

УДК 621.382

И.Г. Пашаев ⁽¹⁾, доцент, к.ф.-м.н.

Т.В. Критская ⁽²⁾, профессор, д.т.н.

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

⁽¹⁾ Бакинский государственный университет, Азербайджан,

⁽²⁾ Запорожская государственная инженерная академия

Досліджено можливість одержання багат шарової металізації Al-NiTi-Pd на верхні монокристалічного кремнію n-типу. Показано, що через відмінність коефіцієнтів термічного розширення, параметрів решітки кремнію та матеріалу шару плівки, які осаджують, можуть мати різну міру дефектності. Встановлено роль термовідпалення у формуванні межі розділу Al-NiTi-PdSi/n-Si. На основі одержаних багат шарових структур виготовлено діоди Шоттки та вивчено їх характеристики. Виявлено можливість усунення технологічної операції створення дифузійного бар'єру Ni-Ti у разі якісного контакту PdSi з n-Si.

Ключові слова: плівка сплаву, мікроструктура, тріщини, межа розділу, бар'єр Шоттки

Исследована возможность получения многослойной металлизации Al-NiTi-Pd на поверхности монокристаллического кремния n-типа. Показано, что из-за различия коэффициентов термического расширения, параметров решетки кремния и материала осаждаемого слоя пленки могут иметь различную степень дефектности. Установлена роль термоотжига в формировании границы раздела Al-NiTi-PdSi/n-Si. На основе полученных многослойных структур изготовлены диоды Шоттки и изучены их характеристики. Выявлена возможность устранения технологической операции создания диффузионного барьера Ni-Ti в случае качественного контакта PdSi с n-Si.

Ключевые слова: пленка сплава, микроструктура, трещины, граница раздела, барьер Шоттки

It is researched possibility of receipt of multi-layered metallization for Al-NiTi-Pd on the surface of single-crystal silicon of n-type. It is shown that because of distinction for coefficients of thermal expansion, parameters of silicon lattice and material of the presipitable layer of tape can have a different degree of imperfectness. The role of thermoburning is set in forming of border of division Al-NiTi-PdSi/n-Si. On the basis of the got multilayered structures the Shottky diodes are made and their descriptions are studied. Possibility of removal of technological operation on creation of diffusive barrier Ni-Ti, in the case of high-quality contact of PdSi and n-Si is educed.

Keywords: tape of alloy, microstructure, cracks, border of division, Shottky barrier

Введение. Контакт «металл-полупроводник» является неотъемлемым элементом структуры полупроводникового прибора. Исследование границы раздела между металлом и полупроводниковым материалом представляет большой интерес для развития физики твердого тела, а также для расширения практического использования активных свойств границы раздела в конструкции электронных приборов [1].

Свойства границы раздела зависят от степени ее однородности, кинетики физических процессов, происходящих в ее окрестности, в том числе возможности образования химических соединений, характера дефектов и др. Получение атомарно рез-

ких границ, регулирование их химической активности, в конечном счете, позволяют изготовить электронные приборы с желаемыми свойствами. При научно обоснованном выборе материалов и контроле условий формирования пленки металлизации можно, в частности, получить границы раздела с заданными стабильными электрофизическими параметрами для контактов с барьером Шоттки. Для данной цели наиболее перспективными являются силициды металлов – соединения кремния с более электроположительными элементами. Поверхность раздела «силицид-кремний» формируется в объеме образца кремния, прилегающем к его поверхности, что должно обеспечивать ее однородность и отсутствие загрязнений. В последние два десятилетия выявлен ряд закономерностей получения и свойств контакта «силицид металла-полупроводник». В частности, наибольший интерес, благодаря своим уникальным свойствам, представляют силициды платины и палладия [2-9].

