

02;04;06;10;11

## Изменение фазового состава и электрофизических свойств контакта титан-кремний при облучении азотводородной плазмой

© А.М. Чапланов, Е.Н. Щербакова

Институт электроники АН Белоруссии,  
220841 Минск, Белоруссия  
E-mail: chap@inel.bas-net.by

(Поступило в Редакцию 22 июня 1999 г. В окончательной редакции 3 февраля 2000 г.)

Методами электронографии и электронной оже-спектроскопии исследованы фазовые превращения в системе титан-кремний при обработке в азотводородной плазме. Определены оптимальные режимы формирования тонких пленок TiN на кремнии. Показано, что имеют место уменьшение высоты барьера Шоттки и увеличение практически на порядок пробивного напряжения контактов, обработанных азотводородной плазмой, по сравнению с исходными образцами. Установлены зависимости электрофизических свойств контактов от параметров обработки азотводородной плазмой.

Одной из характерных особенностей развития технологии производства интегральных схем с субмикронными размерами элементов является расширение области применения низкотемпературной газоразрядной (в том числе химически активной) плазмы низкого давления. Особый интерес представляет обработка тонкопленочных систем азотсодержащей плазмой с целью формирования барьерного слоя нитрида, в частности TiN. Как показывают многочисленные исследования [1–3], нитрид титана удовлетворяет необходимым требованиям для применения в качестве контактно-барьерных слоев к активным элементам интегральных схем как при использовании традиционной алюминиевой металлизации, так и при переходе к металлизации на основе меди.

В настоящей работе методами электронографии с помощью электронографа ЭМР-102 и электронной оже-спектроскопии на сканирующем оже-спектрометре РНИ-660 исследовались фазовые превращения в системе Ti–Si при облучении азотводородной плазмой. Электрофизические параметры контакта Ti–Si в зависимости от условий плазменной обработки определялись путем измерения вольт-амперных характеристик и расчетов по методам, описанным в [4,5]. Поликристаллические пленки титана толщиной 100 nm наносили на кремний *p*-типа ориентации (111) методом электронно-лучевого осаждения, полученные контакты Ti–Si облучали плазмой дугового разряда, содержащей ионы азота и водорода. Температура образца составляла 500, 600, 700°C в зависимости от тока катода, давление азотводородной смеси поддерживалось на уровне 5–6 Pa. Содержание водорода составляло 5% [6]. Для определения ионного тока использовался зонд Ленгмюра, плотность тока ионов составляла  $J_I = 4.0 \pm 0.2 \text{ mA/cm}^2$ . Доза облучения  $N_S$  рассчитывалась по формуле [7]

$$N_S = J_I \cdot t / q,$$

где  $t$  — время облучения,  $q$  — заряд иона, и варьировалась в пределах  $5 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  путем изменения времени обработки в пределах 3–30 min.

Исследования, проведенные методами электронографии, показали, что осажденные пленки титана являлись поликристаллическими, мелкодисперсными и имели средний размер зерна  $\sim 5-10 \text{ nm}$ . Для изучения зависимости фазовых превращений в системе титан-кремний от температуры облучения была проведена обработка с постоянной дозой  $N_S = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . Из расчета полученных электронограмм следует, что при облучении системы Ti–Si азотводородной плазмой при температуре 500°C на ее поверхности происходит формирование TiN и Ti<sub>2</sub>N. При увеличении температуры обработки до 600°C нитрид с малым содержанием азота исчезает, и на кремнии образуется пленка золотистого цвета, полностью состоящая из TiN. Дальнейшее увеличение температуры облучения до 700°C не изменяет фазового состава поверхности системы Ti–Si. Результаты расшифровки электронограмм приведены в табл. 1.

Для исследования закономерностей изменения фазового состава системы Ti–Si в зависимости от дозы ионов проводили облучение пленок при постоянной температуре (600°C) в течение 3, 10 и 30 min. После обработки пленок титана с  $N_S = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  на электронограммах полностью исчезают дифракционные кольца, принадлежащие Ti, и они состоят из колец, указывающих на присутствие нитрида титана TiN. Дальнейший рост дозы облучения до  $1.5 \cdot 10^{19}$  и  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  не оказывает влияния на фазовый состав поверхности системы Ti–Si. Таким образом, обработка контакта титан-кремний азотводородной плазмой при температуре 600°C приводит к образованию на его поверхности нитрида титана TiN независимо от дозы облучения.

