

06;07;12

© 1993 г.

ВЛИЯНИЕ НАНОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЫ Ti-Si

Г.Д. Ивлев, И.С. Нуприенок, А.М. Чапланов, А.Н. Шибко

Представлены результаты исследования наносекундного воздействия излучения рубинового лазера на структурное состояние тонкопленочной системы титан-кремний и изучено влияние лазерного облучения на электрофизические характеристики контакта металл-полупроводник. В исследованном интервале изменения плотности энергии облучения в системе Ti-Si возможны как твердофазное взаимодействие пленки и подложки, позволяющее получить барьер Шоттки с вольт-амперной характеристикой, близкой к идеальной, так и жидкофазные процессы, обеспечивающие формирование омического контакта.

Импульсная лазерная обработка тонкопленочных систем металл-кремний представляет интерес, в частности, как метод формирования силицидных приборных структур [1], позволяющий локализовать область теплового воздействия и тем самым исключить нежелательные термостимулированные процессы во всем объеме полупроводникового кристалла. Среди металлов, химически реагирующих с кремнием, следует выделить титан, дисилицид которого характеризуется наибольшей электропроводностью [2]. Взаимодействие пленки титана с кремнием может происходить в твердофазном процессе под действием некогерентного импульсного оптического излучения [2], а также через плавление, что достигается наносекундным лазерным нагревом системы Ti-Si [3]. Определенные изменения ее структурного состояния возможны и при допороговых, не вызывающих плавления режимах импульсного воздействия лазерного излучения [4,5]. Это направление исследований, однако, представлено лишь отдельными экспериментами, и пока нет ясного представления о последовательности структурных изменений состояния контакта Ti-Si вследствие наносекундного лазерного нагрева.

В данной работе исследовано воздействие моноимпульсного пучка рубинового лазера на тонкопленочную систему Ti-Si в зависимости от плотности энергии облучения W .

Пленку титана толщиной 100 нм на пластине (111) кремния напыляли в вакууме $3 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре подложки $\sim 100^\circ\text{C}$. Образцы облучались в экспериментальных условиях [6] при диаметре лазерного пятна до 5 мм, длительности импульса 70 нс и величине W , варьируемой

Таблица 1. Фазовый состав и межплоскостные расстояния в композиции Ti-Si после лазерного облучения

W, Дж/см ²							
0.53		1		1.5		2.5	
d, Å	Фазовый состав	d, Å	Фазовый состав	d, Å	Фазовый состав	d, Å	Фазовый состав
2.27	Ti	2.57	Ti ₅ Si ₃	2.39	Ti ₅ Si ₃	2.42	TiSi
2.11	Ti ₂ O ₃	2.18	Ti ₅ Si ₃	2.32	TiSi	2.07	TiSi
1.47	Ti ₂ O ₃	1.67	Ti ₅ Si ₃	2.10	Ti ₅ Si ₃	1.81	TiSi ₂
1.31	Ti	1.45	Ti ₅ Si ₃	2.03	TiSi	1.32	TiSi ₂
1.24	Ti	1.43	TiSi	1.42	TiSi	1.24	TiSi ₂
1.11	Ti	1.24	TiSi	1.24	TiSi	1.09	TiSi ₂

в интервале $\sim 0.5 \dots 2.5$ Дж/см². Анализ фазового состава поверхности и поверхностных слоев при послойном стравливании проводили методом дифракции быстрых электронов на отражение в электронном микроскопе JEM-120. Об изменении электрофизических параметров системы Ti-Si при лазерном облучении судили по вольт-амперным и вольт-фарадным характеристикам, измеренным на тестовых образцах с площадью пленки $0.7 \cdot 10^{-3}$ см².

По данным электронографии исходные пленки титана являлись поликристаллическими со средним размером зерен $\sim 10-15$ нм. На поверхности при величинах $W \simeq 0.53$ и 0.65 Дж/см² образуется один из низших оксидов титана Ti₂O₃ (рис. 1, табл. 1), т.е. происходит взаимодействие Ti, инициируемое лазерным облучением, с атомами кислорода, захваченными в процессе осаждения (содержание его в пленке может достигать 20 ат.%) [3]), а также с адсорбированными на поверхности пленки из воздушной среды.

