру начала рекристаллизации. При этом наблюдается аномальный рост некоторых зерен за счет других [34].

Считается, что рост аномально больших зерен алюминия, размер которых сопоставим с шириной линий эмиттерных алюминиевых токопроводящих дорожек в транзисторах, обусловлен токами высокой частоты в таких линиях [21]. Большой размер зерна возникает в результате вторичной рекристаллизации и вызывает растягивающие напряжения, которые могут привести к отслаиванию или разрушению Al дорожек (рис. 5).

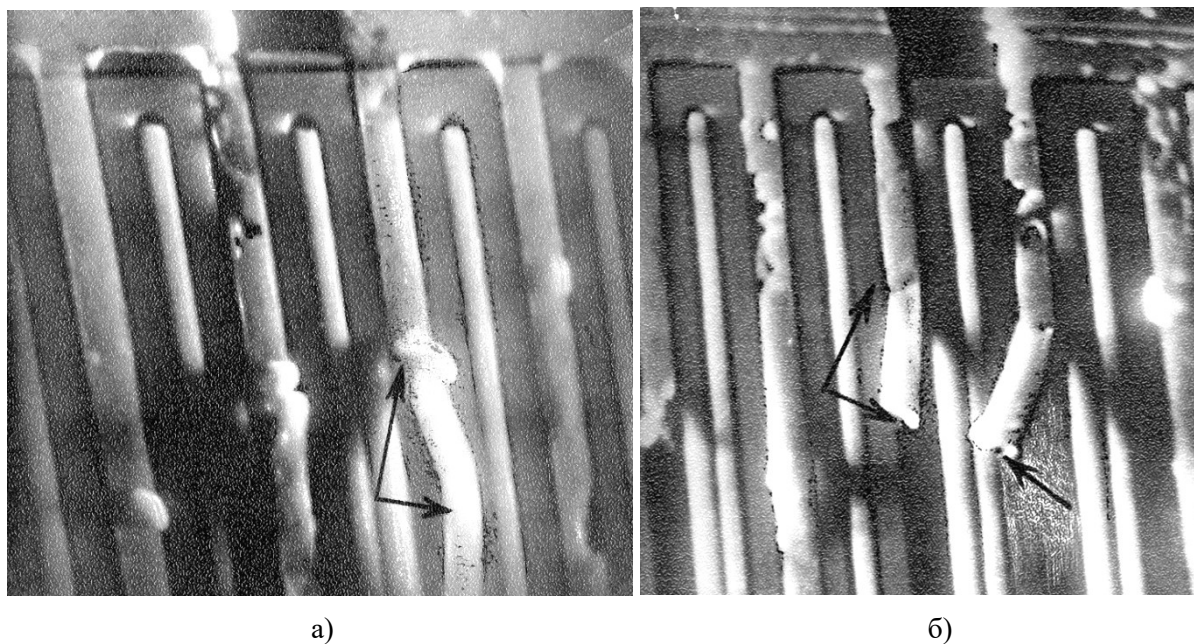


Рисунок 5 – РЭМ-фотография структуры $n-p-n$ транзистора, отказавшего вследствие вторичной рекристаллизации; $\times 2000$. Стрелками показано отслаивание (а) и разрушение (б) Al эмиттерных токопроводящих дорожек

Высокие сжимающие напряжения могут привести к росту монокристаллических «усов» на поверхности пленки. Рост продолжается до тех пор, пока пленка находится под влиянием сжимающих напряжений и существует обусловленный ими направленный диффузионный поток атомов к зерну, из которого растет «ус». Следует отметить, что углы между ограничивающими «ус» плоскостями совпадают с углами между плоскостями $\{110\}$ и $\{100\}$ в кубической решетке, что указывает на то, что «усы» являются монокристаллическими. Необходимо проведение дополнительных исследований для определения состава и ориентации «усов».

Отсутствие «усов» на поверхности Al слоев в структурах Al/Ti/Si на p^+ -области кремния свидетельствует об отсутствии сжимающих напряжений и о том, что легирование кремния бором повышает стабильность гетероструктур при термообработке [33].

Процесс рекристаллизации Al в системе Al/Ti/Si на p^+ -области кремния протекает с пониженной скоростью, о чем свидетельствует тот факт, что отжиг при 475°C в течение 0,4 ч оказывает незначительное влияние на размер зерен Al, что, по-видимому, связано с легированием кремния бором [35]. На основании изучения структуры пленок алюминия можно утверждать, что процессы собирательной рекристаллизации в алюминиевых пленках в системе Al/Ti/ p^+ Si заторможены, о чем свидетельствует незначительное изменение размера зерна после отжига. По нашему мнению, это обусловлено модифицирующим действием бора на структуру алюминия.

При этом Al слои в системе Al/Ti/ p^+ Si имеют гладкую (блестящую) поверхность, в отличие от шероховатых (тусклых) Al слоев в системах Al/Ti/ n^+ Si и Al/Ti/SiO_x/Si (рис. 6).

