

13,03

Синтез тонких пленок TiN, Ti и TiSi₂ для контактной системы солнечных элементов

© К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, Д.И. Бакранова, С. Кейнбай, А.А. Турахун, А.А. Султан

Казахстанско-Британский технический университет,
Алматы, Казахстан

E-mail: rich-famouskair@mail.ru, beisen@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Проанализировано влияние таких параметров осаждения как мощность магнетрона в диапазоне 690–1400 W; температура кремниевой подложки — 23–170°C; расход газа N₂ — 0.9–3.6 l/h; расход газа Ar — 0.06–3.6 l/h; отношение потоков газа N₂/Ar — 1–60 — на толщину, плотность и состав осажденных пленок. Получена максимальная плотность 5.247 g/cm³, соответствующая составу TiN_{0.786} = Ti₅₆N₄₄, при параметрах осаждения: 1200 W; N/Ar = 1.8/0.06 l/h = 30; 0.8 Pa; 320 s; 100°C. При температурах 700–800°C взаимная диффузия атомов титана и кремния через границу раздела приводит к активному зародышеобразованию, формированию нанокристаллов и низкоомных слоев металлизации. Методом рентгеновской дифракции показано, что во время отжига при 700°C (30 min, Ar) образование фазы TiSi₂ вследствие диффузии атомов Ti в кремний вдвое интенсивнее, чем образование Ti₅Si₃ при диффузии атомов кремния в титан в результате высокой твердости титана. Средние размеры TiSi₂ уменьшаются с 7.1 до 5.6 nm при 750°C из-за кристаллизации зародышей и увеличиваются до 9.2 nm при 800°C.

Ключевые слова: кремний, титан, нитрид титана, диффузионные барьеры, солнечный элемент.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48731.29ks

1. Введение

Медь (Cu), обладающая низким удельным сопротивлением ($1.67 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) и повышенной устойчивостью к электромиграции [1–3], привлекает все большее внимание в качестве материала металлизации. Так как сборка полупроводниковых приборов и солнечных батарей происходит при повышенных температурах, то медь диффундирует в кремниевую подложку, приводя к отказу в работе приборов [3,4]. Медь образует в запрещенной зоне кремния глубокие уровни, на которые захватывает носители заряда, приводя к уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда. Необходимо создавать диффузионные барьеры между медной металлизацией и кремниевой подложкой [1,3,4]. Для этой цели исследователями были исследованы взаимная диффузия и реакция с медью пленок TiN [1,4,5] и др.

J.O. Olowofe и соавторы [6] показали, что системы Cu/TiN_x/Si и Cu/TiN_xO_y/Si оказались стабильными для температур ниже 600°C. Y.S. Gong и соавторы [7] в структуре Cu/TiN/Si при температурах от 400 до 500°C наблюдали миграцию Cu в слое нитрида титана при отсутствии заметного распада TiN. М. Moriуama и соавторы [8] подбором параметров процесса получили крупнозернистые пленки TiN толщиной 25 nm, которые препятствовали диффузии Cu при 850°C в течение 30 min.

Широкое внимание исследователей к TiSi₂ [9–11] обусловлено его использованием в „силицидной“ (self-aligned silicide) технологии изготовления МОП-элементов микроэлектроники. Система TiSi₂/Si имеет низкие

сопротивления ($13\text{--}25 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$) и высоту барьера Шоттки (0.6 eV), высокотемпературную стабильность и сильную адгезию [9,10]. Силицидный процесс включает операции осаждения пленки Ti на Si; отжиг при температурах ниже 700°C для взаимодиффузии атомов Si и Ti; удаление слоя TiO₂ или остаточного слоя Ti; гомогенизирующий отжиг при 800–900°C [11].

В данной работе осуществлен синтез и исследование пленок титана, нитрида титана и других соединений осажденных методом магнетронного распыления для использования в двухсторонних кремниевых солнечных элементах. Рассмотрено влияние условий осаждения на толщину, плотность и состав осаждаемых пленок.

2. Эксперимент

Осуществлено осаждение пленок Ti и TiN_x на поверхность c-Si с помощью магнетронной установки MAGNA TM-200-01.

Определены плотность и толщина пленок методом рентгеновской рефлектометрии на установке Complexray C6 [12] путем регистрации угловой зависимости коэффициента отражения с использованием двух спектральных линий CuK_α (0.154 nm) и CuK_β (0.139 nm).

