УДК 539.23:620.92
МРНТИ 29.19.16

https://doi.org/10.55452/1998-6688-2024-21-3-302-313

[1]Кейінбай С.,
постдокторант, ORCID ID: 0000-0002-7268-7193,
e-mail: s.keiinbay@kbtu.kz
[1]Нусупов К.Х.,
докт. физ.-матем. наук, главный научный сотрудник, ORCID ID: 0000-0001-8200-7510,
e-mail: rich-famouskair@mail.ru
[1]Султанов А.Т.,
докторант, ORCID ID: 0000-0003-0074-431X,
e-mail: asanalisultanovs@gmail.com
[2]Тысченко И.Е.,
докт. физ.-матем. наук, ведущий научный сотрудник,
ORCID ID: 0000-0002-9518-0651,
e-mail: tys@isp.nsc.ru
[1]Эшанов А.Ф.,
студент, ORCID ID: 0009-0003-4051-5180,
e-mail: a_eshanov@kbtu.kz
[1]*Бейсенханов Н.Б.,
докт. физ.-матем. наук, главный научный сотрудник,
ORCID ID: 0000-0002-5908-5614,
*e-mail: beisen@mail.ru

[1]Казахстанско-Британский технический университет,
050000, г. Алматы, Казахстан
[2]Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
630090, г. Новосибирск, Россия

ВЛИЯНИЕ ОТНОШЕНИЯ РАСХОДОВ ГАЗОВ N_2/Ar И МОЩНОСТИ МАГНЕТРОНА НА ПЛОТНОСТЬ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛЕНОК TiN_x, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Аннотация

Пленки нитрида титана были осаждены методом магнетронного распыления на постоянном токе на поверхности образцов монокристаллического кремния в атмосфере Ar-N_2 для использования в качестве диффузионного барьера. Толщину и плотность пленок измеряли методом рентгеновской рефлектометрии. Изменена конструкция установки MAGNA TM-200-01 для увеличения подачи азота в камеру. Изучено влияние условий распыления, включая расход газов азота и аргона и их отношения N_2/Ar в пределах 1–60 в камере, мощность магнетрона 690 – 1400 Вт на формирование пленок TiN_x, их плотность и стехиометрический состав. Показано, что на величину *x* влияет не только отношение расходов газов N_2/Ar, но и мощность магнетрона. При параметрах распыления 1200 Вт, N_2/Ar = 30, 0.8 Па, 320 сек и 100 °C получена максимальная плотность 5.247 г/см^3 пленки состава $TiN_{0.786} = Ti_{56}N_{44}$. Методом фотографической рентгеновской дифракции подтверждено наличие нанокристаллической пленки нитрида титана и отсутствие нанокристаллической фазы титана. Выявлено, что для синтеза нитрида титана, максимально близкого к стехиометрическому составу $TiN_{0.770}$ – $TiN_{0.786}$, необходимо использовать мощности магнетрона в пределах 900–1200 Вт, расход азота – 30 см^3/мин. при низких потоках аргона 1–5 см^3/мин.

Ключевые слова: тонкие пленки, диффузионный барьер, нитрид титана, магнетронное распыление, структура.

Введение

Медь является благоприятным материалом для сверхбольших интегральных схем (СБИС) из-за низкого электрического сопротивления и высокой устойчивости к электромиграции в сравнении с алюминием [1]. Однако электрические характеристики СБИС сильно ухудшаются при прямом контакте меди и кремния. Это обусловлено тем, что Cu легко диффундирует в Si или SiO_2 при относительно низких температурах [2]. Атомы меди, диффундируя в структуру кремния, образуют в запрещенной зоне кремния глубокие уровни. Это ведет к захвату неосновных носителей заряда и сокращению их времени жизни. При использовании меди в контактной системе солнечных элементов увеличение температуры отжига приводит к появлению большого количества дефектов и образованию Cu_3Si фазы. Поверхностное сопротивление пленок Cu имеет тенденцию к резкому увеличению. Все это приводит к уменьшению эффективности солнечных элементов [3, 4]. Поэтому важное значение имеет формирование диффузионного барьера между медью и кремнием для устранения процессов взаимопроникновения атомов Si и Cu и разделения двух слоев. Нанокристаллические пленки нитрида титана TiN представляют значительный интерес ввиду высокой их твердости [5]. Пленки TiN продемонстрировали уникальные оптические свойства. Блеск и цвет поверхности слоя нитрида титана зависит от пропорции атомов N/Ti, приобретая золотистый цвет, если пропорция атомов N/Ti равна 1 [6–8]. Кроме того, стехиометрические кристаллические пленки TiN с гранецентрированной кубической решеткой являются хорошими проводниками электричества и имеют низкое удельное сопротивление. В связи с этим диффузионные барьеры на основе нитрида титана находят широкое применение [9].

Условия осаждения оказывают существенное влияние на свойства и структуру пленок TiN [2, 5]. Магнетронное распыление постоянным током (DC) рассматривается как один из наиболее перспективных методов осаждения для получения стехиометрических пленок TiN [4]. Этот метод распыления обеспечивает низкое газовое загрязнение, однородность состава и хорошую адгезию между подложкой и пленками. Кроме того, можно получать пленки с различной морфологической и кристаллической структурой [10]. В некоторых работах исследовалось влияние скорости потока N_2 на структурные и оптические свойства пленок TiN, но давление в камере варьируется [11]. Представляет интерес влияние соотношения Ar/N_2 на синтез нитрида титана. При использовании реактивного распыления мишени титана в присутствии газа азота атомы титана вступают в реакцию с атомами азота, образуя пленку TiN при осаждении на поверхность. Обычно используется смесь инертного и реактивного газов ($Ar\text{-}N_2$), поскольку для эффективного распыления титана в вакуумной камере должны присутствовать ионы аргона, обладающие достаточно большой массой. Однако для реализации этого процесса важное значение имеет соотношение количества атомов азота и аргона в среде, так как при недостаточной концентрации азота синтез нитрида титана стехиометрического состава затруднителен. Следовательно, при подаче газов в вакуумную камеру важно контролировать расход газов, а не достигнутое давление, даже если увеличение расхода газа вызывает увеличение давления. TiN формируется только при соотношении расходов N_2/Ar выше некоторого значения, причем это минимальное соотношение растет при уменьшении расхода Ar. Если расход азота значительно превышает минимальное соотношение, то процесс образования нитрида титана очень стабилен, однако пленки при этом пересыщены азотом и обладают высоким сопротивлением. Удельное сопротивление пленок TiN уменьшается по мере роста величины Ar/N_2 в среде, особенно при их выращивании на подложке Si. [12]. Однако с уменьшением расхода азота стехиометрия пленок нитрида титана существенно улучшается, но по достижении минимального отношения N_2/Ar формирование фазы TiN прекращается и начинается рост пленки титана, содержащей включения несвязанного азота. Стехиометрические пленки нитрида титана имеют удельное сопротивление ~40 мкОм·см, но для их получения важно контролировать оптимальное соотношение газов в плазме.