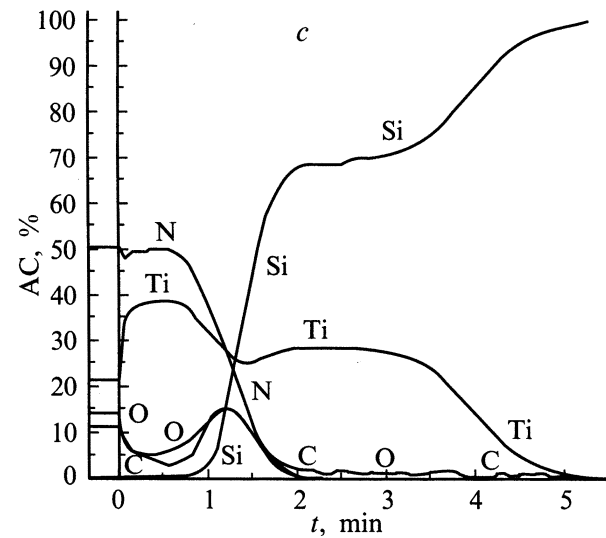
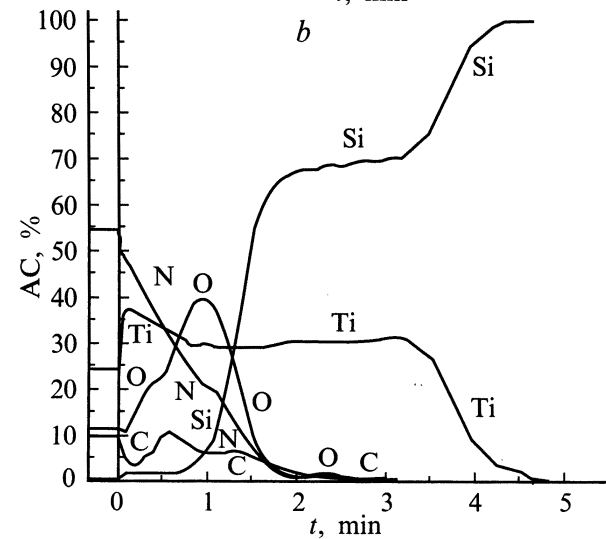
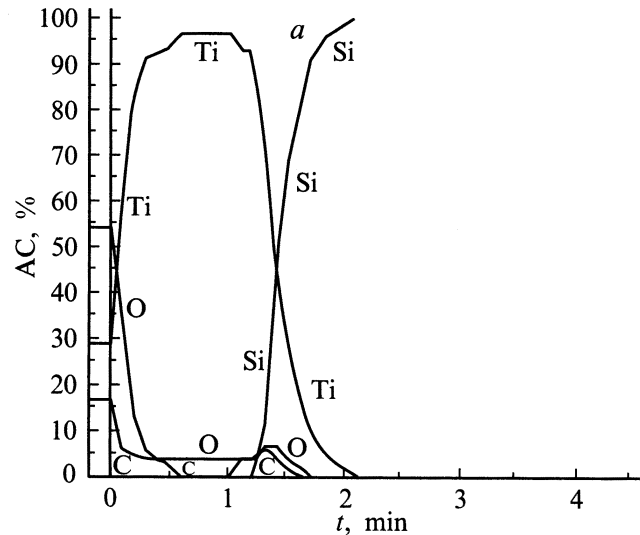
Для определения профилей распределения элементов по глубине были проведены исследования методом оже-спектроскопии в комбинации с распылением материала ионами аргона. Установлено, что исходные пленки титана содержат на поверхности значительное количество примесей кислорода ( $\sim 55\%$ ) и углерода ( $\sim 15\%$ ). Это обусловлено адсорбцией остаточных газов при осаждении пленки в силу геттерных свойств титана. На глубине

**Таблица 1.** Изменение фазового состава поверхности системы Ti-Si при облучении азотводородной плазмой

$d_{\text{exp}}$ , nm	$d_{\text{theor}}$ , nm	$hkl$	До обработки	Температура при облучении, °C		
				500	600	700
0.260	0.259	101	-	Ti <sub>2</sub> N	-	-
0.258	0.256	010	Ti	-	-	-
0.245	0.247	200	-	Ti <sub>2</sub> N	-	-
0.243	0.244	111	-	-	TiN	TiN
0.226	0.229	111	-	Ti <sub>2</sub> N	-	-
0.222	0.224	011	Ti	-	-	-
0.210	0.212	200	-	TiN	TiN	TiN
0.178	0.179	211	-	Ti <sub>2</sub> N	-	-
0.152	0.151	002	-	Ti <sub>2</sub> N	-	-
0.148	0.1496	220	-	TiN	TiN	TiN
0.131	0.133	103	Ti	-	-	-
0.127	0.1277	311	-	TiN	TiN	TiN
0.126	0.125	213	-	Ti <sub>2</sub> N	-	-
0.122	0.1233	201	Ti	-	-	-
0.120	0.122	222	-	TiN	TiN	TiN
0.094	0.0946	211	Ti	-	-	-
0.092	0.094	420	-	TiN	TiN	TiN

~ 30 nm углерод в пленках отсутствует, количество кислорода значительно уменьшается и становится равным 5% по всей толщине пленки (см. рисунок, *a*). На границе раздела Ti/Si концентрация кислорода незначительно возрастает, что свидетельствует о наличии на кремнии оксидного слоя, и присутствует ~ 8% углерода.

