

PACS: 73.40.NS; 68.60.DV ISSN 1729-4428

А.В. Кучук^{1,3}, А. Піотровска¹, К. Голашевска¹, Р. Якела², О.С. Литвин³,
В.П. Кладько³, А.А. Корчовий³, Н.В. Осадча³

Дослідження термічної стабільності плівок Ta-Si на підкладках GaAs

¹ Інститут електронних технологій,

Ал. Лотнікув 32/46, 02-668, Варшава, Польща, тел. (0-22) 5487875,

² Інститут фізики Польської Академії Наук, Ал. Лотнікув 32/46, 02-668, Варшава, Польща

³ Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України,

03028, Київ-28, пр. Науки 41; тел: (044) 265-59-40, E-mail: olytvyn@isp.kiev.ua

Робота присвячена дослідженню термічної стабільності та причин термічної деградації контактів Ta-Si на монокристалічному GaAs, одержаних методом високочастотного магнетронного розпилення і підданих швидкому термічному відпалу в діапазоні температур від 400 °С до 800 °С. Дослідження проводились з використанням взаємодоповнюваних методів аналізу складу і структури, а саме мас - спектрометрії вторинних іонів, резерфордівського зворотного розсіяння іонів, рентгенофазного аналізу, атомно-силової мікроскопії, а також вимірювання питомого опору плівок за допомогою чотирьохзондового методу.

Показано, що плівки Ta-Si, володіючи аморфною структурою відразу після осадження, стабільні до 600 °С і можуть бути використані як в якості омічних і бар'єрних контактів, так і антидифузійних шарів. Відпал при температурах понад 600 °С приводить до кристалізації плівок з утворенням полікристалічних фаз силіцидів танталу, що в свою чергу сприяє міграції атомів Ga і As з підкладки до поверхні і розмиттю границі розділу метал-напівпровідник. Все це приводить до втрати досліджуваними плівками бар'єрних властивостей.

Ключові слова: контакт Ta-Si / GaAs, антидифузійний шар, швидкий термічний відпал, кристалізація, рентгенофазний аналіз, атомно-силова мікроскопія, мас - спектрометрія вторинних іонів, питомий опір.

Стаття постуила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.01.2004.

I. Вступ

В напівпровідниковому приладобудуванні була і залишається актуальною проблема підвищення стабільності приладів при роботі в екстремальних умовах (високі температури, потужні радіаційні та електромагнітні випромінювання і т.п.), що зумовлює пошук нових матеріалів, перспективних для використання в тонкоплівкових системах металізації (СМ) [1]. Одна з головних причин деградації приладів в процесі їх експлуатації – взаємодифузія контактних матеріалів. Розв'язком цієї проблеми може стати використання в СМ дифузійних бар'єрів з металоподобних хімічно інертних та термостабільних шарів, що характеризуються аморфною структурою, позбавленою структурних дефектів, і зокрема, границь зерен, а також високою температурою кристалізації [2].

Формування задовільних антидифузійних шарів визначається не тільки матеріалом плівки, але й підкладки. Відомо, що для кремнієвих структур

найбільш перспективними на сьогодні є двійні та трійні сполуки тугоплавких металів, таких як Ta, W і Ti, з азотом та кремнієм [3,4]. Для арсенідгалієвих приладів, які переважають, наприклад, в надвисокочастотній та оптоелектроніці завдяки вищій швидкодії порівняно з кремнієвими, продовжується пошук оптимальних комбінацій контактів. Проблема полягає в тому, що присутність у сполуці летючого миш'яку не дозволяє застосовувати традиційні для кремнієвих структур режими одержання приладних систем з різкими границями розділу метал-напівпровідник в зв'язку з взаємодифузією атомів контакту та вищою хімічною активністю Ga та As. В [5] приведено класифікацію металів по можливості протікання твердофазних взаємодій металу з GaAs. Зокрема, вказано, що метали з низькою електронегативністю порівняно з атомами підкладки та хімічно інертні (Ti, Cr, Mo, Ta та ін.), як і в попередньому випадку, можуть бути дифузійним бар'єром, але при температурах 700-900 °С взаємодіють з Ga і As. Тому тривають пошуки сполук

цих металів з різними елементами для підвищення їх термостабільності. Дана робота присвячена дослідженню термічної стабільності і причин деградації плівок Ta-Si на підкладках GaAs.