Благодаря замечательной химической и термической стабильности и квазиметаллической проводимости нитрид титана находил применение как затворный электрод для запоминающих устройств и полевых транзисторов, в полупроводниковой промышленности, в качестве

медного диффузионного барьера и конденсаторного электрода в технологии межсоединений [13–17]. Слои TiN/SiO_2 на Si находят применение в качестве пассивирующего контакта для высокоэффективных кристаллических кремниевых солнечных элементов. В работе [18] представлен электронно-проводящий, дырочно-блокирующий контакт на основе TiN, созданный реактивным магнетронным распылением. Применение контакта SiO_2/TiN, выполняющего функции металлического электрода и пассивирующего слоя, получена эффективность 20% c-Si солнечного элемента n-типа с простой структурой.

В данной работе осуществлен синтез и исследование пленок нитрида титана, осажденных методом магнетронного распыления. Анализируется влияние условий распыления на плотность, состав и толщину осаждаемых пленок.

Материалы и методы

Для формирования контактной системы, содержащей диффузионный барьер, тонкие пленки TiN_x осаждены на пластины монокристаллического кремния с помощью установки MAGNA TM-200-01 (рисунок 1). При распылении использовались мощности магнетрона 690, 900, 1000, 1200, 1400 Вт. Продолжительность осаждения составляла 320 сек., температура подложки – 100 °C. Давление газовой смеси Ar-N_2 в камере поддерживалось в пределах 0.54–1.4 Па, а скорости подачи газов азота 15–60 $см^3$/мин. и аргона 1.0–8.33 $см^3$/мин. при различных отношениях N_2/Ar в интервале 1.8–60.0. Проведена модернизация установки MAGNA TM-200-01 для увеличения скорости подачи азота в камеру посредством замены регулятора расхода газа азота РРГ2 и корректировки в программном обеспечении для увеличения максимального расхода N_2 с 15 $см^3$/мин. до 60 $см^3$/мин. Была также изменена конструкция заслонки для работы с двумя мишенями одновременно с целью синтеза диффузионного барьера сложного состава.

Перед осаждением пленок поверхность кремниевых подложек была подвергнута трехэтапной очистке RCA, разработанной Вернером Керном в лаборатории Radio Corporation of America для очистки от органических и механических загрязнений [19]. Данный метод включает обработку в растворах $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ = 1:1:5 (80°C, 10 мин.), HF (1:100) (20 сек), $HCl:H_2O_2:H_2O$ = 1:1:6 (75–80 °C, 10 мин.) с последующим ополаскиванием в проточной деионизованной воде и сушке в шкафу в течение 15 минут.

Структура и фазовый состав пленок идентифицировались методом фотографической рентгеновской дифракции. Плотность и толщина пленок измерены методом рентгеновской рефлектометрии (XRR) с использованием двух спектральных линий CuK_α (0.154 нм) и CuK_β (0.139 нм) на установке Complexray C6 [20]. Микроструктура поверхности исследована на атомно-силовом микроскопе JSPM5200 Jeol Japan с применением полуконтактного (AFM AC)-метода. Горизонтальное разрешение микроскопа составляет 0.14 нм, по вертикали – 0.01 нм.

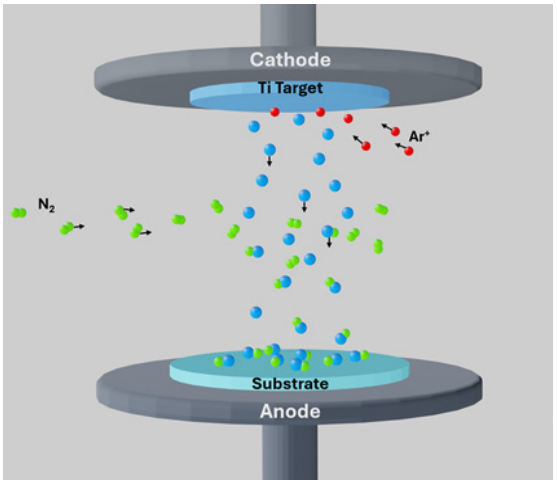


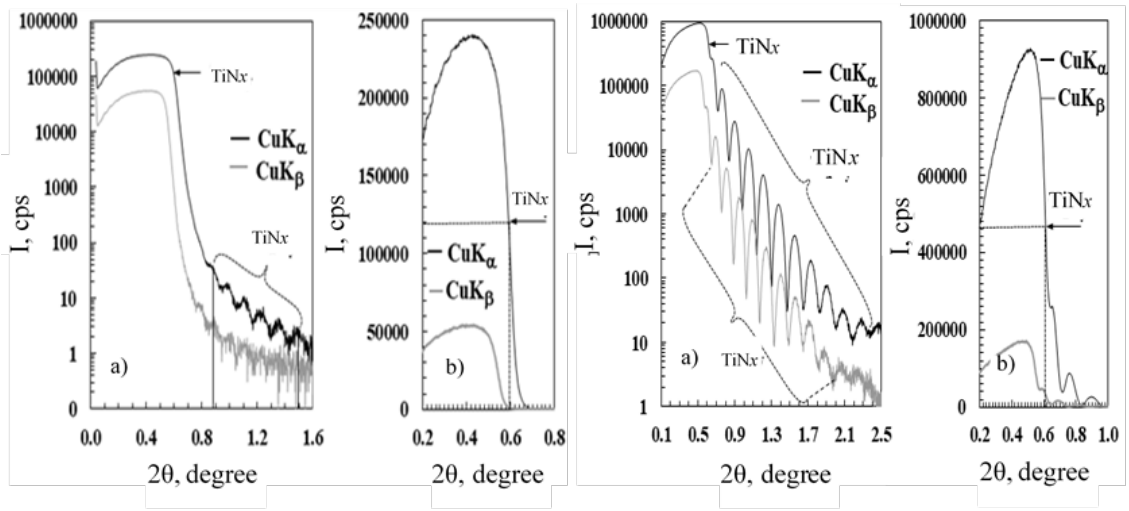
Рисунок 1 – Схема процесса напыления пленки нитрида титана (TiN)

