

05;07;11;12

Влияние длины волны ультрафиолетового облучения на свойства контакта цирконий–кремний

© И.С. Нуприенок, А.Н. Шибко

Институт электроники НАН Белоруссии,
220841 Минск, Белоруссия
e-mail: inel@inel.bas-net.by

(Поступило в Редакцию 13 декабря 2000 г.)

Исследовано влияние ультрафиолетового облучения при термической обработке на контакт цирконий–кремний. Определено, что изменение фазового состава контакта обуславливает изменение электрофизических параметров. Применение комбинированной обработки позволяет формировать выпрямляющий контакт цирконий–кремний с определенными, заранее заданными электрофизическими параметрами.

Тонкопленочные материалы широко используются при изготовлении полупроводниковых приборов. В современной микроэлектронике полупроводниковые элементы на основе тугоплавких металлов, к которым относятся и цирконий, считаются перспективными, высокотемпературными приборами благодаря электрофизическим свойствам металлов, высокой температурой плавления их оксидов и силицидов. Одним из способов изменения электрофизических параметров системы металл–полупроводник является термическая обработка, в результате которой происходит изменение электронных состояний на границе раздела. Термообработка стимулирует в поликристаллических пленках процессы рекристаллизации, обуславливающие переход в термодинамически более равновесное состояние. В последнее время широко исследуются процессы нетермического характера, происходящие в системах металл–полупроводник при термической обработке и одновременном облучении пучком фотонов с определенной энергией [1–3].

В данной работе исследовались фазовые превращения, изменение электрофизических параметров композиции Zr–Si при термической обработке и одновременном УФ облучении с $\lambda = 0.312, 0.365$ и $0.552 \mu\text{m}$.

Пленку циркония толщиной $\sim 80 \text{ nm}$ получали методом электронно-лучевого осаждения на кремний *n*-типа ориентации (111) в вакууме $3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$. Температура подложки при осаждении составляла 373 К. Кремниевую пластину перед осаждением химически обрабатывали по методу, описанному в работе [4]. Нанесенные на кремний пленки являлись поликристаллическими, мелкодисперсными, средний размер зерна составлял 15–20 нм.

Полученные образцы помещали в вакуумную установку и подвергали термической обработке в вакууме $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ при температуре отжига 500°C в течение 1, 5, 10, 15 и 30 мин. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРШ-250. Плотность энергии падающего света составляла $E = 0.01 \text{ J/cm}^2$ и контролировалась во время эксперимента измерителем мощности ИМО-2. Определенные длины волн получали с помощью специальных светофильтров. Схема установки представлена на рисун-

ке. Температура отжига была выбрана исходя из результатов предварительных экспериментов. При температуре отжига $> 500^\circ\text{C}$ система цирконий–кремний окисляется, а при $T < 500^\circ\text{C}$ фазовых изменений в системе почти не происходит, т.е. данная температура представляет интерес для исследования физических процессов, происходящих в композиции при комбинированной обработке.

Обработанные образцы исследовались методом электронографии на электронном микроскопе JEM-120 и методом электронно-спектрального химического анализа (ЭСХА). Для определения высоты барьера Шоттки использовали вольт-амперные характеристики (ВАХ) по методу, описанному в работе [5]. Площадь контакта цирконий–кремний была 0.7 mm^2 .

Для получения более полных данных о процессе фазовых превращений, происходящих в композиции Zr–Si была проведена аналогичная обработка тонких пленок циркония. Для чистоты эксперимента пленки циркония осаждали в одном технологическом режиме с композицией Zr–Si на свежесколотый монокристалл NaCl, затем снимали с кристалла и помещали на молибденовую сеточку.