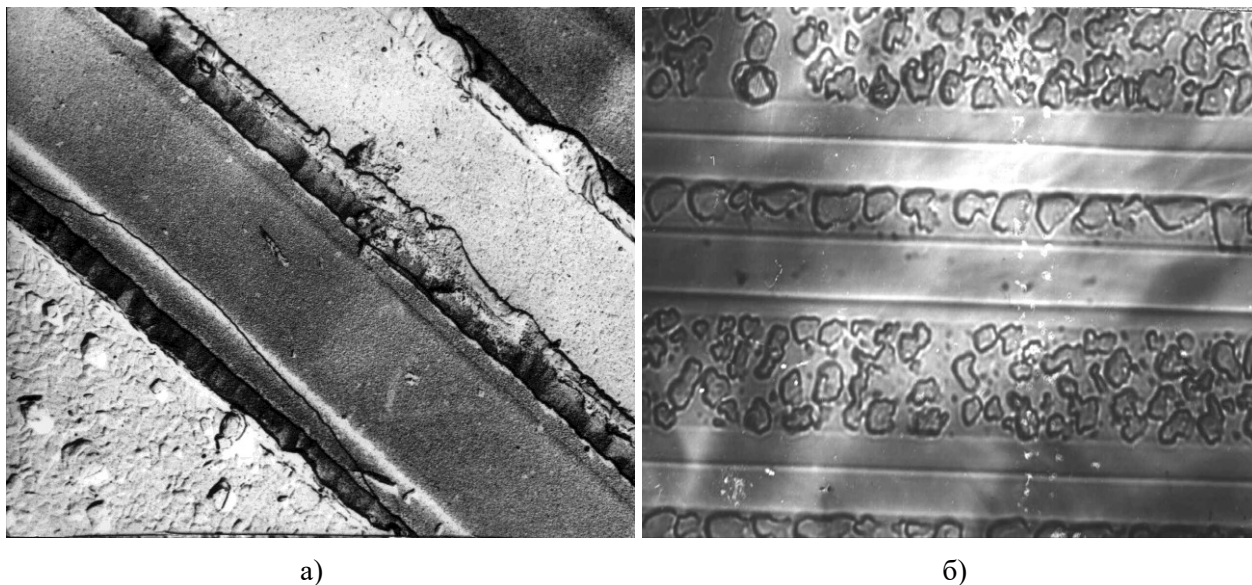


Рисунок 5 – РЭМ-фотография поверхности пленок алюминия с барьерным слоем титана к эмиттеру (а) и базе (б) $n-p-n$ транзистора; $\times 4000$

Эти особенности важны при формировании качественных токопроводящих алюминиевых дорожек изделий микроэлектроники, в частности $n-p-n$ транзисторов.

Кристаллографическая ориентация Al пленок

Физико-химические свойства материалов, используемых в электронной технике, определяют основные эксплуатационные параметры функциональных слоев, элементов, компонентов и изделий в целом. В частности, для уменьшения числа отказов приборов микроэлектроники вследствие электромиграции алюминия при использовании его в качестве материала токопроводящих слоев необходимо выращивать пленки с оптимальной структурой: с незначительным разбросом размеров зерен и с более высокой степенью их кристаллографической ориентации в плоскости (111) параллельно плоскости (111) кремния (эпитаксиальное наращивание). В [25, 52] показано, что увеличение ориентации алюминиевых пленок в плоскости (111) может быть достигнуто при использовании в качестве материала подслоя титана определенной толщины, нанесенного на диоксид кремния. Механизм улучшения ориентации алюминия при использовании в качестве подслоя титана был объяснен небольшим (около 3 %) различием межплоскостных расстояний алюминия (111) и α -титана (002), что способствует эпитаксиальному росту алюминия на плоскости титана (001) [52].

Однако кристаллографическая ориентация алюминиевых пленок в составе многослойных систем Al/Ti/Si и Al/Ti/SiO_x/Si изучена недостаточно, при этом не установлено, почему монокристаллический кремний ориентации (111) с дырочной (p) и электронной (n) проводимостью при концентрации бора или фосфора $\sim 10^{20}-10^{21}$ см⁻³ и подслоем титана по-разному влияют на кристаллографическую ориентацию алюминиевых пленок, осажденных в едином технологическом цикле одновременно на n^+ - и p^+ -области кремния.

На основании отношения интенсивности линий 111 и 200 можно заключить (см. табл. 4), что зерна имеют преимущественную ориентацию в плоскости (111). При этом после отжига, если судить по отношению интенсивностей линий 111 и 200, степень ориентации зерен алюминия в плоскости (111) в системе Al/Ti/ p^+ Si значительно выше по сравнению с ориентацией зерен в системах Al/Ti/ n^+ Si и Al/Ti/SiO_x/ n^+ Si.

Анализ отношения интенсивностей линий 111 и 200 алюминия до и после отжига образцов показал (табл. 4), что пленка алюминия обладает явно выраженной преимущественной

ориентацией зерен в плоскости (111) параллельно поверхности кремния ориентации (111) в системе Al/Ti/ p^+ Si. Ориентация зерен свидетельствует об упорядочении системы при отжиге. Степень ориентации зерен алюминия в плоскости (111) в системе Al/Ti/ p^+ Si значительно выше, чем в системах Al/Ti/ n^+ Si и Al/Ti/SiO_x/ n^+ Si. Следовательно, при толщине подслоя Ti от 0,03 до 0,10 мкм можно получать Al слои с ориентацией (111) в системе Al/Ti/ p^+ Si [36].