Фазовый состав и структура пленок исследовались методом высокочувствительной фотографической рентгеновской дифракции с применением узкоколлимированного ($0.05 \times 1.5 \text{ mm}^2$) монохроматического (CuK_α) пучка рентгеновских лучей [13,14]. Интенсивность отра-

жений вдоль дебаеграммы измерялась на микроденситометре MD-100. Микроструктура поверхности изучена с помощью атомно-силового микроскопа JSPM5200 (Jeol, Япония).

3. Результаты и обсуждение

Синтез пленок нитрида титана методом магнетронного распыления возможен при условии, если соотношение расходов азота и аргона N/Ar превышает некоторое минимальное значение. При уменьшении расхода азота происходит осаждение пленки титана, загрязненной не связанным азотом. При максимальной скорости расхода азота 0.91/л на установке MAGNA-200-01 увеличение соотношения расходов газов N/Ar с 0.139 до 0.562 (режим 400 W, 180 s, N₂ — 0.91/л, Ar — 1.61/л, 0.6 Pa, 32°C) привело к увеличению плотности пленки TiN_x с 4.19 до 4.59 г/см³, превысив значение плотности титана 4.54 г/см³. Был выбран оптимальный режим магнетронного распыления мишени титана: 690 W, 320 s, N₂ — 0.91/л, Ar — 0.51/л, N/Ar = 0.9/0.51/л = 1.80, 0.54 Pa, 111°C, приведший к росту плотности пленки.

Методом рентгеновской рефлектометрии обнаружены четкие осцилляции интенсивности, отнесенные к интерференции рентгеновских отражений в слое Ti_xN_y на Si (рис. 1, a). Величина критического угла θ_c полного внешнего отражения была определена как угол, где интенсивность отражения равна половине главного максимума $I = I_0/2 = 289016$ импульса, т.е. $2\theta_c = 0.6439^\circ$, и $\theta_c = 5.619$ mrad (рис. 1, b). С помощью программы Henke [15] определено, что значение θ_c соответствует плотности 5.21 г/см³, занимающей промежуточное значение между плотностями Ti (4.54 г/см³) и TiN (5.44 г/см³) и близко к плотности слоя TiN_x = TiN_{0.744}. Значение $x = 0.744$ определено из выражения $x = x_1 + (x_2 - x_1)(\rho_x - \rho_1)/(\rho_2 - \rho_1)$,

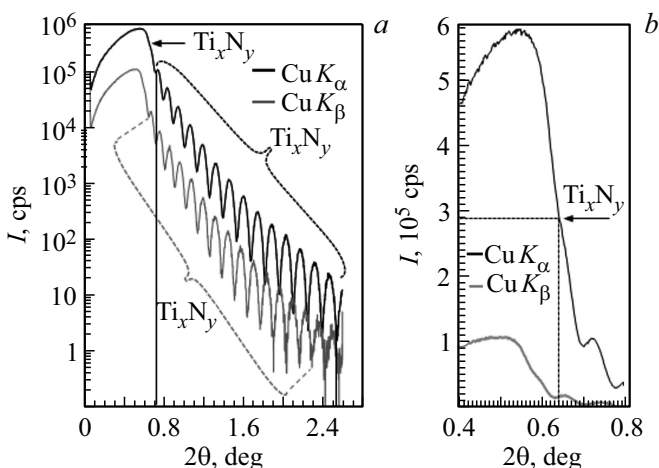


Рис. 1. Рентгеновская рефлектометрия пленки Ti_xN_y, синтезированной на поверхности *c*-Si магнетронным распылением (690 W, 320 s, N₂ — 0.91/л, Ar — 0.51/л, 0.54 Pa, 100°C), в логарифмическом (a) и натуральном (b) масштабах.

