

05;07;11;12

Фазовые превращения в системе титан–кремний при лазерной обработке в алканах

© А.М. Чапланов, А.Н. Шибко

Институт электроники АН Белоруссии,
220841 Минск, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 14 января 1998 г.)

Исследованы фазовые превращения, происходящие в композиции титан–кремний при лазерной обработке с $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ в пентане и гексане. Показана зависимость образования карбида, оксидов и силицидов титана от параметров и условий обработки. Фазовые изменения исследовались по всей толщине пленки, изучалось их влияние на электрофизические параметры контакта титан–кремний.

Одним из наиболее перспективных способов получения омических и выпрямляющих контактов является лазерная обработка материалов прежде всего из-за ее быстродействия и локальности обработки интегральных схем [1,2]. В данной работе исследованы фазовые превращения композиции титан–кремний при лазерной обработке в алканах: пентане и гексане.

Пленка титана толщиной 60 нм наносилась на кремниевую подложку *p*-типа ориентации (111) методом электронно-лучевого осаждения. Температура подложки составляла 373 К. Пластина кремния перед осаждением пленки химически обрабатывалась по методу, описанному в [3]. Лазерную обработку композиции Ti–Si проводили лазером ЛТН-103 с $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$. Схема обработки приведена на рис. 1. Облучение проводилось сканирующим лазерным лучом по образцу размером $5 \times 5 \text{ mm}$ в течение 3 с, находящемуся в кювете с алканами: пентаном (C_5H_{12}) или гексаном (C_6H_{14}). С помощью сканатора поверхность образца равномерно обрабатывали в течение 5 с. Мощность лазерного воздействия составляла 1.5–7.0 W и контролировалась в процессе обработки измерителем мощности ИМО-2. Фазовые превращения, происходящие в композиции после лазерной обработки, исследовались методами электронографии и электронно-спектральным и химическим анализом (ЭСХА).

Проведенные исследования показали, что при лазерной обработке системы Ti–Si происходит изменение фазового состава поверхностного слоя. Наблюдаются рост зерен, сопровождаемый миграцией межзеренных границ, перераспределение дефектов в кристаллической решетке. Образуются и растут зародыши карбида, оксидов и силицидов титана.

После лазерной обработки системы Ti–Si в пентане с мощностью воздействия 1.5 W на электронограммах наблюдаются дифракционные кольца, принадлежащие нижним оксидам титана Ti_2O_3 , Ti_3O_5 и карбиду титана TiC (табл. 1). С повышением мощности лазерного воздействия до 4.0 W на электронограммах наряду с кольцами от карбида и оксидов титана появляются дифракционные кольца, относящиеся к силициду титана, обогащенному металлом — Ti_5Si_3 . Оксидные фазы на поверхности композиции образуются вследствие взаимо-

действия пленки с кислородом, адсорбированным пленкой при осаждении, а также из окружающей среды. При лазерной обработке системы титан–кремний в пентане происходит гомолитический разрыв углерод-углеродных связей (крекинг) углеродсодержащей жидкости. Лазерное воздействие сообщает молекулам пентана достаточно энергии для крекинга; при этом происходит взаимодействие атомов углерода с пленкой титана, в результате чего образуется карбид титана. Более подробно образование карбидов металлов при лазерном воздействии на тонкие металлические пленки в углеродсодержащих жидкостях описано в работе [4]. Вследствие диффузии в пленку атомов углерода из окружающей среды в приповерхностном слое происходит образование большого количества пор, расположенных как внутри, так и по границам зерен. При лазерной обработке Ti–Si в пентане с мощностью 7.0 W на электронограммах наряду с перечисленными фазами появляются самые интенсивные рефлексы силицида титана — TiSi. Образование силицидов титана обусловлено диффузией кремния в пленку титана. Высокая концентрация дефектов, границы зерен в металлической пленке значительно облегчают диффузию кремния [1]. Лазерный отжиг стимулирует взаимодиффузию и взаимодействие между титаном и кремнием.

