

13,03

## Синтез тонких пленок TiN, Ti и TiSi<sub>2</sub> для контактной системы солнечных элементов

© К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, Д.И. Бакранова, С. Кейнбай, А.А. Турахун, А.А. Султан

Казахстанско-Британский технический университет,  
Алматы, Казахстан

E-mail: rich-famouskair@mail.ru, beisen@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Проанализировано влияние таких параметров осаждения как мощность магнетрона в диапазоне 690–1400 W; температура кремниевой подложки — 23–170°C; расход газа N<sub>2</sub> — 0.9–3.6 l/h; расход газа Ar — 0.06–3.6 l/h; отношение потоков газа N<sub>2</sub>/Ar — 1–60 — на толщину, плотность и состав осажденных пленок. Получена максимальная плотность 5.247 g/cm<sup>3</sup>, соответствующая составу TiN<sub>0.786</sub> = Ti<sub>56</sub>N<sub>44</sub>, при параметрах осаждения: 1200 W; N/Ar = 1.8/0.06 l/h = 30; 0.8 Pa; 320 s; 100°C. При температурах 700–800°C взаимная диффузия атомов титана и кремния через границу раздела приводит к активному зародышеобразованию, формированию нанокристаллов и низкоомных слоев металлизации. Методом рентгеновской дифракции показано, что во время отжига при 700°C (30 min, Ar) образование фазы TiSi<sub>2</sub> вследствие диффузии атомов Ti в кремний вдвое интенсивнее, чем образование Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> при диффузии атомов кремния в титан в результате высокой твердости титана. Средние размеры TiSi<sub>2</sub> уменьшаются с 7.1 до 5.6 nm при 750°C из-за кристаллизации зародышей и увеличиваются до 9.2 nm при 800°C.

**Ключевые слова:** кремний, титан, нитрид титана, диффузионные барьеры, солнечный элемент.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48731.29ks

### 1. Введение

Медь (Cu), обладающая низким удельным сопротивлением ( $1.67 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) и повышенной устойчивостью к электромиграции [1–3], привлекает все большее внимание в качестве материала металлизации. Так как сборка полупроводниковых приборов и солнечных батарей происходит при повышенных температурах, то медь диффундирует в кремниевую подложку, приводя к отказу в работе приборов [3,4]. Медь образует в запрещенной зоне кремния глубокие уровни, на которые захватывает носители заряда, приводя к уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда. Необходимо создавать диффузионные барьеры между медной металлизацией и кремниевой подложкой [1,3,4]. Для этой цели исследователями были исследованы взаимная диффузия и реакция с медью пленок TiN [1,4,5] и др.

J.O. Olowofe и соавторы [6] показали, что системы Cu/TiN<sub>x</sub>/Si и Cu/TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Si оказались стабильными для температур ниже 600°C. Y.S. Gong и соавторы [7] в структуре Cu/TiN/Si при температурах от 400 до 500°C наблюдали миграцию Cu в слое нитрида титана при отсутствии заметного распада TiN. М. Moriуama и соавторы [8] подбором параметров процесса получили крупнозернистые пленки TiN толщиной 25 nm, которые препятствовали диффузии Cu при 850°C в течение 30 min.

Широкое внимание исследователей к TiSi<sub>2</sub> [9–11] обусловлено его использованием в „силицидной“ (self-aligned silicide) технологии изготовления МОП-элементов микроэлектроники. Система TiSi<sub>2</sub>/Si имеет низкие

сопротивления ( $13\text{--}25 \mu\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ ) и высоту барьера Шоттки (0.6 eV), высокотемпературную стабильность и сильную адгезию [9,10]. Силицидный процесс включает операции осаждения пленки Ti на Si; отжиг при температурах ниже 700°C для взаимодиффузии атомов Si и Ti; удаление слоя TiO<sub>2</sub> или остаточного слоя Ti; гомогенизирующий отжиг при 800–900°C [11].

В данной работе осуществлен синтез и исследование пленок титана, нитрида титана и других соединений осажденных методом магнетронного распыления для использования в двухсторонних кремниевых солнечных элементах. Рассмотрено влияние условий осаждения на толщину, плотность и состав осаждаемых пленок.

### 2. Эксперимент

Осуществлено осаждение пленок Ti и TiN<sub>x</sub> на поверхность c-Si с помощью магнетронной установки MAGNA TM-200-01.

Определены плотность и толщина пленок методом рентгеновской рефлектометрии на установке Complexray C6 [12] путем регистрации угловой зависимости коэффициента отражения с использованием двух спектральных линий CuK<sub>α</sub> (0.154 nm) и CuK<sub>β</sub> (0.139 nm).