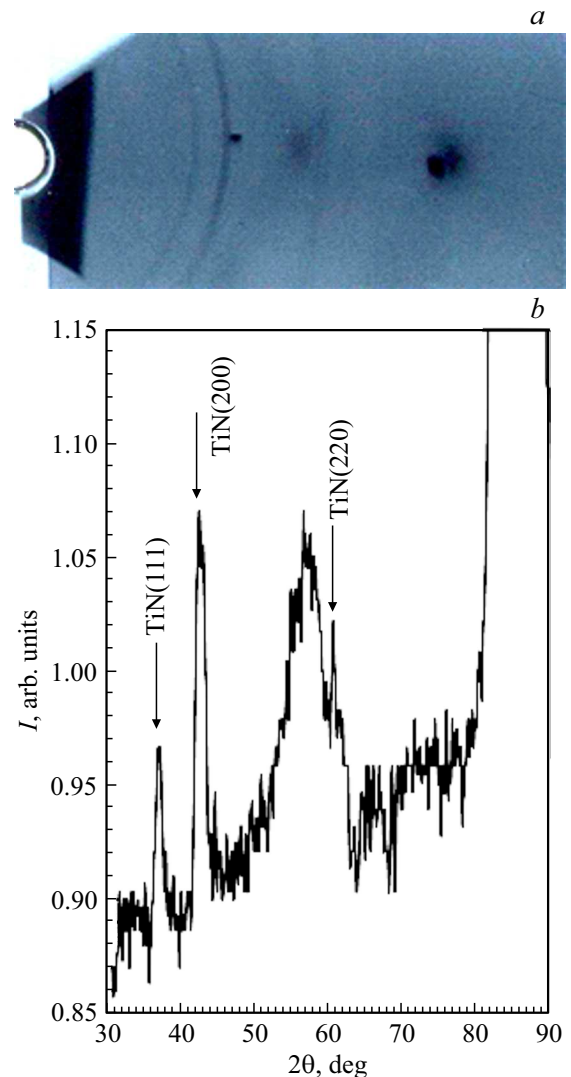


Рис. 2. Дебаеграмма тонкой пленки нитрида титана TiN_{0.744} на пластине *c*-Si после осаждения методом магнетронного распыления (690 W, 320 s, N₂ — 0.91/л, Ar — 0.51/л, 0.54 Pa, 100°C).

где $x = n_N/n_{Ti}$, TiN₁ соответствует стехиометрическому нитриду титана и TiN₀ = Ti. Затем для величин $x_1 = 0$, $x_2 = 1$, $\rho_1 = 4.54$ г/см³, $\rho_2 = 5.44$ г/см³, $\rho_x = 5.21$ г/см³ найдена величина $x = 0.744$. Из выражения TiN_x = Ti_{1-x/(1+x)}N_{x/(1+x)} следует, что TiN_{0.744} = Ti_{0.57}N_{0.43} = Ti₅₇N₄₃.

Выполнена оценка толщины пленки Ti₅₇N₄₃ по формуле $d = \lambda/2\theta$ nm, где 2θ — среднее расстояние между 14 минимумами пика. В случае CuK_α-излучения $2\theta = 0.1306^\circ$ и толщина пленки составила $d \sim 67.7$ nm, в случае CuK_β-излучения ~ 67.9 nm. От пленки TiN_{0.744} наблюдаются три интенсивные линии нитрида титана (рис. 2), соответствующие отражениям от плоскостей TiN(111), TiN(200) и TiN(220).

По специальному заказу регулятор расхода газа RRG2 был заменен и исправлен в программном обеспечении

Интегральная интенсивность I_{int} рентгеновских линий (объем фазы) и средние размеры ϵ нанокристаллов

$T, ^\circ\text{C}$	TiSi ₂ (040)		Ti (100)		Ti (102)		Ti ₅ Si ₃ (402)	
	$I_{int}, \text{a. u.}$	ϵ, nm	$I_{int}, \text{a. u.}$	ϵ, nm	$I_{int}, \text{a. u.}$	ϵ, nm	$I_{int}, \text{a. u.}$	ϵ, nm
100	—	—	0.0675	3.3	—	—	—	—
700	0.0206	7.1	0.0107	5.3	0.0141	4.4	0.0117	3.2
750	0.0290	5.6	0.0271	5.4	0.0299	3.6	0.0175	2.4
800	0.0241	9.2	0.0277	6.8	0.0258	4.4	0.0218	3.6

