

УДК 537.312.5:621.382.2

ISSN 1729-4428

Г.І. Воробець¹, М.М. Воробець¹, Т.А. Мельничук¹, А.Г. Шкавро²

Структурні зміни плівок Al, SiO₂, Si внаслідок старіння після імпульсного фотонного опромінення та їх вплив на характеристики контактів Al-N-Si з бар'єром Шотткі

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, фізичний факультет, вул. Коцюбинського 2, Чернівці 58012, Україна, E-mail: rt-dpt@chnu.cv.ua

²Київський національний університет ім. Т. Шевченка, радіофізичний факультет, вул. Володимирська 64, Київ 01017, Україна, E-mail: shkavro@univ.kiev.ua

Методами оптичної та растрової електронної мікроскопії досліджено особливості морфологічних змін тонких плівок алюмінію, оксиду кремнію та приконтактних шарів монокристалічного кремнію у вертикальних тонкоплівкових структурах Al-n-n⁺-Si-Al, Al-(тунельно тонкий SiO₂)-n-Si-Ni з бар'єром Шотткі внаслідок процесів старіння після термічного відпалу та імпульсного лазерного опромінення. Проаналізовано особливості впливу перехідного тонкоплівкового шару оксиду кремнію між Al і Si та шару оксиду SiO₂ по периметру контакту в інтегральних структурах Al-n-n⁺-Si-Al на фізичні процеси деградації контактів і зміну їх електрофізичних характеристик.

Ключові слова: бар'єр Шотткі, монокристал кремнію, тонкоплівкові структури, растрова електронна мікроскопія.

Стаття постуила до редакції 17.08.2004; прийнята до друку 24.11.2004.

Базовими структурами сучасної інтегральної електроніки є контакти метал-напівпровідник (КМН) та метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) типу Al-n-Si, Al-SiO₂-n-Si. Стабільність даних контактів в цілому визначає надійність роботи кремнієвих інтегральних схем на протязі всього терміну їх експлуатації. Деградація вольтамперних характеристик (ВАХ) діодів з бар'єром Шотткі (ДШ), виявлена при дослідженні вертикальних тонкоплівкових структур Al-n-n⁺-Si-Al, проявляється як зростання прямих струмів при невеликих прямих зміщеннях ($U < 0,25$ В). Це приводить до значного відхилення ВАХ у напівлогарифмічному масштабі від лінійної залежності (рис.1) для ДШ, які тривалий час зберігались при кімнатних температурах та періодично працювали при номінальних режимах робочих напруг і струмів [1]. Метою даної роботи було дослідження структурних змін, що відбуваються в тонких плівках Al, SiO₂ і приконтактних шарах n-Si, та зумовлюють вказану деградацію ВАХ.

Для дослідів було вибрано три групи контактів Al-n-Si, підготовлених за стандартним промисловим технологічним маршрутом [1] на пластинах кремнію КЭФ-1 з кристаліграфічною орієнтацією (111): 1) контакти Al-n-n⁺-Si-Al з ДШ, сформованими на поверхні n-Si після повного травлювання

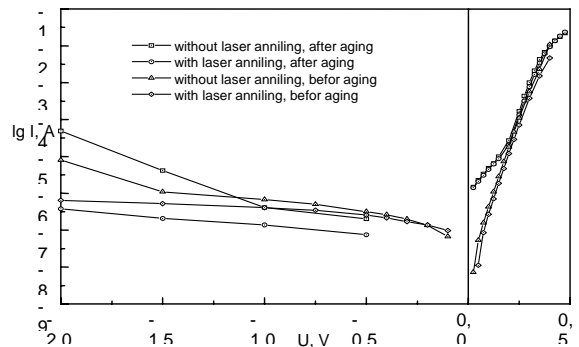


Рис. 1. Типові ВАХ ДШ Al-n-Si після корекції імпульсним лазерним опроміненням і деградації внаслідок природного старіння.