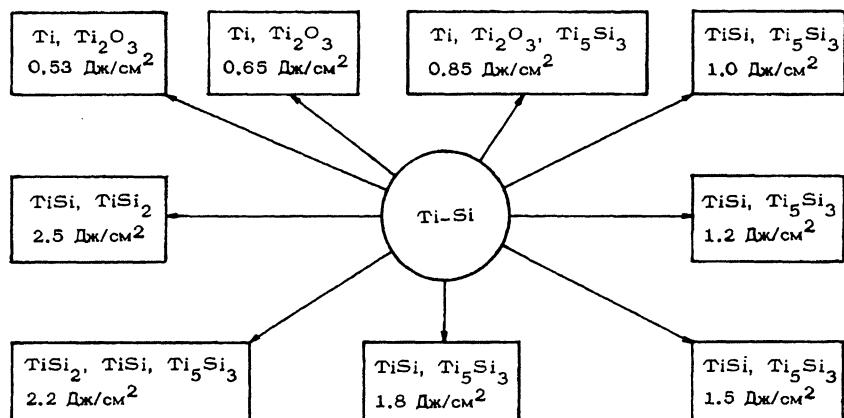


Рис. 1. Фазовый состав поверхности образцов тонкопленочной системы Ti-Si, облученных при ряде плотностей энергии моноимпульсного излучения рубинового лазера.

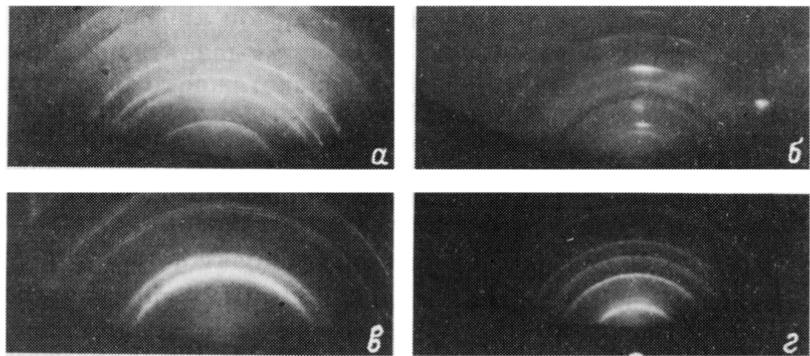


Рис. 2. Электронограммы поверхности системы Ti-Si, модифицированной импульсным лазерным нагревом исходного образца (а) и при обработке с плотностью падающей энергии $W = 0.53$ (б) 1.5 (в), 2.2 Дж/см 2 (г).

При послойном стравливании было обнаружено, что вблизи границы раздела титан–кремний образуется силицид титана Ti_5Si_3 . Его образование происходит вследствие диффузии кремния по границам зерен в пленку титана и появления перенасыщенного твердого раствора титана в кремнии, из которого при охлаждении формируется силицид титана. Следует отметить, что при $W \approx 0.65$ Дж/см 2 на границе раздела формируется соединение $TiSi$, в то время как на поверхности происходит образование оксида титана Ti_2O_3 .

На электронограммах образцов, облученных при $W \approx 0.85$ Дж/см 2 , наряду с рефлексами, относящимися к Ti_2O_3 , присутствовали рефлексы, характерные для соединения Ti_5Si_3 , появление которого на поверхности свидетельствует о том, что указанная плотность энергии облучения уже достаточна для инициирования миграции атомов Si на всю толщину пленки титана. При этом на границе раздела формируются уже соединения $TiSi$ и $TiSi_2$, что свидетельствует о насыщении пленки титана кремнием. Фазовый состав поверхности пленок, облученных в интервале плотностей энергии $\sim 1 \dots 1.8$ Дж/см 2 , практически одинаков и состоит из двух композиций — $TiSi$ и Ti_5Si_3 (табл. 1). Примечательно, что при $W \approx 1$ Дж/см 2 и выше окисел Ti_2O_3 не образуется. По-видимому, это обусловлено аномальной диффузией кремния в титан, в результате которой происходит образование твердого раствора кремния в титане, что препятствует его окислению [7]. Повышение W до 2.2 Дж/см 2 приводит к образованию диоксида титана наряду с $TiSi$ и Ti_5Si_3 , т.е. наблюдается обогащение пленки кремнием, которое наиболее выражено после облучения при максимальном значении $W \approx 2.5$ Дж/см 2 , когда образуются лишь соединения $TiSi$ и $TiSi_2$. Фазовый состав поверхности облученных образцов идентифицирован по характерному для каждого соединения набору межплоскостных расстояний (табл. 1), найденных из электронограмм (рис. 2).