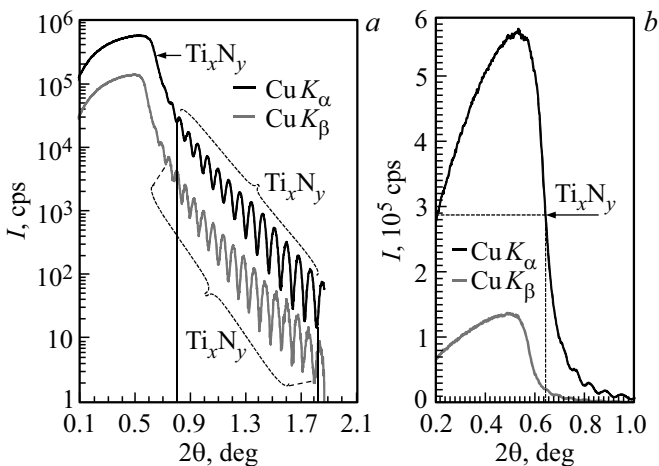


Рис. 3. Рентгеновская рефлектометрия пленки $\text{Ti}_{56}\text{N}_{44}$, синтезированной на поверхности пластины Si магнетронным распылением (1200 W; $\text{N}_2/\text{Ar} = 1.8 \text{ l/h}/0.06 \text{ l/h} = 30$; 0.8 Pa; 320 s, 100°C), в логарифмическом (a) и натуральном (b) масштабах.

для увеличения максимального расхода газа N_2 с 0.91/h до 3.61/h. Интересно, что использование нового RRG2 при расходе азота 0.91/h привело к снижению плотности пленки TiN_x с 5.21 g/cm^3 до 4.41 g/cm^3 . Выполнены вариации расхода газа N_2 в пределах 0.9–3.61/h; расхода Ar: 0.06–3.61/h; отношения N_2/Ar : 1–60; мощности магнетрона: 690–1400 W.

При режиме 1200 W; $\text{N}_2/\text{Ar} = 1.8/0.06 \text{ l/h} = 30$; 0.8 Pa; 320 s, 100°C (рис. 3) была достигнута максимальная плотность пленки 5.247 g/cm^3 , что соответствует составу $\text{TiN}_{0.786} = \text{Ti}_{56}\text{N}_{44}$. Толщина пленки составила 112 nm. Увеличение мощности приводит к росту толщины в пределах 20–143 nm. Отжиг в Ar при 700°C в течение 30 min вызвал снижение плотности до 4.46 g/cm^3 и увеличение толщины с 90 до 150 nm вследствие взаимной диффузии атомов Ti и Si.

Осуществлен синтез пленок титана на поверхности кремния (300 W; Ar — 0.061/h, 0.9 Pa; 700 s, 100°C) с последующим отжигом при температурах 700, 750, 800°C в течение 30 min в атмосфере аргона. После осаждения, пленка титана толщиной 303 nm имеет нанокристаллическую структуру кристаллитов α -Ti с гексагональной плотноупакованной решеткой. На дебаграмме наблю-

даются 3 рентгеновские линии с индексами Миллера Ti (100), Ti (101) и Ti (110).

Во время отжига (700°C , 30 min, Ar) зародыши трансформируются в нанокристаллы титана с высокой степенью совершенства (рис. 4, b). На дебаграмме появляются еще 3 линии титана: Ti (102), Ti (105) и Ti (213). Выявлена нестабильность слоев и интенсивная взаимная диффузия атомов Si и Ti в системе Si-Ti с формированием нанокристаллов TiSi_2 (2 линии) и Ti_5Si_3 (4 линии). Амплитуда линий титана уменьшается после отжига. Интегральная интенсивность рентгеновских линий была приблизительно определена из уравнения (1):

$$I_{int} = \left[\sum_{n=1}^{n=j-1} I_n \cdot 0.1 - 0.5(I_i + I_j) \cdot (2\theta_j - 2\theta_i) \right] \cdot 0.1. \quad (1)$$

Средние размеры нанокристаллов были оценены методом Джонса [16,17] по формуле Шеррера [17,18]: $\epsilon = R\lambda/\beta \cdot \cos\theta$, где ϵ — средний размер (nm); $R = 2.86 \text{ cm}$ — радиус камеры; $\lambda = 0.1540 \text{ nm}$ — длина волны $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Уширение рентгеновской линии β определяется выражением $\beta = \sqrt{\beta_s\beta_w}$ [17], где $\beta_s = B - b$ [18], $\beta_w = \sqrt{B^2 - b^2}$ [19], B — полуширина рентгеновской линии с поправкой на дублетную линию $\text{CuK}\alpha$, b — инструментальный компонент B . Для измерений интегральной интенсивности и полуширины рентгеновских линий были выбраны наиболее интенсивные линии Ti (102), TiSi_2 (040) и Ti_5Si_3 (402), которые не перекрываются с линиями других фаз, и также интенсивная линия Ti (100), которая может перекрываться с линией Ti_5Si_3 (002) слабой интенсивности (10%).