Результаты

На рисунке 2(I) приведен спектр рентгеновской рефлектометрии пленки Ti_yN_x, синтезированной на полированной поверхности пластины c-Si при режиме, который был оптимальным для предыдущего варианта РРГ2 и получения пленки Ti_yN_x с плотностью 5.21 г/см^3: 0.54 Па, N_2/Ar = 15.0/8.33 см^3/мин = 1.8, 320 сек., 690 Вт, 100 °C. Обнаружены осцилляции Киссига, отнесенные к интерференции рентгеновских отражений в слое Ti_xN_y на Si (рисунок 2(Ia)). Замена РРГ2 привела к уменьшению их количества, а также к значительному снижению плотности пленки. Действительно, критический угол θc полного внешнего отражения был определен как угол, где интенсивность отражения составляет половину главного максимума I = I_0/2 = 120427 импульса, т.е. в данном случае 2θ_c = 0.5925°, и θ_c = 5.171 мрад (рисунок 2(Ib), таблица 1). С помощью программы Henke [23] определено, что значение θ_c соответствует значению плотности 4.41 г/см^3. Не удается оценить стехиометрию пленки Ti_yN_x, так как полученное значение ниже величин плотности нитрида титана (5.44 г/см^3) и титана (4.54 г/см^3) и предполагается содержание в пленке титана, включений несвязанного азота.

Таблица 1 – Определение плотности ρ слоя по программе Henke

Пленка	I_{max}, с$^{-1}$	I_{max}/2, с$^{-1}$	2θ_c, градус	θ_c, градус	θ_c, мрад	ρ, г/см^3
Ti_yN_x	240853	120427	0.59250	0.29625	5.171	4.41



Толщина пленки, определенная из выражения 2*d*·sinθ = λ, или *d* = λ/2θ, на основе 5 пиков для CuK_α составила ~71.7 нм (таблица 2).

Таблица 2 – Определение толщины слоя Ti_yN_x по формуле *d* = λ /2θ

Пленка	(2θ)j, градус	(2θ)i, градус	j–i	2θav=[(2θ)j – (2θ)i]/ (j – i)], градус	λ, нм	d = 57,296·λ/2θ, нм
TiyNx	1.490	0.874	5	0.1232	0.15420	71.7

Увеличение отношения расходов газов азота и аргона с N_2/Ar = 1,8 до N_2/Ar = (60.0/8.33) см^3/мин = 7.2, давления – с 0.54 Па до 1.39 Па, при прежних величинах мощности 690 Вт,

длительности 320 сек., температуры 100 °С привело к росту плотности пленки Ti_yN_x (рисунок 2(IIа), таблица 3) с 4.41 г/см^3 до 4.65 г/см^3. Действительно, угол θ_c для этой пленки составил θ_c = 5.315 мрад и соответствует плотности 4.65 г/см^3 слоя $TiN_{0.122} = Ti_{0.891}N_{0.109} = Ti_{89}N_{11}$ между плотностями Ti (4.54 г/см^3) и TiN (5.44 г/см^3). Значение x = 0.122 для состава $TiN_x = TiN_{0.122}$ определено из выражения (1):

$$x = x_1 + (x_2 - x_1)(\rho_x - \rho_1)/(\rho_2 - \rho_1). \quad (1)$$

При этом значение $x = n_N/n_{Ti}$, а TiN_1 в случае x = 1 соответствует составу стехиометрического нитрида титана и TiN_0 при x = 0 соответствует титану Ti. Таким образом, для ρ_1 = 4.54 г/см^3, ρ_2 = 5.44 г/см^3, ρ_x = 4.65 г/см^3, x_1 = 0, x_2 = 1 найдена величина x = 0.122. Из выражения $TiN_x = Ti_{1-x/(1+x)}N_{x/(1+x)}$ следует, что $TiN_{0.122} = Ti_{0.891}N_{0.109} = Ti_{89}N_{11}$, т.е. содержание атомов титана и азота составляет 89% и 11%, соответственно. Недостаточная плотность пленки может быть обусловлена осаждением пленки Ti_yN_x нестехиометрического состава.

Толщина пленки Ti_yN_x, определенная на основе 10 пиков для CuK_α и 9 пиков для CuK_β, составила 53 нм (таблица 3).

Таблица 3 – Параметры осаждения и пленок состава Ti_yN_x

рис	W, Вт	t, сек	N_2, см^3/мин	Ar, см^3/мин	N_2/Ar	P, Па	T, °C	ρ, г/см^3	d, нм	TiN_x	$TiyN_x$
2(I)	690	320	15	8.33	1.8	0.54	111	4.41	72	-	-
2(II)	690	320	60	8.33	7.2	1.39	100	4.65	53	TiN0.122	Ti89N11
3(I)	900	320	60	5.00	12	1.4	100	4.88	73	TiN0.378	Ti73N27
3(II)	900	320	60	1.00	60	1.4	100	5.02	77	TiN0.533	Ti65N35
3(III)	900	320	30	1.00	30	0.87	100	5.23	82	TiN0.770	Ti56.5N43.5
3(IV)	900	320	30	4.8	6.2	0.84	100	5.244	76	TiN0.782	Ti56.1N43.9
5(I)	1000	320	30	1.00	30	0.87	100	5.24	90	TiN0.776	Ti56.3N43.7
5(II)	1200	320	30	1.00	30	0.80	100	5.247	112	TiN0.786	Ti56.0N44.0
7	1400	320	30	1.00	30	0.80	100	4.83	145	TiN0.322	Ti75.6N24.4

Таким образом, содержание азота в пленке $TiN_{0.122} = Ti_{89}N_{11}$ оказалось низким, хотя отношение N_2/Ar = 7.2 и расход N_2 60 см^3/мин. были высокими для потока Ar 8.33 см^3/мин.