Высокая степень ориентации зерен алюминия в плоскости (111) в слоях Al обуславливает анизотропию их свойств [37]. Преимущественная кристаллографическая ориентация зерен в плоскости (111) также влияет на поверхностную энергию, модуль Юнга и другие свойства материала [47].

Например, в ГЦК-кристаллах (включая Al) плоскости (111) обладают самой низкой поверхностной энергией. Соответственно, пленки с преимущественной ориентацией зерен в плоскости (110) химически более активны, чем пленки с ориентацией зерен в плоскости (111). Следовательно, создавая определенную ориентацию зерен в пленке, а также меняя характер ее распределения по толщине [22], можно управлять физико-химическими свойствами пленок. Например, ориентирование слоев Al в плоскости (111) объясняется следующим: легирование бором до R_s в диапазоне 50–600 Ом/см² позволяет определенным образом изменить поверхностные свойства кремния, в то время как подслоя титана толщиной 0,03–0,10 мкм выступает в качестве «ингибитора», замедляя процессы рекристаллизации в алюминиевом слое как до, так и после отжига. Это позволяет получать зеркально-гладкие Al слои на p^+ -кремнии.

Согласно результатам электронографического анализа [15], на морфологию поверхности Al слоя в Al/Ti/ p^+ Si структурах оказывает влияние образование интерметаллического соединения Al₃Ti (со структурой DO₂₂ [28]) уже при осаждении Al на Ti при температуре пластины 300 °С, который имеет пористую структуру. При последующей термообработке (475 °С; 0,4 ч) Al слой «извлекает» кремний и бор из монокристаллической подложки через поры в слое Al₃Ti, способствуя росту зерен Al ориентации (111). Это подтверждается, как было сказано выше, и результатами, представленными Горднером и др. [17], которые изучали тройную фазовую диаграмму системы Si–Ti–Al и показали, что предел твердофазной растворимости кремния в Al₃Ti выше, чем в чистом алюминии.

После удаления Al травителем на основе ортофосфорной кислоты, не взаимодействующей с кремнием, титаном и их соединениями, оптические исследования контактных окон к базе и эмиттеру (рис. 6) выявили множество ориентированных частиц Al₃Ti [25] на поверхности базовых окон по длине. В то же время на поверхности эмиттерных окон частицы Al₃Ti не имели преимущественной ориентации. Эти данные согласуются с приведенными выше результатами по текстуре Al слоев на p^+ -областях кремния Al/Ti/Si структур.

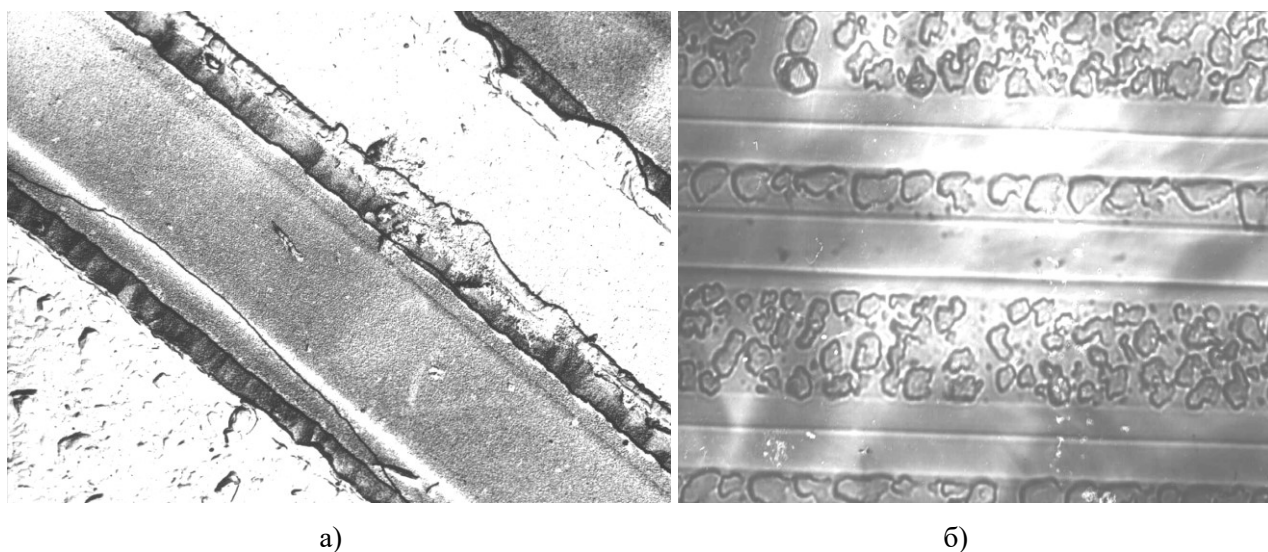


Рисунок 5 – Поверхность эмиттерных (а) и базовых (б) окон n - p - n транзистора после удаления слоя алюминия; $\times 1200$

