

05;07;11;12

©1994 г.

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ ТИТАН-КРЕМНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

А.М. Чапланов, А.Н. Шибко

Институт электроники АН Беларуси,
220841, Минск, Беларусь
(Поступило в Редакцию 18 февраля 1994 г.)

Исследовано влияние лазерного воздействия на систему титан-кремний в толуоле и бензоле. Обработка в толуоле стимулирует синтез карбида титана. При обработке системы в бензоле происходят образование и рост оксидов и силицидов титана. Установлена корреляция между изменением фазового состава и электрофизических параметров контакта титан-кремний.

При разработке больших и сверхбольших интегральных схем на основе кремния постоянно расширяется круг материалов, увеличивающих надежность и долговечность микросхем, повышающих их эксплуатационные параметры. Наряду с широким использованием силицидов в последнее время находят применение нитриды и карбиды тугоплавких материалов [1]. Для синтеза соединений данного класса перспективным является использование импульсных методов обработки, таких как мощное лазерное излучение и электронно-лучевое воздействие [2]. При облучении мощными лазерными потоками материалов, находящихся в сложной химической среде, вследствие неравновесности условий обработки происходит синтез материалов, обусловленный как тепловыми процессами, стимулирующими химические реакции, так и различными типами релаксации возбуждения, особенно при резонансном поглощении лазерного излучения [3]. Это позволяет синтезировать сложные соединения путем импульсной лазерной обработки материалов в химически активной жидкой среде.

В данной работе изучалась возможность синтеза карбида титана на поверхности кремния при импульсной лазерной обработке. Исследовались фазовый и электрофизические параметры системы Ti-Si после импульсного воздействия на нее в среде из ароматических углеводородов.

Пленка титана толщиной ~ 100 нм методом электронно-лучевого осаждения в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па наносилась на очищенную кремниевую подложку *n*-типа ориентации (111). Температура подложки составляла ~ 373 К. Осажденные пленки являлись поликристаллическими, мелкодисперсными, средний размер зерен составляет 15–20 нм. Обработка системы Ti–Si проводилась сканированием лазерного луча с $\lambda = 1.06$ мкм по образцу в течение 3 с, находящемуся в кювете с ароматическими углеводородами: толуоле (C_7H_8) и бензоле (C_6H_6). Плотность энергии облучения составляла 0.5–3.5 Дж/см². Исследования проводились методом электронной микроскопии и электронографии.

При лазерной обработке системы Ti–Si в вакууме происходит укрупнение и рост отдельных зерен, структура образцов принимает более равновесное состояние. При повышении плотности энергии обработки идет перераспределение дефектов кристаллической решетки, рост зерен путем миграции межзеренных границ.

При лазерном облучении в вакууме с плотностью энергии 0.5–1.5 Дж/см² системы Ti–Si изменения фазового состава не происходит. При плотностях энергии более 1.5–2.0 Дж/см² на электронограммах с поверхности наряду с рефлексами титана появляются рефлексы одного из его оксидов — Ti_3O_5 . Это обусловлено взаимодействием титана с кислородом, адсорбированным пленкой титана при осаждении. С повышением плотности энергии облучения на электронограммах рефлексы титана исчезают и появляются рефлексы фазы TiSi, что является следствием высокотемпературной реакции взаимодействия титана и кремния, стимулированной лазерным отжигом. При плотности энергии 3.5 Дж/см² на электронограммах наряду с рефлексами силицида титана появляются отдельные рефлексы $TiSi_2$. Последовательность фазовых превращений отражает кинетику взаимодиффузии в композиции Ti–Si. Увеличение энергии лазерного воздействия, в результате которой происходит перераспределение атомов титана, кремния, кислорода, стимулирует образование силицидов и подавляет окисление титана. Высокая концентрация структурных дефектов в металлической пленке значительно облегчают диффузию кремния, что способствует в первую очередь за счет легирования подавлению в поверхностном слое процессов окисления и формированию силицида и дисилицида титана [4].

