

05;07;11;12

Влияние термической обработки и лазерного воздействия на композицию ванадий–кремний

© А.М. Чапланов, А.Н. Шибко

Институт электроники АН Белоруссии,
220841 Минск, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 20 декабря 1995 г.)

Исследовано влияние слабого лазерного воздействия при термической обработке на композицию ванадий–кремний. Определено, что изменение фазового состава контакта обуславливает изменение его электрофизических параметров. Применение комбинированной обработки позволяет формировать выпрямляющий контакт ванадий–кремний с определенными, заранее заданными электрофизическими параметрами.

В последнее время в микроэлектронике стали активно применяться тугоплавкие металлы и их силициды, что обусловлено рядом их термодинамических особенностей, перспективными электрофизическими свойствами, стабильностью при высоких температурах. Одним из способов изменения электрофизических параметров системы металл–полупроводник является термическая обработка, в результате которой происходит изменение электронных состояний на границе раздела. При термическом отжиге системы металл–полупроводник в вакууме протекают, как правило, процессы окисления, что затрудняет использование в технологии изготовления полупроводниковых приборов [1]. Одним из способов, позволяющим влиять на окисление поверхностного слоя, является облучение его во время отжига пучком фотонов с определенной энергией [2,3].

В данной работе проведено исследование фазовых превращений, изменений электрофизических параметров системы V–Si при термической обработке и одновременном лазерном воздействии пучком фотонов с энергией $h\nu = 1.96$ эВ.

Пленку ванадия толщиной ~ 100 нм получали методом термического осаждения на кремний *n*-типа ориентации (111) в вакууме $3 \cdot 10^{-4}$ Па (рис. 1, а). Температура подложки при осаждении составляла 373 К. Кремниевую пластину перед термическим осаждением химически обрабатывали по методу, описанному в работе [4]. Полученные пленки являлись поликристаллическими, мелкодисперсными, средний размер зерна составлял 15–20 нм.

Полученные образцы помещали в вакуумную установку и подвергали термической обработке в вакууме $1.5 \cdot 10^{-4}$ Па и одновременному лазерному воздействию с $\lambda = 0.63$ мкм. Температура отжига $T = 500–700^\circ\text{C}$, время $\tau = 5; 15; 30$ мин, мощность лазера ЛГН-215 изменялась, контролировалась измерителем ИМО-2 в процессе обработки и составляла 25 и 55 мВт.

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 ванадий–кремний была 0.07 мм².

В процессе термического отжига системы без лазерного воздействия в зависимости от времени и температуры отжига образуются на поверхности оксидные фазы, причем с большим содержанием кислорода: V_2O_5 , V_3O_7 . Образование оксидов ванадия обусловлено взаимодействием ванадия с кислородом, адсорбированного пленкой при осаждении и диффундирующим из окружающей среды. Как следует из табл. 1, при температуре отжига 700°C и времени 15 и 30 мин на поверхности пленки ванадия присутствуют оксиды V_2O_5 и VO_2 (рис. 1, б).

При термическом отжиге системы и одновременном лазерном воздействии пучком фотонов мощностью 25 мВт (энергия фотона $h\nu = 1.96$ эВ) фазовый состав оксидов на поверхности изменений не претерпевает (табл. 1). Однако необходимо отметить появление при температуре отжига 700°C и времени 15 и 30 мин на поверхности силицида ванадия V_3Si (рис. 1, в). При данных условиях отжига происходит диффузия кремния в ванадий с образованием силицида.

При повышении мощности лазерного воздействия до 55 мВт фазовый состав поверхности системы состоит

Таблица 1. Изменение фазового состава системы V–Si после термической и комбинированной обработки

T °C								
500			600			700		
τ, мин								
5	15	30	5	15	30	5	15	30
Без лазерного воздействия								
V_3O_7	V_2O_3	V_2O_3	V_3O_7	V_3O_7	V_3O_7	V_2O_3	VO_2	VO_2
V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5
								V_3Si
С лазерным воздействием мощностью 25 мВт								
V_5O_9	V_6O_{13}	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_3O_7	V_3Si	VO_2
V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5
								V_3Si
С лазерным воздействием мощностью 55 мВт								
V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3
V_6O_{13}	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5			