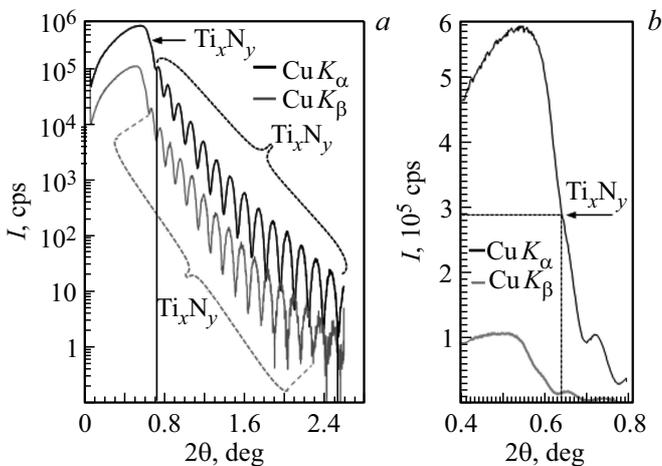
Фазовый состав и структура пленок исследовались методом высокочувствительной фотографической рентгеновской дифракции с применением узкоколлимированного ( $0.05 \times 1.5 \text{ mm}^2$ ) монохроматического (CuK<sub>α</sub>) пучка рентгеновских лучей [13,14]. Интенсивность отра-

жений вдоль дебаеграммы измерялась на микроденситометре MD-100. Микроструктура поверхности изучена с помощью атомно-силового микроскопа JSPM5200 (Jeol, Япония).

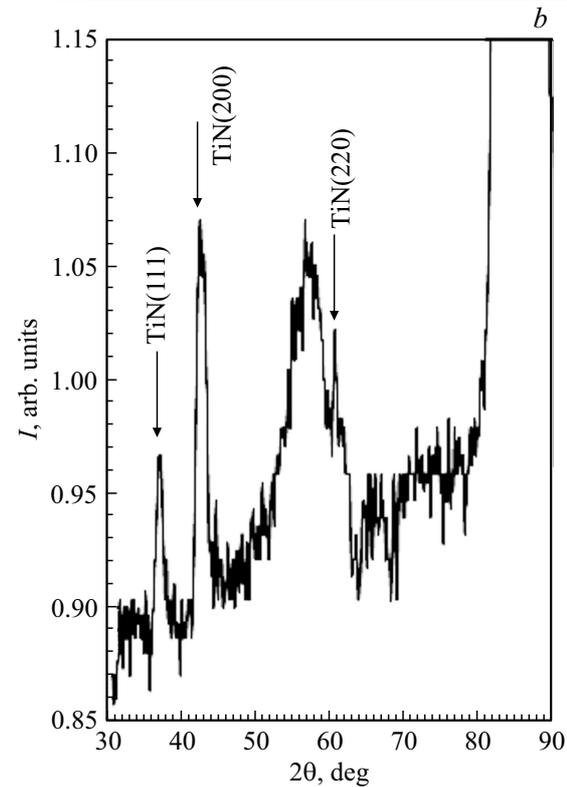
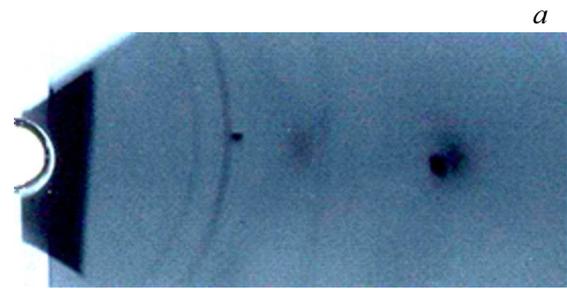
### 3. Результаты и обсуждение

Синтез пленок нитрида титана методом магнетронного распыления возможен при условии, если соотношение расходов азота и аргона N/Ar превышает некоторое минимальное значение. При уменьшении расхода азота происходит осаждение пленки титана, загрязненной не связанным азотом. При максимальной скорости расхода азота 0.91/л на установке MAGNA-200-01 увеличение соотношения расходов газов N/Ar с 0.139 до 0.562 (режим 400 W, 180 s, N<sub>2</sub> — 0.91/л, Ar — 1.61/л, 0.6 Па, 32°C) привело к увеличению плотности пленки TiN<sub>x</sub> с 4.19 до 4.59 г/см<sup>3</sup>, превысив значение плотности титана 4.54 г/см<sup>3</sup>. Был выбран оптимальный режим магнетронного распыления мишени титана: 690 W, 320 s, N<sub>2</sub> — 0.91/л, Ar — 0.51/л, N/Ar = 0.9/0.51/л = 1.80, 0.54 Па, 111°C, приведший к росту плотности пленки.