В работе [2] методом каналирования ионов He^+ и дифракции обратно рассеянных электронов в пленках $PtSi$, Pd_2Si , $NiSi_2$ толщиной 100...2300 Å, полученных при температурах отжига 673...1123, 673...1027 и 1073...1123 К соответственно, установлено, что структура пленок $PtSi$ значительно ухудшается при их толщине более 300 Å (разориентация кристаллитов более 0,5 Å при любых условиях отжига). В то же время, для пленок Pd_2Si , $NiSi_2$, при определенных условиях отжига и толщине пленки более 2000 Å, разориентация кристаллитов близка к нулю. Авторы полагают, что это явление связано с несоответствием параметров решетки $PtSi-Si$ (12 %) по сравнению с Pd_2Si-Si (~2 %) и $NiSi_2-Si$ (~0,5 %). В работе [3] исследовали образование слоев Pd_2Si и $PtSi$ на $Si(111)$ со слоем естественного оксида (~1...3 нм). Оксидный слой влияет на шероховатость поверхности силицида, границы раздела «силицид-кремний» и на коррозионные свойства силицидного слоя. Образцы со слоями палладия или платины толщиной 50 нм отжигали при температуре 673 К в течение 1 ч в атмосфере гелия. Выявлено, что слои Pd_2Si менее чувствительны к присутствию оксида, чем $PtSi$.

Структурное совершенство границ раздела существенно влияет на высоту барьера Шоттки. Так, в работе [4] утверждается, что во время отжига при температуре выше 523 К в течение 30 мин высота барьера Φ_B для диодов Шоттки Pd_2Si-Si составляет 0,73...0,74 эВ. При температуре ниже 473 К величина барьера выше (до 0,78 эВ), что указывает на неоднородность границ раздела (существование участков с непрореагировавшими компонентами). Пленки Pd_2Si сохраняют стабильность при высоких температурах: 1148 К на $Si(111)$; 1098 К на $Si(110)$, 1048 К на $Si(100)$, время отжига – 15 мин. При более высоких температурах Pd_2Si сосуществует с $PdSi$ и кремнием. Образующиеся при отжиге островки $PdSi$, окруженные включениями дендритного кремния, проникают в объем подложки кремния [5].

Обычно толщина слоя силицида не превышает 20...40 нм, и контакт может быть неустойчивым после высокотемпературной обработки (~773 К [6]). Термообработка может привести к взаимодействию силицида с алюминием, используемым в интегральных схемах (СБИС), фотоэлектрических преобразователях в качестве контактной разводки, с тугоплавкими металлами. В работе [7] показано, что деградация диодов Шоттки на основе силицидов платины и палладия вызвана их взаимодействием с никелем во время термообработки при температуре выше 573 К. Для предотвращения подобных процессов применяются различные диффузионные барьеры [5]. Как указывается в работе [8], при использовании подслоя никеля в процессе отжига при температуре 813 К в течение 20 мин образуется эвтектическая структура $Pd_2Si-Ni-NiAl_3-Al$, что приводит к стабилизации барьера Шоттки.

Взаимодиффузию атомов алюминия и палладия в системах $Al-Pd_2Si-Si$ изучали в работе [9]. Показано, что при повышении температуры отжига и увеличении дли-

тельности термообработки ($> 573 \text{ K}$, $\tau_{отж} = 4 \text{ мин}$) вследствие взаимодиффузии граница раздела неоднородная, и параметры контакта деградируют. В работе [10] в качестве диффузионного барьера использовали аморфный сплав $NiTi$, который обеспечивает достаточно однородную границу раздела между $PtSi/n-Si$ и металлической контактной пленкой. Показано, что в пленке металлов и металлических сплавов с аморфной структурой формируется более однородная граница раздела, что способствует повышению качества диодов Шоттки и приближению их характеристик к идеальным.