Без титанового подслоя Al слои на поверхности кремниевых пластин, легированных бором, в пределах изменения удельного поверхностного сопротивления R_s от 50 до 600 Ом/см² не имеют ориентации (111). При толщине титана меньше 0,03 мкм наблюдается существенно менее выраженная ориентация (111) зерен алюминия на p^+ -областях кремния, поскольку количество титана слишком мало, чтобы влиять на рекристаллизацию Al, и система подобна Al/ p^+ -Si. При толщине титана больше 0,10 мкм доминирующим процессом в системе Al/Ti/Si является образование дисилицида титана, TiSi₂, который препятствует диффузии кремния из подложки в алюминиевый слой, и последний не проявляет никакой ориентации (111), как и при отсутствии титана. При $R_s > 600$ Ом/см² (в данном исследовании 1000 Ом/см²) легирование бором оказывает слабое влияние на поверхностные свойства кремния (низкий уровень легирования), и алюминиевый слой не проявляет ориентации (111). При $R_s < 50$ Ом/см² (например, 30 Ом/см²) концентрация бора приближается к предельной растворимости в кремнии, и p^+ -область кремния по свойствам близка n^+ -области кремния.

В системе Al/Ti/SiO_x/ n^+ (p^+)-Si ориентация (111) зерен алюминия не наблюдается, поскольку SiO_x действует как барьер для диффузии кремния из монокристаллической подложки через поры в слое Al₃Ti [12, 18].

Совместное действие стационарного отжига, ориентирующего влияние кремниевой подложки при уменьшении толщины слоя Ti, способствует сильному текстурированию алюминиевой пленки в системе Al/Ti/ p^+ Si (см. табл. 4). Слабое текстурирование алюминиевого слоя в системе Al/Ti/ n^+ Si связано с влиянием фосфора на структуру пленок алюминия, который изменяет условия кристаллизации алюминия при термической обработке и вызывает образование зерен в виде пирамид с правильной огранкой. В системе Al/Ti/SiO_x/ n^+ Si степень преимущественной ориентации в плоскости (111) зерен алюминиевых пленок не наблюдается из-за наличия толстого слоя оксида кремния (0,2–0,3 мкм), который не имеет кристаллического строения и, кроме того, является барьером для диффузии атомов бора, фосфора и кремния из монокристаллической кремниевой подложки. Кристаллографическая ориентация кремния при уменьшении толщины подслоя титана и образование при термической обработке в результате твердофазных реакций пористого слоя в системе Al/Ti/ p^+ Si со сложной фазовой структурой влияет на кристаллографическую ориентацию зерен алюминия.

Отметим, что осаждение титана и алюминия на легированный фосфором или бором кремний магнетронным распылением элементарных мишеней в аргоне также приводит к преимущественной ориентации (111) Al слоя.

Электронно-микроскопические исследования контактов к кремнию ориентации (111) на основе алюминия с барьерным слоем W–Ti

Повышение рабочих температур и расширение технологических возможностей формирования элементов металлизации – одна из основных задач технологии приборов микроэлектроники. Поэтому большое внимание уделяется повышению термостабильности применяемых систем металлизации. В этом направлении наиболее перспективна металлизация, состоящая из сплавов переходных металлов и их соединений [23, 38–40].

Структура и свойства пленок сплава вольфрам–титан изучены в работах, например, [39] для металлизации ИС на основе арсенида галлия. И в работах [38, 40] для металлизации ИС на основе кремния.

Однако структурно-морфологические особенности границы раздела в контактной области тонкопленочных слоев системы Al/W–Ti при стационарной термообработке в технологическом процессе создания контактов изучены еще недостаточно. Учитывая значительное влияние структурно-морфологических особенностей границы раздела в контактной области тонкопленочных слоев на электрофизические параметры металлизации [22, 41, 42] в [24, 43], была проведена экспериментальная оценка границы раздела Al/W–Ti, а также поверхности пленки алюминия методом просвечивающей электронной микроскопии угольных реплик с поверхности пленки алюминия и пленки вольфрам–титан на подложках кремния ориентации (111).

Для получения реплик с поверхности пленки W–Ti слой алюминия удаляли в ортофосфорной кислоте. Затем в установке вакуумного напыления на поверхность границы раздела осаждали тонкую угольную пленку, воспроизводящую микрорельеф поверхности. Для усиления контраста угольная пленка–реплика оттенялась хромом. Микрофотографии границы раздела были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-125.