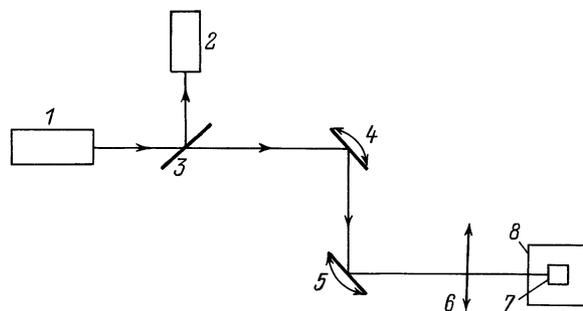


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазер ЛТН-103; 2 — измеритель мощности лазерного излучения ИМО-2; 3 — полупрозрачное зеркало; 4 — зеркало, вращающееся вдоль оси X; 5 — зеркало, вращающееся вдоль оси Y; 6 — фокусирующая линза; 7 — кювета с образцами; 8 — установка ВУП-4.

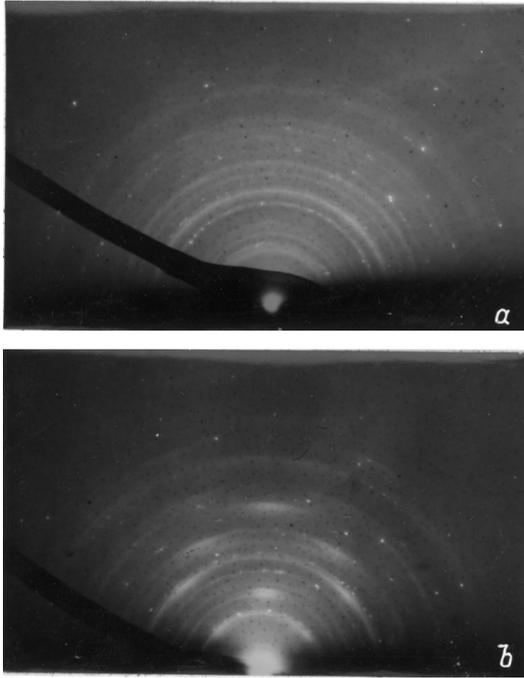
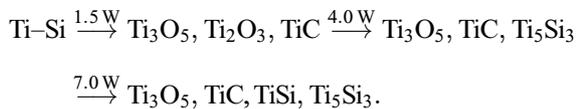


Рис. 2. Электронограммы системы титан–кремний после лазерной обработки в гексане при мощности 1.5 (а) и 7.0 W (b).

Последовательность фазовых превращений отражает кинетику взаимодиффузии в системе Ti–Si с увеличением мощности лазерного воздействия, в результате которого происходит перераспределение атомов титана, углерода, кислорода, кремния, изменение границы раздела титан–кремний. Изменение фазового состава поверхностного слоя системы Ti–Si в зависимости от условий обработки можно представить следующей схемой:



При обработке системы Ti–Si в гексане с мощностью лазерного воздействия 1.5 W на электронограммах наблюдаются рефлексы: TiC, Ti₃O₅, Ti₂O₃ (табл. 2, рис. 2, а). Наряду с данными фазами при увеличении мощности лазерного облучения образуются и растут зародыши фазы — Ti₅Si₃. При обработке системы в гексане с мощностью 7.0 W на электронограмме присутствуют рефлексы фаз: Ti₃O₅, TiC, Ti₅Si₃, TiSi (табл. 2). Анализ результатов, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что существенных различий в фазовых составах при обработке в пентане или гексане нет. Однако при обработке системы в гексане на электронограмме присутствует большее количество дифракционных колец, относящихся к карбиду титана, что свидетельствует об увеличении содержания карбида титана. Поэтому далее по тексту будут обсуждаться результаты, получаемые при обработке системы в гексане.