Проведенные исследования показали, что при термической обработке ($T = 500^\circ\text{C}$) пленок циркония

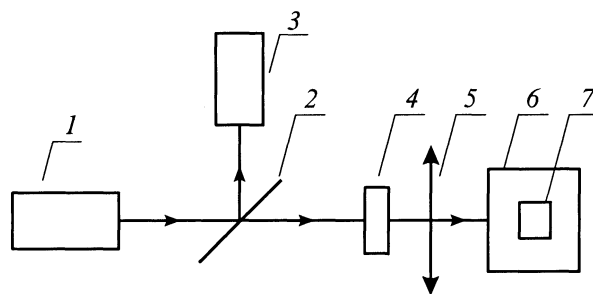
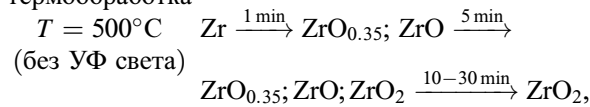


Схема установки для обработки образцов: 1 — ртутно-кварцевая лампа ДРШ-250, 2 — полупрозрачное зеркало, 3 — измеритель мощности ИМО-2, 4 — светофильтр, 5 — фокусирующая линза, 6 — вакуумная установка, 7 — печь для нагрева образцов.

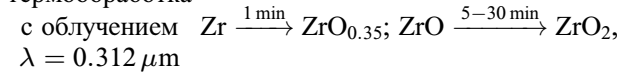
появляются оксидные фазы. Причем если при времени обработки 1–5 min образуются оксиды с небольшим содержанием кислорода: $ZrO_{0.35}$, ZrO , то после 10–30 min отжига на электронограммах присутствуют рефлексы лишь одного оксида ZrO_2 .

При термическом отжиге и одновременном воздействии УФ света в вакууме фазовый состав пленки циркония изменяется. Оксидная фаза ZrO_2 появляется уже при 5 min отжига с облучением УФ светом с $\lambda = 0.312 \mu m$ и при 1 min с $\lambda = 0.552 \mu m$. При воздействии с $\lambda = 0.365 \mu m$ ZrO_2 появляется лишь после 30 min отжига. Необходимо отметить, что кинетика фазовых превращений от плотности энергии падающего света практически не зависела. Изменение фазового состава пленок циркония при обработке можно представить следующим образом:

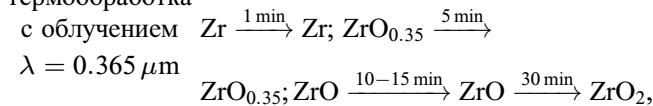
термообработка



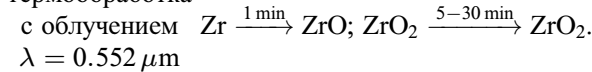
термообработка



термообработка



термообработка



Появление и рост оксидов циркония стимулируется реакцией взаимодействия пленки с кислородом, адсорбированным при осаждении и диффундирующим из окружающей среды. Цирконий является геттерным материалом, поэтому реакция пленки, нагретой до $500^\circ C$, с кислородом происходит достаточно быстро. Анализ полученных результатов показывает, что при комбинированной обработке с облучением УФ светом при $\lambda = 0.365 \mu m$ химическая активность кислорода понижается, реакция окисления замедляется, что обусловлено поглощением пленки циркония квантов света с энергией 3.39 eV.

Проведенные исследования обработки композиции цирконий–кремний показали, что в процессе термического отжига композиции без УФ облучения в зависимости от времени отжига образуются на поверхности оксидные фазы с различным содержанием кислорода $ZrO_{0.35}$; ZrO ; ZrO_2 , а также силициды, обогащенные металлом $ZrSi_3$, Zr_3Si_2 , $ZrSi$, $ZrSi_2$ (табл. 1). Образование оксидов циркония обусловлено взаимодействием циркония с кислородом, адсорбированным пленкой при осаждении и диффундирующим из окружающей среды. Как следует из табл. 1, при отжиге в течение 1 min на электронограммах присутствуют также рефлексы исходного металла —

Таблица 1. Изменение фазового состава системы цирконий–кремний при термическом отжиге с $T = 500^\circ C$