После осаждения пленка состоит из нанокристаллов титана со средним размером $\sim 3.3 \text{ nm}$ в плоскости (100) (таблица, рис. 5). После отжига при 700°C (30 min, Ar) объем nano-Ti уменьшается в 6 раз за счет диффузии атомов Ti в Si и образования зародышей и нанокристаллов TiSi_2 ($\sim 7.1 \text{ nm}$, 0.0206 a.u., плоскость (040)), а также встречной диффузии атомов Si в Ti и образования зародышей и нанокристаллов Ti_5Si_3 ($\sim 3.2 \text{ nm}$, 0.0117 a.u., плоскость (402)) (таблица, рис. 5). Образование фазы TiSi_2 вследствие диффузии атомов Ti в кремний вдвое интенсивнее, чем образование Ti_5Si_3 вследствие диффузии атомов кремния в решетку титана в результате высокой твердости титана. Шестая часть

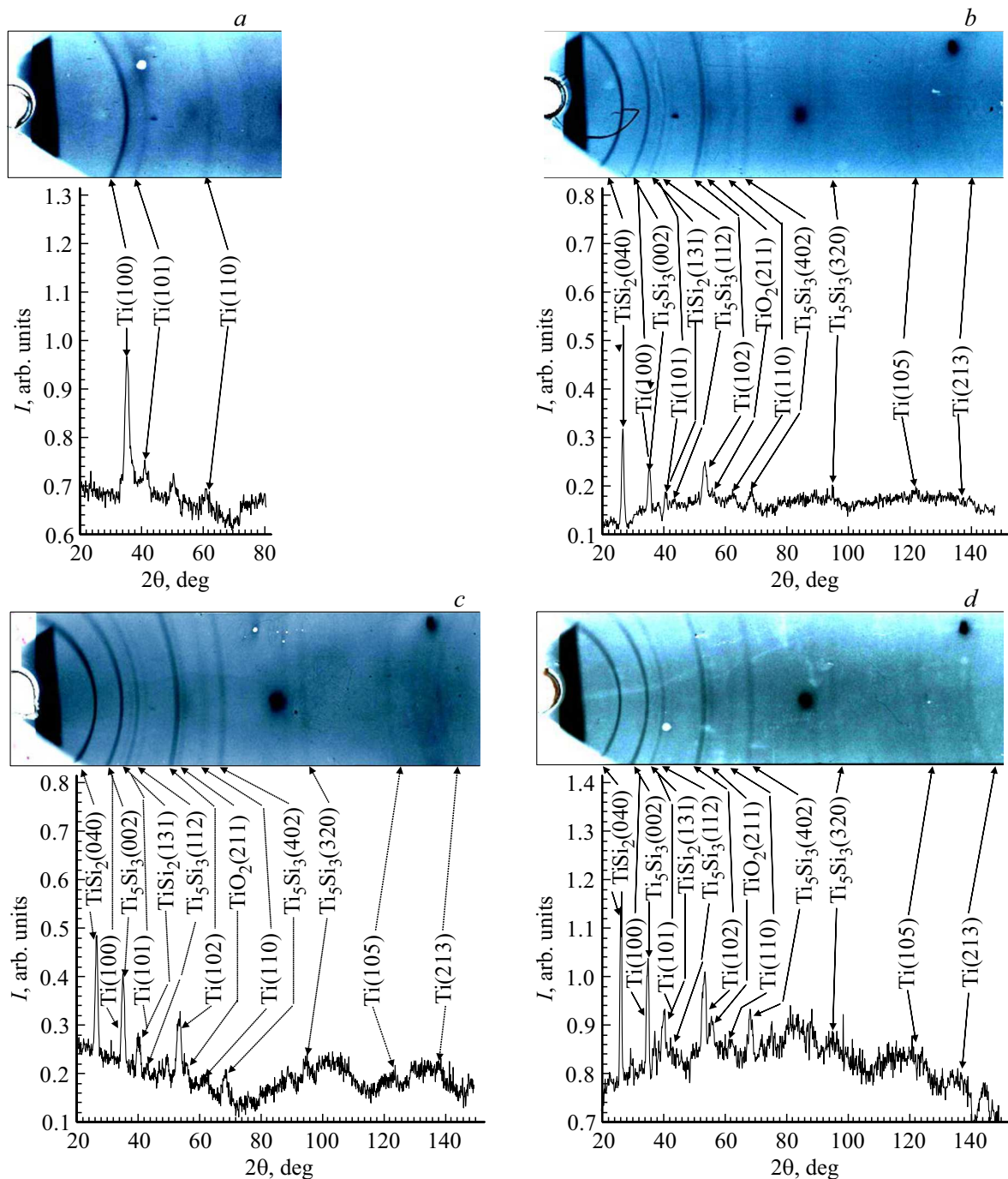


Рис. 4. Дебаграмма пленки Ti на *c*-Si, синтезированной методом магнетронного распыления (300 W, 700 s, Ar — 0.06 l/h, 0.9 Pa, 100°C, 303 nm) после осаждения (а) и отжига при 700 (b), 750 (c), 800°C (d) в течение 30 min.

(0.0107) нанокристаллов титана в верхней части пленки не распалась, а увеличивалась в размерах от 3.3 до 5.3 nm из-за процессов твердофазной кристаллизации.

Отжиг при 750°C приводит к увеличению объема nano-TiSi₂ и Ti₅Si₃ из-за кристаллизации зародышей в смеси Ti-Si и образования мелких нанокристаллов. При этом средний размер нанокристаллов уменьшается. Отжиг при 800°C приводит к росту среднего размера нанокристаллов TiSi₂ и Ti₅Si₃. При этом объем Ti₅Si₃

увеличивается за счет распада верхнего слоя титана, а объем TiSi₂ уменьшается предположительно за счет диффузии титана вглубь кремния.

Атомно-силовая микроскопия показала, что однородная нанокристаллическая структура поверхности титановой пленки (рис. 6, а) во время отжига при 700 и 750°C (рис. 6, b, c) превращается в крупные агломераты размером 300–400 нм, содержащие нанокристаллы титана. При температуре 800°C (рис. 6, d) агломераты превра-