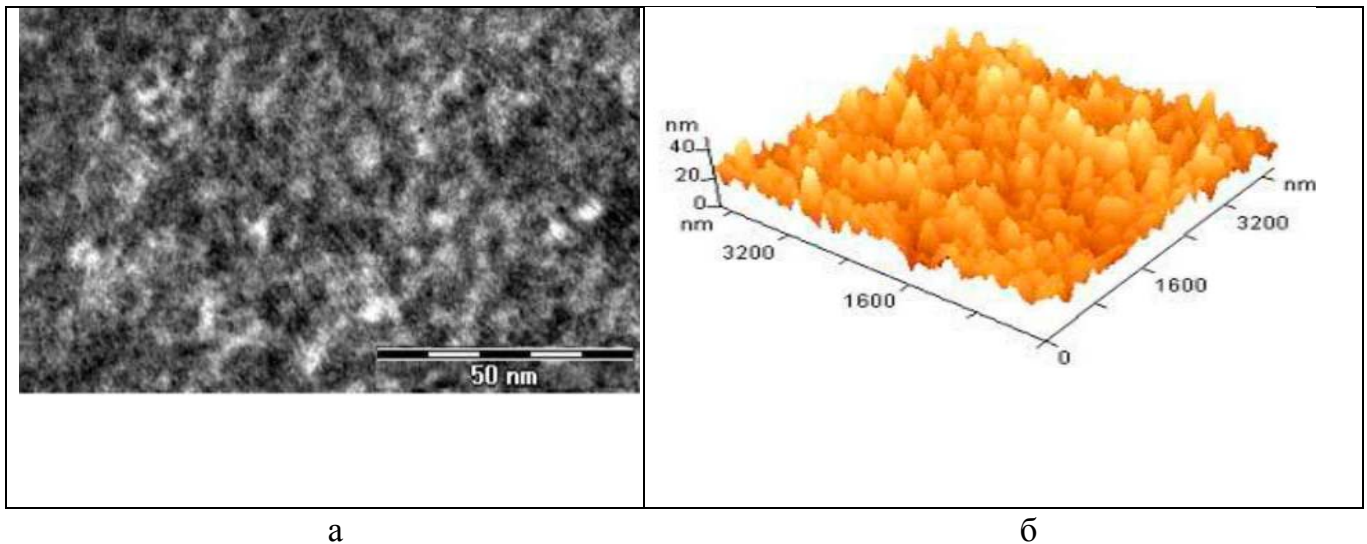


Рисунок 1 – а - Электронномикроскопическое изображение аморфных пленок $Ni_{35}Ti_{65}$, $\times 100000$;
 б - Поверхность аморфной пленки сплава $Ni_{35}Ti_{65}$ толщиной 500 А, полученной на постоянном токе при $\dot{I}_к = 3 \text{ 348 мА/см}$ (атомно-силовая микроскопия)

Поскольку размеры, геометрическое расположение и локальные свойства зерен в поликристаллической пленке металла неодинаковы, отсутствие кристаллических фрагментов в пленке с аморфной структурой делает ее поверхность более гладкой (гомогенной), что способствует повышению качества и надежности элементов интегральных схем с идентичными параметрами. В аморфных металлических пленках почти не протекают диффузионные процессы, которые приводят к деградации приборов, и они фактически являются диффузионными барьерами в интегральных микроструктурах с многоуровневой металлизацией. В частности, с использованием пленок металлизации с аморфной структурой возможно изготовление диодов Шоттки с высоким потенциальным барьером (до 1 эВ), что представляет интерес для солнечной энергетики [10]. На рис. 1 представлены электронномикроскопический снимок аморфной пленки $Ni_{35}Ti_{65}$ толщиной 500 мкм и морфология ее поверхности на основании данных атомно-силовой микроскопии.

Используя представления о сеточной микроструктуре и островковом механизме зарождения аморфных пленок можно предположить, что области повышенной плотности вещества (ячейки сеточной структуры) являются активными центрами роста аморфной пленки, а области пониженной плотности вещества (границы ячеек сеточной структуры) – каналами, по своей природе напоминающими межзеренные границы кристаллических пленок. При этом роль активных центров роста аморфной

пленки, образующихся на основе зародышей аморфной фазы, совпадает с ролью зародышей в кристаллических пленках.

Созданные диоды Шоттки на основе $Al-NiTi-PtSi/n-Si$ имели малые различия коэффициента неидеальности вольтамперных характеристик и высоты барьера, что объясняется относительной однородностью границы раздела.

Как видно из приведенного краткого обзора литературы, использование силицидов палладия, по сравнению с $PtSi$, обладает рядом преимуществ.

Целью настоящей работы является исследование многослойной металлизации, выполненной на основе силицидов палладия, диффузионного барьерного аморфного слоя $NiTi$ (или без него), а также алюминиевого контакта для использования в диодах Шоттки.

Основная часть исследований. В данной работе были изготовлены три партии диодов Шоттки с многослойной металлизацией и проведены исследования их свойств. Использовали кремниевые пластины n -типа (111) с удельным сопротивлением $0,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [11]. Слой палладия наносили термическим испарением; $NiTi$ и алюминия – магнетронным распылением.