$d, \text{ \AA}$	$\tau, \text{ min}$				
	1	5	10	15	30
3.61	–	–	–	–	$ZrSi_2$
3.28	–	–	–	–	$ZrSi_2$
3.21	–	–	Zr_5Si_3	–	–
2.92	–	ZrO_2	ZrO_2	ZrO_2	ZrO_2
2.81	$ZrO_{0.35}$	$ZrO_{0.35}$	–	–	–
2.79	Zr	–	–	–	–
2.67	ZrO	ZrO	–	–	–
2.60	$ZrO_{0.35}$	$ZrO_{0.35}$	–	–	–
2.58	Zr	–	–	–	–
2.56	–	–	–	ZrSi	ZrSi
2.55	–	–	Zr_3Si_2	Zr_3Si_2	–
2.53	–	ZrO_2	ZrO_2	ZrO_2	ZrO_2
2.48	$ZrO_{0.35}$	$ZrO_{0.35}$	–	–	–
2.46	Zr	–	–	–	–
2.40	–	–	Zr_3Si_2	Zr_3Si_2	–
2.34	–	–	Zr_5Si_3	–	–
2.30	–	–	–	–	$ZrSi_2$
2.29	–	–	–	ZrSi	ZrSi
2.27	–	–	Zr_5Si_3	–	–
1.86	–	–	–	–	$ZrSi_2$
1.80	–	ZrO_2	ZrO_2	ZrO_2	ZrO_2
1.63	ZrO	ZrO	–	–	–
1.53	–	–	–	ZrSi	ZrSi
1.50	–	ZrO_2	ZrO_2	ZrO_2	ZrO_2
1.43	–	–	Zr_3Si_2	Zr_3Si_2	–
1.39	ZrO	ZrO	–	–	–

Примечание. d — межплоскостное расстояние; τ — время обработки образцов.

циркония. Образование силицидов зависит от диффузии кремния на поверхность образца и реакции взаимодействия с пленкой циркония. Если при отжиге в течение 10 min присутствуют силициды, обогащенные металлом Zr_5Si_3 , Zr_3Si_2 , то с увеличением времени обработки до 15 min образуется и растёт $ZrSi$, а при 30 min — $ZrSi_2$.

При комбинированной обработке (термическом отжиге и воздействии УФ света) в вакууме фазовый состав поверхностного слоя значительных изменений не претерпевает (табл. 2). Однако необходимо отметить появление оксида Zr_3O при облучении с $\lambda = 0.365 \mu m$, $\tau = 5 \text{ min}$. Высший оксид ZrO_2 появляется лишь при обработке в течение 30 min. Также при $\tau = 30 \text{ min}$ на электронограммах появляются рефлексы $ZrSi$, а $ZrSi_2$ отсутствуют. Комбинированная обработка с $\lambda = 0.312$ и $0.552 \mu m$ (энергия фотонов соответственно 3.96 и 2.25 eV) влияния на фазовый состав композиции цирконий–кремний по сравнению со стационарным термическим отжигом не оказывает (табл. 2).

С увеличением плотности энергии падающего света до 0.05 J/cm^2 окисление поверхностного слоя происходит быстрее (табл. 3). При воздействии с $\lambda = 0.312 \mu m$ высший оксид циркония ZrO_2 образуется при отжиге

Таблица 2. Изменение фазового состава системы цирконий–кремний при комбинированной обработке с $T = 500^\circ\text{C}$, $E = 0.01 \text{ J/cm}^2$

$\lambda, \mu\text{m}$	τ, min				
	1	5	10	15	30
Термический отжиг	Zr, ZrO _{0.35} , ZrO	ZrO, ZrO _{0.35} , ZrO ₂	ZrO ₂ , Zr ₅ Si ₃ , Zr ₃ Si ₂	ZrO ₂ , ZrSi, Zr ₃ Si ₂	ZrO ₂ , ZrSi, Zr ₃ Si ₂
0.312	ZrO, ZrO _{0.35}	ZrO, ZrO ₂	ZrO ₂ , ZrSi, Zr ₃ Si ₂	ZrO ₂ , ZrSi	ZrO ₂ , ZrSi
0.365	ZrO, ZrO _{0.35}	Zr ₃ O, ZrO _{0.35} , ZrO	ZrO, Zr ₅ Si ₃	ZrO, Zr ₅ Si ₃ , Zr ₃ Si ₂	ZrO ₂ , ZrSi, Zr ₃ Si ₂
0.552	ZrO, ZrO _{0.35}	ZrO ₂ , Zr ₅ Si ₃	ZrO ₂ , Zr ₃ Si ₂	ZrO ₂ , ZrSi, Zr ₃ Si ₂	ZrO ₂ , ZrSi