Следовательно, состав пленки зависит не только от отношения расходов газов. С одной стороны, это могло быть вызвано изменением конструкции установки и заменой регулятора расхода газа азота РРГ2, не предусмотренного для этой установки и имеющего больший диаметр трубки для подачи газа. В связи с этим были рассмотрены не только различные варианты отношения расходов газов N_2/Ar, а также увеличена мощность магнетрона.

Увеличение мощности магнетрона до 900 Вт, отношения расходов газов азота и аргона с N_2/Ar = 7.2 до N_2/Ar = (60.0/5.0) см^3/мин = 12.0, при давлении 1.40 Па, длительности 320 сек., температуре 100 °С привело к несущественному росту плотности пленки Ti_yN_x до 4.88 г/см^3 (рисунок 3(I), таблица 3). Толщина слоя $TiN_{0.378} = Ti_{72.6}N_{27.4}$ выросла с 53 нм до 73 нм при увеличении мощности с 600 до 900 Вт, несмотря на уменьшение расхода аргона в 1,7 раза.

Существенное увеличение отношения расходов газов азота и аргона с N_2/Ar = 12.0 до N_2/Ar = 60.0/1.0 см^3/мин = 60.0, при тех же значениях мощности 900 Вт, давлении 1.40 Па, длительности 320 сек., температуре 100 °С привело к значительному росту плотности пленки Ti_yN_x (рисунок 3(II), таблица 3) до 5.02 г/см^3, соответствующей составу $TiN_{0.533}=Ti_{65.2}N_{34.8}$. Толщина полученного слоя Ti_yN_x составила 77 нм.

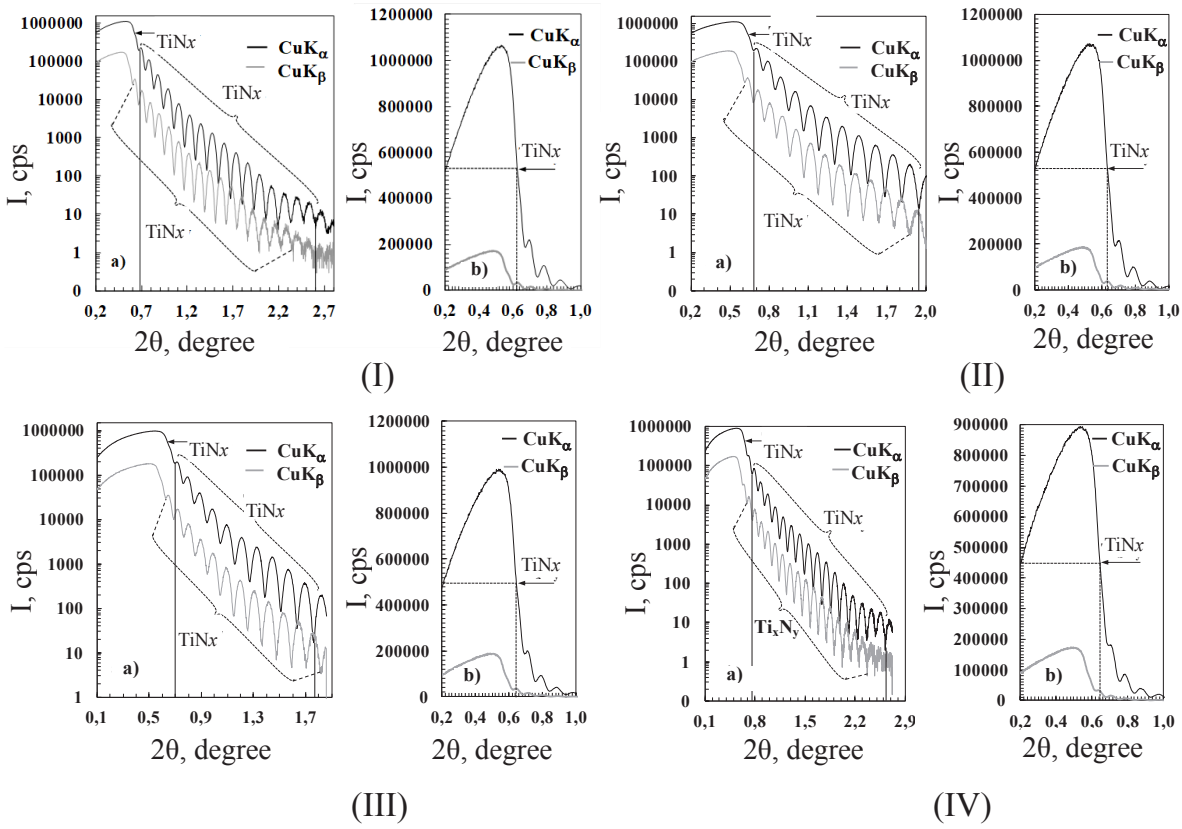


Рисунок 3 – Спектры рентгеновской рефлектометрии пленки нитрида титана, осажденной на поверхности пластины c-Si (900 Вт, 320 сек., 100 °C):
– N_2/Ar = (60/5) см^3/мин = 12, P = 1.4 Па;
– N_2/Ar = (60/1) см^3/мин = 60, P =1.4 Па;
– N_2/Ar = (30/1) см^3/мин = 30, P = 0.87 Па;
– N_2/Ar = (30/4.8) см^3/мин = 6.2, P = 0.84 Па;
в логарифмическом (a) и натуральном (b) масштабах.

Однако изменение расхода газа азота до N_2 – 30 см^3/мин. при высоком отношении расходов газов азота и аргона N_2/Ar = (30/1) см^3/мин. = 30.0, при тех же значениях мощности 900 Вт, давлении 1.40 Па, длительности 320 сек., температуре 100 °C привело к значительному росту плотности пленки Ti_yN_x (рисунок 3(III), таблица 3) до 5.233 г/см^3, соответствующей составу $TiN_{0.770} = Ti_{56.5}N_{43.5}$. Толщина полученного слоя Ti_yN_x оказалась около 82 нм.