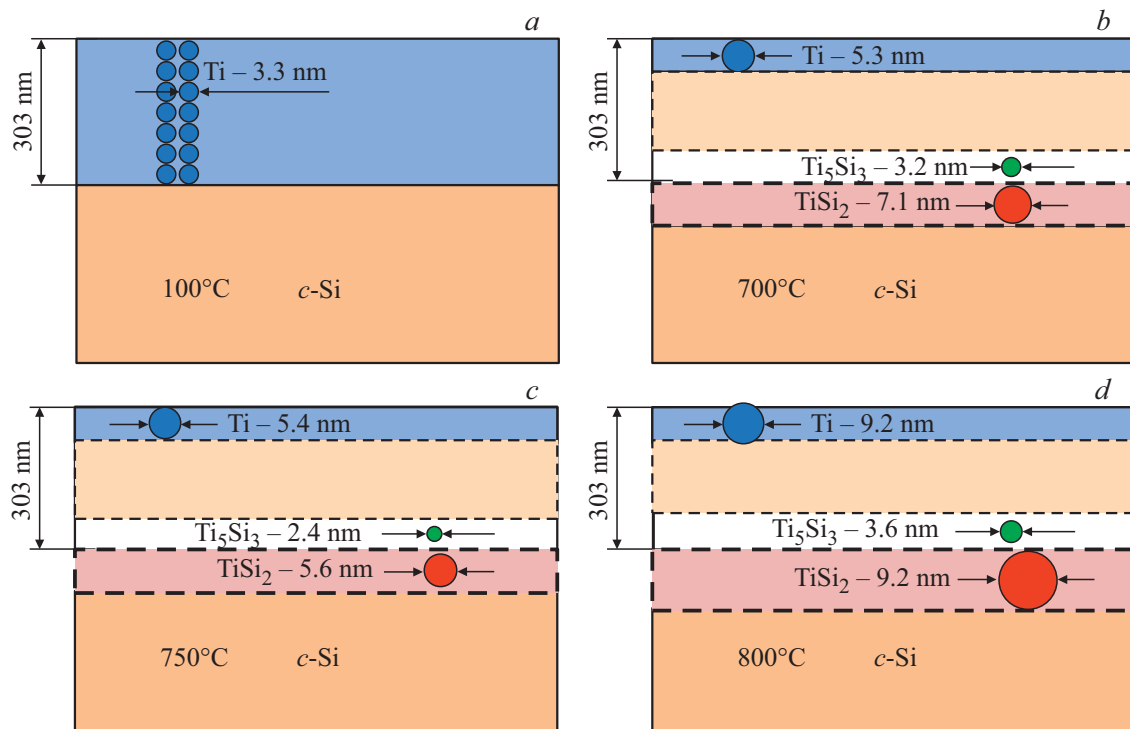


Рис. 5. Тонкая пленка Ti на подложке Si (a) и взаимная диффузия атомов Si и Ti в системе Si–Ti в процессе отжига при температурах 700°C (b), 750°C (c), 800°C (d) в течение 30 min в атмосфере аргона.