Проведенные электронографические исследования показали, что при обработке системы титан–кремний в толуоле с плотностью энергии 0.5–1.5 Дж/см² на поверхности титана образуется оксид титана Ti_3O_5 , а также появляется небольшое количество карбида титана TiC (рис. 1, табл. 1). С повышением плотности энергии обработки на электронограммах количество рефлексов от карбида титана увеличивается и появляются рефлексы от низшего оксида Ti_2O_3 (табл. 1). Следовательно, при лазерной обработке в толуоле наряду с процессами окисления на поверхности пленки титана происходит взаимодействие атомов титана с углеродом, в результате которого формируется карбид титана TiC. Увеличение плотности энергии лазерного облучения до 2.5 Дж/см² приводит к образованию на поверхности пленки карбида титана, а при 3.5 Дж/см² — TiC, TiSi, $TiSi_2$ (рис. 1). Таким образом, импульсная лазерная обработка пленки титана на кремниевой подложке в толуоле позволяет формировать трехслойную систему $TiC/TiSi_2/Si$.

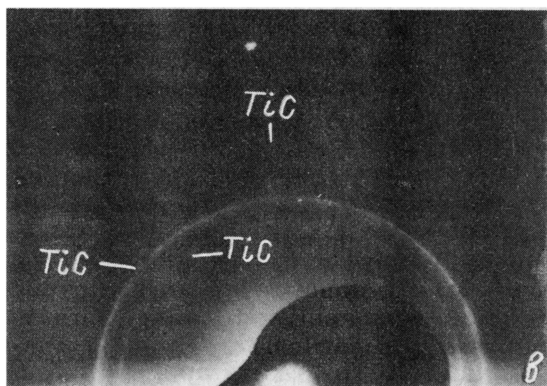
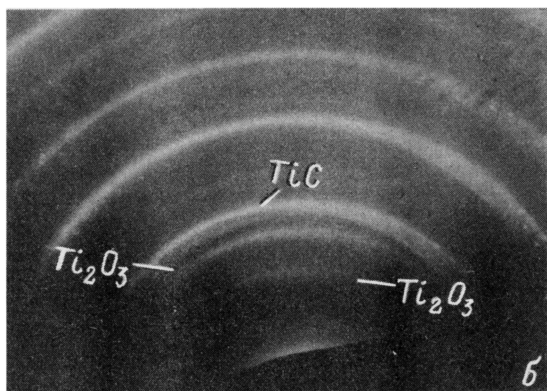
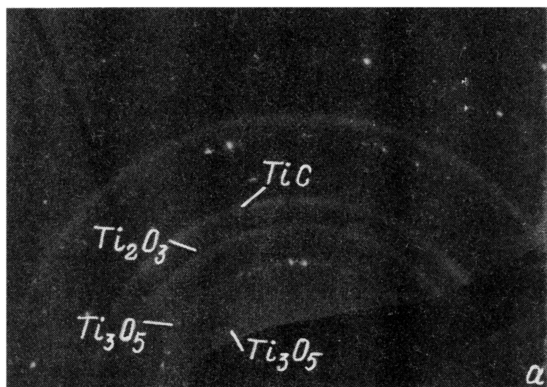


Рис. 1. Электронограммы системы Ti-Si после обработки в толуоле с энергией 1.5, (а), 2.0 (б), 2.5 Дж/см² (в).

Таблица 1. Фазовый состав системы Ti-Si при лазерной обработке в толуоле

d, нм	I, Дж/см ²				
	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
3.46	Ti ₃ O ₅	-	-	-	-
2.71	-	Ti ₂ O ₃	-	-	-
2.70	Ti ₃ O ₅	-	-	-	-
2.57	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	-	-	-
2.52	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC
2.44	-	-	-	TiSi	TiSi
2.34	-	-	-	TiSi	TiSi
2.29	-	-	-	-	TiSi ₂
2.19	-	-	-	TiSi	TiSi
2.18	TiC	TiC	TiC	TiC	TiC
2.08	-	-	-	-	TiSi ₂
1.85	Ti ₃ O ₅	-	-	-	-
1.82	-	-	-	-	TiSi ₂
1.70	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	-	-	-
1.54	-	TiC	TiC	TiC	TiC
1.44	-	-	-	TiSi	TiSi
1.31	-	-	TiC	TiC	TiC
1.26	-	-	TiC	TiC	TiC
1.19	-	-	-	-	TiSi ₂