Увеличение расхода газа аргона до Ar – 4.8 см^3/мин. при отношении расходов газов азота и аргона N_2/Ar = (30/4.8) см^3/мин. = 6.2, мощности 900 Вт, давлении около 0.84 Па, длительности 320 сек., температуре 100 °C привело к дополнительному увеличению плотности пленки Ti_yN_x до величины 5.244 г/см^3 (рисунок 3(IV), таблица 3), которая согласно выражению (1) соответствует составу $TiN_{0.782}$=$Ti_{56.1}N_{43.9}$. Толщина пленки $Ti_{56.1}N_{43.9}$ составила 76 нм. Для формирования нитрида кремния необходим состав не менее $TiN_{0.6}$. Методом фотографической рентгеновской дифракции подтверждено наличие нанокристаллической пленки нитрида титана $TiN_{0.782}$ появлением трех линий TiN(111), TiN(200) и TiN(220) (рисунок 4). Показано отсутствие фазы титана, т.е. состав пленки TiN_x близок к стехиометрическому.

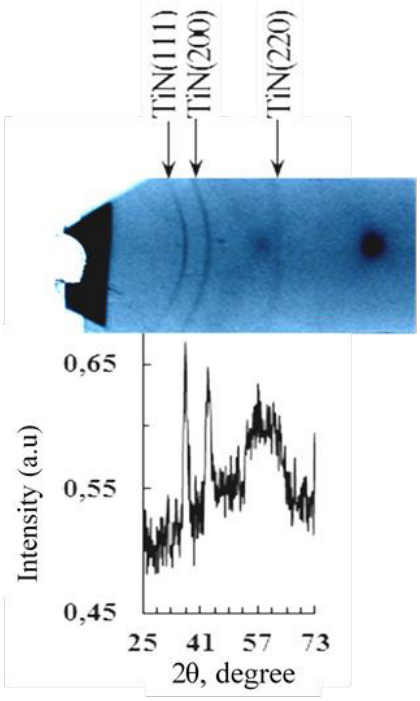
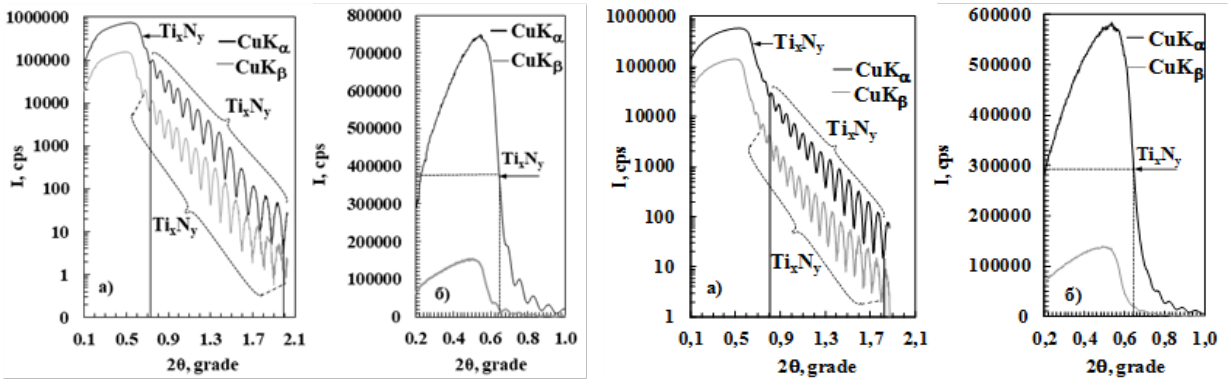


Рисунок 4 – Дебаеграмма пленки TiN_x на c-Si: 900 Вт, 320 сек., N_2/Ar = (30/4.8) см^3/мин = 6.2, P = 0.84 Па, 100 °C

Увеличение мощности до 1000 Вт при тех же значениях расхода газа азота N_2 –30 см^3/мин. и отношении расходов газов азота и аргона N_2/Ar = (30/1) см^3/мин. = 30.0, давлении 0.87 Па, длительности 320 сек., температуре 100 °C привело к небольшому росту плотности пленки Ti_yN_x (рисунок 5(I), таблица 3) до 5.24 г/см^3, соответствующей составу $TiN_{0.776}$ = $Ti_{56.3}N_{43.7}$. Толщина полученного слоя Ti_yN_x оказалась около 90 нм (таблица 3).



(I) (II)

Рисунок 5 – Спектры рентгеновской рефлектометрии пленки нитрида титана на поверхности пластины c-Si (N_2/Ar = (30/1) см^3/мин. =30, 320 сек., P = 0.87 Па, 100°C), в логарифмическом (a) и натуральном (b) масштабах: (I)-1000 Вт; (II)-1200 Вт

Увеличение мощности до 1200 Вт при высоком отношении расходов газов азота и аргона N_2/Ar = (30/1) см^3/мин. = 30.0, давлении 0.8 Па, длительности 320 сек., температуре 100 °C

привело к незначительному росту плотности пленки Ti_yN_x до 5.247 г/см^3 (рисунок 5(II), таблица 3). Толщина пленки $TiN_{0.786}$ составила 112 нм. AFM исследование микроструктуры поверхности пленки $TiN_{0.786}$ толщиной ~ 210 нм показало, что поверхность пленки 6×6 мкм является неоднородной и неровной с колебаниями высоты в пределах 16 нм (рисунок 6).

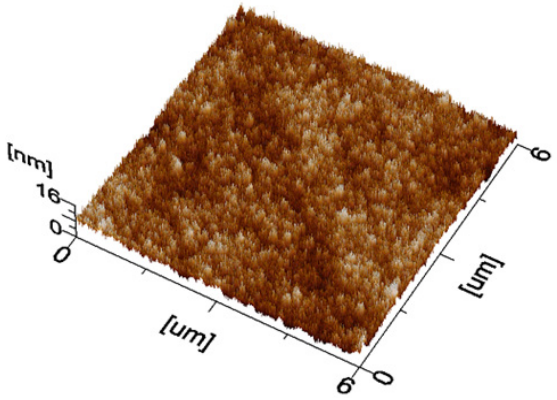


Рисунок 6 – Атомно-силовая микроскопия пленки TiN на c-Si, синтезированной методом магнетронного распыления (1200 Вт, 604 сек., N_2 – 30 см^3/мин., Ar – 1 см^3/мин., 0.8 Па, 100 °C) после осаждения

Рост расхода аргона до 4.3 см^3/мин. при мощности 1200 Вт ведет к уменьшению плотности пленки в пределах 4.83–5.2 г/см^3. Увеличение мощности до 1400 Вт приводит к снижению содержания азота до $TiN_{0.322}$ и росту толщины до 145 нм (рисунок 7, таблица 3). Дополнительные изменения расхода N_2 в интервале 25–35 см^3/мин., температуры в интервале 25–170 °C привели к уменьшению плотности и в дальнейшем нами не используются.

