

05;06;12

Межфазные взаимодействия и термодеградация контактных структур $TiN_x(TiB_x)-n-n^+-Si$, стимулированные быстрыми термическими отжигами

© Н.С. Болтовец,¹ В.Н. Иванов,¹ Р.В. Конакова,² В.В. Миленин,² Д.И. Войциховский²¹ Государственное предприятие научно-исследовательский институт „Орион“, Киев, Украина² Институт физики полупроводников НАН Украины,

03028 Киев, Украина

e-mail: konakova@isp.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 9 сентября 2002 г.)

Приведены результаты экспериментальных исследований термической стабильности контактов с барьером Шоттки (БШ) $TiN_x(TiB_x)-n-n^+-Si$, $Au-TiN_x(TiB_x)-n-n^+-Si$ и $Au-Ti(Mo)-TiN_x(TiB_x)-n-n^+-Si$, подвергнутых быстрым термическим отжигам в атмосфере водорода при $T = 400, 600$ и $800^\circ C$. Показано, что структурно-морфологические перестройки в слоях сплавов внедрения (бориды и нитриды титана) и связанные с ними процессы деградации электрофизических характеристик барьера происходят начиная с $600^\circ C$. Обсуждаются возможные причины, приводящие к нарушению барьерных свойств слоев нитридов и боридов титана.

Введение

В последние годы вследствие все возрастающих требований к стабильности электрических контактов металл-полупроводник в твердотельных электронных приборах стал технологически важным поиск новых материалов для металлизации, обеспечивающих устойчивость параметров контактов при экстремальных воздействиях. К числу таких перспективных материалов можно отнести многочисленную группу соединений нитридов, карбидов и боридов переходных металлов III–VI групп периодической системы, обладающих металлоподобными свойствами, химически инертных и термостойких. Несомненным лидером по количеству публикаций является нитрид титана.

Пленки нитрида титана уже применяются в электронике в качестве омических и барьерных контактов [1], но, по-видимому, более перспективным будет их использование как барьеров для диффузии в многослойных тонкопленочных системах металлизации полупроводниковых приборов. Информация о свойствах контактов с использованием сплавов внедрения на основе боридов ограничена, хотя имеющиеся данные свидетельствуют об ослаблении процессов межфазной диффузии, в том числе и реактивной при использовании пленок этих соединений в системах металлизации [2,3].

Широкому применению сплавов внедрения препятствует отсутствие детальной информации, необходимой для понимания процессов, связанных с деградацией и отказом контактных систем, использующих их в системах металлизации. В первую очередь это относится к детальному исследованию природы и свойств переходного слоя, а также возможностей этих слоев как диффузионных барьеров.

В данной работе рассматривается термическая стабильность одиночных слоев сплавов внедрения на осно-

ве Ti, напыляемых на Si, а также влияния на термическую стабильность этих контактов слоев других металлов, используемых в комбинации со сплавами внедрения.

Образцы и методы исследований

Для изготовления образцов использовались стандартные кремниевые $n-n^+$ -эпитаксиальные структуры, полученные методом газовой эпитаксии с толщиной n -слоя $1-2 \mu m$ и концентрацией донорной примеси $8-9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, толщиной n^+ подложки $300 \mu m$ и концентрацией доноров в ней $\sim 2-3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. На поверхность эпитаксиального слоя, подвергнутого химической очистке, наносились слои TiB_x и TiN_x методом магнетронного распыления соединений боридов. Слои нитридов титана получают как из прессованных мишеней стехиометрического состава, так и методами терморективного ионного синтеза. Технологические слои титана, молибдена и золота получали с помощью электронно-лучевого испарения в вакууме $\sim 6.6 \cdot 10^{-4}$ Па. Толщины осажденных слоев не превышали 100 nm . Быстрые термические отжиги (БТО) контактов при температурах $400, 600$ и $800^\circ C$ осуществлялись в течение 60 s в атмосфере водорода.

Для изучения механизмов формирования и устойчивости контактов к термическим воздействиям использовался комплекс методов: растровая электронная микроскопия, оже- и фотоэлектронная спектроскопия, микронзондовый анализ, стационарные вольт-амперные характеристики. Структурные, морфологические исследования и профили распределения компонентов в контактах проводились на металлизированных тестовых структурах размером $10 \times 10 \text{ mm}$, сформированных на $n-n^+-Si$. Вольт-амперные характеристики измерялись на

диолах с барьером Шоттки, диаметром $100\ \mu\text{m}$, изготовленных с помощью фотолитографии в виде прямой мезаструктуры.

Результаты и их обсуждение

а) Контактные структуры на основе TiN_x . Вначале рассмотрим наиболее простую однослойную структуру TiN_x -Si. Для выявления факторов, влияющих на барьерные свойства этих контактов, были исследованы структура, химический состав и морфология пленок TiN_x до и после термических воздействий.