Для исследования фазовых превращений, происходящих в системе Ti–Si после лазерной обработки в алканах

по всей толщине пленки титана, проводилось стравливание 20 nm толщины пленки. При лазерном воздействии мощностью 1.5 W на Ti–Si в гексане на глубине 20 nm от поверхности наряду с фазами, образовавшимися на поверхности системы, на электронограмме наблюдаются рефлексы силицида титана — TiSi. Рефлексы TiSi относятся к самым интенсивным. Это свидетельствует о том, что уже при мощности обработки 1.5 W на границе раздела титан–кремний происходит образование силицида

Таблица 1. Изменение фазового состава системы Ti–Si при лазерной обработке в пентане

<i>d</i> , Å	<i>E</i> , W		
	1.5	4.0	7.0
4.28	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅
3.54	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅
3.14	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅
2.71	Ti ₂ O ₃	–	–
2.57	Ti ₂ O ₃	–	–
2.51	TiC	TiC	TiC
2.44	–	–	TiSi
2.20	–	Ti ₅ Si ₃	Ti ₅ Si ₃
2.19	–	–	TiSi
2.18	TiC	TiC	TiC
2.11	–	Ti ₅ Si ₃	Ti ₅ Si ₃
2.10	Ti ₃ O ₅	–	–
1.96	–	–	TiSi
1.70	Ti ₂ O ₃	–	–
1.54	TiC	TiC	TiC
1.51	–	Ti ₅ Si ₃	–
1.31	TiC	TiC	TiC

Примечание. *d* — межплоскостные расстояния, *E* — мощность лазерного воздействия.

Таблица 2. Изменение фазового состава системы Ti–Si при лазерной обработке в гексане

<i>d</i> , Å	<i>E</i> , W		
	1.5	4.0	7.0
4.28	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅
3.54	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅
3.14	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅
2.71	Ti ₂ O ₃	–	–
2.57	Ti ₂ O ₃	–	–
2.51	TiC	TiC	TiC
2.44	–	–	TiSi
2.20	–	Ti ₅ Si ₃	Ti ₅ Si ₃
2.19	–	–	TiSi
2.18	TiC	TiC	TiC
2.11	–	Ti ₅ Si ₃	Ti ₅ Si ₃
2.10	Ti ₃ O ₅	–	–
1.96	–	–	TiSi
1.54	TiC	TiC	TiC
1.51	–	Ti ₅ Si ₃	–
1.31	TiC	TiC	TiC
0.97	TiC	TiC	TiC

Таблица 3. Изменение фазового состава системы Ti–Si в гексане после травли пленки по толщине на 20 nm

$d, \text{Å}$	E, W		
	1.5	4.0	7.0
4.28	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	–
3.54	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	–
3.14	Ti ₃ O ₅	Ti ₃ O ₅	–
2.68	TiSi	TiSi	TiSi
2.57	–	–	Ti ₂ O ₃
2.51	TiC	TiC	TiC
2.44	TiSi	TiSi	TiSi
2.34	–	TiSi	–
2.29	–	TiSi ₂	TiSi ₂
2.20	Ti ₅ Si ₃	–	–
2.19	–	TiSi	TiSi
2.18	TiC	TiC	TiC
2.11	Ti ₅ Si ₃	–	–
2.08	–	TiSi ₂	TiSi ₂
1.82	–	–	TiSi ₂
1.70	–	–	Ti ₂ O ₃
1.54	TiC	TiC	TiC
1.48	–	–	Ti ₂ O ₃
1.44	TiSi	TiSi	TiSi
1.40	Ti ₅ Si ₃	–	–
1.39	–	TiSi ₂	TiSi ₂
1.31	TiC	TiC	TiC

титана. С увеличением мощности обработки до 4.0 W наблюдается рост силицида титана TiSi и зарождение TiSi₂, обогащенного кремнием модификации C-54 (табл. 3). Дисилицид титана с решеткой C-54 описан в работе [5]. При мощности лазерного воздействия 7.0 W на электронограммах в одинаковой пропорции присутствуют рефлексы фаз TiSi и TiSi₂ (рис. 2, б). Наряду с силицидами на глубине 20 nm от поверхности присутствуют оксиды и карбид титана. Это обусловлено диффузией атомов углерода в пленку титана и присутствием кислорода, адсорбированного пленкой при осаждении, и его диффузией в пленку вследствие деградации прослойки SiO₂, находящейся на поверхности кремния.