Первые две партии после осаждения палладия подвергали термообработке при температуре 623 K в течение 30 мин для образования $PdSi$. Во второй партии перед нанесением алюминий-контактной разводки ($d_{Al} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$) осаждали диффузионный барьерный слой $NiTi$ ($d_{NiTi} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}$). Третья партия диодов Шоттки также имела диффузионный барьер, однако отличалась более низкой температурой отжига (573 K).

Рентгенофазовый анализ осуществляли при непрерывном сканировании со скоростями 1 и 2 град/мин . В табл. 1 приведены результаты рентгенофазового исследования пленок в зависимости от угла падения луча θ и указаны значения получаемой разности хода лучей (d) при дифракции:

$$d = a \cdot \sin \theta , \quad (1)$$

где a – межатомное расстояние. Поправки $\Delta 2\theta$, влияющие на точность измерения межплоскостных расстояний, вносили по рефлексам внутреннего стандарта – NaCl . Съемку дифрактограммы вели при углах $5 \dots 80^\circ$.

Для установления степени кристалличности пленок $Al-NiTi-PdSi$ были проведены электронно-микроскопические исследования их поверхности (рис. 2). На начальном этапе осаждения наблюдали полные или усеченные пирамиды роста с заметным, при большем увеличении, слоевым строением. Затем, по мере постепенного увеличения количества зародышей, вершины этих пирамидальных холмиков становились плоскими и одновременно соединялись друг с другом, с образованием сплошной пленки.

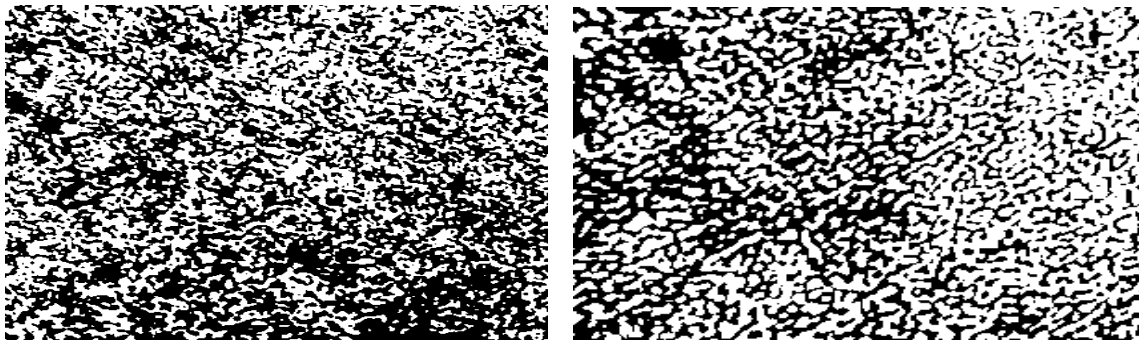
Следует отметить, что состояние поверхности используемых подложек оказывает существенное влияние на образование дефектов кристаллической решетки пленки. Форма дефектов упаковки определяется ориентацией поверхности подложек.

На рис. 2,а показана микрофотография поверхности полученных пленок $Al-NiTi-PdSi$ после осаждения. Следует отметить, что при соблюдении идентичных условий осаждения пленок в некоторых случаях, из-за различия параметров кристаллической решетки и коэффициентов термического расширения пленки и подложки, образующиеся дефекты в пленках имели различный характер. При резком охлаждении от термической обработки ($\sim 773 \text{ K}$) до комнатной температуры пленки частично раз-

рушаются и на них появляются трещины (рис. 2,б).

Таблица 1 – Рентгенофазовый анализ пленок *Al-NiTi-PdSi*

Угол падения луча		Экспериментальные данные		Теоретические данные	
θ , град	$\sin \theta$	$d, \text{Å}^0$	Имп. $J, \text{с}$	$d, \text{Å}^0$	Имп. $J, \text{с}$
12,5	0,2170	4,6286	7	4,6240	63
13,5	0,2320	4,3247	5	4,4320	65
14,5	0,2471	4,1218	9	4,1680	100
18,5	0,3173	3,4307	8	3,4590	30
24,0	0,4081	3,1892	14	2,9830	45
26,0	0,4392	2,7523	10	2,3600	48
29,5	0,4914	1,9733	4	1,8840	12
33,5	0,5527	1,5930	8	1,5980	18
35,5	0,5824	1,4290	7	1,4270	12
36,5	0,6035	1,2990	5	1,3032	8
38,0	0,6156	1,2522	9	1,2815	14
40,5	0,6491	1,2118	7	1,2340	9
42,0	0,6685	1,1648	8	1,1856	13
43,5	0,6872	1,1440	5	1,1418	9
46,0	0,7196	1,0935	3	1,0945	7
48,5	0,7512	1,0525	3	1,0836	5
51,5	0,7819	0,9937	4	0,9918	7
54,0	0,8090	0,9628	5	0,9638	10
58,0	0,8476	0,9184	4	0,9254	7
70,5	0,9414	0,8736	3	0,9036	9
73	0,9045	0,7992	2	0,7992	4