На рис. 1 представлены электронограммы от слоев TiN_x , полученных терморективным ионным синтезом. Размытые дифракционные линии свидетельствуют о квазиаморфном состоянии напыленных пленок. Эти результаты были независимо подтверждены рентгенодифракционными исследованиями. Используя данные рентгеновской дифракции, полученные для слоев нит-

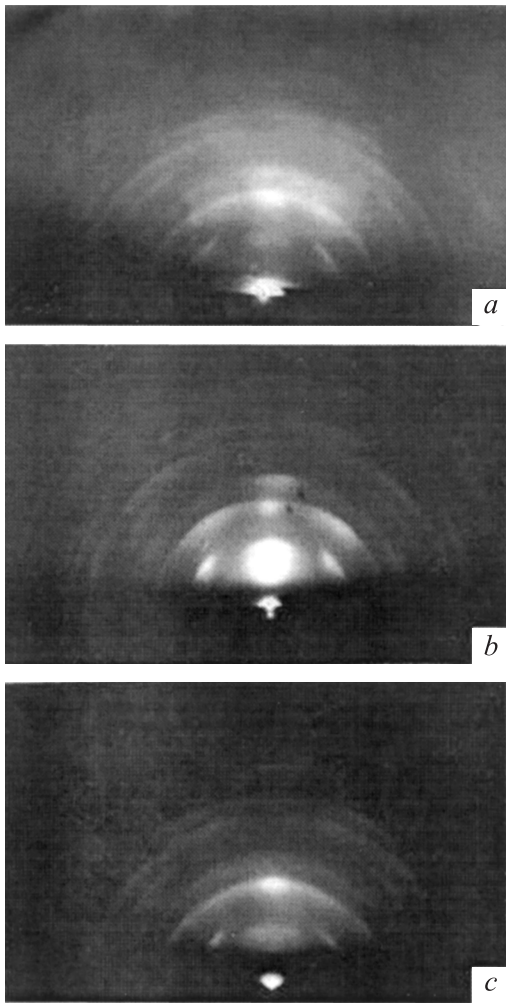


Рис. 1. Электронограммы пленок TiN_x , полученных методом термоионного реактивного синтеза на Si подложку. *a* — исходная; *b, c* — после быстрого термического отжига при $T = 600$ и 800°C .

Таблица 1. Период решетки, макронапряжения и размер блоков когерентного рассеяния слоев TiN толщиной $1\ \mu\text{m}$

Параметр	Слой TiN		
	исходный	600°C	800°C
Количество поликристаллической фазы, %	30	80	95
Период решетки Si a , Å	5.4276(0)	5.4293(0)	5.4292(2)
Период решетки TiN a , Å	4.2524(7)	4.2420(4)	4.2362(2)
Макронапряжения в слоях TiN σ , GPa	3.4	1.3	0.1
Размер блоков TiN L , nm	15.0	20.0	40.0

Примечание. Для расчета макронапряжений в пленках TiN использовалось уравнение [4]

$$\sigma \approx -\frac{E}{\mu} \frac{(d_1 - d_0)}{d_0},$$

где $E \approx 256\ \text{GPa}$ — модуль Юнга TiN [5]; $\mu \approx 0.3$ — коэффициент Пуассона; d_1 — межплоскостное расстояние для совокупности плоскостей, которые вносят вклад в отражение при перпендикулярном падении рентгеновского пучка на образец; d_0 — межплоскостное расстояние для той же совокупности плоскостей в отсутствии напряжений. Величина L оценивалась по формуле [4]: $L = 0.94\lambda/\rho \cos \Theta$, где λ — длина волны рентгеновского излучения, Θ — брегговский угол, $\rho = \sqrt{B^2 - b^2}$, где B — суммарная полуширина линии исследуемого образца, b — инструментальная полуширина эталона.

рид титана, были рассчитаны относительные изменения аморфной и поликристаллической фаз в пленках, размеры зерен (L), периоды решетки (a) и величины макронапряжений (σ) (данные представлены в табл. 1).

Как следует из приведенных результатов, с ростом температуры отжига имеет место рекристаллизация квазиаморфного слоя TiN_x с образованием поликристаллического слоя с размерами зерен $\approx 40\ \text{nm}$. Этот процесс сопровождается уменьшением остаточных напряжений сжатия в пленке TiN_x , причем с уменьшением толщины слоя эти эффекты выражены ярче.