После облучения при  $T = 500^\circ\text{C}$  на поверхности пленки значительно уменьшается количество кислорода и углерода по сравнению с исходным образцом, что обусловлено, по-видимому, распыляющим действием ионов плазмы и нейтрализацией кислорода ионами водорода. Кислород активно диффундирует с поверхности пленки в глубину, его концентрация достигает максимального значения на глубине ~ 60 nm (см. рисунок, *b*). Кроме того, наблюдается диффузия кремния из подложки в пленку титана, обусловленная температурным воздействием плазмы. Концентрация кремния составляет 5–10%, что, согласно диаграмме состояния, недостаточно для образования соединения между Ti и Si. Концентрация азота, диффундирующего в пленку титана из плазмы, линейно уменьшается по глубине пленки, составляя 55% на поверхности титана, и достигает минимального значения на границе раздела Ti/Si. На глубине 10–15 nm концентрации азота и титана становятся равными, что свидетельствует о присутствии в системе нитрида титана TiN. Ближе к границе раздела количество азота уменьшается до значений, соответствующих количественному содержанию в нитриде титана Ti<sub>2</sub>N. В результате термического воздействия плазмы титан диффундирует в кремниевую подложку до глубины ~ 120 nm, его количество соответствует содержанию титана в стехиометрическом соединении TiSi<sub>2</sub>. На большей



Оже-спектры системы Ti-Si. *a* — исходный образец; *b, c* — после облучения азотводородной плазмой при температуре 500 и 600°C соответственно.  $t$  — время распыления материала ионами аргона, AC — содержание элемента.

**Таблица 2.** Изменение электрофизических параметров контакта Ti–Si при облучении азотводородной плазмой

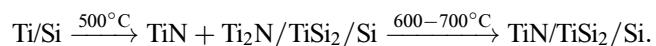
Параметр	Исходный образец	$N_S = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$			600°C		
		500°C	600°C	700°C	$5.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$
$\varphi_b$ , eV	0.62	0.60	0.60	0.59	0.60	0.60	0.58
$U$ , V	8	50	70	90	55	70	70

Примечание.  $\varphi_b$  — высота Шоттки,  $U$  — напряжение пробоя.

глубине происходит уменьшение концентрации титана до нуля на глубине 250–300 nm.

Несколько иная картина распределения элементов наблюдается после облучения системы Ti–Si при температуре 600°C. Концентрация азота остается постоянной до глубины  $\sim 50$  nm и составляет  $\sim 50\%$  (см. рисунок, *c*). Соотношение концентраций Ti/N соответствует нитриду титана TiN с избыточным содержанием азота в пределах интервала гомогенности. Это свидетельствует о том, что пленки титана при данном режиме обработки полностью переходят в нитрид титана. Концентрация титана в кремниевой подложке несколько увеличивается по сравнению с образцами, облученными при  $T = 500^\circ\text{C}$ , что обусловлено ростом скорости диффузии с повышением температуры. Распределение кремния не изменяется, его диффузия в металлическую пленку по-прежнему остается незначительной. Концентрации кислорода и углерода достигают максимума на поверхности и на границе раздела (15%) и составляют 5% по глубине пленки. Уменьшение суммарной концентрации кислорода в системе Ti–Si по сравнению с образцами, обработанными плазмой при температуре 500°C, обусловлено, по-видимому, активным взаимодействием при  $T > 600^\circ\text{C}$  кислорода, адсорбированного поверхностью пленки титана с ионами водорода из плазмы и его последующим удалением с поверхности растущего нитрида титана. Наличие скачка распределений кислорода и углерода на границе раздела Ti–Si связано с ее геттерными свойствами и обусловлено также присутствием максимальных концентраций данных элементов на границе раздела в исходных композициях. При увеличении температуры облучения до 700°C распределения элементов существенно не изменяются, за исключением концентрации азота, которая несколько возрастает на поверхности и становится менее равномерной по глубине.