а) после осаждения; б) образование трещин в монокристаллических пленках (х 50000)

Рисунок 2 – Электронно-микроскопические фотографии поверхности пленки *Al-NiTi-PdSi*

Обсуждение результатов. Получены вольтамперные характеристики (ВАХ) диодов Шоттки на основе *Al-NiTi-PdSi/n-Si* в прямом и обратном направлениях при комнатной температуре. Из прямых ветвей ВАХ определены высота барьеров, коэффициент неидеальности и напряжение пробоя при $I_{обр} = 10^{-6} \text{ А}$. На рис. 3 и 4 представлены зависимости этих параметров от размерных зависимостей (отношения периметра контакта к его площади P/S). Аналогичный метод построения размерных зависимостей использовали в работах [12-14]. Применение метода обусловлено тем, что

свойства периферийной и центральной частей контакта различны: на периферии контакта имеются механические напряжения, происходят утечки тока. С ростом отношения P/S влияние периферии на свойства контакта возрастает. Авторами работы [14] исследованы диодные матрицы, содержащие 14 прямоугольных контактов с площадью от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1,4 \cdot 10^{-5}$ см². Использование размерных зависимостей параметров контакта показало возможность косвенно изучать степень однородности границы раздела.

На рис. 3 представлены зависимости высоты барьера Φ_B от P/S для диодов Шоттки на основе $Al-NiTi-PdSi/n-Si$, которые отличаются температурой отжига. Как видно, с ростом P/S наблюдается тенденция к уменьшению Φ_B , которое происходит более плавно в случае структуры без диффузионного барьера, нежели с диффузионным барьером $TiNi$. Уменьшение Φ_B с ростом P/S свидетельствует о повышении роли периферии с уменьшением площади диодов. При сопоставлении результатов исследований диодных структур, обработанных при различных температурах отжига, наблюдается высокий уровень нестабильности параметров в случае $T_{отж} = 573$ К, когда разброс высоты барьера достигает 0,1 эВ. Это можно объяснить структурным несовершенством границы раздела, вызванным существованием участков с не полностью прореагировавшими компонентами (Pd , Si) вследствие более низкой температуры отжига.

На рис. 4,а приведены зависимости коэффициента неидеальности n , а на рис. 4,б – напряжения пробоя $U_{проб}$ при $I_{обр} = 10^{-6}$ А от величины отношения P/S . Как видно, имеет место тенденция к увеличению указанных параметров с ростом отношения P/S , что, очевидно, объясняется влиянием краевых эффектов и степенью однородности границы раздела.

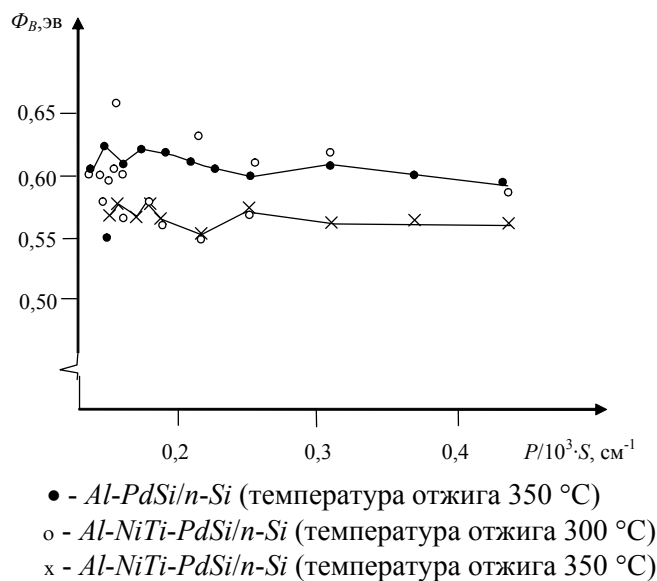


Рисунок 3 – Зависимость высоты барьера Φ_B от отношения периметра контакта к его площади P/S

Подобные зависимости можно объяснить неоднородной моделью диодного контакта «металл-полупроводник» [14-17], где диод рассматривают как два параллельно соединенных диода – центральный и периферийный.