При лазерной обработке в бензоле последовательность изменения фазового состава системы Ti-Si несколько иная, чем в толуоле. После обработки в бензоле с плотностью энергии 1.5-2.0 Дж/см² на поверхности пленок формируется лишь оксид титана Ti₃O₅ (рис. 2, табл. 2). При более высоких плотностях энергии 2.5-3.5 Дж/см² на электронограммах присутствуют рефлексы от оксидов титана Ti₃O₅ и Ti₂O₃, а также силицидов TiSi и TiSi₂.

Таким образом, при обработке системы Ti-Si в бензоле образуется композиция сложного состава, состоящая из слоев Ti_xO_y/TiSi₂/Si. В отличие от обработки в толуоле при отжиге системы Ti-Si в бензоле происходит процесс формирования на границе раздела Ti/Si силицидов титана, но не стимулируется синтез карбида титана. Это обусловлено, по-видимому, особенностями строения веществ. В данном случае в результате лазерного отжига происходит, с одной стороны, термическое разложение углеводородов, а с другой стороны, возможно стимулирование фотохимических процессов. При лазерном излучении с данными плотностями энергии воздействие на систему Ti-Si, покрытую бензолом, инициируются процессы взаимодействия углерода с растворенным кислородом и группами ОН. Энергия, необходимая для разрыва связей С-С, составляет 148 ккал/моль, что делает реакцию углерода с металлической пленкой невозможной. В результате

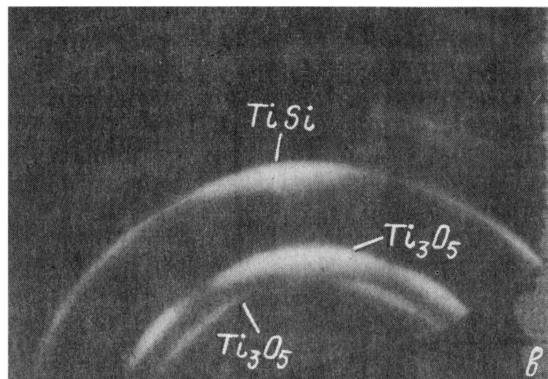
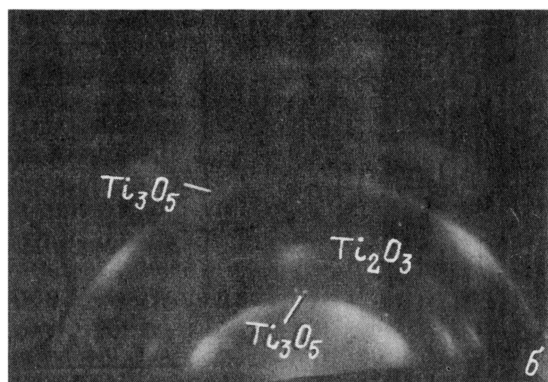
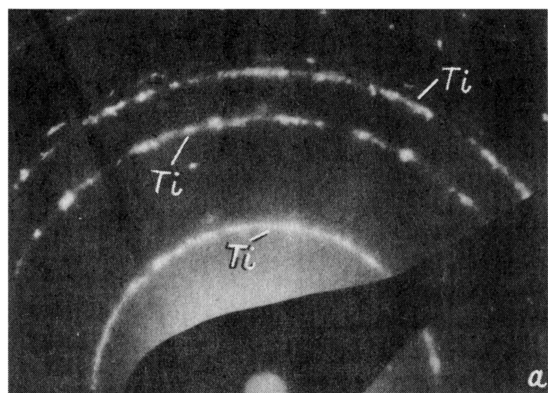


Рис. 2. Электронограммы системы Ti-Si после обработки в бензоле с различной энергией.

(а) — исходный образец, (б) — 2.5, (в) — 3.5 Дж/см².