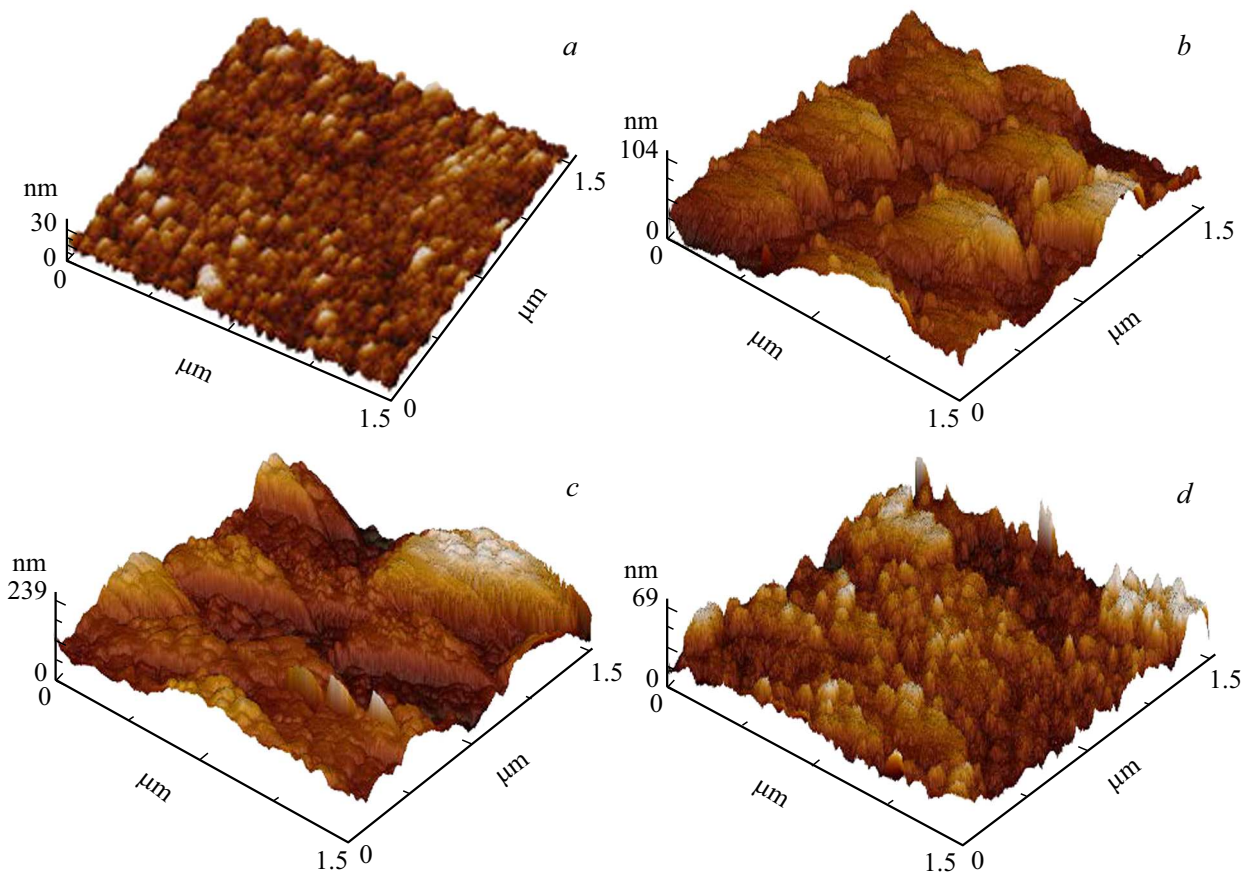


Рис. 6. Атомно-силовая микроскопия пленки Ti на c-Si, синтезированной методом магнетронного распыления (300 W, 700 s, Ar — 0.06 l/h, 0.9 Pa, 100°C) после осаждения (a) и отжига при 700°C (b), 750°C (c), 800°C (d) в течение 30 min в Ar.