Методом рентгеновской рефлектометрии обнаружены четкие осцилляции интенсивности, отнесенные к интерференции рентгеновских отражений в слое Ti<sub>x</sub>N<sub>y</sub> на Si (рис. 1, a). Величина критического угла  $\theta_c$  полного внешнего отражения была определена как угол, где интенсивность отражения равна половине главного максимума  $I = I_0/2 = 289016$  импульса, т.е.  $2\theta_c = 0.6439^\circ$ , и  $\theta_c = 5.619$  mrad (рис. 1, b). С помощью программы Henke [15] определено, что значение  $\theta_c$  соответствует плотности 5.21 г/см<sup>3</sup>, занимающей промежуточное значение между плотностями Ti (4.54 г/см<sup>3</sup>) и TiN (5.44 г/см<sup>3</sup>) и близко к плотности слоя TiN<sub>x</sub> = TiN<sub>0.744</sub>. Значение  $x = 0.744$  определено из выражения  $x = x_1 + (x_2 - x_1)(\rho_x - \rho_1)/(\rho_2 - \rho_1)$ ,



**Рис. 1.** Рентгеновская рефлектометрия пленки Ti<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, синтезированной на поверхности c-Si магнетронным распылением (690 W, 320 s, N<sub>2</sub> — 0.91/л, Ar — 0.51/л, 0.54 Па, 100°C), в логарифмическом (a) и натуральном (b) масштабах.



**Рис. 2.** Дебаеграмма тонкой пленки нитрида титана TiN<sub>0.744</sub> на пластине c-Si после осаждения методом магнетронного распыления (690 W, 320 s, N<sub>2</sub> — 0.91/л, Ar — 0.51/л, 0.54 Па, 100°C).

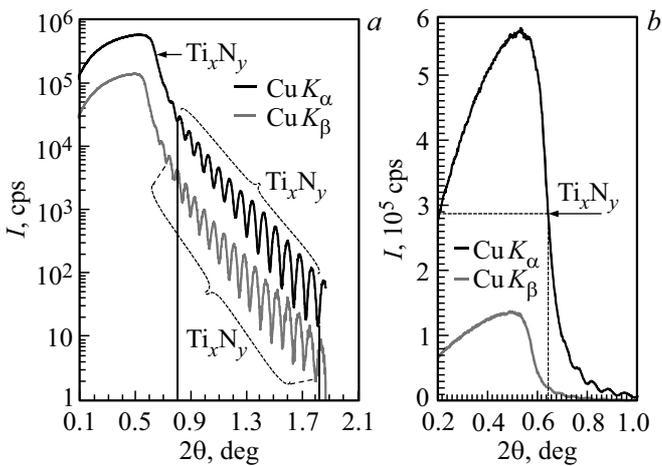
где  $x = n_N/n_{Ti}$ , TiN<sub>1</sub> соответствует стехиометрическому нитриду титана и TiN<sub>0</sub> = Ti. Затем для величин  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 1$ ,  $\rho_1 = 4.54$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_2 = 5.44$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_x = 5.21$  г/см<sup>3</sup> найдена величина  $x = 0.744$ . Из выражения TiN<sub>x</sub> = Ti<sub>1-x/(1+x)</sub>N<sub>x/(1+x)</sub> следует, что TiN<sub>0.744</sub> = Ti<sub>0.57</sub>N<sub>0.43</sub> = Ti<sub>57</sub>N<sub>43</sub>.

Выполнена оценка толщины пленки Ti<sub>57</sub>N<sub>43</sub> по формуле  $d = \lambda/2\theta$  nm, где  $2\theta$  — среднее расстояние между 14 минимумами пика. В случае CuK<sub>α</sub>-излучения  $2\theta = 0.1306^\circ$  и толщина пленки составила  $d \sim 67.7$  nm, в случае CuK<sub>β</sub>-излучения  $\sim 67.9$  nm. От пленки TiN<sub>0.744</sub> наблюдаются три интенсивные линии нитрида титана (рис. 2), соответствующие отражениям от плоскостей TiN(111), TiN(200) и TiN(220).