Рекристаллизация напыленных слоев TiN_x при отжиге изменяет не только величину собственных механических напряжений в гетеросистеме, но и должна оказывать влияние на параметры ее переходной области, т.е. в конечном итоге на барьерные характеристики слоя TiN_x . Это предположение было подтверждено исследованиями послойного изменения профиля с помощью оже-электронной спектроскопии (рис. 2). Как следует из этих результатов, заметные изменения в протяженности межфазной границы (МФГ) после отжига имеют место при температурах более 600°C , т.е. в режиме БТО, когда происходят интенсивные структурно-морфологические изменения в пленке TiN_x . Необычным является то, что увеличение протяженности переходного слоя не следует простому обменному механизму формирования МФГ. Так как соединения титана с азотом химически пассивны [6], а присутствующий в пленке кислород находится, по-видимому, в связанном состоянии, формируя оксиды титана и оксинитрид титана, характеристики МФГ TiN_x -Si должны определяться

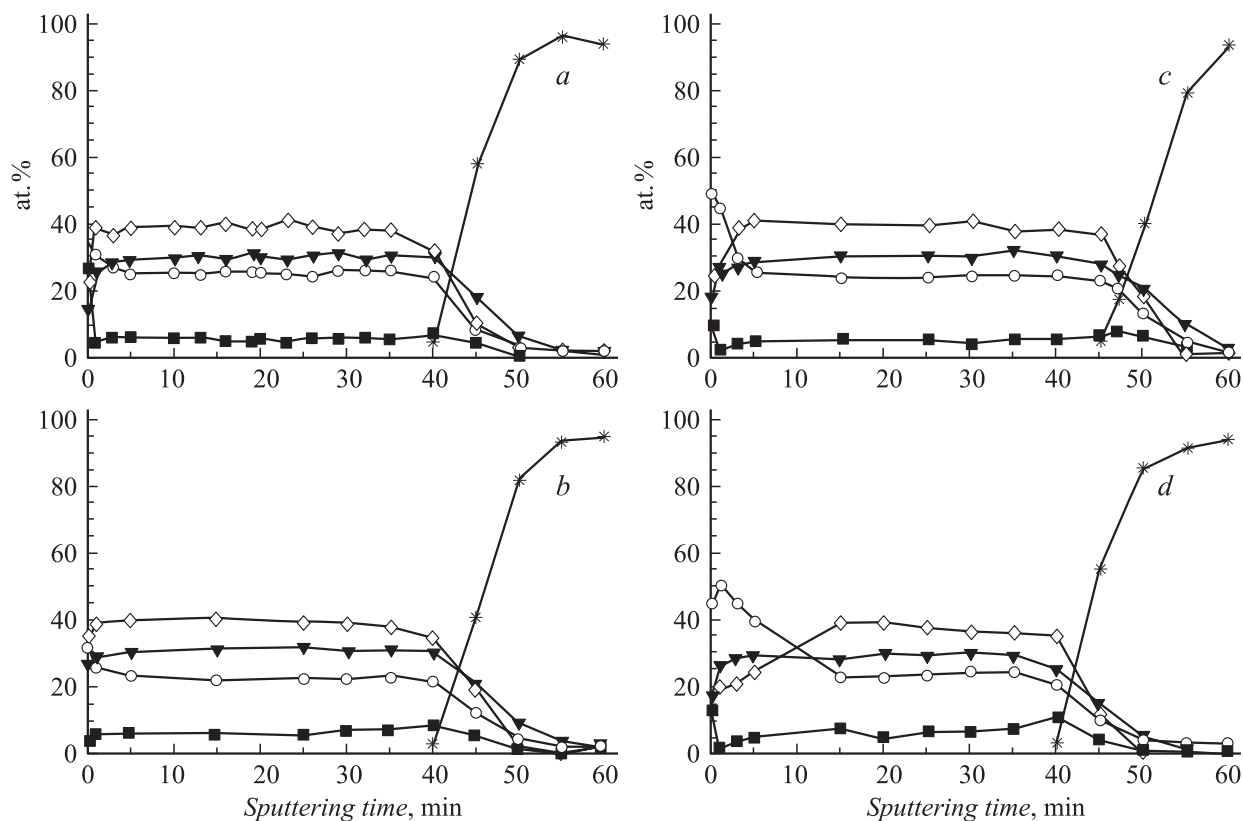


Рис. 2. Профили распределения компонент в контакте TiN_x-Si . *a* — исходный образец; *b-d* — после отжига при $T = 400, 600$ и $800^\circ C$ в течение 60 с в атмосфере водорода. — * — Si, — ▼ — Ti, — ◇ — N, — ■ — C, — ○ — O.

конкурирующими реакциями между $Ti-Si$ и $N-Si$ и зависеть от количества несвязанных или диссоциированных атомов Si, Ti и N и проницаемости слоя TiN_x . Причем для реакции второго типа требуются достаточно высокие температуры, учитывая высокую энергию активации (≈ 3.7 eV) диффузии N в Si [7].

Таким образом, МФГ контактного перехода не является однородной. С ростом температуры отжига структурно-фазовая неоднородность переходного слоя может увеличиваться как вследствие рекристаллизационной, так и диффузионной подвижности, обуславливающих смешение в системе TiN_x-Si и протекание химических реакций между компонентами контактной пары. Однако, учитывая низкую проницаемость слоя TiN_x и отсутствие достаточной концентрации несвязанных атомов Si, можно ожидать сохранение резкой границы раздела (ГР) в гетеропаре вплоть до достаточно высоких температурах отжига, как это и следует из рис. 2.