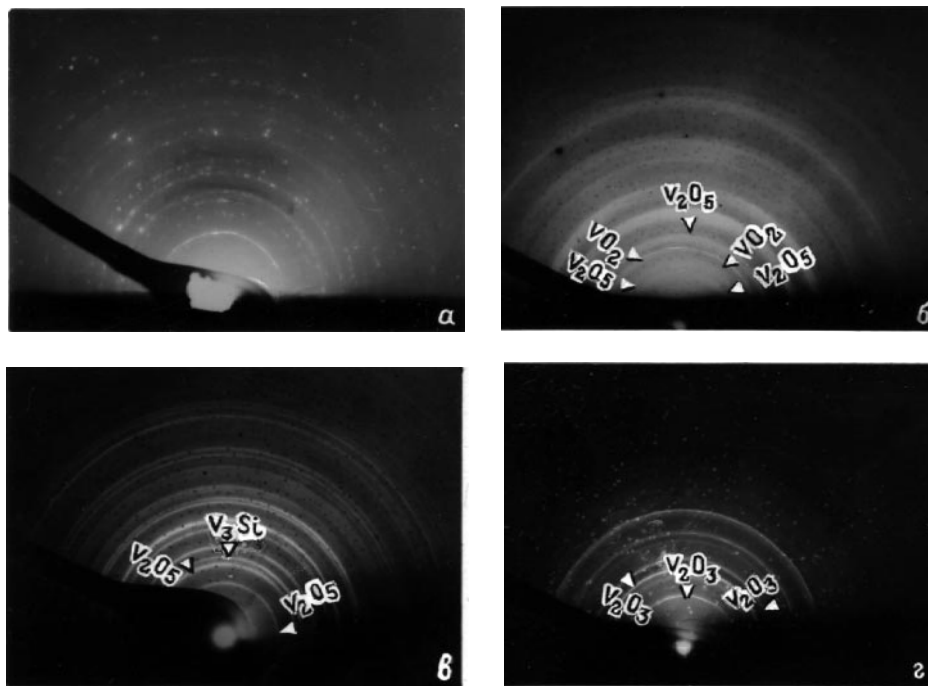


Рис. 1. Электронограммы композиции V-Si: *a* — исходная; *b* — после термической обработки при $T = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 15$ мин; *b* — без лазерного воздействия; *c, d* — с лазерным воздействием мощностью 25, 55 мВт соответственно.

из оксидов V_2O_3 и V_2O_5 , а при температуре отжига 700°C — лишь из V_2O_3 (рис. 1, *z*, табл. 1). Отсутствие оксидов ванадия с высокой концентрацией кислорода обусловлено тем, что дополнительное облучение отжигаемой системы пучком фотонов с энергией 1.96 эВ при определенной плотности потока подавляет процессы окисления, растворенный кислород становится "химически" не активным [6]. Анализируя табл. 1, можно заключить, что при облучении образцов мощностью 55 мВт на поверхности системы отсутствуют оксиды V_3O_2 , VO_2 и силицид V_3Si . Кванты света взаимодействуют с σ - и π -связями М-О. В результате уменьшается экранировка связей М-М, что препятствует формированию высокооксидных и силицидных фаз на поверхности. Для подавления процессов окисления необходима более высокая мощность падающего лазерного воздействия, так как в результате термического отжига происходит взаимодействие кислорода с поверхностью пленки ванадия и для нейтрализации связей М-О требуется более высокая плотность потока фотонов.

Проведенные исследования методом ЭСХА показали, что при термической обработке композиции V-Si при $T = 500^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ мин и одновременном лазерном воздействии с $\lambda = 0.63$ мкм и мощностью 55 мВт количество кислорода в приповерхностном слое уменьшается. Исследования проводились по пику кислорода 1S (рис. 2). На рис. 3 представлено изменение концентрации кислорода при различных условиях обработки композиции в приповерхностном слое. При лазерном воздействии на нагретую композицию V-Si пучком фотонов происходит поглощение поверхностью кванта

света, в результате чего атомы кислорода переходят в одно из семи состояний, которое характеризуется слабой химической активностью. Это обуславливает появление различных оксидов в зависимости от мощности падающего лазерного излучения с $\lambda = 0.63$ мкм на систему ванадий-кремний при термическом отжиге. Результаты, полученные методом электронной микроскопии и электронографии, коррелируют с результатами, полученными методом ЭСХА.

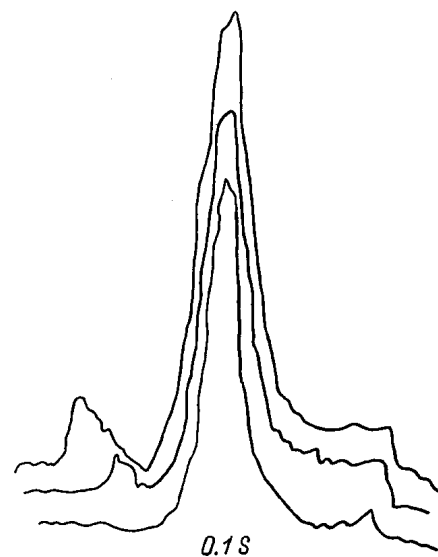


Рис. 2. РФЭС спектр кислорода в композиции V-Si при термическом отжиге и лазерном воздействии с $\lambda = 0.63$ мкм.