попередньо вирощеного шару SiO₂; 2) контакти Al-n-n⁺-Si-Al з ДШ, сформованими на поверхні n-Si у вікнах відкритих у шарі SiO₂; 3) контакти Al-n-Si-Ni з ДШ конструктивно аналогічним першій групі контактів. У перших двох групах очищення поверхні n-Si перед напиленням алюмінію проводили за допомогою реактивного іонно-плазмового травлення, а ДШ формували під час термічного відпалу КМН при $T = 450^\circ$ С на протязі 30 хвилин у парах азоту. Згідно [2-4], такі ДШ описуються фізичними моделями контактів з тонким нанорозмірним p⁺-Si

шаром на границі розділу Al-n-Si. У третій групі контактів SiO₂ на робочій поверхні видаляли хімічним рідинним травленням, КМН термічно не відпалювали, і тому одержані ДШ відповідають моделі контактів з тонким нанорозмірним діелектричним шаром між Al та n-Si. Величина потенціального бар'єру ϕ_b для вказаних трьох груп контактів була відповідно $\phi_b = 0,73 \pm 0,01$ eV, $\phi_b = 0,70 \pm 0,01$ eV та $\phi_b = 0,55 \pm 0,01$ eV.

Початкові ВАХ усіх досліджуваних ДШ при кімнатних температурах були лінійними у напівлогарифмічному масштабі. Однак, якщо коефіцієнти ідеальності ВАХ $n = (e/kT)/(d(\ln I)/dU)$ для першої групи контактів були близькими до ідеальних і становили $n = 1,08 \pm 0,02$, то значення $n = 1,17 \pm 0,02$ і $n = 1,58 \pm 0,02$ відповідно для другої і третьої групи явно вказували на неідеальність ДШ і можливість прояви в них додаткових механізмів протікання струму при низьких температурах [5]. Тому всі групи контактів було піддано імпульсному лазерному опроміненню одиничними імпульсами тривалістю 1-3 нс у режимі вільної генерації з довжиною хвилі випромінювання 1,06 мкм. При оптимальних інтенсивностях опромінення I_0 менших за критичні значення $I_c \approx 95-125$ кВт/см², які є різними для різних груп контактів, було досягнуто певної корекції параметрів ДШ і наближення їх ВАХ до ідеальних (табл.1, Р – значення параметрів ДШ після фотонної корекції, D – значення параметрів одержані внаслідок старіння і деградації).

Морфологічні особливості алюмінієвої плівки та приповерхневих шарів кремнію досліджували методами оптичної металогRAFії і растрової електронної мікроскопії (РЕМ) у режимі "вторинних" електронів при прискорюючій напрузі 30 кВ. Для виявлення мікроструктури алюмінію використовували травник складу HF:HCl:H₂O. Після повного травлення алюмінію для декорування дефектів у приповерхневому шарі кремнію застосували селективний хромовий травник Сіртла CrO₃:H₂O:HF. Оптимальний час проявки дефектів встановлювали експериментально, і для досліджуваних структур він складав біля п'яти хвилин. Для підвищення точності виявлення структурних дефектів і зменшення розтравлювання кремнію використали методику, за якою у розчин для обробки пластин додатково вводили феріціанід калію K₃[Fe(CN)₆], а в якості окисника застосовували гідрат хлористого паладію PdCl₂·2H₂O.