Следует отметить, что рассмотренная картина химико-структурной трансформации МФГ не учитывает тонкого окисления слоя на поверхности полупроводника. Наличие SiO_2 может существенно ослабить химические процессы в переходном слое, таким образом повысить термостабильность контакта.

Реальный контакт состоит из нескольких пленок разных металлов, чтобы обеспечить разнообразные тре-

бования, предъявляемые к контактной структуре. Эти материалы, взаимодействуя друг с другом, в том числе и с TiN_x , через общие ГР, могут существенно повлиять на барьерные характеристики TiN_x , а следовательно, и электрофизические параметры контактов.

Нами в качестве базовых структур для исследования были выбраны $Au-TiN_x-Si$, $Au-Ti-TiN_x-Si$, $Au-Mo-TiN_x-Si$. Как оказалось, для всех трех типов контактных структур характерен общий механизм деградации с той лишь разницей, что слой молибдена проявляется как дополнительный диффузионный барьер, учитывая низкую растворимость золота в Mo и молибдена в Au [8].

Рассмотрим более детально особенности термической деградации многослойных контактных структур на примере $Au-Ti-TiN_x-Si$.

На рис. 3 представлены результаты исследований морфологии слоевой структуры контакта, подвергнутого быстрым термическим отжигам. В табл. 2 приведены изменения атомного состава в различных участках металлизации (1-4), полученных с помощью электронно-зондового микроанализа.

Из этих результатов следует, что термические отжиги многослойной структуры $Au-Ti-TiN_x-Si$ при температурах менее $400^\circ C$ не сопровождаются структурно-химической перестройкой контактной металлизации.

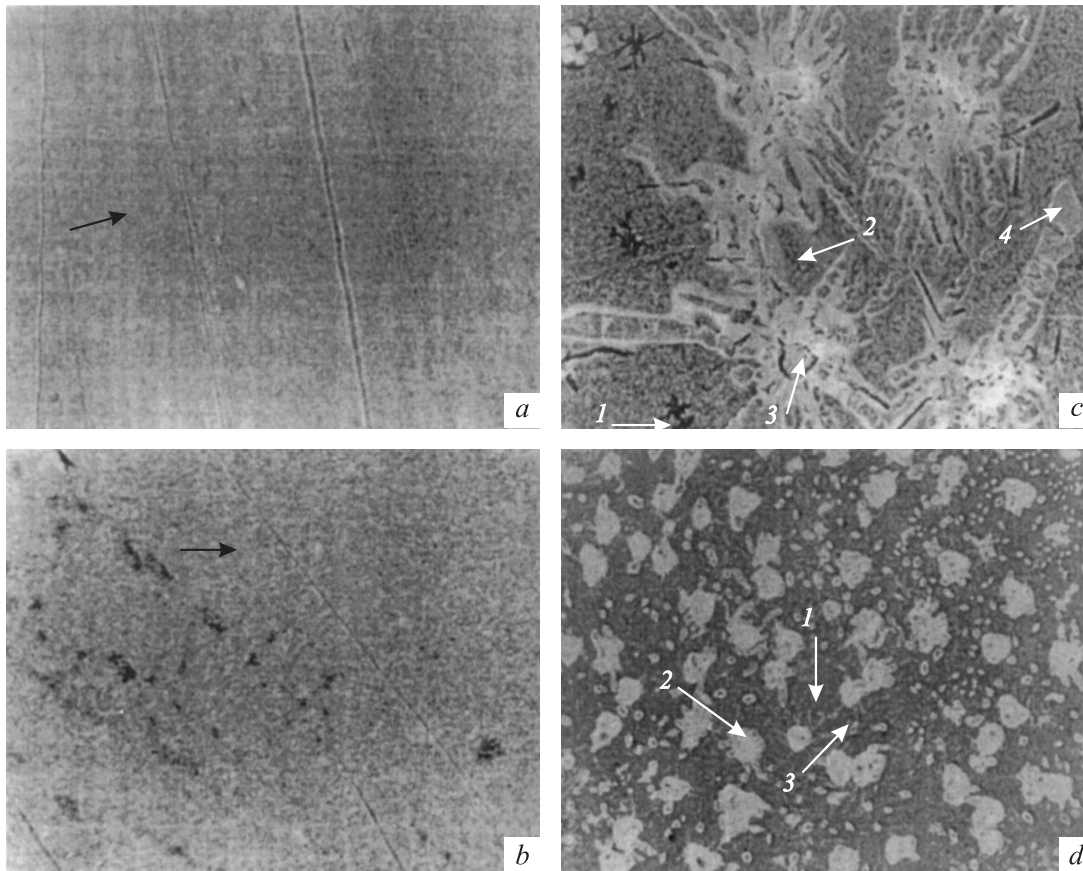


Рис. 3. Морфология поверхности Au-Ti-Ti_x-Si до (a) и после отжига (b — 400, c — 600, d — 800°C) в течение 60 с в атмосфере водорода.