По специальному заказу регулятор расхода газа RRG2 был заменен и исправлен в программном обеспечении

Интегральная интенсивность  $I_{int}$  рентгеновских линий (объем фазы) и средние размеры  $\epsilon$  нанокристаллов

$T, ^\circ\text{C}$	TiSi <sub>2</sub> (040)		Ti (100)		Ti (102)		Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (402)	
	$I_{int}, \text{a. u.}$	$\epsilon, \text{nm}$	$I_{int}, \text{a. u.}$	$\epsilon, \text{nm}$	$I_{int}, \text{a. u.}$	$\epsilon, \text{nm}$	$I_{int}, \text{a. u.}$	$\epsilon, \text{nm}$
100	—	—	0.0675	3.3	—	—	—	—
700	0.0206	7.1	0.0107	5.3	0.0141	4.4	0.0117	3.2
750	0.0290	5.6	0.0271	5.4	0.0299	3.6	0.0175	2.4
800	0.0241	9.2	0.0277	6.8	0.0258	4.4	0.0218	3.6



**Рис. 3.** Рентгеновская рефлектометрия пленки  $\text{Ti}_{56}\text{N}_{44}$ , синтезированной на поверхности пластины Si магнетронным распылением (1200 W;  $\text{N}_2/\text{Ar} = 1.8 \text{ l/h}/0.06 \text{ l/h} = 30$ ; 0.8 Pa; 320 s,  $100^\circ\text{C}$ ), в логарифмическом (a) и натуральном (b) масштабах.

для увеличения максимального расхода газа  $\text{N}_2$  с 0.91/h до 3.61/h. Интересно, что использование нового RRG2 при расходе азота 0.91/h привело к снижению плотности пленки  $\text{TiN}_x$  с  $5.21 \text{ g/cm}^3$  до  $4.41 \text{ g/cm}^3$ . Выполнены вариации расхода газа  $\text{N}_2$  в пределах 0.9–3.61/h; расхода Ar: 0.06–3.61/h; отношения  $\text{N}_2/\text{Ar}$ : 1–60; мощности магнетрона: 690–1400 W.

При режиме 1200 W;  $\text{N}_2/\text{Ar} = 1.8/0.06 \text{ l/h} = 30$ ; 0.8 Pa; 320 s,  $100^\circ\text{C}$  (рис. 3) была достигнута максимальная плотность пленки  $5.247 \text{ g/cm}^3$ , что соответствует составу  $\text{TiN}_{0.786} = \text{Ti}_{56}\text{N}_{44}$ . Толщина пленки составила 112 nm. Увеличение мощности приводит к росту толщины в пределах 20–143 nm. Отжиг в Ar при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 min вызвал снижение плотности до  $4.46 \text{ g/cm}^3$  и увеличение толщины с 90 до 150 nm вследствие взаимной диффузии атомов Ti и Si.

Осуществлен синтез пленок титана на поверхности кремния (300 W; Ar — 0.061/h, 0.9 Pa; 700 s,  $100^\circ\text{C}$ ) с последующим отжигом при температурах 700, 750,  $800^\circ\text{C}$  в течение 30 min в атмосфере аргона. После осаждения, пленка титана толщиной 303 nm имеет нанокристаллическую структуру кристаллитов  $\alpha$ -Ti с гексагональной плотноупакованной решеткой. На дебаграмме наблю-