Анализ результатов, приведенных в табл. 4, показывает, что фазовый состав системы после лазерной обработки в алканах с мощностью 1.5–7.0 W на глубине 40 nm от поверхности состоит в основном из силицида и дисилицида титана. На электронограмме от обработанных образцов присутствуют также отдельные рефлексы Si и SiO₂ (tridymite). Сравнение результатов табл. 3 и 4 показывает, что на глубине 40 nm от поверхности отсутствуют оксиды титана и карбид титана. Это обусловлено глубиной диффузии атомов углерода из окружающей среды. Количество кислорода, диффундирующего из прослойки SiO₂ в пленку титана, незначительно и недостаточно для образования оксидов титана. Присутствие силицидов свидетельствует о диффузии атомов кремния через SiO₂ в титан.

Для исследования границы раздела системы после лазерной обработки в алканах с образцов после обработки снималось 50 и 60 nm поверхностного слоя. Результаты исследований представлены в табл. 5. Наряду с рефлексами от дисилицида титана с решеткой C-54 на электронограммах присутствуют рефлексы от SiO₂ (tridymite) и кремния. Таким образом, послойное стра-

Таблица 4. Изменение фазового состава системы Ti–Si после травли пленки 40 nm

$d, \text{Å}$	E, W		
	1.5	4.0	7.0
4.26	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
4.08	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
3.12	Si	Si	Si
2.68	TiSi	TiSi	–
2.44	TiSi	TiSi	–
2.34	TiSi	TiSi	–
2.29	TiSi ₂	TiSi ₂	TiSi ₂
2.19	TiSi ₂	TiSi ₂	TiSi ₂
2.13	–	–	TiSi ₂
2.08	TiSi ₂	TiSi ₂	TiSi ₂
1.96	TiSi	TiSi	–
1.90	Si	Si	Si
1.82	TiSi ₂	TiSi ₂	TiSi ₂
1.63	Si	Si	Si
1.49	TiSi ₂	TiSi ₂	TiSi ₂
1.44	TiSi	–	–
1.39	–	–	TiSi ₂
1.35	–	–	Si
1.31	TiSi ₂	TiSi ₂	TiSi ₂
1.24	TiSi ₂	TiSi ₂	TiSi ₂

Таблица 5. Изменение фазового состава системы Ti–Si $E = 7.0 \text{ W}$ после травли пленки 50 (A) и 60 nm (B)

$d, \text{Å}$	A	B
4.26	SiO ₂	SiO ₂
4.08	SiO ₂	SiO ₂
3.80	SiO ₂	SiO ₂
3.61	–	SiO ₂
3.23	–	SiO ₂
3.12	Si	Si
2.96	SiO ₂	SiO ₂
2.48	SiO ₂	SiO ₂
2.29	TiSi ₂	TiSi ₂
2.19	TiSi ₂	TiSi ₂
2.13	TiSi ₂	–
2.08	TiSi ₂	–
2.07	–	SiO ₂
1.93	–	SiO ₂
1.90	Si	Si
1.63	Si	Si
1.24	Si	Si
1.10	–	Si
1.04	–	Si
0.92	–	Si

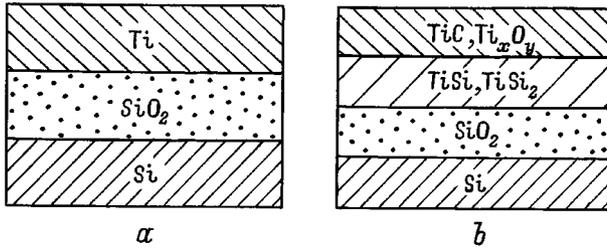


Рис. 3. Схема распределения фазового состава системы титан–кремний по глубине: *a* — исходный образец (без обработки), *b* — после лазерной обработки с мощностью 7.0 W в алканах.