Структурно-фазовая перестройка гетеросистемы наблюдается в диапазоне 400–600°C. Она сопровождается локальными изменениями в распределении атомов металлов, появлением пор и трещин в слое TiN_x. Слоевая структура контакта разрушается и превращается в структуру „крабовидного“ типа, декорирующую дефекты в подслое нитрида титана. Трещины и поры заполняются продуктами взаимодействия Ti и Au. Как было показано в [9,10], реакция между титаном и золотом начинается уже при температуре 350°C с возможным образованием интерметаллических соединений и их последующей конверсией в стабильную фазу AuTi₃.

Следует отметить, что начальный этап разрушения антидиффузионного слоя, по-видимому, связан с наличием в слое TiN_x микропор, которые являются центрами возникновения микротрещин. Присутствие микропор в пленках на основе фаз внедрения отмечалось в [11]. Высокая хрупкость, т.е. малый запас пластичности металлоподобных нитридов и практически полное отсутствие в них способности к пластическим деформациям при отжигах, стимулирует эти процессы. Поэтому упругие напряжения не успевают распространяться на весь объем металла и локализируются в местах, где имеются структурные

Таблица 2. Влияние БТО на планарное перераспределение атомов в контактных структурах Au-Ti-Ti_x-Si

Температура отжига, °C	Содержание элемента, %											
	Au				Ti				Si			
	Номер участка											
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Исходный	70.6				5.0				24.4			
400	71.0				5.1				23.9			
600	9.0	16.8	80.5	11.0	5.3	4.3	8.3	37.2	85.7	78.9	11.2	43.8
800	10.8	81.0	26.9	—	4.6	4.7	33.1	—	84.6	14.3	40.7	—

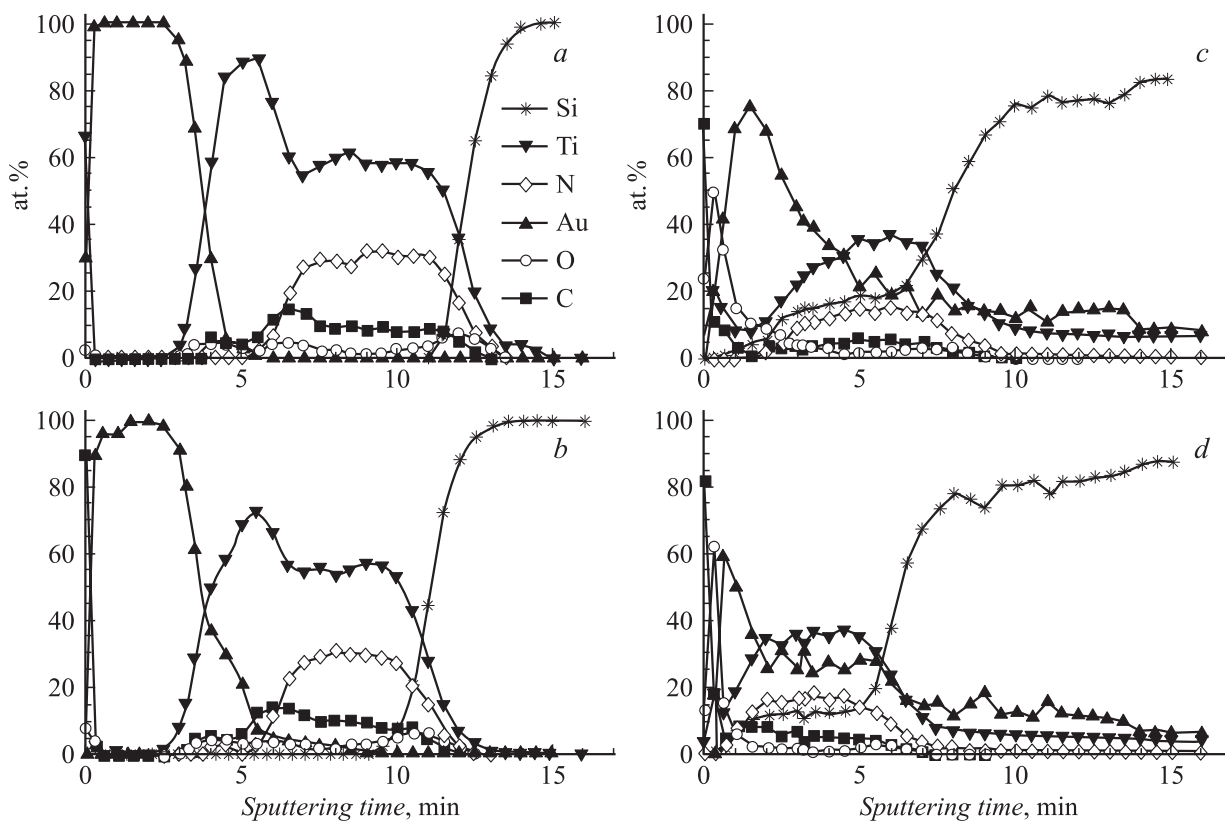


Рис. 4. То же, что на рис. 2, для контакта Au-Ti-TiN_x-Si.