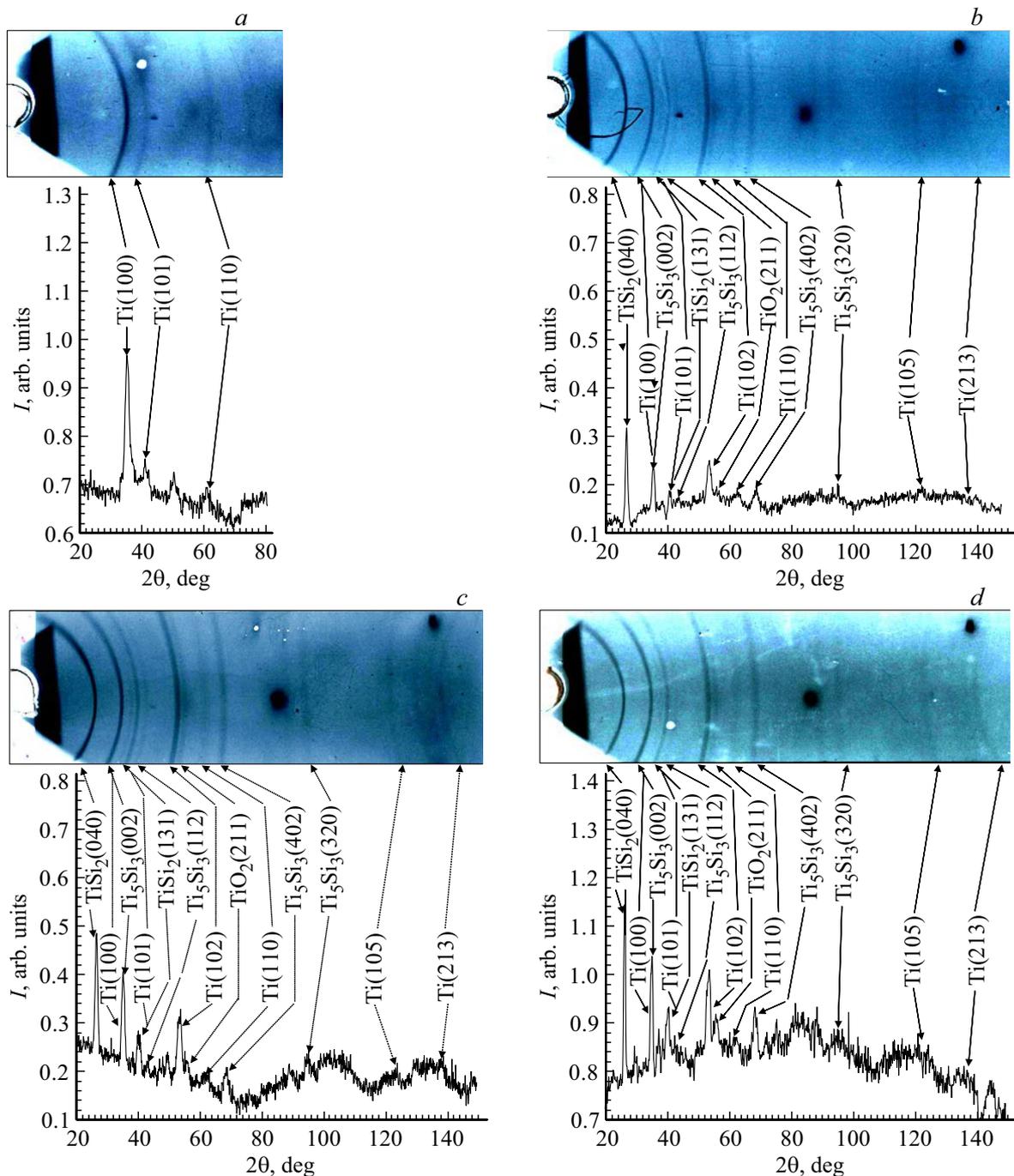
даются 3 рентгеновские линии с индексами Миллера Ti (100), Ti (101) и Ti (110).

Во время отжига ( $700^\circ\text{C}$ , 30 min, Ar) зародыши трансформируются в нанокристаллы титана с высокой степенью совершенства (рис. 4, b). На дебаграмме появляются еще 3 линии титана: Ti (102), Ti (105) и Ti (213). Выявлена нестабильность слоев и интенсивная взаимная диффузия атомов Si и Ti в системе Si-Ti с формированием нанокристаллов  $\text{TiSi}_2$  (2 линии) и  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  (4 линии). Амплитуда линий титана уменьшается после отжига. Интегральная интенсивность рентгеновских линий была приблизительно определена из уравнения (1):

$$I_{int} = \left[ \sum_{n=1}^{n=j-1} I_n \cdot 0.1 - 0.5(I_i + I_j) \cdot (2\theta_j - 2\theta_i) \right] \cdot 0.1. \quad (1)$$

Средние размеры нанокристаллов были оценены методом Джонса [16,17] по формуле Шеррера [17,18]:  $\epsilon = R\lambda/\beta \cdot \cos\theta$ , где  $\epsilon$  — средний размер (nm);  $R = 2.86 \text{ cm}$  — радиус камеры;  $\lambda = 0.1540 \text{ nm}$  — длина волны  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Уширение рентгеновской линии  $\beta$  определяется выражением  $\beta = \sqrt{\beta_s\beta_w}$  [17], где  $\beta_s = B - b$  [18],  $\beta_w = \sqrt{B^2 - b^2}$  [19],  $B$  — полуширина рентгеновской линии с поправкой на дублетную линию  $\text{CuK}\alpha$ ,  $b$  — инструментальный компонент  $B$ . Для измерений интегральной интенсивности и полуширины рентгеновских линий были выбраны наиболее интенсивные линии Ti (102),  $\text{TiSi}_2$  (040) и  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  (402), которые не перекрываются с линиями других фаз, и также интенсивная линия Ti (100), которая может перекрываться с линией  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  (002) слабой интенсивности (10%).