II. Методика експерименту

Контактні структури виготовлялись шляхом високочастотного (13.56 МГц) магнетронного розпилення мішені Ta₅Si₃ (99,95%, Ø 75 мм) в аргоні на попередньо очищені підкладки GaAs. Поверхня напівізольуючого GaAs (100) знежирювалась в гарячих органічних розчинниках (трихлоретилен, ацетон, ізопропанол), після чого піддавалась послідовному травленню в розчинах: NH₄OH:H₂O₂:H₂O = (20:7:973) – 2 хв., NH₄OH:H₂O = (1:10) – 15 секунд, промивка – в деіонізованій воді (2 хв.) і сушка в N₂.

Перед напильням вакуум в системі досягав близько 10⁻⁴ Па. Після нанесення плівок структури відпалювались в діапазоні температур від 400⁰С до 800⁰С протягом 5 хв. в потоці аргону. Товщина плівок вимірювалась з допомогою профілометра TENCOR α - Step Profiler 200 і досягала ~ 60 нм.

Аналіз атомного та фазового складу системи визначався з використанням мас-спектрометра вторинних іонів Cameca 6F, резерфордівського зворотного розсіяння іонів He⁺ з енергією 2 MeV та однокристалного рентгенівського дифрактометра (CuK_α-випромінювання) з фокусуємим монохроматором LiF (200) перед детектором. Дослідження поверхні проводилось атомно-силовим мікроскопом (АСМ) NanoScope IIIa Dimension 3000TM (фірми Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту (Tapping Mode) кремнієвим зондом з радіусом заокруглення голки ~ 10 нм. Питомий опір плівок вимірювався з допомогою чотирьохзондового методу.

III. Результати та обговорення

3.1. Залежність структурних та електрофізичних властивостей вихідних структур від режимів напильнення

На рис. 1 представлені результати вимірювання швидкості напильнення та питомого опору плівок в залежності від параметрів напильнення.

Видно, що при сталому тиску газу (p_{Ar} = 0.5 Па)