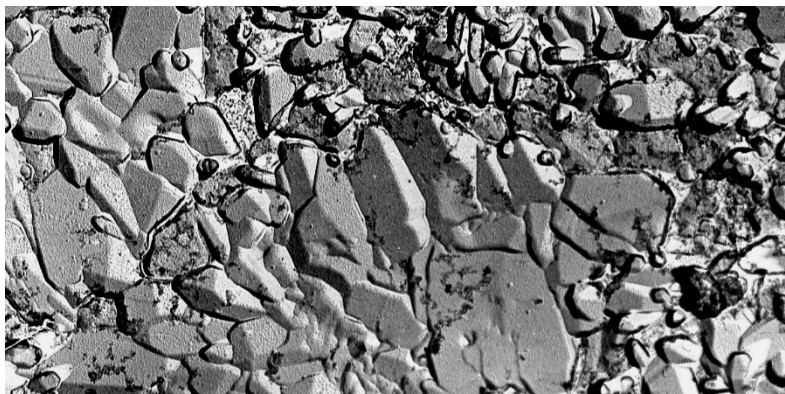
Тонкопленочные слои формировали методом магнетронного распыления на установке «Оратория-5». В качестве мишени для формирования двухслойной пленки W–Ti использовали составную мишень, в которой по титановому полю монтировали вольфрамовые вставки, что обеспечивало в напыляемой пленке вольфрам–титан содержание титана ~10 % (масс.). Толщину слоя W–Ti изменяли от 0,05 до 0,12 мкм путем варьирования времени распыления от 60 до 120 с. Перед нанесением металлических пленок подложки кремния обрабатывали в перекисно-аммиачном растворе с последующим освежением в 1 %-ном растворе HF. Температура нагревания подложек перед распылением металлов ~573 К, время – 200 с. Далее проводилось напыление слоя W–Ti в течение 60, 90 и 120 с (напряжение 420 В, ток разряда 7А). После напыления на три подложки вышеуказанных слоев W–Ti без разгерметизации установки в ручном режиме проводили напыление Al в два приема по 5 мин на каждую подложку без перевода позиции подложек, так как непрерывное напыление Al в течение 10 мин приводит к сильному разогреву магнетронов и ухудшению качества пленок Al (напряжение на алюминиевой мишени 400 В, ток разряда 12 А). Давление аргона в процессе формирования слоев как W–Ti, так и Al составляло $(1-3) \cdot 10^{-1}$ Па. Затем образцы с тремя толщинами W–Ti барьерного слоя и Al подвергали стационарному термическому отжигу в атмосфере Ar.

Исследованию подвергали три группы образцов системы Al/(W–Ti)/Si с разной толщиной слоя вольфрам–титан (0,05, 0,08 и 0,12 мкм), которые предварительно отжигали при температурах 750, 773 и 823 К. Время отжига изменяли в диапазоне от 15 до 30 мин. Толщина слоя Al, контактирующего со слоем W–Ti, составляла во всех случаях ~1,0–1,1 мкм. Установлено, что с увеличением температуры отжига независимо от толщины слоя W–Ti происходит увеличение размеров зерна и рост высоты бугорков пленок Al.

В отличие от пленок Al, поведение барьерного слоя существенно изменяется и зависит от его толщины и длительности термической обработки, особенно для температуры 823 К. Микрофотографии (см. рис. 6) характеризуют состояние межфазной границы раздела Al/W–Ti в образцах с различной толщиной слоя W–Ti, подвергнутых отжигу при 823 К в течение 30 мин.

На границе Al/W–Ti образца с толщиной слоя вольфрам–титан ~0,05 мкм присутствует большое количество кристаллитов, средний размер которых составляет 0,4–0,5 мкм (максимальный – 1,0 мкм, минимальный – 0,15 мкм, рисунок 6а).

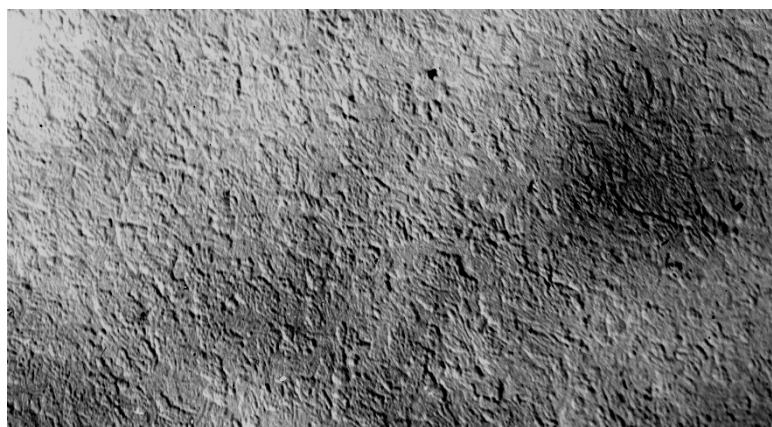
В образце с промежуточной толщиной слоя W–Ti ~0,08 мкм таких кристаллитов существенно меньше, причем их средний размер составляет 0,25–0,30 мкм (максимальный – 0,5 мкм, а минимальный – 0,15 мкм, рис. 6б). И, наконец, в образце с толщиной слоя W–Ti ~0,12 мкм такие кристаллиты вообще отсутствуют (рис. 6в).



а)



б)



в)

Рисунок 6 – Морфология поверхности слоя вольфрам–титан после термообработки; $\times 20000$
а) 0,05 мкм, б) 0,08 мкм, в) 0,12 мкм

Заключение и выводы

В ходе проведения исследования было замечено, что независимо от толщины барьерного слоя вольфрам–титан (при отжиге до 773 К), а также от времени отжига состояние межфазной границы раздела аналогично рисунку 4в. При полном стравливании барьерного слоя W–Ti на поверхности кремния ни на одном образце не обнаружены ямки взаимодействия алюминия с кремнием до температуры отжига 773 К и для толщины барьерного слоя 0,12 мкм. Это согласуется с результатами, полученными в работе [203], чего нельзя сказать о системе Al/Ti/Si с толщиной слоя титана $\sim 0,07$ мкм [15].

