

СТРУКТУРА ПЛЕНОК НИТРИДОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

П.И. Игнатенко¹, М.Ю. Бадекин², Н.П. Иваницин¹, Н.Н. Ивахненко^{2,3}

¹Донецкий национальный университет, ул. Университетская, 24, Донецк, 83001

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, ул. Р. Люксембург, 72, Донецк, 83000

³Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского, ул. Щорса, 31, Донецк, 83005
e-mail: yulduz19.77@mail.ru

STRUCTURE OF FILMS OF VARIOUS METALS' NITRIDES OBTAINED BY THE METHOD OF ION IMPLANTATION

P.I. Ignatenko¹, M.Yu. Badekin², N.P. Ivanitsin¹, N.N. Ivakhnenko^{2,3}

¹Donetsk National University, 24 Universitetskaya str., Donetsk, 83001

²Donetsk Institute for Physics and Technology n.a. A.A. Galkin, 72 Rozy Lyuksemburg str., Donetsk, 83000

³National University of Economics and Commerce n.a. Mikhail Tugan-Baranovskiy, 31 Shchorsa str., Donetsk, 83005
e-mail: yulduz19.77@mail.ru

Исследовали структуру, фазовый состав и свойства тонких пленок, выращенных на подложках Si, Ta, Ti, Mo, W и Ni методом реактивного ВЧ распыления. Обнаружено, что пленки состоят из нитрида и оксида металла подложки TiN и случайно распределенных включений TiO₂. Все фазы являются поликристаллическими, т.е. подложки Si обладают эпитаксиальным эффектом на структуру фаз в пленке.

The structure, phase composition and properties of thin films grown on Si, Ta, Ti, Mo, W and Ni substrates by the method of reactive HF sputtering were studied. It was found that the films consist of a nitride and a metal oxide of a TiN substrate and randomly distributed TiO₂ inclusions. All phases are polycrystalline, i.e. the Si substrates have an epitaxial effect on the phase structure in the film.

Реактивное распыление широко используется для выращивания пленок различных химических соединений. Различные модификации этого метода находят применение при производстве нитридных пленок [1-8] для твердотельной микроэлектроники и других технологических приложений: барьерные слои в многослойных контактных системах интегральных схем; поверхностно-упрочняющие, противоизносные, и коррозионно-стойкие покрытия; электронные эмиттеры и катоды для термоэлектронных преобразователей; покрытия для ортопедических применений; и другие. Исчерпывающие обзоры, посвященные подготовке, составу, структуре, и свойства пленок интерстициальных соединений, включая нитриды Ti, Ta, Mo, W и Si, можно найти в [9].

В последние годы ион имплантация (также называемая ионным легированием) и процессы плазменного осаждения / ионной бомбардировки были широко использованы для улучшения свойств пленок. Это было обнаружено, однако, что пленки, полученные из идентичных исходных материалов, но разными способами могут различаться заметно в физических свойствах. Чтобы систематически оценивать возможности этих систем. В рассматриваемых методах были получены тонкие пленки Si, Ti, Ta, Mo, W и Ni и исследовали их фазовый состав, структуру, кинетику роста, электрохимическое поведение.

Мишень, использованная в наших экспериментах по ионной имплантации, представляла собой титановую пластину. Давление газообразного реагента азота составляло 4×10^{-4} Па. Остаточное давление в камере было $\sim 10^{-3}$ Па. В качестве субстратов мы использовали поликристаллический молибден, тантал, вольфрам, никель и пластины титана, в качестве подложек был использован монокристаллический кремний и кристаллы каменной соли. Время имплантации составляло от 10 до 120 мин, и доза имплантата варьировалась от 42×10^{16} до 294×10^{16} см⁻² для подложки Si и от $0,2 \times 10^{16}$ до $5,3 \times 10^{16}$ см⁻² для других субстратов. Напряжение и ток разряда составляли 380 В и 0,5 А, соответственно; целевое напряжение и ток были 2 кВ и 60 мА; напряжение и ток подложки 20 кВ и 10 мА. Температура в камере составляла 20-60 °С. Выращенные пленки исследовали методом рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре ДРОН-4 с фильтром CoK α (30 кВ, 30 мА) или CuK α (30 кВ, 20 мА). Электронно-микроскопические исследования проводились на УЭМВ-100 АК, работающем на 75 кВ. Микроструктурные исследования поперечного среза проводились на оптическом микроскопе МИМ-7, при этом образцы были приготовлены по следующей процедуре: образец устанавливают на стекле в металлическом кольце под углом 45 ° к своей оси, в горшке с эпоксидной смолой, а затем измельчают, полируют и проводят химическое травление.