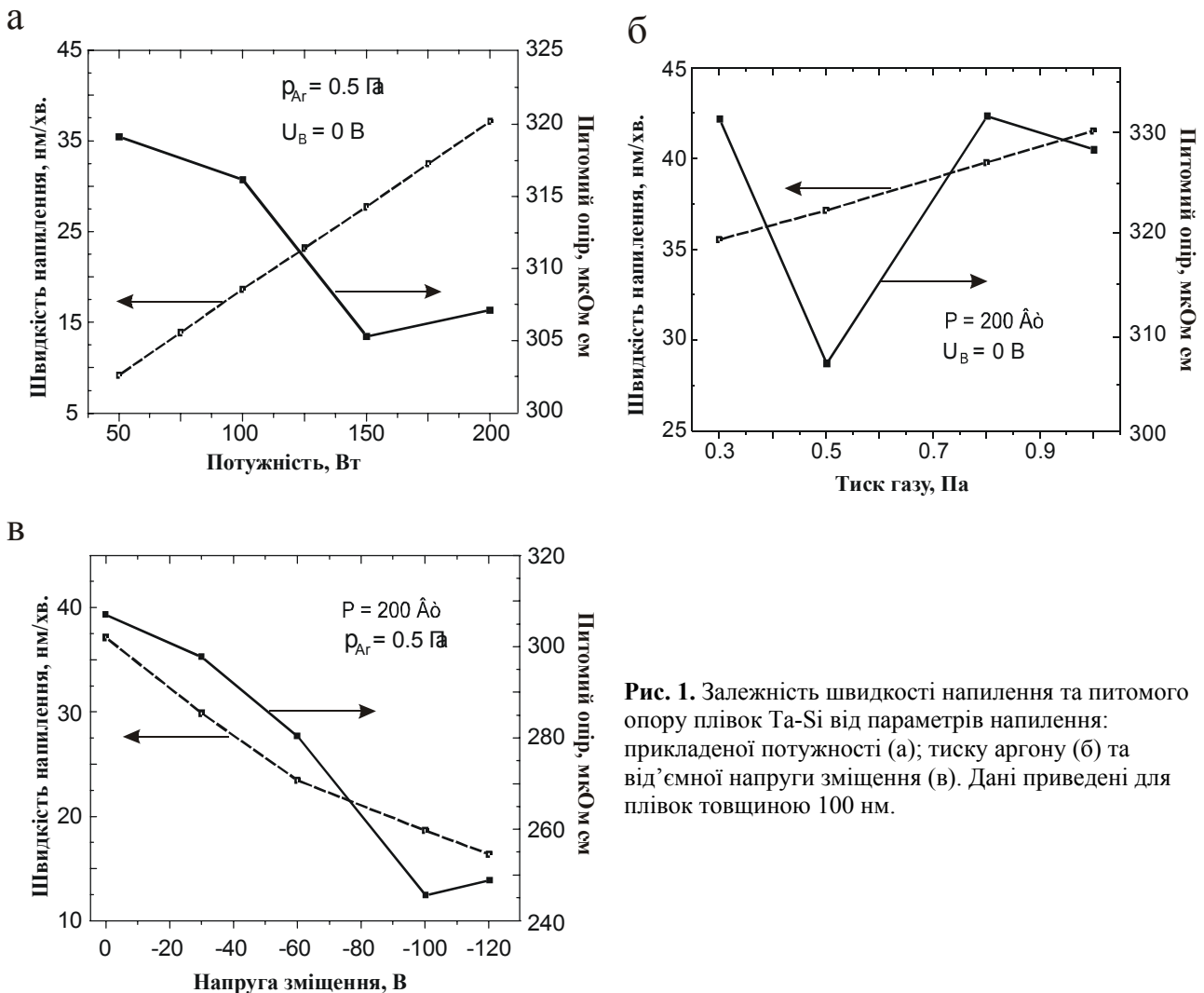


Рис. 1. Залежність швидкості напильнення та питомого опору плівок Ta-Si від параметрів напильнення: прикладеної потужності (а); тиску аргону (б) та від'ємної напруги зміщення (в). Дані приведені для плівок товщиною 100 нм.

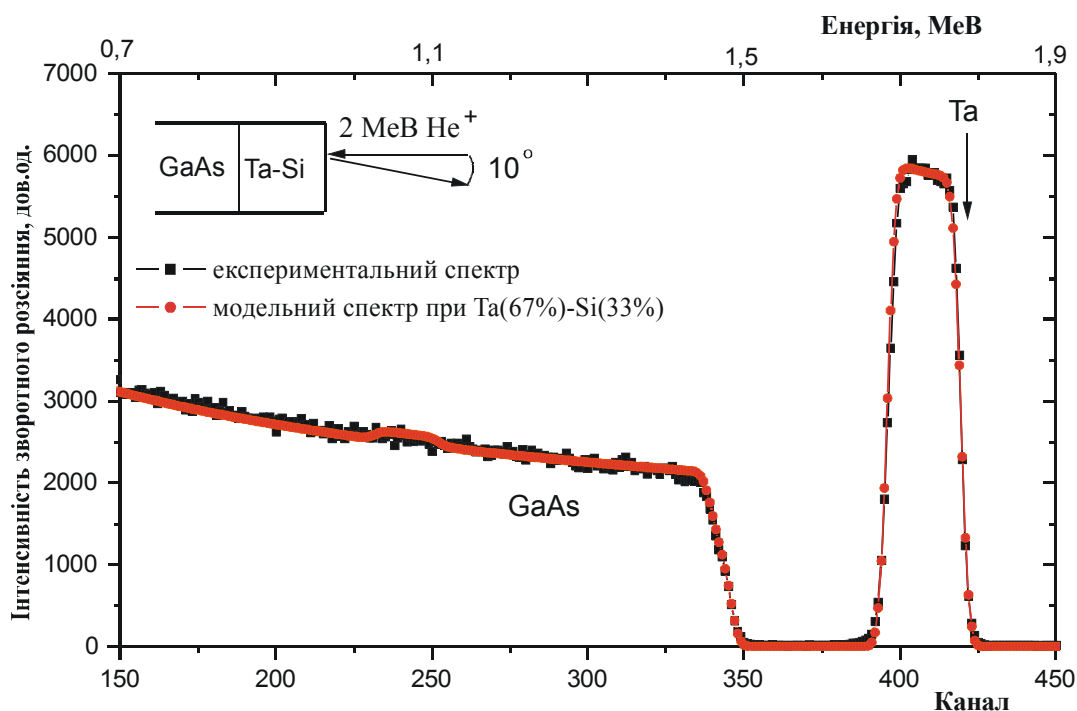


Рис. 2. Резерфордське зворотнє розсіяння іонів He^+ вихідною плівкою Ta-Si на GaAs.

