

06;07;12

Влияние лазерного облучения с $h\nu = 1.96\text{ eV}$ на свойства контакта титан–кремний при термическом отжиге в азоте

© И.С. Нуприенок, А.Н. Шибко

Научно-производственное коммерческое предприятие „Эльтон“
220012 Минск, Белоруссия
e-mail: shibko@inel.bas-net.by

(Поступило в Редакцию 15 марта 2002 г.)

Исследовано влияние лазерного облучения с $h\nu = 1.96\text{ eV}$ ($\lambda = 0.63\ \mu\text{m}$) на контакт титан–кремний при стационарном термическом отжиге в азоте. Установлено, что происходящее при такой обработке изменение фазового состава контакта обуславливает изменение его электрофизических параметров. Использование лазерного облучения позволяет формировать выпрямляющий контакт титан–кремний с необходимыми, заранее определенными электрофизическими параметрами.

Тугоплавкие металлы, их силициды широко применяются в микроэлектронике, что обусловлено рядом их термодинамических особенностей, электрофизическими свойствами, стабильностью при высоких температурах. Развитие современной науки и техники требует новых материалов с определенным комплексом физико-химических свойств. Перспективным в этом отношении для микроэлектроники являются нитриды — соединения металлов с азотом. По физико-химическим свойствам нитриды характеризуются высокой твердостью, электропроводностью, высокой температурой плавления, способностью переходить к сверхпроводимости при относительно высоких температурах. Одним из способов, позволяющим получать нитриды, является стационарный термический отжиг в азоте. При термическом отжиге пленок, как правило, протекают процессы окисления. Для предотвращения окисления пленки ее облучают во время отжига пучком фотонов с определенной энергией [1,2]. В последнее время широко исследуются процессы нетермического характера, происходящие в тонких металлических пленках при термической обработке и одновременном воздействии пучком фотонов с различной энергией, влияющей на структуру, фазовый состав и, как следствие, на электрофизические параметры пленки [3–5].

В представленной работе проведено исследование фазовых превращений, изменение электрофизических параметров композиции титан–кремний при термическом отжиге в азоте и одновременном лазерном воздействии пучком фотонов с энергией $h\nu = 1.96\text{ eV}$.

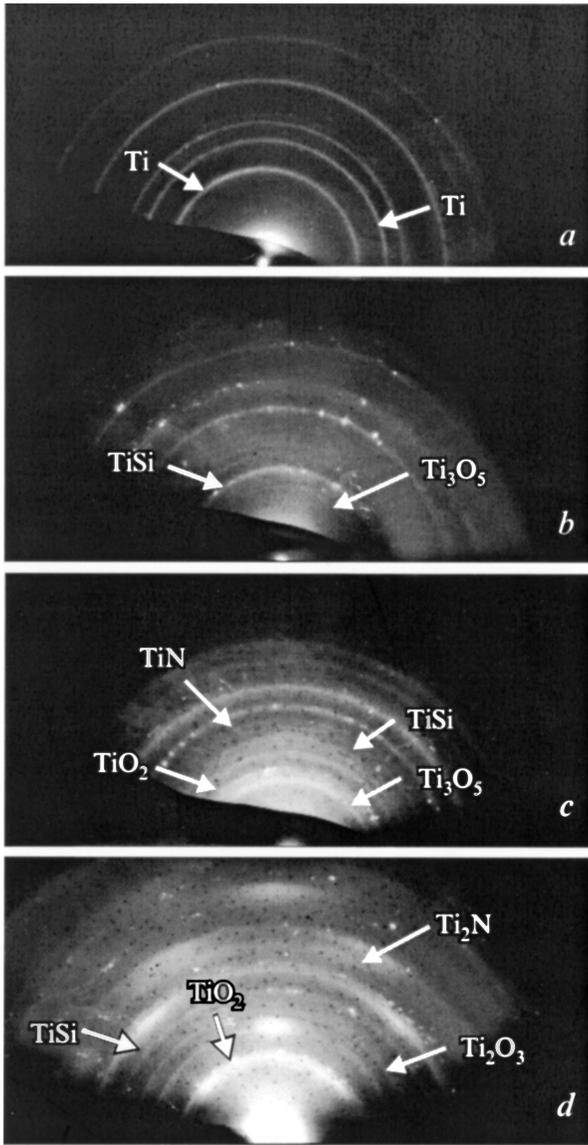
Пленку титана толщиной 100 nm получали методом электронно-лучевого осаждения в вакууме $3 \cdot 10^{-5}$ Pa на кремний *n*-типа ориентации (111) при температуре подложки 100°C. Пластины кремния предварительно обрабатывали по методу, описанному в работе [6]. Нанесенные на кремниевую пластину пленки являлись поликристаллическими, мелкодисперсными, со средним размером зерен 15–20 nm (см. рисунок, *a*).