Металізація контактів першої групи, які опромінювались при інтенсивностях $I_0 \approx 75$ кВт/см² (рис. 2а, ділянка А) менш однорідна по площі ніж неопромінена ділянка кремнію (рис. 2а, В), хоч і наближається до неї за контрастністю. Можливо це зумовлено окисненням поверхневих шарів Al і Si та полікристалічною структурою плівки алюмінію, яка одержується при напиленні і термічному відпалі КМН. В окремих місцях спостерігаються точкові рефлекси з підвищеною яскравістю (С) та утворення трикутної форми (D) розмірами $d \sim 0,5-1$ мкм. Підвищення інтенсивності опромінення I_0 до 95-

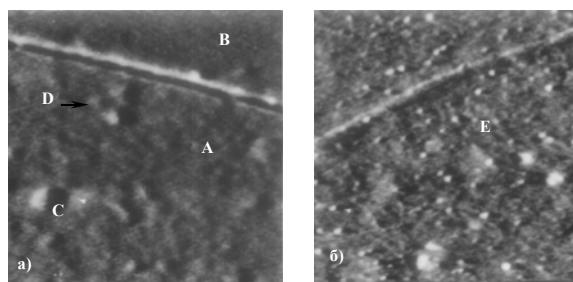


Рис. 2. Морфологія поверхні алюмінієвої плівки після імпульсного лазерного опромінення і тривалого старіння: а) $I_0 = 75$ кВт/см², А – плівка алюмінію, В – кремнієва підкладка за межами ДШ Al-n-Si, С – точкові рефлекси підвищеної яскравості, D – трикутні утворення; б) $I_0 = 95$ кВт/см², Е – неоднорідності плівки алюмінію. Зображення в РЕМ, збільшення: а) $\times 4000$, б) $\times 1000$.

10^5 кВт/см² супроводжується появою у плівці Al поверхневих неоднорідностей розмірами $d \sim 5-8$ мкм (рис.2б, Е), в яких також спостерігається певна геометрична огранка. Вказані ефекти при термічній обробці зумовлені взаємним дифузійним прониканням Al і Si і підсилюються при лазерному опроміненні в умовах природного [1] і штучного [2] старіння. Виділені ділянки (рис. 2б, Е) характеризуються підвищеною яскравістю, що є типовим явищем для зображень металів у РЕМ. Можна припустити, що при термовідпалі та незначній інтенсивності опромінення переважаючим процесом є дифузія Si в Al, яка відбувається у твердій фазі. Це узгоджується як із зменшенням яскравості зображення плівки Al у РЕМ внаслідок насичення її кремнієм, так із загально прийнятими моделями [2], які ґрунтуються на визначених значеннях коефіцієнтів взаємодифузії Si та Al. При підвищенні I_0 в КМН на міжфазній границі розділу Al-Si за рахунок градієнтів температури виникають додаткові механічні напружки, що стимулюють процеси дифузії Al в Si. Останнє сприяє більшому насиченню приконтактного шару кремнію алюмінієм і підвищеній яскравості зображень в РЕМ ділянок взаємодії. Переважаючими напрямками взаємодифузії є дефекти упаковки в приповерхневому шарі кремнію, що проявляється у вигляді трикутних утворень для кремнієвих підкладок з кристалографічною орієнтацією (111).

При наявності мікросплавного проникнення Al в Si [5], на поверхні кремнію повинні спостерігатись мікрвоклучення алюмінію. Однак, поверхня Si під плівкою Al в КМН опромінених при $I_0 < I_c$ є однорідною і аналогічна морфології поверхні Si в другій групі ДШ (рис. 3а). Ямки травлення, зумовлені дефектами структури, повністю відсутні у першій групі ДШ. Характерно, що критичні значення I_c для ДШ сформованих у вікнах SiO₂, на 10-20 кВт/см² вищі порівняно з першою групою контактів. Крім того, в другій групі КМН спостерігаються ямки травлення в Si під плівкою Al поблизу границі розділу Si-SiO₂ (рис. 3в, G). В цих