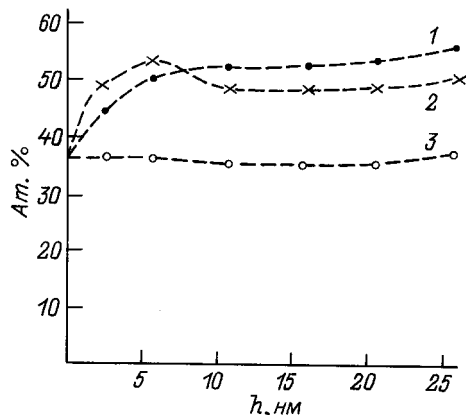


Рис. 3. Изменение атомного процента количества кислорода в приповерхностном слое композиции V-Si: 1 — исходный образец; 2 — после термической обработки при $T = 600^\circ\text{C}$ и $\tau = 10$ мин; 3 — после комбинированной обработки при $T = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ мин и лазерном воздействии с $\lambda = 0.63$ мкм и мощностью 55 мВт.

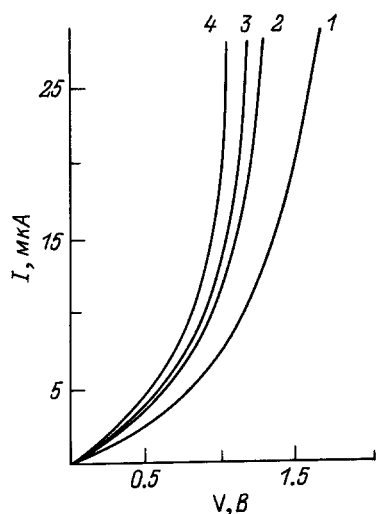


Рис. 4. ВАХ контакта V-Si при термической обработке с $T = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ мин и лазерном воздействии с $\lambda = 0.63$ мкм: 1 — исходный контакт, 2 — после термической обработки, 3 и 4 — после термической обработки и лазерным воздействием мощностью 25 и 55 мВт соответственно.

ВАХ исходного образца системы V-Si имела несимметричную форму, напряжение пробоя 30 В. Это свидетельствует о том, что между осажденной пленкой ванадия и кремнием находится естественный оксид кремния SiO_2 , что подтверждается ЭСХА. На рис. 4 представлены вольт-амперные характеристики системы V-Si в зависимости от условий обработки. Результаты измерения электрофизических параметров после термической и комбинированной обработки сведены в табл. 2. При термическом отжиге происходит уменьшение концентрации различного вида дефектов оксидной пленки на границе раздела металл-полупроводник. Структура SiO_2 стремится к более равновесному состоянию, количество

электронных ловушек уменьшается. При взаимодействии металлов IVa группы Периодической системы элементов с SiO_2 происходит образование и восстановление SiO_2 металлами [7]. Следовательно, при данных условиях обработки происходят диффузия ванадия в SiO_2 и ее частичное восстановление. Это приводит к уменьшению толщины оксида. Вследствие этого при увеличении температуры и времени отжига напряжение пробоя в системе V-Si имеет более низкое значение. В то же время высота барьера Шотки увеличивается (табл. 2). При термическом отжиге системы V-Si 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. 2). Показано, что при увеличении времени и температуры отжига системы 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 температуры и времени отжига ВАХ контакта V-Si стремится к идеальному виду.

Как и ВАХ контакта, параметр a характеризует изменение тока с приложенным напряжением. Значение этого параметра определяется по формулам, представленным в работе [8] и дано в таблице. Параметр a с увеличением температуры и временем отжига увеличивается, что связано с обеднением приконтактной области примесями [8] или уменьшением отрицательного заряда на поверхностных состояниях. Проведенные расчеты показывают, что выполняется неравенство $a < e/(kT)$ при $n > 1$, что позволяет описать образующийся выпрямляющий контакт в рамках диодной теории [9].

Таблица 2. Изменение электрофизических параметров системы V-Si после термической обработки

T	τ	φ_1	φ_2	U_1	U_2	n_1	n_2	a_1	a_2	
Исходный		0.56	0.58	30	20	1.18	1.08	33	36	
	500	5	0.57	0.59	25	20	1.15	1.04	34	37
		15	0.57	0.59	25	20	1.15	1.04	34	37
		30	0.57	0.60	25	15	1.14	1.04	34	37
600	5	0.58	0.60	30	15	1.10	1.04	35	37	
	15	0.58	0.60	15	15	1.09	1.04	36	37	
	30	0.58	0.61	15	10	1.08	1.03	36	38	
700	5	0.59	0.61	20	15	1.08	1.04	36	37	
	15	0.59	0.61	20	15	1.08	1.04	36	37	
	30	0.59	0.61	20	15	1.08	1.04	36	37	

Примечание. В таблицах 2–4 $T, ^\circ\text{C}$ — температурная обработки; τ , мин — время обработки; φ , эВ — высота барьера Шотки; U , В — напряжение пробоя; n — коэффициент идеальности; a — параметр ВАХ; индексы 1 — значения после обработки; 2 — значения после обработки и травления.