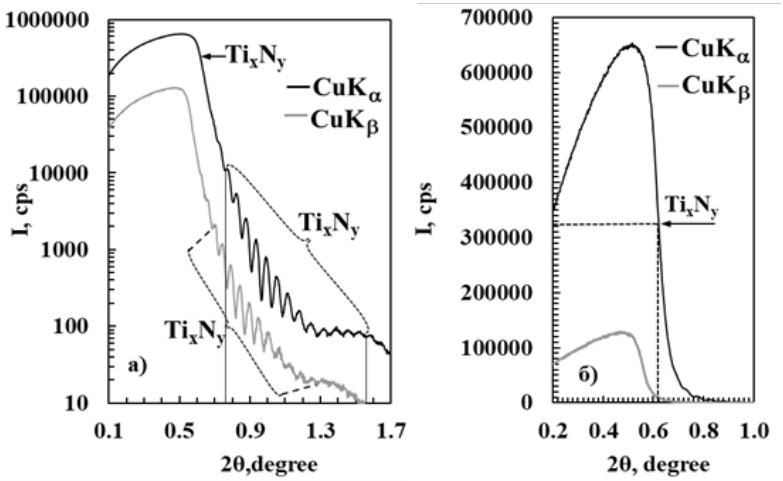


Рисунок 7 – Спектры рентгеновской рефлектометрии пленки нитрида титана на поверхности пластины c-Si (1400 Вт, 320 сек., N_2/Ar = (30/1) см^3/мин. = 30, P = 0.8 Па, 100 °C), в логарифмическом (a) и натуральном (b) масштабах

Как видно на рисунке 8, в случае расхода газа N_2 60 см^3/мин. (кривая 3) происходит осаждение пленки TiN низкой стехиометрии $TiN_{0.122}$ – $TiN_{0.609}$ для интервала 1 – 8.33 см^3/мин. величин расхода газа Ar. Для этих же величин мощности 900 Вт и расхода аргона наблюдается рост содержания азота в пленке нитрида титана, если расход азота N_2 составляет 30 см^3/мин. (кривая 2). Для расхода газа N_2 15 см^3/мин. (кривая 1) осаждение пленки TiN не происходит, и предполагается осаждение пленки титана, содержащей включения несвязанного азота.

Таким образом, на формирование нитрида титана влияет не только отношение расходов газов N_2/Ar в камере, но и величины мощности магнетрона. Например, для пленок $TiN_{0.122}$, $TiN_{0.378}$, $TiN_{0.533}$, осажденных при расходе азота 60 см^3/мин., содержание азота в пленке возрастает при увеличении мощности магнетрона от 690 до 900 Вт, а также при уменьшении расхода Ar и росте N_2/Ar с 7.2 до 12 и 60. Также для пленок $TiN_{0.770}$, $TiN_{0.776}$, $TiN_{0.786}$, осажденных при расходе N_2 30 см^3/мин., рост содержания азота в пленке происходит с увеличением мощности магнетрона от 900 до 1200 Вт. Однако дальнейшее увеличение мощности до 1400 Вт (рисунки 7 и 8) приводит к существенному снижению содержания азота в пленке до $TiN_{0.322}$ (таблица 3). Это может быть вызвано распадом сформированных молекул Ti-N в плазме под влиянием большой мощности. В противоположность этому чрезмерное уменьшение мощности магнетрона до 690 Вт и отношения N_2/Ar до 1.8 (рисунок 8) вследствие снижения расхода азота до 15 см^3/мин. привело к осаждению пленки титана низкой плотности 4.41 г/см^3, содержащей включения несвязанного азота.

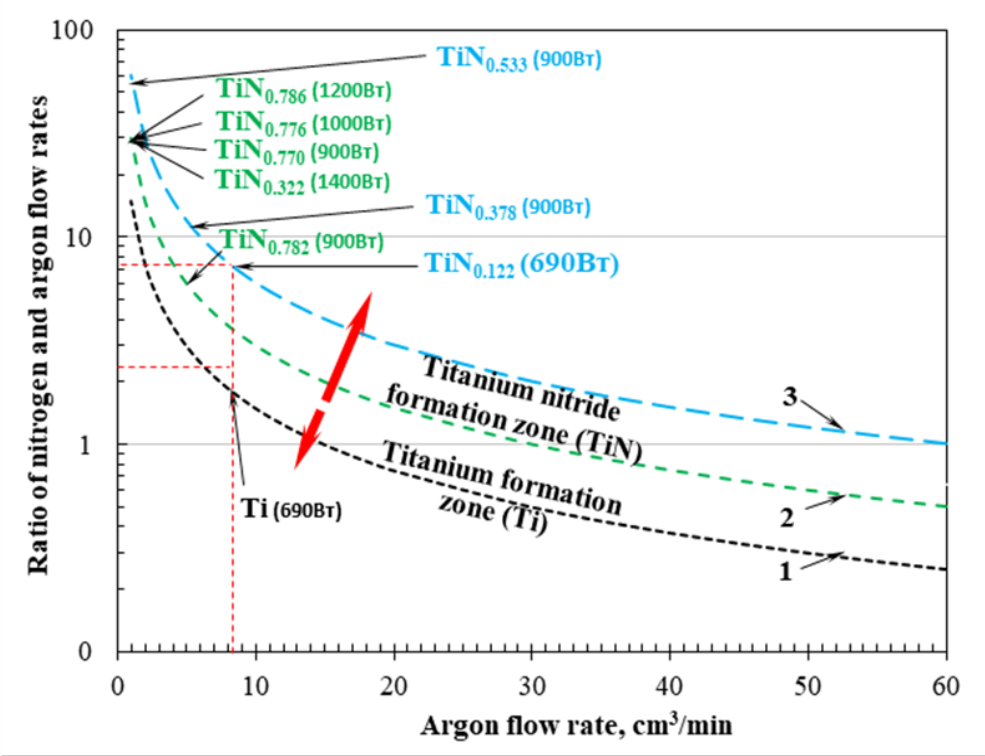


Рисунок 8 – Зоны образования TiN и Ti при различных расходах N_2:
кривая 1 – 15 см^3/мин.; кривая 2 – 30 см^3/мин.; кривая 3 – 60 см^3/мин.