Таблица 2. Фазовый состав системы Ti-Si при лазерной обработке в бензоле

d, нм	I, Дж/см ²				
	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
3.46	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅
2.70	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅
2.57	-	-	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	-
2.56	Ti	Ti	Ti	-	-
2.44	-	-	-	TiSi	TiSi
2.42	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	-	-
2.34	Ti	Ti	-	TiSi	TiSi
2.30	-	-	-	-	TiSi ₂
2.24	Ti	Ti	Ti	Ti ₂ O ₃	-
2.17	-	Ti ₃ O ₅	-	-	Ti ₃ O ₅
1.85	-	-	-	Ti ₃ O ₅	-
1.82	-	-	-	-	TiSi ₂
1.73	Ti	Ti	-	-	-
1.70	-	-	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃
1.25	-	-	-	-	Ti ₂ O ₃

этого могут образовываться соединения типа малеинового ангидрида, причем титан выступает здесь в виде катализатора [5,6].

Толуол имеет относительно большую длину углеродной цепочки и не имеет, как бензол, трех сопряженных двойных связей. При лазерном отжиге системы титан-кремний, покрытой толуолом, происходит разрыв молекул углеродной цепочки по C-C-связи, энергия которой составляет 83 ккал/моль [5]. Атомы углерода, выделившиеся в результате термообработки углеродосодержащей жидкости, находятся в колебательно-возбужденном состоянии за счет поглощения одного или нескольких квантов лазерного излучения. Это стимулирует взаимодействие углерода с поверхностью металлической пленки, в результате которого образуется карбид металла.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить основные закономерности изменения фазового состава системы титан-кремний при лазерной обработке в ароматических углеводородах. Установлено, что кинетика взаимодействия углерода с пленкой металла определяется специфическим, энергетическим состоянием углеродного комплекса, образующимся на поверхности пленки под действием лазерного излучения. В зависимости от этого идет последующее взаимодействие углерода с металлической пленкой с образованием карбида или идет формирование соединения C=O, C(O)OH, что также влияет на кинетику взаимодействия титана с кремнием, формирование и рост оксидов и силицидов титана [6].

Изменение фазового состава композиции металл-полупроводник существенно отражается на электрофизических параметрах контакта. Исследование вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик (ВАХ и ВФХ) проводилось по методу [7], что позволило определить величину барьера Шоттки.

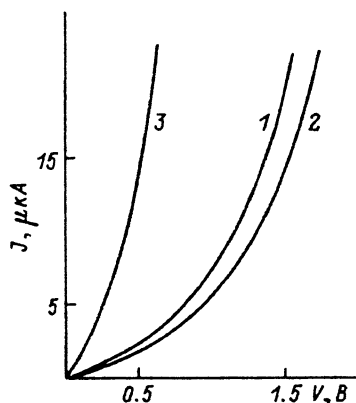


Рис. 3. Зависимость ВАХ контакта Ti-Si от среды обработки.

1 — исходный образец; обработанные с $I = 3.5 \text{ Дж/см}^2$,
 2 — в толуоле, 3 — в бензоле.

Таблица 3. Изменение электрофизических параметров контакта Ti-Si при лазерном воздействии

$I, \text{ Дж/см}^2$	$\varphi, \text{ эВ}$		$U, \text{ В}$	n
	ВАХ	ВФХ		
Исходный	0.54	0.52	6	1.17
а) в толуоле				
0.5	0.55	0.53	7	1.16
1.5	0.54	0.53	6	1.17
2.0	0.54	0.52	6	1.17
3.0	0.53	0.51	5	1.18
3.5	0.52	0.50	4	1.20
б) в бензоле				
0.5	0.54	0.53	6	1.16
1.5	0.55	0.54	7	1.16
2.0	0.56	0.55	8	1.15
3.0	0.57	0.56	9	1.14
3.5	0.58	0.57	10	1.12
в) в вакууме				
0.5	0.54	0.53	6	1.16
1.5	0.54	0.53	7	1.16
2.0	0.54	0.53	7	1.16
3.0	0.56	0.55	8	1.14
3.5	0.57	0.56	9	1.12

Примечание. I — плотность энергии воздействия, φ — величина барьера Шоттки, U — напряжение пробоя, n — коэффициент идеальности.