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. При соотношении толщин слоев двухслойных металлических пленок Al/W–Ti – 10:1 система Al/W–Ti/Si термостабильна при температуре отжига 823 К в течение 30 мин. При соотношении толщин слоев пленок больше 10:1, но меньше 20:1 система термостабильна до 773 К.

2. При температуре 823 К при соотношении толщин слоев пленок металла ~20:1 термостабильность контактов снижается, вероятно, из-за внутренних макронапряжений, приводящих к распаду вольфрам–титановой пленки на отдельные кристаллиты в результате рекристаллизации.

3. В результате электронно-микроскопических исследований системы Al/W–Ti/Si установлено, что барьерный слой вольфрам–10 % (масс.) титана надежно термостабилен до температуры 773 К независимо от толщины слоя (0,05–0,12 мкм). Барьерный слой вольфрам–титан толщиной 0,12 мкм термостабилен и при температуре 823 К в течение 30 мин.

Литература

1. Clabes, J. B. Electronic Structure of the V/Si Interface / J.B. Clabes, G. W. Rubloff // J. Vac. Sci. Technol. – 1981. – Vol. 19, № 2. – P. 262–263.

2. Electronic States and Atomic Structure at the Pd₂Si-Si Interface / P.E. Schmid, P.S. Ho, H. Foil, G.W. Rubloff // J. Vac. Sci. Technol. – 1981. – Vol. 18, № 3. – P. 937–943.

3. The Formation of the Schottky barrier at the V/Si Interface / J.B. Clabes, G.W. Rubloff, B. Reihl [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. – 1982. – Vol. 20, № 3. – P. 684–687.

4. Marc, A. T. Silicide and Schottky barrier formation in the Ti-Si and Ti-SiO_x-Si systems / A. T. Marc, C. R. Helms // J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 53, № 9. – P. 6308–6315.

5. Butz, R. Chemical Bonding and Reactions at Ti/Si and Ti/oxygen/Si Interfaces / R. Butz, G. W. Rubloff, P. S. Ho // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1983. – Vol. 1, № 2. – Pt. 1. – P. 771–775.

6. Dolmatov, A. V. Investigation of structure formation in thin films / A. V. Dolmatov, I. V. Milyukova, P. Y. Gulyaev. – DOI: 10.1088/1742-6596/1281/1/012010 // Journal of Physics: Conference Series, Saint Petersburg, 14–16 мая 2019 года. – Saint Petersburg : Institute of Physics Publishing, 2019. – P. 012010.

7. Chemical and Structural Aspects of Reaction at the Ti/Si Interface / R. Butz, G.W. Rubloff, T.Y. Tan, P.S. Ho // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 30, № 10. – P. 5421–5429.

8. Tromp, R. M. Low Temperature Material Reaction at the Ti/Si(111) Interface / R. M. Tromp, G. W. Rubloff, E. J. van Loenen // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1986. – Vol. 4, № 3. – Pt. 1. – P. 865–868.

9. Rubloff, G. W. Material Reaction and Silicide Formation at the Refractory Metal/Silicon Interface / G. W. Rubloff, R. M. Tromp, E. J. van Loenen // Appl. Phys Lett. – 1986. – Vol. 48, № 23. – P. 1600–1602.

10. Influence of Thin SiO₂ Interlayers on Chemical Reaction and Microstructure at the Ni/Si(111) Interface / M. Liehr, H. Lefakis, F. K. LeGoues, G. W. Rubloff // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 33, № 8. – P. 5517–5525.

11. Твердофазное взаимодействие в двухслойных металлических пленках Ti/Al/Si и Ti/Al/SiO_x/Si / Ю. П. Снитовский, А. А. Ковалевский, Н. В. Бабушкина, Л. Я. Портнов. – Текст : непосредственный // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, № 3. – С. 361–363.

12. Berthoud, L. A. On the Alloying of Aluminum to the Silicon in the Fabrication of Integrated-Circuits / L. A. Berthoud // Microelectron. Reliab. – 1977. – Vol. 16, № 2. – P. 165–168.

13. Jordan, V. I. 3D computer-aided simulation of SHS macrokinetics in the Ni-Al porous medium with the closest packing of «mesocells» / V. I. Jordan, I. A. Shmakov, A. A. Grigoryevskaya. – DOI 10.1088/1742-6596/1745/1/012062 // Journal of Physics : Conference Series : 6, Samara, 26–29 мая 2020 года. – Samara, 2021. – P. 012062.

14. Твердофазное взаимодействие в тонкопленочной системе Si – Ti – Al / В. А. Бобков, Л. Д. Буйко, В. П. Лесникова [и др.]. – Текст : непосредственный // Микроэлектроника. – 1988. – Т. 17, № 4. – С. 377–379.