Полученные пластины скрайбировали, образцы размером $5 \times 5\text{ mm}$ помещали в вакуумную установку ВУП-4 и

подвергали термической обработке в атмосфере азота и одновременному лазерному воздействию с помощью лазера ЛГН-215 с $\lambda = 0.63\ \mu\text{m}$. Температура отжига 500°C, время $\tau = 1, 5, 15$ и 30 min. Мощность лазерного излучения постоянно контролировалась во время всего процесса измерителем ИМО-2 и составляла 55 mW. Азот применялся „особой чистоты“ и до поступления в камеру предварительно вымораживался. Предварительные исследования показали, что наиболее интересна для исследования температура отжига $T = 500^\circ\text{C}$. При $T < 500^\circ\text{C}$ фазовых изменений в композиции Ti–Si почти не происходит, при $T > 500^\circ\text{C}$ пленка окисляется, поэтому трудно изучать процессы окисления и азотирования.

Обработанные образцы исследовались методами электронной микроскопии и электронографии с помощью электронного микроскопа JEM-200CX и методом электронно-спектрального химического анализа (ЭСХА). Для расшифровки электронограмм использовались оригинальные работы и таблицы ASTM. Для определения высоты барьера Шоттки использовали вольт-амперные характеристики (ВАХ) по методу, описанному в работе [7]. Площадь контакта титан–кремний составляла 0.7 mm^2 .

Проведенные исследования показали, что в процессе термического отжига композиции титан–кремний в вакууме без лазерного облучения в зависимости от времени обработки образуются оксидная фаза Ti_3O_5 и силицид титана TiSi (табл. 1, см. рисунок, *b*). Образование низшего оксида титана обусловлено взаимодействием пленки титана с кислородом, адсорбированным пленкой при осаждении. Анализ табл. 1 показывает, что при отжиге композиции в течение 1 min на электронограммах присутствуют рефлексы титана, с увеличением времени отжига рефлексы исходной фазы отсутствуют. Это связано со скоростью реакций взаимодействия и окисления. При времени отжига композиции Ti–Si $\tau = 5\text{--}30\text{ min}$ на электронограммах присутствуют рефлексы силицида титана. Образование силицидов зависит от диффузии кремния на поверхность образца и реакцией взаимо-



Электроннограммы композиции титан–кремний: *a* — исходный образец, после обработки с $T = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 15$ min; *b* — термический отжиг; *c* — термический отжиг в атмосфере особо чистого азота; *d* — отжиг и одновременное лазерное воздействие в азоте, $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$, $E = 55$ mW.

действия с пленкой титана. Необходимо отметить что при $\tau = 15$ и 30 min рефлексы силицида титана на электроннограммах очень сильные.

При комбинированной обработке композиции титан–кремний в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Pa, включающей в себя термический отжиг и одновременное лазерное облучение с $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ и $E = 55$ mW, фазовый состав претерпевает изменения. При отжиге с $\tau = 1$ min на электроннограммах присутствуют лишь рефлексы исходной фазы — титана. С увеличением времени отжига $\tau = 5$ –30 min на электроннограммах появляются рефлексы оксида титана Ti_3O (упорядоченный раствор кислорода в титане) и силицида титана TiSi (табл. 2).