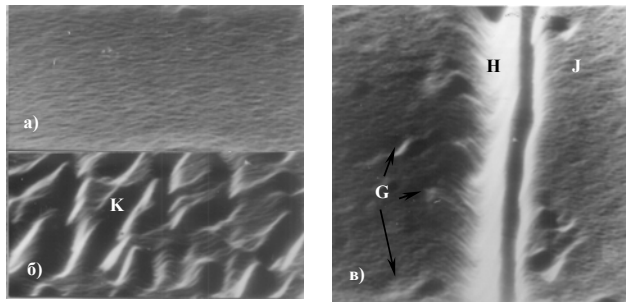


Рис. 3. Морфологія поверхні кремнію після травлювання алюмінію в ДШ Al-n⁺-Si-Al, сформованих у вікнах SiO₂: а) $I_0 = 85 \text{ кВт/см}^2$; б) $I_0 = 95 \text{ кВт/см}^2$; в) $I_0 = 85 \text{ кВт/см}^2$, область J – зображення SiO₂ за межами вікна, відкритого в шарі оксиду для формування ДШ; Н – область підвищеної дифузії Al в Si по периметру ДШ. Зображення в РЕМ у режимі у-модуляції. Збільшення: а), б) $\times 6500$; в) $\times 10000$.

ДШ також значно вищою є концентрація Al, який продифундував в Si, по периметру контакту (рис. 3в, Н), що при термічному відпалі зумовлено наявністю додаткового стоку для Si і джерела Al у вигляді металізації на SiO₂ [5]. Проникання Al в оксид на міжфазній границі Al-SiO₂ (рис. 3в, J) при лазерному опроміненні і тривалому зберіганні КМН відбувається однорідно по площі.

При інтенсивностях опромінення $I_0 \sim I_c$ спочатку стимулюється міжфазна взаємодія Si та Al по границях блоків зерен алюмінію (рис. 3в, К), а при $I_0 \gg I_c$ нагрів плівок досягає температури евтектики твердого розчину Si-Al, і реалізуються процеси в рідкій фазі.

Характерною особливістю зміни морфології поверхні кремнію у КМН третьої групи є перерозподіл дефектів упаковки по периметру ДШ. Зростання I_0 до I_c супроводжується скупченням ямок травлення трикутної форми по периметру контакту за межами ДШ і зменшення їх поверхневої густини під плівкою алюмінію в області ДШ (рис. 4а). При $I_0 > I_c$ спостерігається зворотний процес – зникнення ямок травлення за межами ДШ і накопичення їх під плівкою алюмінію. В результаті старіння дефектний шар за межами ДШ віддаляється від алюмінієвого контакту на 3-7 мкм у залежності від геометричних розмірів металізації (рис. 4б). Ямки травлення, які раніше мали чітку геометричну огранку зменшуються за розмірами. Даний ефект можливо також зумовлений процесами окислення кремнію за межами ДШ.

Відсутність дефектів у кремнію в ДШ першої групи, а також підвищену концентрацію алюмінію в Si та структурних дефектів по периметру вікна SiO₂ при імпульсному опроміненні та внаслідок процесів старіння можна пояснити використовуючи модель мікропластичних деформацій в нанорозмірних приконтактних шарах Al і Si, які можуть проявлятися за рахунок виникнення у тонкопліткових структурах

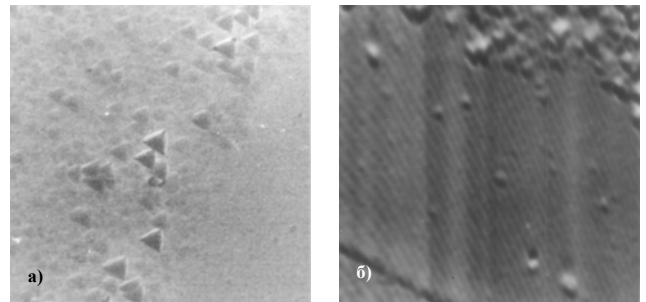


Рис. 4. Морфологія поверхні кремнію в ДШ Al-n-Si після травлювання алюмінієвого контакту. Ямки травлення розміщені в Si за межами ДШ. $I_0 = 85 \text{ кВт/см}^2$. а) безпосередньо після імпульсного лазерного опромінення, б) після старіння. Зображення в РЕМ. Збільшення $\times 1000$.