швидкість напilenня збільшується пропорційно потужності на катоді, що вказує на ріст енергії та концентрації іонів, а також густини струму в функції потужності (рис. 1а). При збільшенні тиску газу в розпилювальній системі (при сталій потужності $P = 200$ Вт) швидкість напilenня росте відносно повільно, отже, концентрація іонів, а значить і густина струму збільшуються мало (рис. 1б). Невеликі зміни питомого опору з ростом поданої потужності і тиску газу, ймовірно, пов'язані з вищим вмістом домішок в плівках, одержаних при низьких швидкостях і високих тисках, що характерно для даного методу напilenня плівок [6].

Подача від'ємної напруги зміщення на підкладинку суттєво впливає не тільки на швидкість росту, але й на питомий опір напilenних плівок. Зменшення останнього пов'язано з повторним розпиленням і підвищенням чистоти одержаних плівок (рис. 1в).

Таким чином, плівки з мінімальним питомим опором $\rho \approx 265$ мкОм·см одержані при потужності $P = 200$ Вт, зміщенні $U_B = -100$ В і тиску газу $p_{Ar} = 0.5$ Па. Вказані плівки були відібрані для подальшого дослідження.

На рис. 2 представлено резерфордське зворотнє розсіяння іонів He^+ плівкою Ta-Si. Аналіз одержаних даних показав, що напилена плівка містить Ta – 67 ат.%, Si – 33 ат.% і концентрація атомів складає близько $6 \cdot 10^{22}$ ат/см³.

Безпосередньо після осадження плівки мали аморфну структуру, на що вказує широкий (25-35°) пік малої інтенсивності на рентгенодифрактограмі вихідної структури (рис. 3 крива 1). Відповідно, їх поверхня неструктурована з шорсткістю ~ 0.5 нм (рис. 4а). Профілі розподілу компонентів у вихідних контактах Ta-Si/GaAs (рис. 5а) вказують на чіткість

границі розділу метал - напівпровідник.

3.2. Вплив термообробки на властивості плівки та границі розділу фаз системи Ta-Si/GaAs

Аналізуючи сукупність даних, одержаних з допомогою описаних вище методів, бачимо, що в діапазоні температур 400-600 °С фазових перетворень плівки не відбувається: вона залишається аморфною і шарувата структура контакту зберігається (рис. 3 крива 2, 5б). Але якщо відпал при 400 та 500 °С не привів до значних змін морфології поверхні, то вже при 600 °С починається кристалізація плівки, на що вказує трансформація неструктурованої поверхні в дрібнозернисту з розмірами зерен ~ 10 нм. Відповідно, так як зміна питомого опору відображає структурно-фазову модифікацію осаджених плівок, його величина при таких температурах не змінюється (рис. 6).

Відпал при температурі 700 °С приводить до формування полікристалічних фаз силіцидів танталу різної стехіометрії із ростом зерен поверхні плівки до 40 нм і шорсткості до 3.0 нм (рис. 3 крива 3, 4в), хоча значного перерозподілу атомів контактних матеріалів не спостерігається (рис. 5в). Збільшення температури відпалу до 800 °С приводить до появи на поверхні плівки мікропор і рівномірно розміщених наноострівців із середнім розміром 100x20 нм (рис. 4г). Цими острівцями, ймовірно, є оксиди атомів галію. Їх утворення можна пояснити наступним: кристалізація осаджених плівок, зумовлена відпалами вище 600 °С, сприяє міграції атомів підкладинки Ga і As по границях зерен до поверхні структури аж до повного руйнування шаруватої структури контакту (рис. 5г). Як і слід було