При отжиге композиции титан–кремний в атмосфере особо чистого азота на электроннограммах наряду с рефлексами оксидов и силицида присутствуют рефлексы нитрида титана (табл. 3, см. рисунок, *c*). Причем если при отжиге $\tau = 1$ min присутствует низший оксид Ti_3O_5 , рефлексы исходной фазы — титана и нитрид, обогащенный металлом Ti_2N , то с увеличением времени отжига до 5 min на электроннограммах присутствуют рефлексы силицида титана и нитрида TiN . При $\tau = 15$ –30 min на электроннограммах кроме перечисленных рефлексов фаз появляются рефлексы высшего оксида TiO_2 (рутил).

Особенности реакции взаимодействия металлов с азотом, кинетика насыщения азотом, связь между количеством поглощенного азота и толщиной образующихся нитридных слоев с временем азотирования описаны в работе [8]. Механизм реакции азотирования в общем сводится к диффузионному массопереносу азота в глубь металла и образованию твердого раствора. Обычная

Таблица 1. Изменение фазового состава композиции Ti–Si после термического отжига с $T = 500^\circ\text{C}$

$d, \text{Å}$	τ, min			
	1	5	15	30
3.54	Ti_3O_5	Ti_3O_5	Ti_3O_5	Ti_3O_5
3.14	Ti_3O_5	Ti_3O_5	Ti_3O_5	Ti_3O_5
2.69	—	TiSi	TiSi	TiSi
2.68	Ti_3O_5	Ti_3O_5	Ti_3O_5	Ti_3O_5
2.44	—	TiSi	TiSi	TiSi
2.35	Ti	—	—	—
2.34	—	TiSi	TiSi	TiSi
2.24	Ti	—	—	—
2.19	—	TiSi	TiSi	TiSi
1.73	Ti	—	—	—
1.48	Ti	—	—	—

Примечание. d — межплоскостные расстояния, τ — время обработки.

Таблица 2. Изменение фазового состава композиции Ti–Si после комбинированной обработки с $T = 500^\circ\text{C}$ и одновременным лазерным воздействием с $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$, $E = 55$ mW

$d, \text{Å}$	τ, min			
	1	5	15	30
2.69	—	TiSi	TiSi	TiSi
2.44	—	TiSi	TiSi	TiSi
2.39	—	Ti_3O	Ti_3O	Ti_3O
2.35	Ti	—	—	—
2.34	—	TiSi	TiSi	TiSi
2.24	Ti	—	—	—
2.19	—	TiSi	TiSi	TiSi
2.17	—	Ti_3O	Ti_3O	Ti_3O
1.73	Ti	—	—	—
1.68	—	Ti_3O	Ti_3O	Ti_3O
1.48	Ti	—	—	—
1.42	—	Ti_3O	Ti_3O	Ti_3O

Таблица 3. Изменение фазового состава композиции Ti–Si после термического отжига в атмосфере особо чистого азота при $T = 500^\circ\text{C}$

$d, \text{ \AA}$	$\tau, \text{ min}$			
	1	5	15	30
3.54	Ti ₃ O ₅			
3.28	–	–	TiO ₂	TiO ₂
3.24	–	–	TiO ₂	TiO ₂
3.14	Ti ₃ O ₅			
2.69	Ti	–	–	–
2.68	Ti ₃ O ₅			
2.56	–	TiSi	TiSi	TiSi
2.48	–	TiN	TiN	TiN
2.44	–	TiSi	TiSi	TiSi
2.34	Ti	–	–	–
2.32	Ti ₂ N	Ti ₂ N	Ti ₂ N	Ti ₂ N
2.25	Ti ₂ N	Ti ₂ N	Ti ₂ N	Ti ₂ N
2.24	Ti	–	–	–
2.19	–	TiSi	TiSi	TiSi
2.16	–	–	TiO ₂	TiO ₂
2.09	–	TiN	TiN	TiN
1.76	Ti ₂ N	Ti ₂ N	Ti ₂ N	Ti ₂ N
1.47	–	TiN	TiN	TiN