термопружних напруг, зумовлених різницею коефіцієнтів температурного розширення різних за фазовим складом структурних елементів і наявністю додаткових градієнтів температури. Оскільки температурний коефіцієнт розширення Al на порядок вищий за аналогічний параметр Si, то виникнення термопружних напруг у приконтактних шарах Al і Si може стимулювати в них мікропластичні зсуви ліній дислокацій, переміщення точкових дефектів упаковки і, в цілому, сприяти кристалографічному упорядкуванню кремнію (рис. 3а). Наявність плівки SiO₂ по периметру вікна, температурний коефіцієнт розширення якої має проміжне значення між відповідними параметрами Al і Si, компенсує дію алюмінієвої плівки на приповерхневий шар кремнію, що і зумовнює ефективний відпал структурних дефектів при імпульсному опроміненні у центрі контактів і деякий їх залишок по периметру в ДШ другої групи. У процесі старіння та при струмових навантаженнях, що спричиняють певний розігрів структурних елементів, ці дефекти та потрібні границі розділу Al-Si-SiO₂, де спостерігаються підвищені значення напруженості електричного поля, можуть виступати як точки електростимульованої термічної взаємодифузії Al і Si.

Однак, деградація ВАХ першої і другої групи контактів є аналогічною, що може свідчити про аналогію фізикохімічних процесів старіння досліджуваних контактів. Очевидно, що основним процесом, незалежно від імпульсного опромінення, є утворення розчину Si в Al у твердій фазі з наступною епітаксією підлегovanого алюмінієм шару p⁺-Si на міжфазній границі Al-Si [2-4]. Це супроводжується стабілізацією висоти потенціального бар'єра ДШ Al-n-Si після старіння на рівні $\phi_b = 0,72 \pm 0,01$ еВ. Нелінійність ВАХ у напівлогарифмічному масштабі після старіння і зростання значення коефіцієнта ідеальності для ділянок ВАХ при малих прямих зміщеннях ($U < 0,25 \text{ В}$) до $n = 2,89 \pm 0,03$ може бути зумовлене шунтуванням потенціального бар'єру паралельно

ввімкненим опором R_p, значення якого досягає кількох десятків кілоом [6]. В цьому випадку ВАХ ДШ можна моделювати з допомогою напівемпіричного співвідношення:

надбар'єрного струму деякий вплив виявляє генераційно-рекомбінаційний струм через глибокі рівні, створювані структурними і домішковими дефектами. Імпульсне опромінення приводить до

Таблиця 1

Залежність висоти потенціального бар'єру ϕ_b і коефіцієнта ідеальності ВАХ у напівлогарифмічному масштабі n від інтенсивності імпульсного лазерного опромінення для структур Al-n-Si.

I ₀ , kW·cm ²	I group SD Al-n-n ⁺ -Si-Al				II group SD Al-n-n ⁺ -Si-Al				III group SD Al-n-Si-Ni			
	φ _b , eV		n		φ _b , eV		n		φ _b , eV		n	
	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D
0	0,73	0,72	1,08	1,13	0,70	0,71	1,17	1,12	0,55	-	1,66	-
85	0,76	0,72	1,06	1,09	0,75	0,72	1,08	1,07	0,59	-	1,58	-
96	0,78	0,72	1,01	1,11	0,76	0,71	1,06	1,14	0,61	-	1,56	-
106	0,80	0,75	1,05	1,08	0,75	0,71	1,11	1,12	0,64	-	1,47	-
117	0,75	0,67	1,18	1,46	0,75	0,72	1,11	1,13	0,66	-	1,41	-