Таблица 3. Изменение фазового состава системы цирконий–кремний при комбинированной обработке с $T = 500^\circ\text{C}$, $E = 0.05 \text{ J/cm}^2$

$\lambda, \mu\text{m}$	τ, min				
	1	5	10	15	30
0.312	ZrO, ZrO _{0.35}	ZrO ₂	ZrO ₂ , ZrSi, Zr ₃ Si ₂	ZrO ₂ , ZrSi ₂	ZrO ₂ , ZrSi ₂
0.365	Zr, ZrO _{0.35}	ZrO, ZrO _{0.35}	ZrO, Zr ₅ Si ₃	ZrO, Zr ₃ Si ₂	ZrO ₂ , ZrSi
0.552	ZrO, ZrO ₂	ZrO ₂ , Zr ₃ Si ₂	ZrO ₂ , Zr ₃ Si ₂ , ZrSi	ZrO ₂ , ZrSi, Zr ₃ Si ₂	ZrO ₂ , ZrSi ₂

с $\tau = 5 \text{ min}$, а с $\lambda = 0.552 \mu\text{m}$ — при отжиге с $\tau = 1 \text{ min}$. Анализ табл. 3 показывает, что облучение системы цирконий–кремний УФ светом с $\lambda = 0.365 \mu\text{m}$ (энергия фотонов $h\nu = 3.39 \text{ eV}$) замедляет процесс окисления и силицидообразования. Как следует из табл. 2 и 3, образование ZrO₂ начинается с $\tau = 5 \text{ min}$ и наблюдается далее при повышении времени отжига (с $\lambda = 0.312$ и $0.552 \mu\text{m}$). Поток фотонов с $h\nu = 3.96$ и 2.25 eV влияет на химическую активность кислорода, что обуславливает быстрое прохождение реакции окисления. Поскольку цирконий является геттерным материалом, то при его осаждении происходит растворение остаточных газов, среди которых находится кислород. Процесс осаждения сопровождается ионизацией атомов растворимых элементов металлом — растворителем. В решетке металлов образуются катионы легких элементов, а их валентные электроны переходят в коллективизированные состояния. Наличие в приповерхностном слое остаточного кислорода обуславливает, по-видимому, появление низших оксидов ZrO_{0.35}, ZrO. Упорядоченный твердый раствор кислорода Zr₃O образуется благодаря перераспределению катионов кислорода по тетрапорам.

При облучении нагретой композиции цирконий–кремний пучком света с определенным потоком фотонов происходит поглощение излучения кислородом,

находящимся в приповерхностном слое, обусловленное переходом $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$. Данный переход описывается с помощью диаграммы уровней энергии некоторых электронных состояний O₂ [6]. Необходимо отметить, что плотность потока фотонов с данной энергией недостаточна для нейтрализации химической активности кислорода, она стимулирует образование оксидов в приповерхностном слое системы цирконий–кремний при комбинированной обработке. Для подавления процессов окисления необходима более высокая плотность энергии падающего светового воздействия, так как в результате термического отжига происходит взаимодействие кислорода с поверхностью пленки циркония и для нейтрализации связей M–O требуется более высокая плотность потока фотонов. Фотохимические процессы в приповерхностном слое обусловлены электронными переходами в растворенном и адсорбированном кислороде при УФ облучении. Результаты, полученные методом электронографии, коррелируют с результатами, полученными методом ЭСХА.