После осаждения пленка состоит из нанокристаллов титана со средним размером  $\sim 3.3 \text{ nm}$  в плоскости (100) (таблица, рис. 5). После отжига при  $700^\circ\text{C}$  (30 min, Ar) объем nano-Ti уменьшается в 6 раз за счет диффузии атомов Ti в Si и образования зародышей и нанокристаллов  $\text{TiSi}_2$  ( $\sim 7.1 \text{ nm}$ , 0.0206 a.u., плоскость (040)), а также встречной диффузии атомов Si в Ti и образования зародышей и нанокристаллов  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  ( $\sim 3.2 \text{ nm}$ , 0.0117 a.u., плоскость (402)) (таблица, рис. 5). Образование фазы  $\text{TiSi}_2$  вследствие диффузии атомов Ti в кремний вдвое интенсивнее, чем образование  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  вследствие диффузии атомов кремния в решетку титана в результате высокой твердости титана. Шестая часть



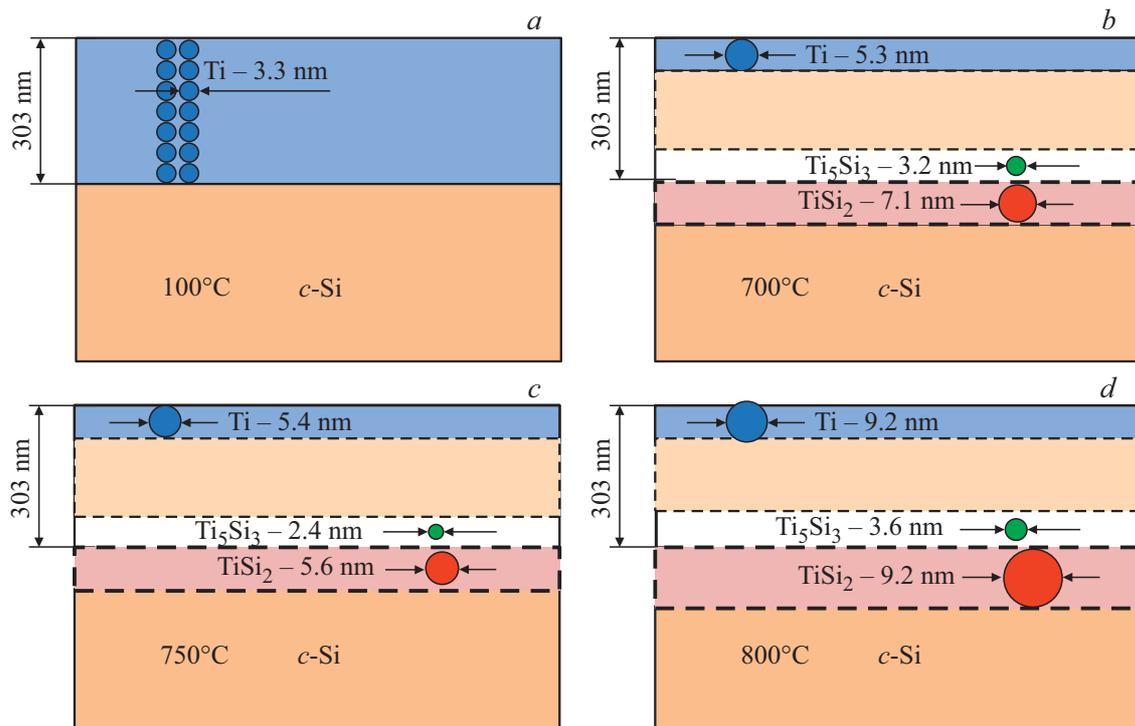
**Рис. 4.** Дебаграмма пленки Ti на c-Si, синтезированной методом магнетронного распыления (300 W, 700 s, Ar — 0.06 l/h, 0.9 Pa, 100°C, 303 nm) после осаждения (a) и отжига при 700 (b), 750 (c), 800°C (d) в течение 30 min.

(0.0107) нанокристаллов титана в верхней части пленки не распалась, а увеличивалась в размерах от 3.3 до 5.3 nm из-за процессов твердофазной кристаллизации.