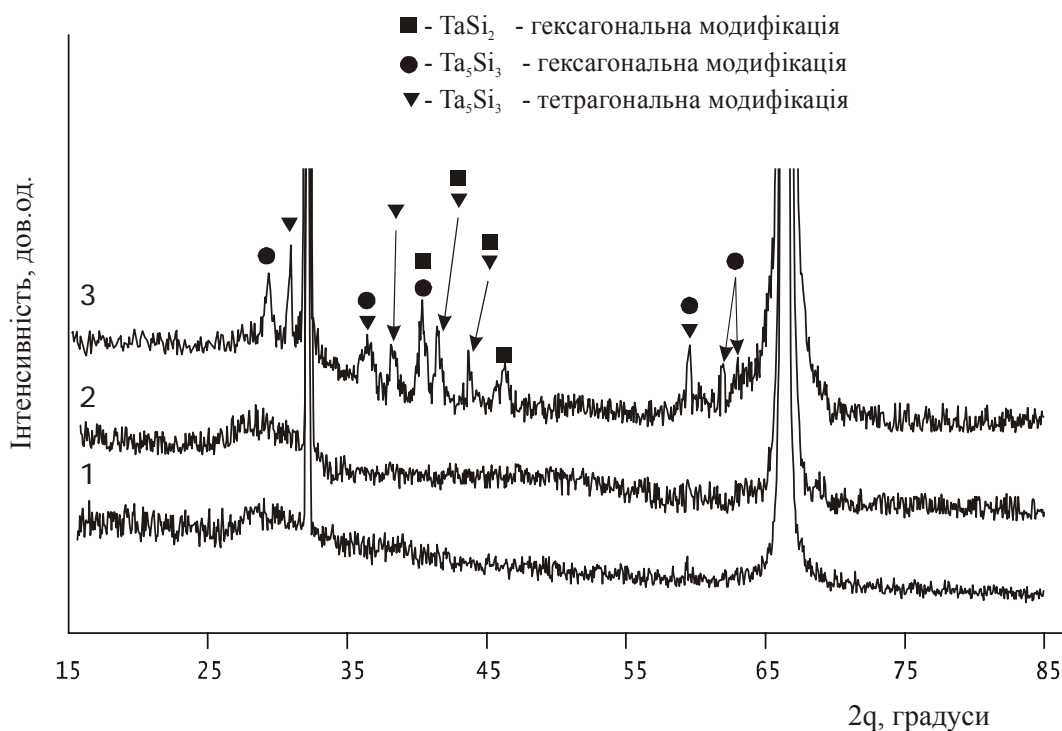


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми систем Ta-Si/GaAs до (1) і після відпалу 600 та 700 °C (2, 3, відповідно).

очікувати, величина питомого опору при цьому зменшилась на 40 % (рис. 6).

IV. Висновки

Таким чином, одержано, що системи Ta-Si/GaAs, піддані швидкому термічному відпалу, зберігають стабільність до 600 °C. При вищих температурах плівка кристалізується в полікристалічну, що

дозволяє активізуватись зернограничній дифузії атомів матеріалів контакту. Наслідком цього є руйнування границі розділу фаз і деградація контакту метал-напівпровідник. З другого боку, як уже згадувалось вище, введення азоту в антидифузійний шар Ta-Si мало б підвищити його стійкість до високих температур. Тому наступною нашою задачею є дослідження термостабільності контакту Ta-Si:N/GaAs.

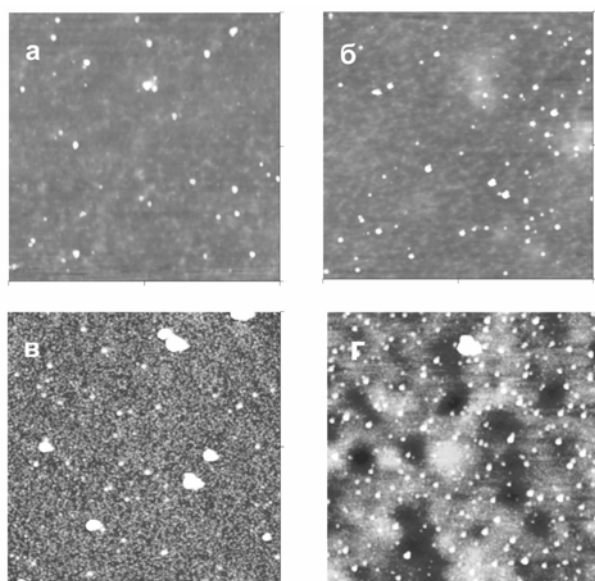


Рис. 4. АСМ-зображення фрагментів поверхні плівок Ta-Si до (а) та після відпалу при 500 °C (б), 700 °C (в) та 800 °C (г). Розміри зображеної поверхні 5000 x 5000 x 50 нм.