нарушения и повышенная концентрация дефектов. Именно на этих участках начинается разрушение слоя с последующим возникновением микротрещин и их взаимодействием.

Соответственно фактором, определяющим деградацию изготовленной контактной структуры, является количество пор и микротрещин, которые возникают в исходном слое TiN_x. Их количество зависит от режима получения TiN_x, его толщины и величины механических напряжений [12]. Микротрещины являются дополнительным каналом для межфазного массопереноса и, следовательно, изменения электрических характеристик контактов. Дальнейшая трансформация в электрофизических характеристиках структуры была связана с полным разрушением барьерного слоя TiN_x. Диффундируя к подложке по трещинам антидиффузионного слоя, Au создает острые выступы из эвтектических сплавов с Si, которые изменяют электрофизические характеристики контакта.

Предложенная картина термической деградации контактов была полностью подтверждена данными, полученными при послойном анализе контактной структуры, представленной на рис. 4. Видно, что при температуре отжига 400°C, хотя и происходит расходование слоя Ti за счет взаимодействия с Au, барьерные характеристики слоя TiN_x сохраняются.

Как следует из данных, приведенных на рис. 3 и 4, БТО при $T = 600$ (800°C) приводит к разрушению слоевой структуры контакта и существенному „размытию“ межфазной границы. Последний фактор максимально проявляется после отжига при $T = 800^\circ\text{C}$. При этом преобладающими компонентами контакта становятся сплав AuTi, сплав на основе TiN_x, Au, Si — эвтектика SiAuTi-Si. В результате „электрическая“ граница контакта сдвигается в глубь полупроводника, что сопровождается изменением его структурно-химической однородности.

б) Контактные структуры на основе TiB_x. Рассмотрение термической стабильности барьерных слоев начнем с наиболее детально исследованной нами структуры Si-TiB₂-Mo-Au.

На рис. 5 представлены профили распределения элементов контактной структуры Si-TiB₂-Mo-Au до и после БТО, а также значения энергии связи основных электронов компонент контакта, позволяющие сделать выводы об изменении структурно-фазового состава при отжигах и особенностях межфазных взаимодействий при варьировании уровней термических воздействий. До температур отжига $T \leq 600^\circ\text{C}$ слоевая структура контакта сохраняется, не происходит значительного перераспределения компонент контактной структуры, хотя и наблюдаются небольшие изменения в фазовом составе контакта.