XRD-картины пленок, выращенных на разных подложках, показывают, что на начальных этапах процесса кристаллические решетки всех субстратов, за исключением пластин вольфрама, испытывают сжатие, от 0,5% для Ni до 1,7% для Si. Напротив, после 40-60 мин осаждения наблюдается увеличение параметров решетки на 0,5-0,9%. Вероятная причина заключается в том, что на начальных этапах процесса удаление атомов из субстрата преобладает над включением ионов титана и азота. После 40-60 мин осаждения удалению атомов из подложки препятствует образование нитридных и оксидных фаз, которые действуют как барьеры диффузии, а параметры решетки подложки возвращаются на их исходный уровень. Оксидные фазы возникают из-за значительного давления остаточных газов в камере осаждения. Впоследствии включение атомов в субстрат преобладает над удалением атомов, а его параметр решетки подложки увеличивается. Взаимодействие между рассеивающими атомами в поверхностном слое подложки приводит к образованию не только TiN и Ti₂N (и меньших количеств нитридов металла подложки), но также TiO₂ и оксидов металла подложки в форме островов от 0,04 до 0,2 мкм. Оксиды преимущественно находятся в аморфно-кристаллическом состоянии. Оксидные кристаллиты обычно зарождаются на границах раздела и имеют хорошо развитые грани из-за высокой энтропии плавления, что приводит к существенной анизотропии в скорости роста. Кроме того, было обнаружено образование Ti₂N на подложке Ti и Ni₃Ti на подложке Ni. Параметр решетки W-подложки неуклонно растет во время процесса осаждения из-за преобладающего включения ионов титана и азота, что приводит к растворению азота в W и образованию W₂N и кристаллического или аморфного оксида и слоев TiN толщиной около 0,1 мкм. Таким образом, пленки, созданные на W, состоят из нескольких фаз и слоев, что подтверждается элементарным анализом и оптическим исследованием поперечного сечения. С увеличением времени осаждения количество слоев, состоящих из разных фаз, увеличивается, а слои становятся тоньше. Это указывает на то, что в процессе роста пленки реакции твердой фазы происходят не только в результате диффузии атомов в зону реакции, но также из-за неустойчивости фаз образования, возникающих из-за значительного внутреннего напряжения как на границах раздела, так и на в основной массе фаз. Мы наблюдаем определенную последовательность фазообразования в пленках: первая - это соединение, имеющее наибольшую скорость роста. После достижения определенной толщины пленки скорость роста этого соединения, пропорциональная диффузионному потоку, резко падает, а слой другого соединения начинает расти и т. д. Предполагается, что если образующие соединения мало отличаются по темпам роста, образуется многофазная пленка с произвольным распределением по фазе фаз; в противном случае фазы растут поэтапно, образуя многослойную пленку.

Пленки, полученные ионной имплантацией с использованием титановой мишени, являются многофазными и содержат в дополнение к нитридам и оксидам металла подложки нитрид титана и оксид, распределенные случайным образом или в виде слоев. Нитриды являются поликристаллическими, а оксиды - аморфно-кристаллическими. Мы не обнаружили эпитаксиального эффекта подложек Si при росте пленки. Образование нескольких фаз в пленках приводит к сложной кинетике роста.

Список использованных источников:

1. Handbook of Thin Film Technology, Maissel, L.I. and Glang, R., Eds., New York: McGraw-Hill, 1970. Translated under the title Tekhnologiya tonkikh plenok: Spravochnik, Moscow: Sovetskoe Radio, 1977, vol. 2.
2. Wu, J.D., Suna, J., Zhong, X.X., et al., Silicon Nitride Films Synthesized by Reactive Pulsed Laser Deposition in an Electron Cyclotron Resonance Nitrogen Plasma, Thin Solid Films, 1999, vol. 350, no. 1/2, pp. 101–105.
3. Leng, Y.X., Sun, H., Yang, P., et al., Biomedical Properties of Tantalum Nitride Films Synthesized by Reactive Magnetron Sputtering, Thin Solid Films, 2001, vol. 398/399, pp. 471–475.
4. Chena, G.S., Lee, P.Y., and Chena, S.T., Phase Formation Behavior and Diffusion Barrier Property of Reactively Sputtered Tantalum-Based Thin Films Used in Semiconductor Metallization, Thin Solid Films, 1999, vol. 353, no. 1/2, pp. 264–273.
5. Le Clair, P., Berera, G.P., and Moodera, J.S., Titanium Nitride Thin Films Obtained by a Modified Physical Vapor Deposition Process, Thin Solid Films, 2000, vol. 376, no. 1/2, pp. 9–15.
6. Danilin, B.S., Thin Film Deposition in Integrated Circuit Manufacturing: Developments and Prospects, Itogi Nauki Tekh., Ser.: Elektron., 1984, vol. 10, pp. 145–149.
7. Moiseev, V.F., Fuks-Rabinovich, G.S., Dosbaeva, G.K., et al., Effect of Nitrogen on the Structure and Properties of Surface-Hardening Ti-Based Coatings, Fiz. Khim. Obrab. Mater., 1991, no. 2, pp. 118–121.
8. Kal'ner, V.D., Kovrigin, V.A., and Yarembash, I.E., Structure and Properties of Nitride Coatings on Tool Steel, Metalloved. Term. Obrab. Met., 1980, no. 9, pp. 56–58.
9. Andrievskii, R.A., Kalinnikov, G.V., Kobelev, N.P., and Soifer, Ya.M., Structure and Physicomechanical Properties of Nanostructured Boron Nitride Films, Fiz. Tverd. Tela (S.-Peterburg), 1997, vol. 39, no. 10, pp. 1859–1864.