Сопоставление рис. 3 и 4, позволяет обнаружить некоторую корреляцию, существующую между высотой барьера и коэффициентом неидеальности n , где с ростом n высота барьера уменьшается. Подобная корреляция экспериментально обнаружена в работе [18].

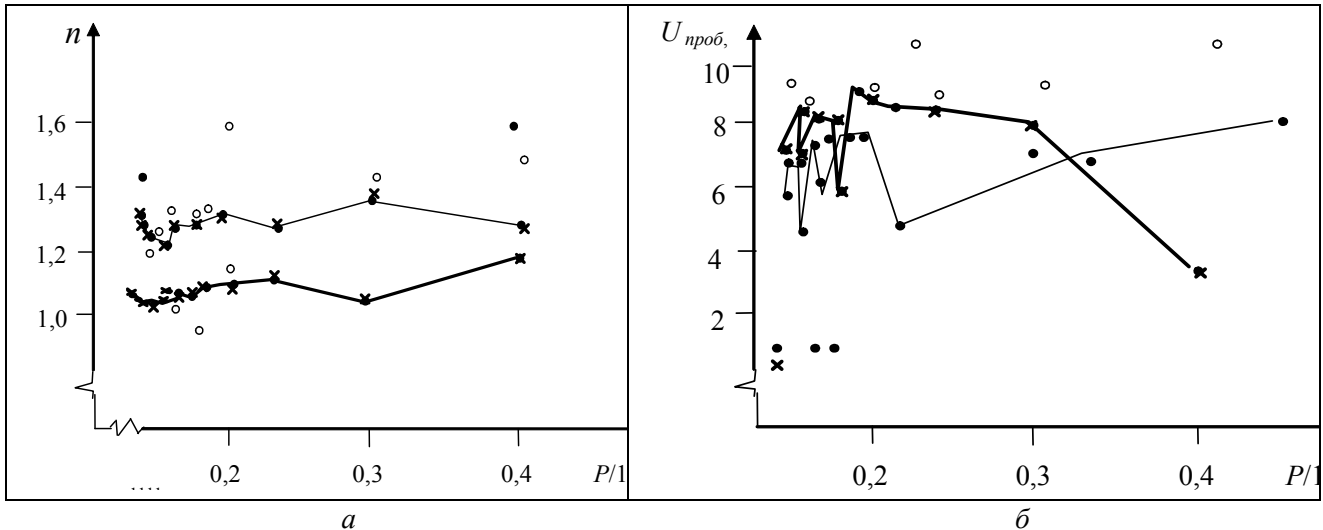


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента неидеальности n (а) и напряжения пробоя $U_{проб.}$ (б) от отношения периметра контакта к его площади P/S . (обозначения те же, что и на рис. 3)

Выводы. Установлено, что в случае контакта силицида палладия с кремнием введение диффузионного аморфного барьера $NiTi$ является лишней технологической операцией, приводящей к ухудшению диодных характеристик – уменьшению высоты барьера, напряжения пробоя и увеличению коэффициента неидеальности. Обнаружено, что с уменьшением площади контакта влияние периферии на приборные характеристики растет, что необходимо учитывать в технологии приборных структур. Выявлена определяющая роль термоотжига в формировании границы раздела $Al-NiTi-PdSi/n-Si$. При правильном выборе параметров термоотжига можно создать барьер Шоттки с однородной границей раздела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мьюрарка, Ш. Силициды для СБИС [Текст] / Ш. Мьюрарка. – М. : Мир, 1986. – 176 с. – Библиогр. : с. 174-175.
2. Пашаев, И. Г. Влияние различных обработок на свойства диодов Шоттки [Текст] / И. Г. Пашаев // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, Вып. 8. – С. 1108-1110.
3. Pashaev, I. G. Elektronysikal Properties of Schottky diodes made on the basis of silikon with amorphous and polycrystalline metal alloy at low direct voltage [Text] / I. G. Pashaev // Technical and Physical Problems of Engineering. – 2012. – Iss. 10, Vol. 4, No 1. – P. 41-44.
4. Elzenberg, M. Formation of shallow Schottky contacts to Si using Pt-Si and Pd-Si alloy films [Text] / M. Elzenberg, H. Foell, K. N. Tu // J. Appl. Phys. – 1981. – Vol. 52, No 2. – P. 861-868.
5. Hitching, G. A. The grows and transformation of Pd_2Si on (111), (110), (100) Si [Text] /