щаются во множество мелких наноструктурированных кристаллов.

4. Заключение

Изучено влияние расхода газов N₂ в пределах (0.9–3.6) л/ч, Ar — 0.06–3.6 л/ч и отношения N₂/Ar в пределах 1–60, мощности магнетрона — 690–1400 W на формирование кристаллитов TiN, плотность и состав осажденного слоя. При параметрах магнетронного распыления: 1200 W, N/Ar = (1.8 л/ч) = 30, 0.8 Pa, 320 s, 100°C была достигнута максимальная плотность слоя — 5.247 г/см³, соответствующая составу TiN_{0.786} = Ti₅₆N₄₄.

Во время отжига при температуре 700°C (30 min, Ar) образование силицида TiSi₂ вследствие диффузии атомов Ti в кремний происходит вдвое интенсивнее, чем образование Ti₅Si₃ вследствие диффузии атомов кремния в титан и это обусловлено высокой твердостью титана. Увеличение температуры отжига от 700 до 750°C приводит к уменьшению среднего размера нанокристаллов TiSi₂ с 7.1 до 5.6 nm вследствие кристаллизации зародышей и к увеличению среднего размера до 9.2 nm при 800°C.

Благодарности

Авторы благодарят за финансовую поддержку Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (гранты AP05130212, AP05133356, 2018–2020).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] I. Wang, B.J. Raaijmakers, S. Burrow, S. Suthar, K. Redkar, K.-B. Kim. *J. Appl. Phys.* **68**, 5176 (1990)
- [2] J.D. Plummer, M.D. Deal, P.B. Griffin. *Silicon VLSI Technology* (2000).
- [3] C. Lee, Y.-L. Kuo. *JOM* **1**, 44 (2007).
- [4] V.I. Rudakov, V.N. Gusev. *Rus. Microelectron.* **38**, 279 (2009).
- [5] J.E. Lewis, P.S. Ho. *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 423 (1982).
- [6] J.O. Olowolafe, J. Li, J.W. Mayer, E.G. Colgan. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 469 (1991).
- [7] Y.S. Gong, J.C. Lin, C. Lee. *Appl. Surf. Sci.* **92**, 335 (1996).
- [8] M. Moriyama, T. Kawazoe, M. Tanaka, M. Murakami. *Thin Solid Films* **416**, 136 (2002).
- [9] S.P. Murarka. *Silicides for VLSI*. Mir, M, (1986). 176 p.
- [10] Y. Shulga, V.I. Rubzov, Y.C. Dulinets, E.A. Gromovich, Y.G. Borodko, V.G. Glebovsky. *J. Surf. Investig.-X-R.A.* **12**, 110 (1989).
- [11] A.E. Morgan, E.K. Broadbent, K.N. Ritz, D.K. Sadana, B.J. Barrow. *J. Appl. Phys.* **64** *1*, 344 (1988).
- [12] A.G. Touryanski, A.V. Vinogradov, I.V. Pirshin. X-ray reflectometer Patent 6041098, US Cl. 378-70. *Official Gazette March* **21**, 2000, 2960 (2000).
- [13] S.A. Kukushkin, K.Kh. Nussupov, A.V. Osipov, N.B. Beisenkhanov, D.I. Bakranova. *Superlat. Microstruct.* **111**, 899 (2017).
- [14] K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, I.V. Valitova, K.A. Mit', D.M. Mukhamedshina, E.A. Dmitrieva. *J. Mater. Sci.-Mater.* **19**, 254 (2008).
- [15] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis. *At. Data Nucl. Data Tables* **54**, 2 (1993). (http://henke.lbl.gov/optical_constants/).
- [16] F.W. Jones. *Proc. R. Soc. A* **166**, 16 (1938).
- [17] A. Taylor. *X-ray metallography*. John Wiley & Sons, N.Y.–London (1961).
- [18] P. Scherrer. *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* **26**, 98 (1918).
- [19] B.E. Warren, J. Bischoe. *J. Am. Ceram. Soc.* **21**, *1*, 49 (1938).

Редактор К.В. Емцев

Публикация трудов Конференции завершена.