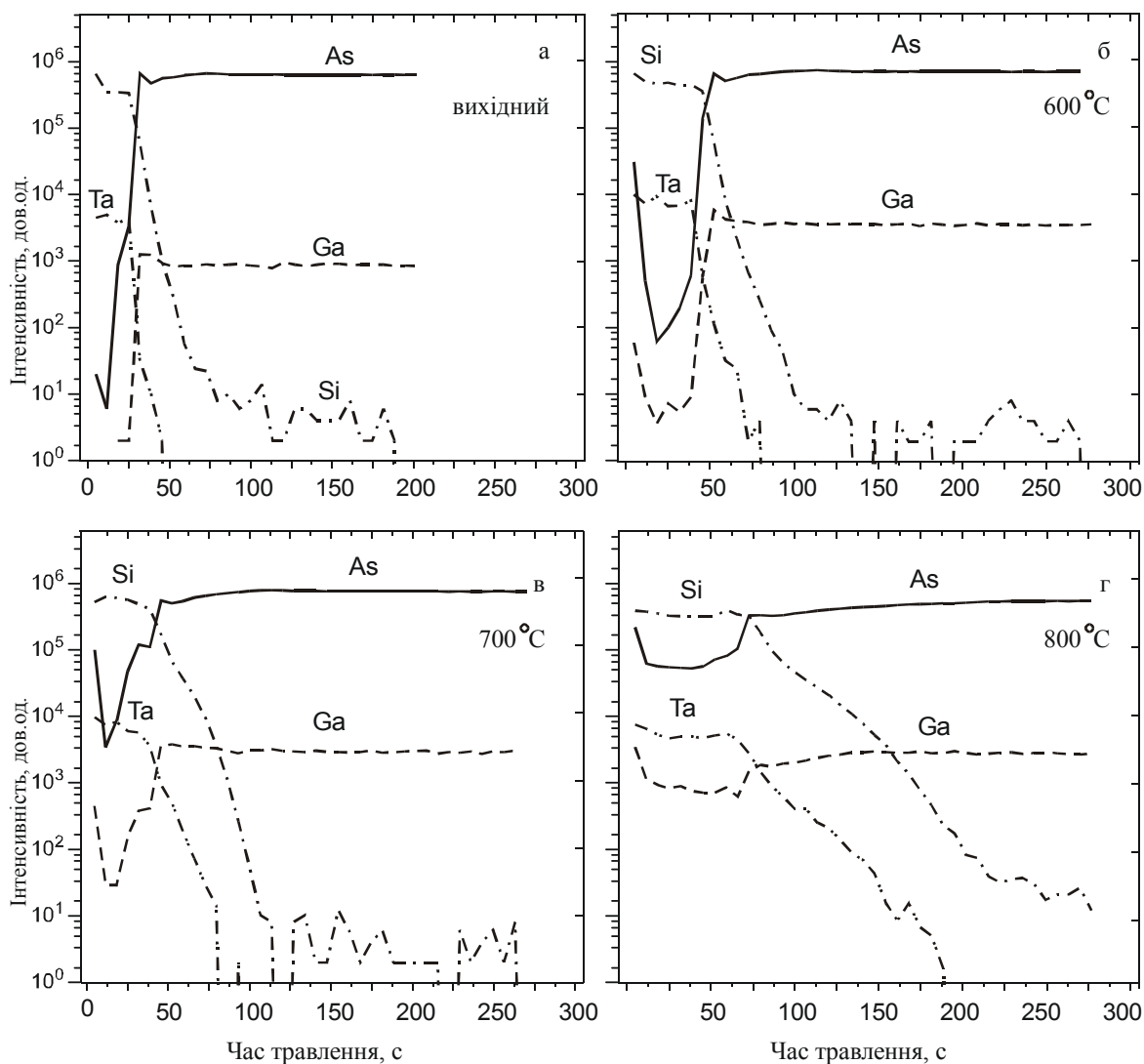


Рис. 5. Профілі розподілу компонентів в контактах Ta-Si/GaAs до (а) та після відпалу (б-г).