- G. A. Hitching, A. Shepela // *Thin Solid Films*. – 1973 – Vol. 18. – P. 742-750.
6. Tsaour, B. J. Effect interface structure on the electrical characteristics of PtSi-Si Schottky barrier contacts [Text] / B. J. Tsaour, D. J. Silversmith // *Thin Solid Films*. – 1982 – Vol. 93. – P. 343-363.
 7. Проблемы создания высоконадежных многоуровневых соединений СБИС [Текст] / В. А. Валиев, А. А. Орликовский, А. Г. Васильев, В. Ф. Лукичев // *Микроэлектроника*. – 1990. – Т. 19, Вып. 2. – С. 116-131.
 8. Solomonson, G. A study of Titanium as a diffusion barrier between PtSi or Pd₂Si and Al [Text] / G. Solomonson, E. K. Holm, T. G. Finsted // *Phys. SCR*. – 1981. – Vol. 24, No. 2. – P. 401-404.
 9. Robinson, S. V. CRC crit revs [Text] / S. V. Robinson, D. G. Fertig // *Solid State Sci*. – 1975. – Vol. 5, No 3. – P. 291-296.
 10. Пашаев, И. Г. Изучение электрофизических свойств диодов Шоттки, изготовленных на основе кремния с различными аморфными металлическими слоями [Текст] / IX Междунар. конф. и VIII Школа мол. ученых «Кремний-2012», 09-13.07.2012 г., Санкт-Петербург, 2012. – С. 34.
 11. Критская, Т. В. Современные тенденции получения кремния для устройств электроники. Монография. [Текст] / Т. В. Критская. – Запорожье : ЗГИА, 2013. – 365 с. – Библиогр. : с. 307-347. – ISBN 978-966-8462-87-0.
 12. Пашаев, И. Г. Изучение восстановления деградационных свойств контакта кремния, изготовленного на основе аморфного металлического сплава [Текст] / И. Г. Пашаев // *Инженерная физика*. – 2012. – № 7. – С. 23-27.
 13. Аскеров, Ш. Г. Размерная зависимость плотности тока насыщения диодов с барьером Шоттки [Текст] / Ш. Г. Аскеров // *Известия Вузов. Физика*. – 1986. – № 1. – С. 97-98.
 14. Критская, Т. В. Изучение деградации характеристик кремниевых диодов Шоттки, изготовленных с применением аморфного сплава Pb-Sb [Текст] / Т. В. Критская, И. Г. Пашаев // *Металлургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2012. – Вип. 3 (28). – С. 138-145.
 15. Аскеров, Ш. Г. Неоднородная модель контакта металл-полупроводник [Текст] / Ш. Г. Аскеров // *Пути повышения стабильности и надежности микроэлементов и микросхем*. – Рязань, 1985. – С. 122-126.
 16. Wickenden, D. K. Amorphous metal-semiconductor contacts for high temperature electronics-II [Text] / D. K Wickenden, M. J Sisson // *Solid State Electron*. – 1984. – Vol. 27, No 6. – P. 515-518.
 17. Пашаев, И. Г. Повышение надежности диодов Шоттки, изготовленных на основе контакта кремния с аморфным металлическим сплавом [Текст] / И. Г. Пашаев // *Физические основы надежности и деградации полупроводниковых приборов : тез. докл. всесоюзн. конф.* – 1986. – Ч. 2. – Кишинев. – 1986. – С. 165.
 18. Pashaev, I. G. The influence of ultrasonic treatment on the properties of Schottky Diodes [Text] / I. G. Rashaev // *Open Journal of Acoustics*. – 2013. – Vol. 3. – P. 9-12.

Стаття надійшла до редакції 28.03.2014 р.
Рецензент, проф. Ю. В. Трубіцин

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>