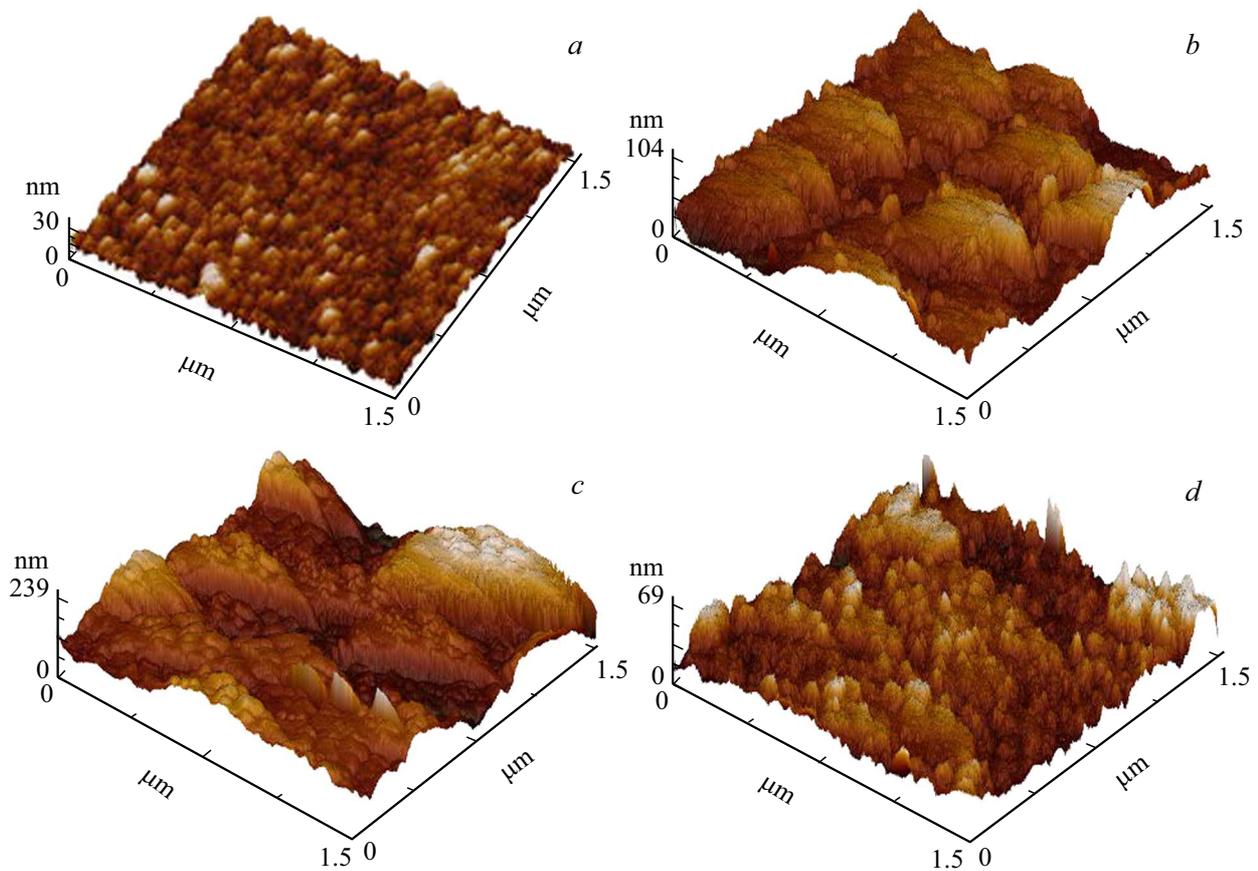
Отжиг при 750°C приводит к увеличению объема nano-TiSi<sub>2</sub> и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> из-за кристаллизации зародышей в смеси Ti-Si и образования мелких нанокристаллов. При этом средний размер нанокристаллов уменьшается. Отжиг при 800°C приводит к росту среднего размера нанокристаллов TiSi<sub>2</sub> и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. При этом объем Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

увеличивается за счет распада верхнего слоя титана, а объем TiSi<sub>2</sub> уменьшается предположительно за счет диффузии титана вглубь кремния.

Атомно-силовая микроскопия показала, что однородная нанокристаллическая структура поверхности титановой пленки (рис. 6, a) во время отжига при 700 и 750°C (рис. 6, b, c) превращается в крупные агломераты размером 300–400 мкм, содержащие нанокристаллы титана. При температуре 800°C (рис. 6, d) агломераты превра-



**Рис. 5.** Тонкая пленка Ti на подложке Si (a) и взаимная диффузия атомов Si и Ti в системе Si–Ti в процессе отжига при температурах 700°C (b), 750°C (c), 800°C (d) в течение 30 min в атмосфере аргона.