15. Электронно-микроскопические исследования процессов твердофазного взаимодействия в контактной системе Al – Ti – Si / В. А. Бобков, В. П. Лесникова, С. В. Кравцов, [и

др.]. – Текст : непосредственный // Физические методы исследования и диагностика материалов и элементов вычислительной техники : тезисы докладов Всесоюзной конференции, Кишинев, 14–15 апреля 1986 г. – Кишинев, 1986. – С. 90.

16. Layered and Homogeneous Films of Aluminum and Aluminum/Silicon with Titanium and Tungsten for Multilevel Interconnects / D. S. Gardner, T. L. Michalka, K. C. Saraswat [et al.] // IEEE J. Solid State Circuits. – 1985. – Vol. SC-20, № 1. – P. 94–103.

17. Snitovsky, Yu. P. Solid-Phase Interaction in the Al–Ti–SiO_x–Si Systems / Yu. P. Snitovsky, A. A. Kovalevsky, N.V. Babushkina // Europhys. Conf. Abstr. 1993. – Vol. 17A. – P. 1562.

18. Нефедов, В. Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений : справочник. – Москва : Химия, 1984. – 256 с. – Текст : непосредственный.

19. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Eds. C. D. Wagner [et al]. – Minnesota: Perkin-Elmer Corp. – 1979. – 190 p.

20. Чернышов, А. А. Основы надежности полупроводниковых приборов и интегральных микросхем / А. А. Чернышов. – Москва : Радио и связь, 1988. – 256 с. – Текст : непосредственный.

21. Снитовский, Ю. П. Отказы дискретных транзисторов, вызванные рекристаллизацией в алюминиевой металлизации / Ю. П. Снитовский. – Текст : непосредственный // Электронная техника. Сер. 8. Управление качеством, метрология, стандартизация. – 1979. – Вып. 4. – С. 38–41.

22. Cui, H. Z. Influence of micropores on structural instability / H. Z. Cui, A. A. Grigoryevskaya, P. Yu. Gulyaev. – DOI 10.17816/byusu20190433-40 // Yugra State University Bulletin. – 2019. – № 4 (55). – P. 33–40.

23. Снитовский, Ю.П. Система двухуровневой металлизации БИС с большой площадью металлизации второго уровня / Ю. П. Снитовский, Л. Я. Портнов, А. Л. Данкевич. – Текст : непосредственный // Микроэлектроника. – 1991. – Т. 20, № 2. – С. 150–154.

24. Снитовский, Ю. П. Электронно-микроскопические исследования Al/W–Ti-металлизации / Ю. П. Снитовский, Л. Я. Портнов, Л. Д. Буйко. – Текст : непосредственный // Микроэлектроника. – 1994. – Т. 23, № 4. – С. 86–89.

25. Snitovsky, Yu. P. Recrystallization Behavior of Aluminum Layers in Al/Ti/Si and Al/Ti/SiO_x/Si Structures / Yu. P. Snitovsky // Inorganic Materials. – 2005. – Vol. 41, Issues 8. – P. 807–811.

26. Bower, W. R. Characteristics of Aluminum–Titanium Electrical Contacts on Silicon / W. R. Bower // Appl. Phys. Lett. – 1973. – Vol. 23, № 2. – P. 99–101.

27. Снитовский, Ю. П. Применение двуокиси кремния для защиты алюминиевой металлизации дискретных транзисторов / Ю. П. Снитовский. – Текст : непосредственный // Электронная техника. Сер. 8. Управление качеством, метрология, стандартизация. – 1980. – Вып. 8. – С. 23–27.

28. Гурский, Л. И. Структура и кристаллографическая ориентация алюминиевых пленок на *n*- и *p*-кремнии в системах Al–Ti–Si, Al–Ti–SiO_x–Si / Л. И. Гурский, Ю. П. Снитовский. – Текст : непосредственный // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2007. – № 7. – С.44–48.

29. Prussin, S. Generation and distribution of dislocations by solute diffusion / S. Prussin // J. Appl. Physics. – 1961. – Vol. 32, № 10. – P. 1876–1881.

30. Гегузин, Я. Е. Диффузионная зона / Я. Е. Гегузин. – Москва : Наука, 1979. – 344 с. – Текст : непосредственный.

31. Палатник, Л. С. Диффузионные явления в тонкопленочной бинарной системе Au–Pd / Л. С. Палатник, Б. Т. Бойко, М. В. Лобокова. – Текст : непосредственный // ДАН СССР. – 1973. – Т. 213, № 1. – С. 141–144.

32. Концевой, Ю. А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур / Ю. А. Концевой, Ю. М. Литвинов, Э. А. Фаттахов. – Москва : Радио и связь, 1982. – 240 с. – Текст : непосредственный.