Заключение

Изучено влияние расхода N_2 в пределах (15–60) см^3/мин., Ar – (1–8.33) см^3/мин. и отношения N_2/Ar в пределах 1–60, мощности магнетрона – (690–1400) Вт на формирование нанокристаллических пленок TiN_x, их плотность и состав для создания медного диффузионного барьера. Показано, что содержание азота в пленке TiN_x, определяется не только отношением расходов газов N_2/Ar, но и мощностью магнетрона. При параметрах распыления 1200 Вт, N_2/Ar = 30, P = 0.8 Па, 320 сек., 100 °C была достигнута максимальная плотность 5.247 г/см^3 пленки состава $TiN_{0.786} = Ti_{56}N_{44}$ толщиной 112 нм, что превышает минимально допустимую плотность 5.08 г/см^3 состава $TiN_{0.6}$. Увеличение мощности магнетрона в пределах 690–1400 Вт

при продолжительности синтеза 320 сек. приводит к пропорциональному росту толщины от 65 нм до 145 нм.

Для синтеза нитрида титана $TiN_{0.770}$ – $TiN_{0.786}$ с максимальным содержанием азота необходимо использовать режимы: мощность магнетрона в пределах 900–1200 Вт, расход N_2 30 $см^3$/мин., низкие потоки Ar 1–5 $см^3$/мин. Уменьшение или увеличение мощности магнетрона и расхода азота за эти пределы приводит к недопустимому снижению содержания азота в пленке до величин $TiN_{0.122}$ – $TiN_{0.322}$ и ниже.

ЛИТЕРАТУРА

1 Petrov I., Hultman L., Helmersson U., Sundgren J.E., Greene J.E. Thin Solid Film., 1989, vol. 169, pp. 299–314. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/004060908990713X.

2 Arshi N., Lu J., Joo Y.K., Lee C.G., Yoon J.H., Ahmed F. Mater. Chem. Phys., 2012, vol. 134, pp. 839–844. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058412003288.

3 Istratov A.A. and Weber E. R. J Electrochem Soc, 2002, vol. 149, no. 1, p. G21. http://doi.org/10.1149/1.1421348.

4 Aljaafari A., Ahmed F., Shaalan N.M., Kumar S. and Alsulami A. Inorganics, 2023, vol.11, no. 5, p. 204. https://doi.org/10.3390/inorganics11050204.

5 Veprek S., Veprek-Heijman M.G., Karvankova P., Prochazka J. Thin Solid Film, 2005, vol. 476, pp. 1–29.

6 Kadlec S., Musil J., Vyskcil J., Surface and Coatings Technolgy, 1992, vol. 54–55 (16 November 1992), pp. 287–296. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(09)90064-0.

7 Jiang F., Zhang T.F., Wu B.H., Surface and Coatings Technolgy, 2016, vol. 292, pp. 54–62. http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.03.007.

8 Niyomsoan S., Grant W., Olson D.L., Mishra B. Thin Solid Films, 2002, vol. 415, pp. 187–194. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00530-8.

9 Patsalas P., Charitidis C., Logothetidis S., Dimitriadis C.A., Valassiades O.J. Appl. Physic, 1999, vol. 86, pp. 5296–5298. https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/86/9/5296/289131/Combined-electrical-and-mechanical-properties-of?redirectedFrom=fulltext.

10 Banerjee R., Chandra R., Ayyub P. Thin Solid Films, 2002, vol. 405, pp. 64–72. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609001017059.

11 Kavitha A., Kannan R., Gunasekhar K.R. Journal of Electronic Materials, 2017, vol.7, pp. 1–8. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-017-5608-4.

12 Gu P., Zhu X., Li J., Wu H., Yang D. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, vol. 29, pp. 9893–9900. https://doi.org/10.1007/s10854-018-9031-2.

13 Fillot F., Morel T., Minoret S., Matko I., Maıˆtrejean S., Guillaumot B., Chenevier B., and Billon T. Microelectron. Eng., 2005, vol. 82, pp. 248–253. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167931705003485.

14 Echtermeyer T., Gottlob H.D.B., Wahlbrink T., Mollenhauer T., Schmidt M., Efavi J.K., Lemme M.C., and Kurz H. Solid State Electron, 2007, vol. 51, pp. 617–621. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038110107000640.

15 Lee Y.J. Mater. Lett., 2005, vol. 59, pp. 615–617. https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X04007347.

16 Yoon D.S., Roh J.S., Lee S.M., and Baik H.K. J. Electron. Mater., 2003, vol.32, pp. 890–898. https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-003-0206-z.

17 Park D.G., Lim K.Y., Cho H.J., Cha T.H., Yeo I.S., Roh J.S., and Park J.W. Appl. Phys. Lett., 2002, vol. 80, pp. 2514–2516. https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/80/14/2514/514810/Impact-of-atomic-layer-deposited-TiN-on-the-gate?redirectedFrom=fulltext.

18 Yang X., Liu W., Bastiani M. De, Allen T., Kang J., Xu H., Aydin E., Xu L., Bi Q., Dang H., AlHabshi E., Kotsovos K., AlSaggaf A., Gereige I., Wan Y., Peng J., Samundsett C., Cuevas A., Wolf S. De, Joule 3, 2019, pp. 1314–1327. https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.03.008.

19 Kern W. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. Journal of the Electrochemical Society, 1990, vol. 137, no. 6, pp. 1887–1892. https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2086825.

20 Touryanski A.G., Vinogradov A.V., and Pirshin I.V. X-ray reflectometer. US Patent No. 6041098, 2000. https://patents.google.com/patent/US6041098A/en.
21 Henke B.L., Gullikson E.M., J Davis. C. In: Atomic Data and Nuclear. Data Tables 54, 2, 1993, 181 p. http://henke.lbl.gov/optical_constants/.

Благодарность/источник финансирования. Работа финансировалась МНВО РК в рамках проекта № AP22684659.