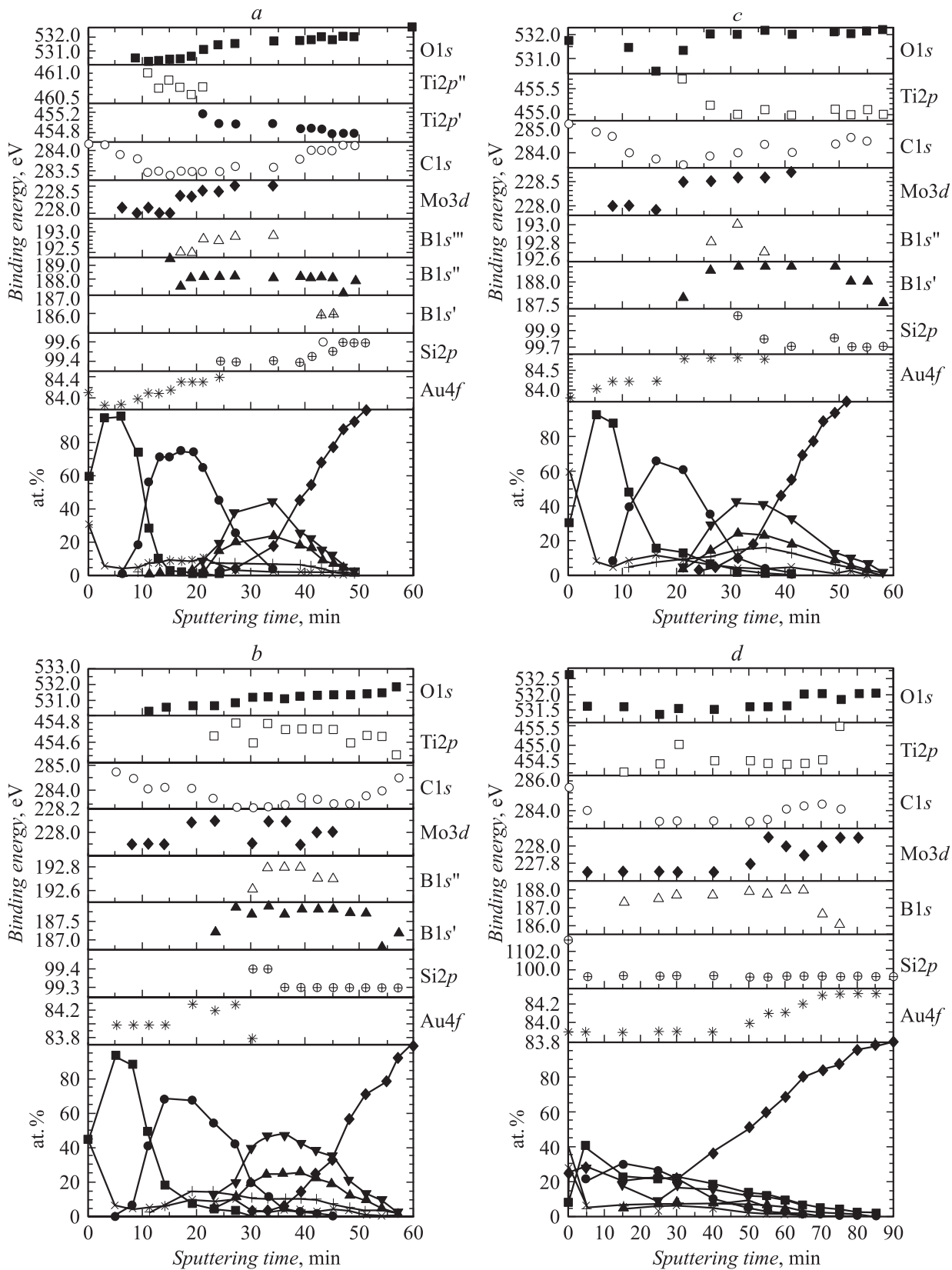


Рис. 5. Энергия связи остовных электронов и оже-профили распределения компонент в контакте Si-TiB₂-Mo-Au. *a* — неотожженный образец; *b-d* — после отжига в течение 60 с в атмосфере водорода при температурах 400, 600 и 800°C соответственно. —■— —Au, —●— —Mo, —▲— —Ti, —▼— —B, —◆— —Si, —+— —O, —*— —C.

Поскольку положение пиков остовных уровней атомов зависит от их взаимодействий с атомами других элементов в матрице, то считаем, что фазовому составу антидиффузионного барьера отвечают элементы с энергией связи $2p$ -электронов Ti, равной 454.9 eV, и $1s$ -электронов B — с 192.8 и 181.1 eV. В результате фазовый состав пленки можно идентифицировать как смесь соединений TiB_x с небольшим количеством оксидов боридов и/или субоксидов бора [13]. Сделанный вывод не противоречит исследованиям, выполненным в [14]. Что касается границы раздела антидиффузионного слоя с Si, то, учитывая значение связи $2p$ -электронов Ti (454.8 eV) и $2p$ -электронов Si (99.6 eV), можно утверждать, что эти силициды на МФГ отсутствуют. Энергии связи $3d$ -электронов Mo и $4f$ -электронов Au указывают на химическую инертность этой границы [13].

Отжиг при умеренных температурах сопровождается: а) удалением борного ангидрида, что может быть причиной возникновения микропор; б) слабо выраженными реакциями в системе Ti-Si. Таким образом, создаются предпосылки для локальной химической перестройки контактной структуры.

Увеличение температуры отжига до 800°C приводит к полному разрушению слоевой структуры контакта, а топографическая неоднородность поверхности контакта не описывается нормальным распределением Гаусса [15]. Все это свидетельствует о существенной роли активационных процессов на МФГ. Сформированный в этих условиях микрорельеф поверхности раздела определяется химическими реакциями между компонентами контакта и полупроводником. Присутствие различных фаз и связанная с этим шероховатость поверхности раздела способствуют ухудшению электрофизических характеристик.

Таким образом, термический порог деградации контактной структуры определяется устойчивостью слоя TiB_x к температурным воздействиям. Этот вывод был подтвержден исследованиями выполненными на структурах TiB_x-Si , $Au-TiB_x-Si$, $Au-Mo-TiB_x-Ti-Si$.

Действительно, слой TiB_x содержит структурные элементы, искажающие и упрочняющие основную металлическую решетку [11]. Эти искажения не могут быть сняты диффузионными процессами и для их устранения требуются повышенные температуры, ослабляющие связи между металлом и металлоидом. Учитывая сказанное, можно отметить несколько причин, приводящих к локальному разрушению пленки TiB_x .