Изменение фазового состава композиции цирконий–кремний влечет изменение электрофизических параметров контакта. ВАХ исходного образца контакта имела несимметричную форму, напряжение пробоя 6 В. Это свидетельствует о том, что между осажденной пленкой

Таблица 4. Изменение электрофизических параметров контакта цирконий–кремний при комбинированной обработке

τ	φ_1	φ_2	φ_3	U_1	U_2	U_3	n_1	n_2	n_3
Исходный	0.57			6			1.16		
Термический отжиг									
1	0.55			6			1.18		
5	0.55			7			1.17		
10	0.57			8			1.14		
15	0.58			9			1.13		
30	0.59			11			1.10		
$c E = 0.01 \text{ J/cm}^2$									
1	0.56	0.55	0.56	6	6	8	1.17	1.18	1.18
5	0.56	0.55	0.57	7	7	8	1.15	1.17	1.16
10	0.58	0.56	0.58	10	7	9	1.12	1.16	1.13
15	0.59	0.57	0.59	11	8	10	1.10	1.14	1.12
30	0.60	0.57	0.60	12	8	11	1.09	1.14	1.10
$c E = 0.05 \text{ J/cm}^2$									
1	0.57	0.55	0.57	10	6	10	1.12	1.18	1.12
5	0.57	0.55	0.58	10	7	12	1.12	1.17	1.09
10	0.58	0.56	0.59	12	7	13	1.09	1.16	1.08
15	0.60	0.56	0.60	14	8	14	1.07	1.16	1.07
30	0.60	0.56	0.61	14	7	15	1.07	1.15	1.06

Примечание. τ_{\min} — время обработки; φ (eV) — высота барьера Шоттки; U (eV) — напряжение пробоя; n — коэффициент идеальности; индексы: 1 — $\lambda = 0.312 \mu\text{m}$, 2 — $\lambda = 0.365 \mu\text{m}$, 3 — $\lambda = 0.552 \mu\text{m}$.

циркония и кремнием находится естественный оксид кремния SiO_2 , что подтверждается ЭСХА. Результаты измерения электрофизических параметров после термической и комбинированной обработки сведены в табл. 4. При термическом отжиге происходит уменьшение концентрации различного рода дефектов оксидной пленки на границе раздела металл–полупроводник. Структура SiO_2 стремится к более равновесному состоянию, количество электронных ловушек уменьшается. Однако диффузия кислорода приводит к увеличению толщины диэлектрического слоя, что сказывается на увеличении напряжения пробоя. При увеличении времени отжига высота барьера Шоттки увеличивается. При термическом отжиге системы цирконий–кремний в контактной области перехода металл–кремний изменяется плотность поверхностных состояний на кремнии, что и оказывает влияние на высоту барьера. ВАХ контакта характеризовалась по коэффициенту идеальности n , который определяется по экспериментальным зависимостям [5] (табл. 4). Показано, что при увеличении времени отжига композиции коэффициент идеальности уменьшается. Это связано с изменением диэлектрических параметров оксидного слоя на границе раздела и изменением концентрации электронных ловушек при термической обработке. Таким образом, при увеличении времени отжига вольт-амперные характеристики контакта цирконий–кремний

стремятся к идеальному виду. Изменение электрофизических свойств контакта обусловлено изменением границы раздела, от $\text{Zr/SiO}_2/\text{Si}$ у исходного образца до $\text{Zr}_x\text{O}_y/\text{Zr}_n\text{Si}_m$, $\text{ZrSi/SiO}_2/\text{Si}$ у образца после обработки.

Таким образом, комбинированная обработка композиции цирконий–кремний с УФ облучением позволяет сформировать выпрямляющий контакт с определенным фазовым составом и, следовательно, определенными электрофизическими свойствами.

Список литературы

- [1] Алимов Д.Т., Тюгай В.К., Хабибулаев П.К. и др. // Журн. физ. хим. 1987. Т. 61. Вып. 11. С. 3065–3067.
- [2] Чапанов А.М., Шибко А.Н. // Квантовая электрон. 1993. Т. 20. № 2. С. 191–193.
- [3] Чапанов А.М., Шибко А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. № 6. С. 1111–1114.
- [4] Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майсела, М. Гленга. М.: Сов. радио, 1977. Т. 1. 664 с.
- [5] Родерик Э.Х. Контакты металл–полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
- [6] Калверт Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.