гетеродиффузия переходит в реакционную диффузию с образованием нитридных фаз. Скорость образования нитридов лимитируется либо скоростью реакции, либо диффузионным массопереносом азота через слой уже образовавшегося нитрида [9–11]. Как показывает сравнительный анализ, скорость взаимодействия титана с азотом значительно ниже, чем с кислородом. Это обусловлено тем, что при одних и тех же температурах скорость поглощения азота титаном в 7 раз меньше, чем кислорода. Объяснить это явление, по-видимому, можно конфигурацией атомов. Атом кислорода имеет конфигурацию S^2P^4 и стремится ее достроить до S^2P^6 ; у азота конфигурация S^2P^3 , при этом имеется тенденция как к достройке S^2P^6 оболочек, так и к потере одного электрона с образованием SP^3 , что также служит фактором замедления диффузии по сравнению с кислородом [10]. Следовательно, когда имеется склонность к поверхностному окислению, увеличение содержания кислорода затрудняет азотирование. Азот способен при соединении с металлами принимать их электроны с достройкой до стабильной в энергетическом отношении конфигурации S^2P^6 или отдавать электроны с образованием стабильной конфигурации SP^3 . В первом случае образующиеся соединения обладают четко выраженной ионной связью, во втором случае — типичной металлической, причем в одном случае им сопутствует большая или меньшая доля ковалентной связи.

Известно, что d -переходные металлы IV группы (Ti, Zr, Hf), V группы (V, Nb, Ta) при соответствующих условиях довольно легко взаимодействуют с молекулярным азотом, образуя соответствующие соединения.

Температурный коэффициент процессов образования нитридов переходных металлов лежит в пределах 25–35 kcal/mol [12].

При термическом отжиге композиции титан–кремний в азоте и одновременном лазерном воздействии с $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ ($h\nu = 1.96 \text{ eV}$) мощностью 55 mW фазовый состав композиции претерпевает значительные изменения. Анализ табл. 4 показывает, что в данном случае при малых временах отжига (1 и 5 min) процессы окисления и азотирования подавляются. С увеличением времени обработки $\tau = 15 \text{ min}$ в пленках образуется нитрид титана Ti₂N (см. рисунок, d), а при 30 min — TiN. Отсутствие при отжиге с $\tau = 1$ и 5 min низшего оксида с высокой концентрацией кислорода Ti₃O₅ и нитридов титана обусловлено тем, что дополнительное облучение отжигаемой композиции пучком фотонов с энергией $h\nu = 1.96 \text{ eV}$ при определенной плотности потока подавляет процессы окисления и азотирования, растворенные атомы кислорода и азота становятся „химически“ неактивными [13]. Для полного подавления образования оксидов и нитридов в композиции титан–кремний при термическом отжиге в атмосфере азота необходима более высокая мощность падающего лазерного воздействия длиной волны $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ (пучок фотонов $h\nu = 1.96 \text{ eV}$), так как в результате термического отжига в азоте происходит взаимодействие кислорода и азота с поверхностью композиции (пленкой титана) и для нейтрализации связей M–O и M–N требуется более высокая плотность потока фотонов. Результаты, полученные методом электронографии, коррелируют с результатами, полученными методом ЭСХА.

Таблица 4. Изменение фазового состава композиции Ti–Si после комбинированной обработки с $T = 500^\circ\text{C}$ и одновременным лазерным воздействием в азоте с $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$, $E = 55 \text{ mW}$

$d, \text{ \AA}$	$\tau, \text{ min}$			
	1	5	15	30
3.28	–	–	TiO ₂	TiO ₂
3.24	–	–	TiO ₂	TiO ₂
2.71	–	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	–
2.69	–	TiSi	TiSi	TiSi
2.56	Ti	Ti	–	–
2.48	–	–	–	TiN
2.44	–	TiSi	TiSi	TiSi
2.34	Ti	Ti	–	–
2.33	–	Ti ₃ O	Ti ₃ O	Ti ₃ O
2.32	–	–	Ti ₂ N	Ti ₂ N
2.25	–	–	Ti ₂ N	Ti ₂ N
2.24	Ti	Ti	–	–
2.19	–	TiSi	TiSi	TiSi
2.18	–	Ti ₃ O	Ti ₃ O	Ti ₃ O
2.16	–	–	TiO ₂	TiO ₂
2.09	–	–	–	TiN
1.76	–	–	Ti ₂ N	Ti ₂ N
1.70	–	Ti ₂ O ₃	Ti ₂ O ₃	–
1.47	–	–	–	TiN