вливание поверхностного слоя позволило проследить изменения фазового состава системы Ti–Si при лазерном отжиге. Фазовый состав меняется следующим образом: Ti/SiO₂/Si к Ti_xO_y–TiC–Ti_nSi_m/TiSi₂–SiO₂/Si в зависимости от расстояния от поверхности. Обращает внимание, что происходит кристаллизация SiO₂ на границе раздела металл–полупроводник, причем происходит ее перемещение в глубь кремния.

Таким образом, при лазерном облучении системы титан–кремний в алканах происходит взаимодействие поверхностного слоя титана с углеродом, что приводит к образованию и росту на поверхности пленки карбида титана, сопровождающееся также окислением титана. В результате диффузии кремния через пленку SiO₂, а также за счет ее деградации происходит образование на границе раздела титан–двуокись кремния силицидов. Вследствие этого приповерхностный слой имеет сложный фазовый состав. Распределение фаз по глубине этого слоя можно представить рис. 3.

Результаты, полученные методом электронографии, коррелируют с результатами, полученными методом ЭСХА.

Изменение фазового состава системы Ti–Si, ее границы раздела влечет изменение электрофизических параметров контакта. Исследование вольт-амперных характеристик проводилось по методу, описанному в работе [6], что позволило определить величину барьера Шоттки, напряжение пробоя, коэффициент идеальности. Проведенные исследования показали, что электрофизические параметры контакта Ti–Si, обработанного в пентане и гексане, в пределах погрешности эксперимента идентичны. Высота барьера Шоттки при обработке увеличивается от 0.55 eV у исходного образца до 0.56 eV при отжиге в алканах, напряжение пробоя соответственно изменяется от 0.5 до 0.8 V. Увеличение высоты барьера Шоттки связано с реактивной диффузией кремния при лазерной обработке и последующим образованием силицида и дисилицида титана. Незначительное изменение значения высоты барьера обусловлено наличием TiSi₂ и подробно объяснено в [1]. Также на величину барьера оказывает влияние изменение плотности поверхностных состояний на полупроводнике при лазерной обработке. К увели-

чению напряжения пробоя приводят перераспределение кислорода, диффузии углерода как в приповерхностный слой, так и в глубину композиции. Влияние примесей в контактах, оказывающих влияние на характеристики полупроводниковых приборов, описано в работе [7].

Таким образом, обрабатывая систему Ti–Si лазерным излучением с $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ в алканах, можно получать контакт с определенным фазовым составом. Обработка в алканах стимулирует образование оксидов, карбида и силицидов титана в зависимости от мощности лазерного излучения и толщины пленки титана. Подвергая композицию лазерной обработке в пентане и гексане можно получать выпрямляющий контакт с определенными электрофизическими характеристиками.

Список литературы

- [1] Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
- [2] Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Кокора А.Н. Лазерная обработка материалов. М.: Машиностроение, 1975. 296 с.
- [3] Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л. Майсела, М. Глэнга. Т. 1. М.: Сов. радио, 1977. 664 с.
- [4] Chaplanov A.M., Shibko A.N. // Phys. St. Sol. (a). 1990. Vol. 120. N 1. P. K37–K40.
- [5] Яценко О.Б., Твердохлебова А.Я., Садычев Э.А. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 3. С. 536–540.
- [6] Родерик Э.Х. Контакты металл–полупроводник. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
- [7] Стриха В.М., Бузанева Е.В., Радзиевский И.А. Полупроводниковые приборы с барьером Шоттки. М.: Сов. радио, 1974. 248 с.