Результаты исследований, проведенные методами оже-электронной спектроскопии, согласуются с данными, полученными с использованием электронографии. В целом изменение фазового состава системы титан–кремний при облучении азотводородной плазмой в зависимости от температуры происходит по следующей схеме:



Образование на границе раздела Ti/Si дилицида титана происходит вследствие высокотемпературной реакции взаимодействия металла и кремния, стимулированной

термическим воздействием плазмы. Для определения изменения фазового состава по глубине были проведены дополнительные исследования системы Ti/Si методами электронографии после стравливания поверхностного слоя толщиной  $\sim 100$ – $150$  nm. Расшифровка электронограмм, полученных после стравливания поверхностного слоя от образцов, обработанных азотводородной плазмой при  $N_S = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  и температурах 600 и 700°C, показала, что на границе раздела Ti–Si образуется дилицид титана модификации C-54.

В результате исследования методами оже-электронной спектроскопии было установлено, что образующаяся на поверхности системы Ti–Si пленка нитрида титана является надежным диффузионным барьером для атомов кремния. Как следует из рисунка, *b, c*, область формирования дилицида титана распространяется от границы раздела в кремниевую подложку на глубину  $\sim 120$ – $140$  nm. Образование силицидов на поверхности контакта, как это обычно имеет место при нагревании до температур 500–700°C [8,9], не наблюдается. Таким образом, при обработке системы титан–кремний азотводородной плазмой преобладающим диффузантом является титан, который проникает в подложку на значительную глубину и в результате высокотемпературной реакции, стимулированной термическим воздействием плазмы, образует с кремнием дилицид титана C-54.

Фазовые превращения, происходящие в системе Ti–Si, приводят к изменению электрофизических параметров контакта. Вольт-амперная характеристика исходных образцов имела несимметричную форму, напряжение пробоя составляло 8 V. После обработки азотводородной плазмой с  $N_S = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  пробивное напряжение значительно возрастает и составляет 50, 70 и 90 V при температурах облучения 500, 600 и 700°C соответственно (табл. 2). Увеличение пробивного напряжения наблюдается также после обработки контактов при постоянной температуре 600°C и дозах облучения  $5 \cdot 10^{18}$  –  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . Рост напряжения пробоя контактов при обработке азотводородной плазмой, по-видимому, обусловлен фазовыми превращениями, происходящими на границе раздела титан–кремний, что существенно изменяет электронную структуру границы раздела.

Наряду с изменением пробивного напряжения претерпевала также изменение прямые ветви вольт-амперных характеристик, что отражалось на величинах высоты барьера Шоттки  $\varphi_b$ . Как показали проведенные рас-

четы, высота барьера уменьшается с 0.62 eV у исходных контактов до 0.58–0.60 eV у контактов Ti/Si, облученных азотводородной плазмой. Это вызвано, по-видимому, формированием на границе раздела металл–полупроводник TiSi<sub>2</sub>, что приводит к изменению плотности поверхности поверхностных состояний.

В целом проведенные исследования показали, что обработка системы Ti–Si азотводородной плазмой позволяет формировать на кремнии пленки нитрида титана и приводит к образованию на границе раздела дисилицида титана C-54. Установлено, что данные фазовые превращения обуславливают изменение электрофизических характеристик контакта. Наблюдается рост пробивного напряжения и уменьшение высоты барьера Шоттки у контактов Ti–Si, обработанных азотводородной плазмой, по сравнению с исходными контактами. Таким образом, облучение азотводородной плазмой позволяет формировать контактно-барьерные системы на основе нитрида титана и создавать барьеры Шоттки с электрофизическими характеристиками, зависящими от параметров обработки. Преимуществами метода являются высокая локальность подвода энергии и селективность воздействия, а также отсутствие необходимости проведения дополнительного отжига после нанесения нитрида титана традиционными способами. Использование низкотемпературной плазмы дугового разряда позволяет более эффективно, т.е. с меньшими затратами энергии и реагентов формировать тонкие пленки тугоплавких соединеней.

## Список литературы

- [1] Wang Shi-Qing, Raaijmakers Ivo, Burrov Brad J. // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. N 10. P. 5176–5187.
- [2] Kim Do-Heyoung, Kim Ki-Bum. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. N 27. P. 4182–4184.
- [3] Olowolafe J.O., Li Jian, Colgan F.G. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58. N 5. P. 469–471.
- [4] Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 456 с.
- [5] Родерик Э.Х. Контакты металл–полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
- [6] Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах. М.: Машиностроение, 1979. 224 с.
- [7] Гилл У., Лаксон Д. Интегральные схемы: материалы, приборы, изготовление. М.: Мир, 1985. 501 с.
- [8] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поуга. М.: Мир, 1982. 576 с.
- [9] Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.