Таблица 5. Электрофизические параметры контакта титан–кремний

$T, ^\circ\text{C}$	τ, min	ϕ, eV	U, V	n
Исходный образец		0.55	6	1.17
После термического отжига				
500	1	0.56	7	1.16
	5	0.56	8	1.16
	15	0.56	9	1.16
	30	0.57	15	1.12
После термического отжига и лазерного воздействия				
500	1	0.56	8	1.16
	5	0.56	8	1.16
	15	0.56	9	1.09
	30	0.57	12	1.07
После термического отжига в особо чистом азоте				
500	1	0.54	8	1.17
	5	0.54	8	1.17
	15	0.53	10	1.18
	30	0.52	12	1.19
После термического отжига с лазерным воздействием в среде особо чистого азота				
500	1	0.56	8	1.16
	5	0.56	8	1.16
	15	0.56	10	1.17
	30	0.54	12	1.18

Примечание. ϕ — высота барьера Шоттки, U — напряжение пробоя, n — коэффициент идеальности.

Изменение фазового состава композиции Ti–Si влечет изменение электрофизических параметров контакта. Вольт-амперная характеристика исходного образца контакта имела несимметричную форму, напряжение пробоя 6 В, что свидетельствует о наличии диоксида кремния SiO₂ между кремниевой подложкой и пленкой титана. Результаты измерения электрофизических параметров контакта после обработки сведены в табл. 5. Термический отжиг контакта стимулирует уменьшение концентрации различных дефектов диэлектрической пленки SiO₂ на границе раздела металл–кремний. Диффузия кислорода приводит к увеличению толщины диэлектрического слоя, о чем свидетельствует увеличение напряжения пробоя. Высота барьера Шоттки при термическом отжиге увеличивается, а при отжиге в атмосфере азота уменьшается. При обработке в контактной области перехода металл–кремний изменяется плотность поверхностных состояний на кремнии, что и оказывает влияние на высоту барьера. Вольт-амперные характеристики контакта оценивались по коэффициенту идеальности n , который определяется по эксперимен-

тальным зависимостям [7] (табл. 5). Показано, что при увеличении времени отжига композиции коэффициент идеальности уменьшается, а при отжиге в атмосфере азота он увеличивается. Это связано с изменением диэлектрических параметров оксидного слоя на границе раздела и изменением концентрации электронных ловушек при обработке. Следовательно, на электрофизические параметры контакта влияют изменение фазового состава композиции титан–кремний, образование нитридов и оксидов титана, изменение границы раздела композиции. Граница раздела преобразуется от Ti/SiO₂/Si у исходного образца до Ti_xO_y/TiSi; Ti_xO_y, Ti_mN, TiSi/SiO₂/Si у образцов после различного вида обработки.

Таким образом, комбинированная обработка композиции титан–кремний в азоте позволяет формировать выпрямляющий контакт с определенным фазовым составом и, как следствие, с определенными, заранее заданными электрофизическими свойствами.

Список литературы

- [1] Алимов Д.Т., Тюгай В.К., Хабибулаев П.К. и др. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. Вып. 11. С. 3065–3067.
- [2] Чапланов А.М., Шибко А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1989. Т. 53. № 6. С. 1111–1114.
- [3] Ian W., Boyd I.W. // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 109–110. P. 538–543.
- [4] Zhand I.Y., Boyd I.W. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 2964–2966.
- [5] Нуприенок И.С., Шибко А.Н. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 9. С. 45–48.
- [6] Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майсела, М. Глэнга. М.: Сов. радио, 1977. Т. 1. 664 с.
- [7] Родерик Э.Х. Контакты металл–полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
- [8] Кипарисов С.С., Левицкий Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1972. 160 с.
- [9] Sumi H., Inoue H., Sugano Y. // Jap. J. Appl. Phys. Pt 1. 1997. Vol. 36. P. 595–600.
- [10] Kheyrandish H., Colligan J.S., Kim J.K. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 1994. Vol. 12. N 5. P. 2723–2727.
- [11] Андриевский Р.А., Вольдман Г.М., Леонтьев М.А. // Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 4. С. 729–732.
- [12] Лютая М.Д. // Методы получения, свойства и применение нитридов. Киев, 1972. С. 6–13.
- [13] Чапланов А.М., Шибко А.Н. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 11. С. 1477–1479.