Таблица 3. Изменение электрофизических параметров системы V–Si после термической обработки и лазерного воздействия мощностью 25 мВт

T	τ	φ_1	φ_2	U_1	U_2	n_1	n_2	a_1	a_2
500	5	0.58	0.60	20	15	1.10	1.05	34	37
	15	0.58	0.60	15	10	1.06	1.04	37	37
	30	0.58	0.60	15	10	1.06	1.04	37	37
600	5	0.59	0.61	15	10	1.08	1.03	36	38
	15	0.59	0.61	15	15	1.08	1.04	36	37
	30	0.58	0.60	20	15	1.09	1.05	36	37
700	5	0.58	0.60	25	15	1.10	1.05	35	37
	15	0.58	0.60	20	15	1.10	1.05	35	37
	30	0.59	0.61	20	15	1.08	1.04	36	37

Таблица 4. Изменение электрофизических параметров системы V–Si после термической обработки и лазерного воздействия мощностью 55 мВт

T	τ	φ_1	φ_2	U_1	U_2	n_1	n_2	a_1	a_2
500	5	0.59	0.63	15	5	1.04	1.02	37	38
	15	0.59	0.63	15	5	1.04	1.02	37	38
	30	0.59	0.63	15	5	1.04	1.02	37	38
600	5	0.58	0.62	25	10	1.10	1.02	35	38
	15	0.58	0.61	25	10	1.10	1.03	35	38
	30	0.59	0.62	15	10	1.08	1.02	36	38
700	5	0.59	0.62	20	10	1.08	1.02	36	38
	15	0.58	0.60	20	15	1.08	1.05	36	37
	30	0.58	0.60	25	15	1.10	1.05	35	37

При термическом отжиге и одновременном лазерном воздействии на систему V–Si потоком фотонов с энергией $h\nu = 1.96$ эВ происходит изменение ее электрофизических параметров. Увеличивается высота барьера, параметр a , уменьшается напряжение пробоя, коэффициент идеальности. Из сравнения табл. 3 и 4 следует, что при воздействии лазерным пучком с мощностью 55 мВт величина барьера контакта больше, чем при воздействии с мощностью 25 мВт. Различаются также и остальные параметры. Это обусловлено, прежде всего, влиянием фотонов с $h\nu = 1.96$ эВ на химические реакции, происходящие в системе V–Si, стимулированные термическим отжигом и нейтрализацией кислорода [6]. На это указывает уменьшение напряжения пробоя и коэффициента идеальности n . В табл. 2–4 под индексом 2 представлены параметры системы V–Si после снятия поверхностного слоя ~ 10 нм. Эти параметры отличны от параметров, измеряемых сразу после обработки. Например, увеличивается высота барьера контакта. Изменение электрофизических свойств контакта обусловлено тем, что в первом случае измерения проводились системы $V_xO_y/VSi/SiO_2/Si$, а после того, как оксидный слой был снят, измерялась непосредственно система $V_xSi_y/SiO_2/Si$,

что подтверждает метод ЭСХА. Таким образом, изменение высоты барьера на $0.01–0.02$ эВ — это значение параметра, вносимого V_xO_y . Следует отметить, что не наблюдается сильных ”выбросов” в значениях n и a , т.е. при термическом отжиге и одновременном лазерном воздействии на систему V–Si с различной мощностью образуется выпрямляющий контакт.

Список литературы

- [1] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поута. М.: Мир, 1982. 576 с.
- [2] Алимов Д.Т., Тюгай В.К., Хабибулаев П.К. // ДАН УзССР. 1985. № 4. С. 23–28.
- [3] Алимов Д.Т., Тюгай В.К., Хабибулаев П.К. и др. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 3065–3067.
- [4] Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майселла, М. Глэнга. Т. 1. М.: Сов. радио, 1977. 664 с.
- [5] Родерик Э.Х. Контакты металл–полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
- [6] Чапланов А.М., Шибко А.Н. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 11. С. 1477–1479.
- [7] Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
- [8] Стриха В.М. // РИЭ. 1966. Т. 11. № 11. С. 2092–2095.
- [9] Стриха В.М., Бузанева Е.В., Радзиевский И.А. Полупроводниковые приборы с барьером Шоттки. М.: Сов. радио, 1974. 248 с.