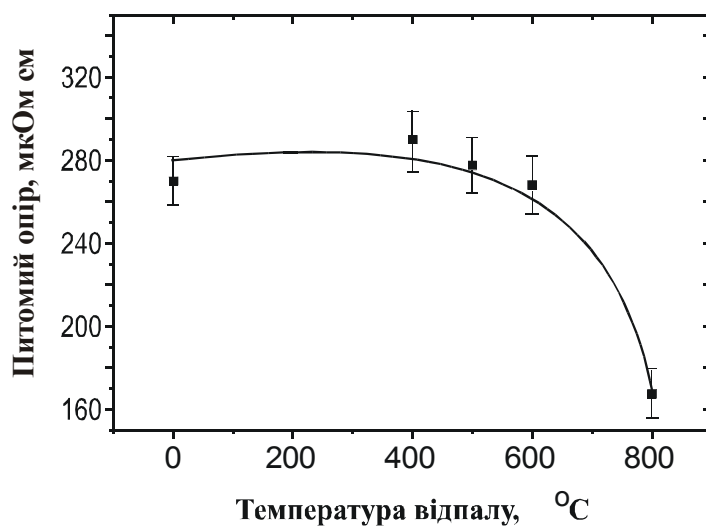


Рис. 6. Зміна величини питомого опору плівок Ta-Si/GaAs внаслідок високотемпературного відпалу.

- [1] Power Semiconductor Materials and Devices, S.J. Pearton., R.J. Shul, E. Wolfgang, F. Ren, S. Tenconi eds, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.* 483, (1998).
- [2] Marc-A. Nicolet. Ternary amorphous metallic thin films as diffusion barriers for Cu metallization // *Applied Surface Science*, **91**, pp. 269-276 (1995).
- [3] E. Kolawa, J.M. Molarius, C.W. Nieh, and M.-A. Nicolet. Amorphous Ta-Si-N thin-film alloys as diffusion barrier in Al/Si metallizations // *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**(3), p. 3006-3010 (1990).
- [4] J.S. Reid, E. Kolawa, R.P. Ruiz and M. -A. Nicolet. Evaluation of amorphous (Mo, Ta, W)-Si-N diffusion barriers for Si/Cu metallizations // *Thin Solid Films*, **236**, pp. 319-324 (1993).
- [5] Е.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, Г.С. Коротченко, В.В. Миленин Э.В. Руссу, И.В. Прокопенко. *Межфазные взаимодействия и механизмы деградации в структурах металл-InP и металл-GaAs*. ИИО ИФП НАНУ, Киев. 233 с. (1999)
- [6] L.I. Maissel, R. Glang. *Handbook of Thin Film Technology*. Mc Graw Hill Hook Company. (1970).

A.V. Kuchuk^{1,3}, A. Piotrowska¹, K. Golaszewska¹, R. Jakiela², O.S. Lytvyn³,
V.P. Kladko³, A.A. Korchovy³, N.V. Osadcha

The Study of Thermal Stability of Ta-Si Films on the GaAs Substrate

¹*Institute of Electron Technology,*

Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland, Tel. (0-22) 5487875,

²*Institute of Physics, PAS, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland,*

³*V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine,*

41, pr. Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine, Tel: (044) 265-59-40, E-mail: olytvyn@isp.kiev.ua

In the paper we studied the thermal stability and matters of thermal degradation of the contacts Ta-Si/GaAs deposited by r.f. magnetron sputtering from Ta₅Si₃ target. In order to characterize the thermal stability, the Ta-Si contacts were annealed at 400-800°C for 5 min in Ar ambient. Before and after rapid thermal annealing, the samples were characterized by a set of supplementary methods including secondary ion mass spectrometry, Rutherford backscattering spectrometry, X-ray diffraction, atomic force microscopy and sheet resistance measurements.

As deposited Ta-Si films were amorphous and preserved this amorphous nature up to 600°C. Annealing at the temperatures above 600 °C causes a film crystallisation and appearing of a tantalum silicides which assists to Ga and As atoms diffusion and interface broadening. Thus, the films could be used as ohmic or barrier contacts, as well as antidiffusion layers up to 600°C. The films must be improved for applications at higher temperatures.