33. Stojadinovic, N. D. A new method for elimination of emitter edge dislocations of silicon planar NPN transistors / N. D. Stojadinovic, R. S. Popovic // *Phys. stat. sol. (a)*. – 1979. – Vol. 55, № 1. – P. 307–313.
34. Точицкий, Э. И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок/ Э. И. Точицкий. – Минск : Наука и техника, 1976. – 376 с. – Текст : непосредственный.
35. Мальцев, М. В. Модифицирование структуры слитков алюминиевых сплавов / М. В. Мальцев. – Текст : непосредственный // *Легкие сплавы*. – Москва, 1958. – Вып. 1. – С. 273–288.
36. Snitovsky, Yu. P. Structure Perfection of Al films in the Si–Ti–Al Systems / Yu. P. Snitovsky. – Madrid : Faculty of Civil Engineering, Polytechnical Univ., 1994. – Article ID: WeAA6Po025.
37. Адамеску, Р. А. Анизотропия физических свойств металлов/ Р. А. Адамеску, П. В. Гельд, Е. А. Митюшов. – Москва : Металлургия, 1985. – 136 с. – Текст : непосредственный.
38. Hoffman, V. E. Tungsten Titanium Diffusion Barrier Metallisation / V. E. Hoffman // *Solid State Techn.* – 1983. – Vol. 26, № 6. – P. 119–126.
39. Использование пленок сплава W–Ti для металлизации ИС на основе GaAs / А. Л. Ахумян, А. Г. Кожин, К. А. Морозов [и др.]. – Текст : непосредственный // *Микроэлектроника*. – 1990. – Т. 19, № 6. – С. 586–599.
40. Воспроизводимость состава и свойства пленок сплава вольфрам – титан, полученных магнетронным распылением составных мишеней / В. Ю. Ящак, В. Г. Глебовский, А. И. Дударчик [и др.]. – Текст : непосредственный // *Поверхность. Физика, химия, механика*. – 1991. – № 6. – С. 93–99.
41. Тонкие пленки: Взаимная диффузия и реакции / Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер [и др.]. – Москва : Мир, 1982. – 576 с. – Текст : непосредственный.
42. Снитовский, Ю. П. Структурное совершенство алюминиевых пленок в системе Si–Ti–Al / Ю. П. Снитовский, Л. Я. Портнов. – Текст : непосредственный // *Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование*. – 1992. – Вып. 2. – С. 27–30.
43. Снитовский, Ю. П. Электронно-микроскопические исследования Al/W–Ti-металлизации / Ю. П. Снитовский, Л. Я. Портнов, Л. Д. Буйко. – Текст : непосредственный // *Аналитические методы исследования материалов и изделий микроэлектроники : тезисы докладов VI Всесоюзной конференции, Кишинев, 1991 г.* – Кишинев, 1991. – С. 162.
44. Grigoryevskaya, A. A. Spin instability of technological combustion mode in a wave of self-propagating high-temperature synthesis / A. A. Grigoryevskaya, P. Yu. Gulyaev. – DOI: 10.18822/byusu20220109-20 // *Yugra State University Bulletin*. – 2022. – № 1 (64). – P. 9–20.
45. Dolmatov, A. Architecture of an Intelligent Network Pyrometer for Building Information-Measuring and Mechatronic Systems / A. Dolmatov, P. Gulyaev, I. Milyukova. – DOI: 10.1007/978-3-030-94141-3_21 // *Communications in Computer and Information Science*. – 2022. – Vol. 1526 CCIS. – P. 265-274.
46. Gulyaev, P. Experimental observation of the instability mode in the combustion wave / P. Gulyaev, A. Grigoryevskaya, V. Jordan.. – DOI: 10.1109/EFRE47760.2020.9241952 // *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020)*, Virtual, Tomsk, Russia, 14–26 сентября 2020 года. – Virtual, Tomsk, Russia : Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2020. – P. 1227–1231
47. Цуи, Х. Ж. Сценарии структурообразования системы Ni–Al с упрочняющими добавками / Х. Ж. Цуи, А. А. Григорьевская, П. Ю. Гуляев. – DOI 10.17816/byusu20200241-49. – Текст : непосредственный // *Вестник Югорского государственного университета*. – 2020. – № 2 (57). – С. 41–49.
48. Механизм и кинетика распада твердофазной пленки на поверхности кристалла / Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский, В. И. Кибец, Н. А. Макаровский. – Текст : непосредственный // *Физика металлов и металловедение*. – 1975. – Т. 39, № 6. – С. 1205–1210.

49. Измерение скорости и температуры частиц / М. П. Бороненко, И. П. Гуляев, П. Ю. Гуляев, А. Е. Серегин. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 3. – С. 70–73.

50. Гегузин, Я. Е. Исследование «бугоркового» механизма диффузионного распада поликристаллической пленки на твердой подложке / Я. Е. Гегузин, Н. А. Макаровский, В.В. Богданов. – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 1978. – Т. 45, № 2. – С. 347–353.

51. Бороненко, М. П. Телевизионная измерительная система / М. П. Бороненко, П. Ю. Гуляев. – Текст : непосредственный // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2014. – № 1 (31). – С. 60–64.

52. Equipment and technologies of air-plasma spraying of functional coatings / V. Kuzmin, I. Gulyaev, D. Sergachev [et al.]. – DOI 10.1051/mateconf/201712901052 // MATEC Web of Conferences, Sevastopol, 11–15 September 2017 year. – Sevastopol : EDP Sciences, 2017. – P. 01052.