**Рис. 6.** Атомно-силовая микроскопия пленки Ti на c-Si, синтезированной методом магнетронного распыления (300 W, 700 s, Ar — 0.06 l/h, 0.9 Pa, 100°C) после осаждения (a) и отжига при 700°C (b), 750°C (c), 800°C (d) в течение 30 min в Ar.

щаются во множество мелких наноструктурированных кристаллов.

#### 4. Заключение

Изучено влияние расхода газов N<sub>2</sub> в пределах (0.9–3.6) л/ч, Ar — 0.06–3.6 л/ч и отношения N<sub>2</sub>/Ar в пределах 1–60, мощности магнетрона — 690–1400 W на формирование кристаллитов TiN, плотность и состав осажденного слоя. При параметрах магнетронного распыления: 1200 W, N/Ar = (1.8 л/ч) = 30, 0.8 Pa, 320 s, 100°C была достигнута максимальная плотность слоя — 5.247 г/см<sup>3</sup>, соответствующая составу TiN<sub>0.786</sub> = Ti<sub>56</sub>N<sub>44</sub>.

Во время отжига при температуре 700°C (30 min, Ar) образование силицида TiSi<sub>2</sub> вследствие диффузии атомов Ti в кремний происходит вдвое интенсивнее, чем образование Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> вследствие диффузии атомов кремния в титан и это обусловлено высокой твердостью титана. Увеличение температуры отжига от 700 до 750°C приводит к уменьшению среднего размера нанокристаллов TiSi<sub>2</sub> с 7.1 до 5.6 nm вследствие кристаллизации зародышей и к увеличению среднего размера до 9.2 nm при 800°C.

#### Благодарности

Авторы благодарят за финансовую поддержку Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (гранты AP05130212, AP05133356, 2018–2020).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] I. Wang, B.J. Raaijmakers, S. Burrow, S. Suthar, K. Redkar, K.-B. Kim. *J. Appl. Phys.* **68**, 5176 (1990)
- [2] J.D. Plummer, M.D. Deal, P.B. Griffin. *Silicon VLSI Technology* (2000).
- [3] C. Lee, Y.-L. Kuo. *JOM* **1**, 44 (2007).
- [4] V.I. Rudakov, V.N. Gusev. *Rus. Microelectron.* **38**, 279 (2009).
- [5] J.E. Lewis, P.S. Ho. *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 423 (1982).
- [6] J.O. Olowolafe, J. Li, J.W. Mayer, E.G. Colgan. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 469 (1991).
- [7] Y.S. Gong, J.C. Lin, C. Lee. *Appl. Surf. Sci.* **92**, 335 (1996).
- [8] M. Moriyama, T. Kawazoe, M. Tanaka, M. Murakami. *Thin Solid Films* **416**, 136 (2002).
- [9] S.P. Murarka. *Silicides for VLSI*. Mir, M, (1986). 176 p.
- [10] Y. Shulga, V.I. Rubzov, Y.C. Dulinets, E.A. Gromovich, Y.G. Borodko, V.G. Glebovsky. *J. Surf. Investig.-X.R.A.* **12**, 110 (1989).
- [11] A.E. Morgan, E.K. Broadbent, K.N. Ritz, D.K. Sadana, B.J. Barrow. *J. Appl. Phys.* **64** 1, 344 (1988).
- [12] A.G. Touryanski, A.V. Vinogradov, I.V. Pirshin. X-ray reflectometer Patent 6041098, US Cl. 378-70. *Official Gazette March* **21**, 2000, 2960 (2000).
- [13] S.A. Kukushkin, K.Kh. Nussupov, A.V. Osipov, N.B. Beisenkhanov, D.I. Bakranova. *Superlat. Microstruct.* **111**, 899 (2017).
- [14] K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, I.V. Valitova, K.A. Mit', D.M. Mukhamedshina, E.A. Dmitrieva. *J. Mater. Sci.-Mater.* **19**, 254 (2008).
- [15] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis. *At. Data Nucl. Data Tables* **54**, 2 (1993). ([http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/)).
- [16] F.W. Jones. *Proc. R. Soc. A* **166**, 16 (1938).
- [17] A. Taylor. *X-ray metallography*. John Wiley & Sons, N.Y.–London (1961).
- [18] P. Scherrer. *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* **26**, 98 (1918).
- [19] B.E. Warren, J. Bischoe. *J. Am. Ceram. Soc.* **21**, 1, 49 (1938).

*Редактор К.В. Емцев*

---

*Публикация трудов Конференции завершена.*