[1]Keiinbay S.,
postdoctoral researcher, ORCID ID: 0000-0002-7268-7193,
e-mail: s.keiinbay@kbtu.kz
[1]Nussupov K.Kh.,
Dr.Phys.-Math.Sc., chief researcher, ORCID ID: 0000-0001-8200-7510,
e-mail: rich-famouskair@mail.ru
[1]Sultanov A.T.,
PhD student, ORCID ID: 0000-0003-0074-431X,
e-mail: asanalisultanovs@gmail.com
[2]Tyschenko I.E.,
Dr.Phys.-Math.Sc., leading researcher, ORCID ID: 0000-0002-9518-0651,
e-mail: tys@isp.nsc.ru
[1]Eshanov A.Ph.,
student, ORCID ID: 0009-0003-4051-5180,
e-mail: a_eshanov@kbtu.kz
[1*]Beisenkhanov N.B.,
Dr.Phys.-Math.Sc., chief researcher, ORCID ID: 0000-0002-5908-5614,
e-mail: beisen@mail.ru

[1]Kazakh-British Technical University,
050000, Almaty, Kazakhstan
[2]Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences,
630090, Novosibirsk, Russia

INFLUENCE OF THE RATIO OF GASE CONSUMPTION N_2/Ar AND MAGNETRON POWER ON THE DENSITY AND STOICHIOMETRIC COMPOSITION OF TIN_X FILMS SYNTHESIZED BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD

Abstract

The films of titanium nitride were deposited by direct current magnetron sputtering on the surface of single-crystalline silicon samples in an Ar-N_2 atmosphere for use as a diffusion barrier. The thickness and density of films were measured by X-ray reflectometry. The design of the MAGNA TM-200-01 installation has been changed to increase the supply of nitrogen into the chamber. The influences of sputtering conditions, including the flow rate of nitrogen and argon gases and their N_2/Ar ratios in the range of 1–60 in the chamber, magnetron power of 690–1400 W on the formation of TiN_x films, their density and stoichiometric composition, were studied. It is shown that the value of x is affected not only by the N_2/Ar gas flow rate ratio, but also by the magnetron power. At the sputtering parameters 1200 W, N_2/Ar = 30, 0.8 Pa, 320 s and 100°C, a maximum density of 5.247 g/cm^3 of a film was achieved, which corresponds to the composition $TiN_{0.786} = Ti_{56}N_{44}$. The presence of nanocrystalline film of titanium nitride and the absence of a nanocrystalline titanium phase were confirmed by photographic X-ray diffraction. It was found that for the synthesis of titanium nitride as close as possible to the stoichiometric composition $TiN_{0.770}$ - $TiN_{0.786}$, it is necessary to use magnetron power in the range of 900–1200 W, nitrogen rate of 30 cm^3/min with low argon flows of 1–5 cm^3/min.

Key words: thin films, diffusion barrier, titanium nitride, magnetron sputtering, structure.

[1]Кейінбай С.,
постдокторант, ORCID ID: 0000-0002-7268-7193,
e-mail: s.keiinbay@kbtu.kz
[1]Нусупов К.Х.,
физ.-мат.ғ.д., бас ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0001-8200-7510,
e-mail: rich-famouskair@mail.ru
[1]Султанов А.Т.,
докторант, ORCID ID: 0000-0003-0074-431X,
e-mail: asanalisultanovs@gmail.com
[2]Тысченко И.Е.,
физ.-мат.ғ.д., жетекші ғылыми қызметкер,
ORCID ID: 0000-0002-9518-0651,
e-mail: tys@isp.nsc.ru
[1]Эшанов А.Ф.,
студент, ORCID ID: 0009-0003-4051-5180,
e-mail: a_eshanov@kbtu.kz
[1]*Бейсенханов Н.Б.,
физ.мат.ғ.д., бас ғылыми қызметкер, ORCID ID: 0000-0002-5908-5614,
e-mail: beisen@mail.ru

[1]Қазақстан-Британ техникалық университеті,
050000, Алматы қ., Қазақстан
[2]А.В. Ржанов атындағы Жартылай өткізгіштер физикасы институты.
РҒА Сібір бөлімшесі,
630090, Новосибирск қ., Ресей

МАГНЕТРОНДЫ БҮРКУ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ СИНТЕЗДЕЛГЕН TiN_x ҚАБЫҚШАЛАРЫНЫҢ ТЫҒЫЗДЫҒЫ МЕН СТЕХИОМЕТРИЯЛЫҚ ҚҰРАМЫНА N_2/Ar ГАЗ ШЫҒЫНЫНЫҢ ҚАТЫНАСЫ МЕН МАГНЕТРОННЫҢ ҚУАТЫНЫҢ ӘСЕРІ

Аңдатпа

Титан нитридінің қабықшаларын диффузиялық кедергі ретінде пайдалану үшін Ar-N_2 атмосферасында монокристалды кремний үлгілерінің бетіне тұрақты ток арқылы магнетронды бүрку әдісімен қондырылды. Қабықшалардың қалыңдығы мен тығыздығы рентгендік рефлектометрия әдісі арқылы өлшенді. MAGNA TM-200-01 қондырғысының конструкциясы камераға азот беру мөлшерін арттыру мақсатында өзгертілді. Магнетронды бүркудің алғы шарттары ретінде, азот пен аргон газдарының ағынының жылдамдығын және олардың камерадағы N_2/Ar қатынасын 1 – 60 аралығында өзгерту арқылы және магнетрондық қуаттылығы 690 – 1400 Вт аралығында болғанда TiN_x қабықшаларының түзілуіне, олардың тығыздығы мен стехиометриялық құрамына әсері зерттелді. *X*-тің мөлшеріне тек N_2/Ar газ шығынының қатынасы ғана емес, сонымен қатар магнетрон қуаты да әсер ететіні көрсетілген. 1200 Вт, N_2/Ar = 30, 0.8 Па, 320 с, 100°C бүрку параметрлерінде құрамы $TiN_{0.786}$ = $Ti_{56}N_{44}$ қабықшасының 5.247 г/см^3 максималды тығыздығы алынды. Титан нитридінің нанокристалды қабықшасының бар болуы және нанокристалды титан фазасының жоқтығы фотографиялық рентгендік дифракция әдісі арқылы расталды.Титан нитридін $TiN_{0.770}$ – $TiN_{0.786}$ стехиометриялық құрамға барынша жақын синтездеу үшін 1-5 см^3/мин аз аргон ағынында, 900-1200 Вт диапазонында магнетрондық қуатты, азот шығыны 30 см^3/мин пайдалану қажет екені анықталды.

Негізгі сөздер: жұқа қабықшалар, диффузиялық кедергі, титан нитиді, магнетрондық шашырату, құрлысы.

Дата поступления статьи в редакцию: 04.09.2024