Во-первых, собственные механические напряжения в слоях TiB_x . Известно, что слой TiB_x , полученные магнетронным напылением, характеризуются высоким уровнем внутренних сжимающих напряжений [16]. Учитывая, что структура изучаемых слоев квазиаморфная, следует ожидать существенных изменений как упругих свойств этих материалов, так и механизмов их структурной релаксации по сравнению с кристаллическими слоями. В настоящее время имеются лишь данные, указывающие на качественное соответствие взаимосвязи

Таблица 3. Параметры барьеров Шоттки, сформированных нитридами и боридами титана на $n-n^+-Si$ до и после БТО в течение 60 s в атмосфере водорода

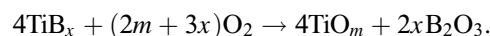
Тип контактов		Режимы отжига					
		до отжига		400°C		600°C	
		φ_B, V	n	φ_B, V	n	φ_B, V	n
TiN_x-n-n^+-Si	<i>T</i>	0.59	1.36	0.58	1.11	0.55	1.26
$Au-TiN_x-n-n^+-Si$	<i>M</i>	0.59	1.30	0.59	1.20	0.55	1.38
$Au-Ti-TiN_x-n-n^+-Si$	<i>T</i>	0.59	1.3	0.59	1.18	0.50	1.65
TiB_x-n-n^+-Si	<i>M</i>	0.55	1.11	0.57	1.13	0.59	1.24
$Au-TiB_x-n-n^+-Si$	<i>M</i>	0.55	1.2	0.56	1.2	0.56	1.28
$Au-Mo-TiB_x-n-n^+-Si$	<i>M</i>	0.55	1.3	0.60	1.32	0.56	1.44

Примечание. *M* — слои получены магнетронным распылением мишеней, *T* — слои получены терморепактивным ионным синтезом.

микроструктуры и напряженного состояния пленки [11]. Однако можно утверждать, что температурные пороги образования микротрещин, вызванные структурными релаксациями при отжигах, будут отличаться от кристаллических слоев и на них будут оказывать влияние контактирующие слои с иными коэффициентами температурного расширения.

Во-вторых, реакции, протекающие в локальных участках барьерных слоев, способствуют формированию пор в TiB_x . Пористость приводит к увеличению коэффициента линейного расширения с температурой. При этом возрастает неравномерность в распределении деформаций в структуре, что, учитывая малый запас пластичности TiB_x , может способствовать зарождению микротрещин.

В-третьих, при определенных условиях (наличие кислорода и достаточно высокая температура) может иметь место разложение слоя TiB_x в соответствии с уравнением



В этом случае скорость окисления и структура окисной пленки определяются двумя факторами: испарением борного ангидрида и образованием боратов. Первый преобладает при относительно низких температурах, которые использовались в работе. Для действия второго фактора требуются более высокие температуры, и, следовательно, его можно не рассматривать.

Полученные результаты были подтверждены исследованиями электрофизических характеристик поверхностно-барьерных структур $TiN_x(TiB_x)-n-n^+-Si$, подвергнутых БТО. Данные по изменению параметров барьеров Шоттки в результате БТО (высота барьера Шоттки φ_B , фактор идеальности n) приведены в табл. 3. Оказалось, что φ_B и n исходных диодных структур и после БТО при $T = 400^\circ C$ отличаются несущественно, тогда как после БТО при $T = 600^\circ C$ барьерные параметры контакта ухудшаются.

Таким образом, варьируя условия получения нитридов и боридов Ti, а также состав металлизации, можно получать контактные структуры устойчивые к быстрым термическим отжигам вплоть до температуры $\leq 600^\circ\text{C}$.

Работа выполнялась при частичной поддержке программы INCO-COPERNICUS. (проект № 977131).

Список литературы

- [1] Сейдман А.А. // Обзоры по ЭТ. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. Вып. 6 (13366). М.: ЦНИИ „Электроника“, 1988. 60 с.
- [2] Sundgren J.-E. // Thin Solid Films. 1985. Vol. 22. N 1. P. 21–44.
- [3] Lemperiere G., Poitevin J.M. // Thin Solid Films. 1984. Vol. 111. N 2. P. 339–349.
- [4] Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
- [5] Самсонов Г.В., Портной К.И. Сплавы на основе тугоплавких соединений. М.: Оборонгиз, 1961.
- [6] Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Галиакбаров З.Г., Каитанов А.И. Особо тугоплавкие элементы и соединения. М.: Metallurgy, 1968. 376 с.
- [7] Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 176 с.
- [8] Harris M., Lugijjo E., Gampisano S.U. // J. Vac. Sci. Technol. 1975. Vol. 12. N 1. P. 524–527.
- [9] Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Киев: Наукова думка, 1986. 598 с.
- [10] Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Под ред. Дж. Поуга, К. Ту, Дж. Мейера. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 576 с.
- [11] Андриевский Р.Н. Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 57–77.
- [12] Suni J., Maenpra M., Nicolet M.A., Luomajaw M. // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130. N 5. P. 1215–1218.
- [13] Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.
- [14] Seal S., Barr T., Sobczak N., Benko E. // J. Vac. Technol. 1997. Vol. A15. N 3. P. 505–512.
- [15] Boltovets N.S., Goncharuk N.M., Krivutsa V.A. et al. Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics. 2000. Vol. 3. N 3. P. 352–358.
- [16] Chem J., Barnard J.A. // Material Science and Engineering. 1995. Vol. 191. P. 233–238.