$$I = I_0 \{ \exp[q(U - IR_s)/(kT)] - 1 \} + (U - IR_s)/R_p \quad (1)$$

Повний струм через контакт тут розглядається як сума надбар'єрного (n = 1), генераційно-рекомбінаційного (n = 2) та шунтуючого струмів. Причому, якщо шунтуючий опір R_p виявляє свій вплив при малих зміщеннях, коли шунтуючий струм переважає надбар'єрний, то послідовний опір R_s приводить до виходу ВАХ у напівлогарифмічному масштабі на насичення при прямих зміщеннях більших за величину потенціального бар'єру. Оцінки реальної величини опорів R_p та R_s на основі експериментальних ВАХ дають значення R_p~10⁴-10⁶ Ом·см² і R_s~0,1-0,4 Ом·см², які узгоджуються з теоретичними розрахунками [6].

Очевидно, що в досліджуваних структурах крім

зменшення концентрації глибоких рівнів за рахунок релаксації структурних дефектів при мікропластичних деформаціях у приконтактній області кремнію. Оскільки процеси взаємодифузії алюмінію та кремнію в основному прискорюються по неоднорідностях структурних елементів, то імпульсне опромінення КМН при оптимальних режимах може привести до більш тривалої стабільності параметрів ДШ (φ_b та n, табл.1, перша група контактів) порівняно з неопроміненими структурами.

- [1] G.I. Vorobets, O.I. Vorobets, A.P. Fedorenko. Aging and degradation of the metal - semiconductor structures after a pulse laser irradiation // *Third International Young Scientists Conference "Problems of Optic and High Technology Material Science"* (SPO 2002), October 24-26, , Kiev, Scientific works, p. 156 (2002).
- [2] В.И Стриха, Е.В. Бузанева, *Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике*, Радио и связь, Москва (1987).
- [3] E.V. Buzaneva, G.I. Vorobets, V.I. Strikha et al. In Abstr. *Booklet: International school-conference on physical problems in material science of semiconductors*. Chernivtsi, Ukraine, p.305 (1995).
- [4] *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции*, под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера, Мир, Москва (1982) [Thin Films – Interdiffusion and reactions, ed. by J.M. Poate, K.N.Tu, J.W. Mayer, Wiley, New-York (1978)].
- [5] Е.В. Бузанева, Г.И. Воробец, В.И. Стриха и др. Особенности токопереноса в контактах силицид платины-кремний разной площади в интегральных структурах. // *Электронная техника*, сер. 2. Полупроводниковые приборы. 3(200), с. 49-53 (1989).
- [6] А. Фаренбрух, Р.Бьюб, *Солнечные элементы. Теория и эксперимент*. Энергоатомиздат, Москва (1987).

G.I. Vorobets¹, M.M. Vorobets¹, T.A. Melnychuk¹, A.G. Shkavro²

Structural Changes of Films Al, SiO₂, Si Owing to an Aging After a Pulse Photon Irradiation and Their Influence on the Characteristics of Contacts Al-N-Si With a Schottky Barrier

¹*Yu.Fed'kovich Chernivtsy national university, physical faculty, 2 Kotsjubynskyi Str., Chernivtsi 58012, Ukraine,
E-mail: rt-dpt@chnu.cv.ua*

²*T.Shevchenko Kyiv National university, radiophysical faculty, 64 Volodimirska Str., Kiev 01017, Ukraine,
E-mail: shkavro@univ.kiev.ua*

The features of morphological changes of thin films of aluminium, silicon oxide and contact layers of monocrystal silicon in vertical thin-film structures Al-n-n⁺-Si-Al, Al-(tunnelly thin SiO₂)-n-Si-Ni with a Schottky barrier owing to processes of an aging after a thermal treatment and pulse laser irradiation by methods of an optical and raster electronic microscopy is explored. The influence of a transition thin-film layer of a silicon oxide between Al and Si and of an oxide layer SiO₂ on perimeter of contact in integrated structures Al-n-n⁺-Si-Al on physical processes of a degradation of contacts and change of their electrophysical characteristics is analysed .