ВАХ исходного образца контакта Ti-Si имела несимметричную форму, напряжение пробоя составляло 6 В, что свидетельствует о нахождении естественного оксида кремния SiO_2 на границе раздела и подтверждено с помощью рентгенофотоэлектронного спектра (рис. 3).

Как следует из табл. 3 при обработке контакта в толуоле с увеличением плотности энергии лазерного отжига высота барьера Шоттки уменьшается. Это связано, по-видимому, с образованием карбида титана, а также диффузией атомов углерода в приконтактную область. Вследствие этого увеличивается коэффициент идеальности. Незначительный рост напряжения пробоя обусловлен изменением диэлектрической прослойки SiO_2 . Эта величина плотности энергии лазерного воздействия недостаточна для разрыва связей в толуоле, но способствует взаимодействию титана с SiO_2 и ее деградации. С повышением плотности энергии воздействия напряжение пробоя уменьшается, что обусловлено образованием карбида титана и деградацией SiO_2 , т.е. образованием системы $\text{TiC}/\text{TiSi}_2/\text{Si}$. Уменьшение высоты барьера связано, по-видимому, с подлегированием поверхностного слоя кремния углеродом. Снижение высоты барьера в контакте металл-полупроводник наблюдается в том случае, если происходит подлегирование полупроводника *n*-типа донорной примесью [7].

В системе Ti-Si после обработки с плотностью энергии 3.5 Дж/см² в бензоле, высота барьера Шоттки увеличивается до 0.58 эВ (табл. 3). Это обусловлено изменениями, происходящими на границе раздела металл-кремний, переходом к структуре $\text{Ti}_x\text{O}_y/\text{TiSi}_2/\text{Si}$. При лазерном облучении в контактной области перехода металл-полупроводник изменяется плотность поверхностных состояний, что оказывает влияние на высоту барьера. Изменение фазового состава системы Ti-Si приводит к изменению электронного строения границы раздела и увеличению напряжения пробоя. ВАХ контакта стремится к идеальному виду (рис. 3). Коэффициент идеальности при лазерной обработке композиции Ti-Si в бензоле уменьшается. Его значения сопоставимы с величинами коэффициента *n* при лазерном отжиге системы Ti-Si в вакууме [4] (табл. 3). В отличие от лазерной обработки системы Ti-Si в вакууме при обработке в бензоле на поверхности образуется слой из оксидов титана. Взаимодействие титановой пленки с углеродом не происходит, по-видимому, из-за невозможности разрыва связей C-C в бензоле. Вследствие этого не происходит и подлегирования поверхностного слоя кремния углеродом. Поэтому электрофизические характеристики системы Ti-Si после лазерного облучения в бензоле аналогичны характеристикам, полученным при обработке в вакууме (табл. 3).

Таким образом, проведенные исследования фазового состава и электрофизических параметров системы Ti-Si после лазерной обработки в углеводородосодержащих жидкостях показали следующее.

1. Лазерная обработка в толуоле сопровождается созданием на поверхностном слое карбида титана, который может быть использован в качестве барьерного слоя в технологических процессах микроэлектроники.

2. Высота барьера Шоттки в системе $\text{TiC}/\text{TiSi}_2/\text{Si}$ снижается по сравнению с системой TiSi_2/Si и зависит от степени подлегирования кремния углеродом.

Список литературы

- [1] *Boulmer-Leborgne C., Hermann I.* // Appl. Surf. Sci. 1992. Vol. 54. P. 349-352.
 - [2] *Majni G., Nava F., Ottaviani G. et al.* // Vacuum. 1982. Vol. 32. N 1. P. 11-19.
 - [3] *Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С.* // УФН. 1982. Т. 138. С. 45-94.
 - [4] *Чапанов А.М., Шибко А.Н.* // Электрон. обраб. материалов. 1990. № 6. С. 19-22.
 - [5] *Робертс Дж., Касерио М.* Основы органической химии. М.: Мир, 1968. 516 с.
 - [6] *Чапанов А.М., Шибко А.Н., Тяеловская Е.А., Каспаров К.Н.* // Междунар. конф. "Оптика лазеров-93". СПб., 1993. Т. 2. С. 541.
 - [7] *Родерик Э.Х.* Контакты металл-полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
-