Взаимодействие титана с кремнием, инициируемое лазерным облучением, приводит к изменению вольт-амперных и вольт-фарадовых характеристик (рис. 3). Высота барьера Шоттки определялась методами ВАХ и ВФХ, приводящими к весьма близким результатам [8]. В соответствии с полученными данными (табл. 2) высота барьера не изменяется после об-

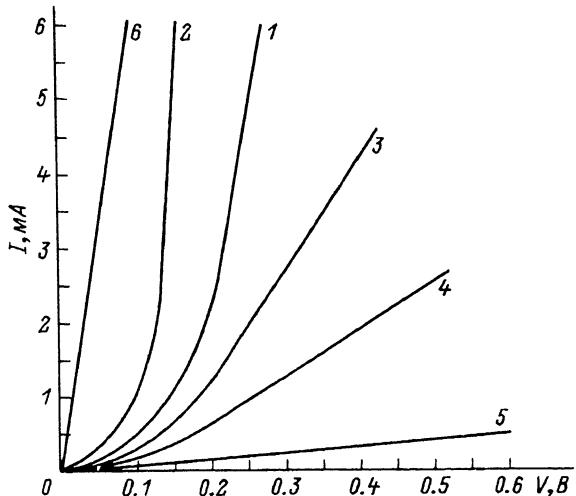


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики образцов, облученных при ряде плотностей энергии лазерного излучения.

1 — исходный образец, 2 — 0.65,
3 — 1.0, 4 — 1.5, 5 — 2.2, 6 —
2.5 $\text{Дж}/\text{см}^2$.

лучения системы Ti-Si при энергии $0.53 \text{ Дж}/\text{см}^2$, однако состояние границы раздела получается неадекватным исходному, о чем свидетельствует изменение фактора неидеальности ВАХ [8]. Фактор неидеальности наиболее близок к 1 у образцов, облученных при $W \approx 0.65 \text{ Дж}/\text{см}^2$. Дальнейшее повышение плотности энергии облучения приводит к последовательному уменьшению высоты потенциального барьера и все большему отклонению вольт-амперной характеристики от идеальной, причем она приближается к линейной ($W \approx 2.2 \text{ Дж}/\text{см}^2$), т.е. выпрямляющей в исходном состоянии контакт Ti-Si становится омическим. Примечателен тот факт, что переходное сопротивление контакта, сформированного при плотности энергии $2.5 \text{ Дж}/\text{см}^2$, значительно (в несколько раз) меньше, чем после облучения при $W \approx 2.2 \text{ Дж}/\text{см}^2$ (рис. 3). Возникает вопрос, в каком агрегатном состоянии происходит взаимодействие пленки титана с кремнием и как изменяется характер взаимодействия по мере повышения плотности энергии лазерного облучения.

Таблица 2. Электрофизические параметры контакта Ti-Si в зависимости от плотности энергии лазерного облучения

$W, \text{Дж}/\text{см}^2$	Высота барьера по ВАХ, эВ	Высота барьера по ВФХ, эВ	Фактор идеальности ВАХ
Исходный	0.58	0.59	1.09
0.53	0.58	0.59	1.06
0.65	0.6	0.62	1.02
0.85	0.57	0.59	1.05
1.0	0.56	0.57	1.07
1.2	0.53	0.54	1.13
1.5	0.49	0.51	1.16
1.8	0.38	0.4	1.27

Порог плавления поверхности монокристаллического кремния в наших экспериментальных условиях составляет $\sim 1 \text{ Дж}/\text{см}^2$ [6]. Наличие пленки титана, отражательная способность которой примерно в 2 раза выше, чем кремния, повышает необходимую для достижения плавления плотность энергии облучения также примерно двухкратно. Имеется в виду плавление титана, температура плавления которого и удельная теплоемкость соответственно на 13% выше и на 18% меньше, чем у кремния. Таким образом, можно считать, что структурные изменения в системе Ti-Si происходят в твердофазном процессе, если $W < 2 \text{ Дж}/\text{см}^2$, а при плотностях энергий 2.2 и 2.5 $\text{Дж}/\text{см}^2$ реализуется жидкофазный режим взаимодействия титана с кремнием.

