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 Та-Si на підкладинках GaAs

¹ Інститут електронних технологій, Ал. Лотнікув 32/46, 02-668, Варшава, Польща, тел. (0-22) 5487875, ²Інситут фізики Польської Академії Наук, Ал. Лотнікув 32/46, 02-668, Варшава, Польща ³Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. 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 $^{\circ}$ C до 800 $^{\circ}$ C. 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 Та-Si, володіючи аморфною структурою відразу після осаждення, 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 i As з підкладинки 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 поступила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.01.2004.

I. Вступ

В напівпровідниковому приладобудуванні була і проблема підвищення залишається актуальною 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 металоподібних 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 підкладинки. Відомо, що для кремнієвих структур найбільш перспективними на сьогодні є двійні та трійні сполуки тугоплавких металів, таких як Та, W і Ті, 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 металнапівпровідник 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 3 низькою електронегативністю порівняно атомами 3 підкладинки та хімічно інертні (Ті, Сг, Мо, Та та ін.), як і в попередньому випадку, можуть бути дифузійним бар'єром, але при температурах 700-900 ^{0}C 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 підкладинках GaAs.

II. Методика експерименту

Контактні структури виготовлялись шляхом високочастотного (13.56 МГц) магнетронного розпилення мішені Та₅Si₃ (99,95%,Ø 75 мм) в аргоні на попередньо очищені підкладинки GaAs. Поверхня напівізолюючого GaAs (100) знежирювалась в гарячих органічних розчинниках (трихлоретилен, ізопропанол), після піллавалась ацетон. чого послідовному травленню розчинах: в $NH_4OH:H_2O_2:H_2O = (20:7:973) - 2 \text{ xb., } NH_4OH:H_2O =$ (1:10) – 15 секунд, промивка – в деіонізованій воді (2 хв.) і сушка в N₂.

Перед напиленням вакуум в системі досягав близько 10^{-4} Па. Після нанесення плівок структури відпалювались в діапазоні температур від 400^{9} C до 800^{9} C 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 використанням мас-спектрометра визначався 3 вторинних іонів Сатеса 6F, резерфордівського зворотного розсіяння іонів He⁺ з енергією 2 MeB та однокристального рентгенівського дифрактометра (CuK_α-випромінювання) фокусуючим 3 монохроматором LiF (200) перед детектором. Дослідження поверхні проводилось атомно-силовим мікроскопом (ACM) NanoScope IIIa Dimension 3000^{тм} (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 напилення

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

Видно, що при сталому тиску газу ($p_{Ar} = 0.5 \text{ Пa}$)



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



Рис. 2. Резерфордівське зворотне розсіяння іонів Не⁺ вихідною плівкою Та-Si на GaAs.

швидкість напилення 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 напилення 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 напилення плівок [6].

Подача від'ємної напруги зміщення на підкладинку суттєво впливає не тільки на швидкість росту, але й на питомий опір напилених 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 Р = 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 резерфордівське зворотне розсіяння іонів Не⁺ плівкою Та-Si. Аналіз одержаних даних показав, що напилена плівка містить Та – 67 ат.%, Si – 33 ат.% і концентрація атомів складає близько 6·10²² ат/см³.

Безпосередньо після осадження плівки мали аморфну структуру, на що вказує широкий (25-35⁰) пік малої інтенсивності на рентгенодифрактограмі вихідної структури (рис. 3 крива *I*). 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 $^{0}\mathrm{C}$ діапазоні температур 400-600 фазових перетворень плівки не відбувається: вона аморфною і шарувата структура залишається контакту зберігається (рис. 3 крива 2, 5б). Але якщо відпал при 400 та 500 °C 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 ⁰С 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 100х20 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

Дослідження термічної стабільності плівок Та-Si...



Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми систем Ta-Si/GaAs до (1) і після відпалу 600 та 700 0 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 ⁰С. 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 Та-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 Та-Si до (а) та після відпалу при 500 ⁰C (б), 700 ⁰C (в) та 800 ⁰C (г). Розміри зображеної поверхні 5000 х 5000 х 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.

- Power Semiconductor Materials and Devices, S.J. Pearton., R.J. Shul, E. Wolfang, F. Ren, S. Tenconi eds, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.* 483, (1998).
- [2] Marc-A. Nicolet. Ternary amorphous metallic thin films as diffusion berriers for Cu metallization // Applied Surface Science, 91, pp. 269-276 (1995).
- [3] E. Kolawa, J.M. Molarius, C.W. Nieh, and M.-A. Nikolet. 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. Коротченков, 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. Korchovyi³, N.V. Osadcha

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

¹Institute of Electron Technology, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland, Tel. (0-22) 5487875, ²Institute of Physics, PAS, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland, ³V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of NAS of Ukraine, 41, pr. Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine, Tel: (044) 265-59-40, E-mail: <u>olytvyn@isp.kiev.ua</u>

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 Ta_5Si_3 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.