Как следует из вышеизложенного, моноимпульсный нагрев системы Ti-Si при плотности энергии 0.5–0.6 $\text{Дж}/\text{см}^2$ вызывает частичное окисление титана и вместе с тем изменяет состояние границы раздела, приближая ВАХ барьера Шоттки к идеальной. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что на границе раздела происходит образование силицидов титана, обладающих металлической проводимостью, и в результате формирования TiSi_2 , обладающего наиболее высокой электропроводностью, образуется барьер Шоттки между TiSi_2 и Si p -типа. Повышение W и соответственно температуры поверхностного слоя инициирует диффузию атомов кремния в пленку титана. Диффузионный процесс существенно облегчается вследствие мелкозернистой структуры пленки, что обеспечивает быструю миграцию Si по межзеренным границам. Оценка коэффициента диффузии на расстоянии 0.1 мкм за время $\sim 10^{-6}$ с дает значение $D \simeq 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Эта весьма высокая величина, свойственная не столько твердофазному процессу, сколько диффузии примесных атомов в расплавах. Диффузию же атомов титана в монокристалл кремния можно считать пренебрежимо малой в данных условиях, поскольку даже при температурах, близких к точке плавления Si, соответствующее значение $D < 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ [9]. Следует также отметить, что эффективная диффузия Si в пленку, по-видимому, препятствует образованию Ti_2O_3 ($W > 1 \text{ Дж}/\text{см}^2$), в связи с чем имеющийся в ней кислород оказывается в химически неактивном состоянии.

Варьирование плотности энергии в интервале 1...1.8 $\text{Дж}/\text{см}^2$ в соответствии с вышеизложенным не меняет фазовый состав поверхности облученных образцов, но отражается на электрофизических свойствах сформированной структуры. Можно полагать, что повышение W в этом интервале приводит к возрастанию толщины внутренней прослойки силицидной фазы TiSi_2 , которая обладает наибольшей электропроводностью и фиксируется на поверхности образцов, облученных при $W > 2 \text{ Дж}/\text{см}^2$. Увеличение прослойки TiSi_2 и образование промежуточных силицидных фаз способствуют понижению потенциального барьера контакта, что следует из электрофизических измерений. Линейность вольт-амперной характеристики формируемого контакта, а также малое переходное сопротивление достигаются лишь в результате жидкофазного взаимодействия титана с кремнием. В этом случае ($W \simeq 2.5 \text{ Дж}/\text{см}^2$) происходит взаимная диффузия кремния и титана от границы раздела и следует ожидать образования между слоем TiSi_2 и кремнием переходной области, в частности, вероятно формирование тонкого высоколегированного тита-

ном слоя кремния, обладающего *n*-типом проводимости, за счет образования донорных уровней с энергией ионизации 0.21 эВ [8]. В этой связи отметим, что силицидная фаза TiSi₂ создает с кремнием барьер Шоттки [8], в рассматриваемой же ситуации образуется омический контакт. Это обстоятельство является косвенным подтверждением образования промежуточного слоя, отделяющего TiSi₂ от базового полупроводника, что и следует из сравнения зависимостей 5 и 6 (рис. 3).

На основании полученных результатов можно заключить, что в исследованном интервале изменения плотности энергии моноимпульсного лазерного облучения тонкопленочной системы титан–кремний реализуются как твердофазные процессы, позволяющие создать барьер Шоттки, вольт-амперная характеристика которого приближается к идеальной, так и жидкофазные режимы взаимодействия в системе Ti-Si, в результате которых обеспечивается формирование невыпрямляющего контакта с кремнием.

Список литературы

- [1] Ионная имплантация и лучевая технология / Под ред. Дж.С. Вильямса, Дж. Паута. Пер. с англ. Киев: Наукова думка, 1988. 360 с.
- [2] Борисенко В.Е. Твердофазные процессы в полупроводниках при импульсном нагреве. Минск: Навука і тэхніка, 1992. 248 с.
- [3] Maydell-Ondrusz E., Hemment P.L.F., Stephens K.G. // Thin Solid Films. 1986. Vol. 144. N 2. P. 289–296.
- [4] D'Anna E., Jeggieri G., Luches A. et al. // Proc. Sos. Photo-Opt. Instrum. Eng. 1986. Vol. 668. P. 102–109.
- [5] Чапланов А.М., Шибко А.Н. // Электронная обработка материалов. 1990. № 6. С. 19–22.
- [6] Чапланов А.М., Ивлев Г.Д., Ивашикевич А.Е. // Письма в ЖТФ. 1991. № 23. С. 6–9.
- [7] Надутечко Г.П., Горбунов С.А., Анитов И.С. и др. Новые исследования титановых сплавов. М.: Наука, 1965. 308 с.
- [8] Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т. 2. М.: Мир, 1984. 456 с.
- [9] Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.

Институт электроники
Минск

Поступило в Редакцию
30 июня 1992 г.