

02;04;06;10;11

Структурные и фазовые превращения в тонких пленках титана при облучении азот-водородной плазмой

© А.М. Чапланов, Е.Н. Щербакова

Институт электроники АН Белоруссии,
220841 Минск, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 6 мая 1998 г. В окончательной редакции 9 сентября 1998 г.)

Исследованы структурные и фазовые превращения в пленках титана при обработке в азот-водородной плазме. Установлены закономерности формирования и роста нитрида титана в зависимости от параметров плазменного облучения. Определено удельное электросопротивление облученных пленок.

В последнее время в тонкопленочной технологии большое внимание уделяется разработке новых и усовершенствованию традиционных методов получения пленок тугоплавких соединений, что объясняется широким применением данных материалов в микроэлектронике [1]. Особый интерес представляют нитриды, что вызвано наличием у них редкого сочетания свойств: высокой твердости и температуры плавления, химической инертности, высокой электро- и теплопроводности. Тонкие пленки нитридов тугоплавких металлов используются для создания диодов Шоттки с малой высотой потенциального барьера в быстродействующих интегральных схемах, для пассивации поверхности алюминия, а также в качестве барьерных слоев, предотвращающих диффузию Al в Si, в омических константах [2].

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии с помощью электронного микроскопа JEM-100CX и электронографа ЭМР-102 проведено исследование структурных и фазовых превращений в пленках титана при обработке в азот-водородной плазме. Дополнительно для определения фазового состава пленок применялся метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерение удельного сопротивления ρ пленок, напыленных на ситалловые подложки и обработанных плазмой, осуществлялось четырехзондовым методом [3].

Пленки титана толщиной 100 нм получали методом электронно-лучевого испарения в вакууме $3 \cdot 10^{-4}$ Па на свежесколотые кристаллы NaCl и ситалловые подложки при температуре подложки 373 К. Пленки, напыленные на NaCl, отделялись от подложки и помещались на молибденовые сеточки, композиции титан-ситалловая подложка подвергались скрайбированию с целью получения размеров 10×10 мм для РФЭС исследований и 10×5 мм для измерения удельного сопротивления. Затем пленки титана на молибденовых сеточках и на ситалле подвергались обработке на установке УРМЗ 279.026 в газовой плазме дугового разряда.

Давление азот-водородной смеси поддерживалось на уровне 5–6 Па при исходной степени вакуума в рабочей камере $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па. Содержание водорода равнялось 5% [4]. Для определения ионного тока плазмы использовался зонд Ленгмюра, на который подавалось

обратное смещение 30 В, что обеспечивало измерение ионной составляющей тока плазмы [5]. В условиях эксперимента ($P = 5 - 6$ Па, $U_{ca} = 80$ А) плотность тока ионов составляла $J_i = 4.0 \pm 0.2$ mA/cm². Доза облучения N_s рассчитывалась по формуле [6]

$$N_s = J_i \cdot t / q, \quad (1)$$

где t — время облучения, q — заряд иона, и варьировалась в пределах $5 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{19}$ cm⁻² путем изменения времени обработки в пределах 3–20 min. Температура на поверхности пленок измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары и составляла 400, 500, 550, 600 и 700°C в зависимости от тока катода.

Исследования, проведенные методами электронной микроскопии и электронографии, показали, что осажденные пленки титана являлись поликристаллическими, мелкодисперсными и имели средний размер зерна 15–20 nm (рис. 1, а). Для изучения кинетики формирования нитрида титана в зависимости от температуры проводили плазменное облучение пленок в течение 10 min при различных температурах. Расчет электронограмм от пленок, облученных азот-водородной плазмой при температуре 400°C (рис. 1, б), свидетельствует о том, что период решетки титана увеличился. Это вызвано диффузией и растворением в титане азота, что приводит к образованию α -твердого раствора азота в титане, который обладает большим по сравнению с титаном периодом решетки (табл. 1). При увеличении температуры до 500°C на электронограммах наряду с кольцами, принадлежащими α -твердому раствору азота в титане, появляются линии, принадлежность нитриду титана с малым содержанием азота Ti₂N (рис. 1, с, табл. 1). Дальнейшее увеличение температуры до 550°C приводит к образованию нитрида титана TiN (рис. 1, д). Пленки, обработанные при данной температуре, состоят из двух фаз: TiN и Ti₂N. Увеличение температуры до 600°C приводит к полному перестроению кристаллической решетки пленок в кубическую решетку с $a = 0.423 \pm 0.1$ nm, и дифракционные линии на электронограмме (рис. 1, е) можно интерпретировать как принадлежащие TiN. При увеличении температуры до 700°C вид электронограммы не изменяется (рис. 1, ф). В целом изменение фазового

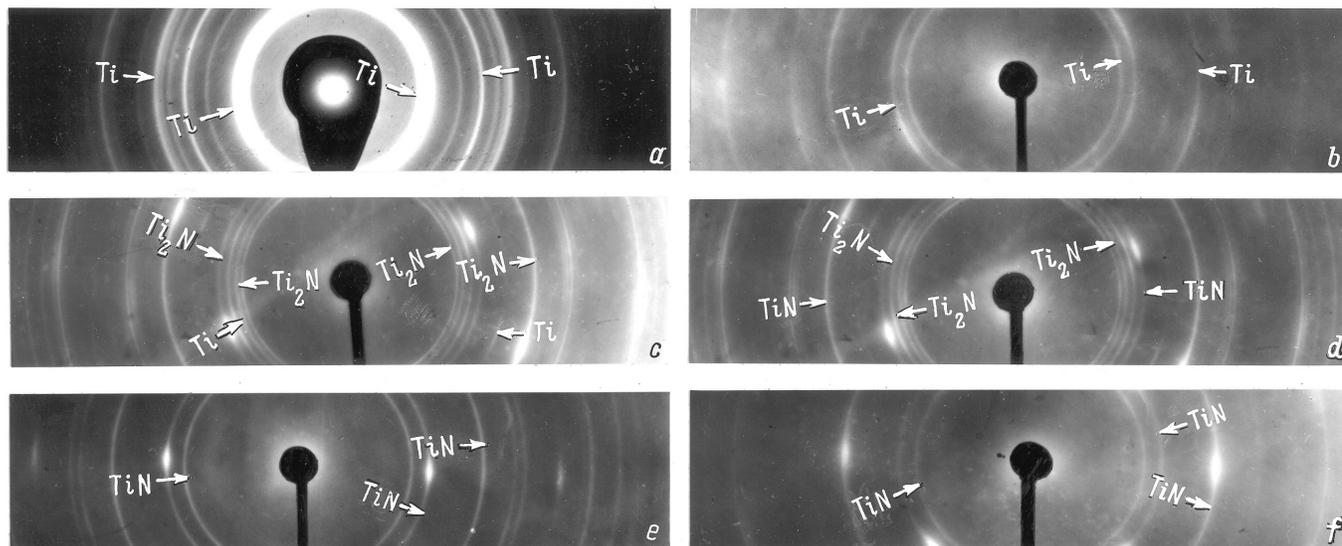


Рис. 1. Электрограммы пленок титана: *a* — исходный образец, *b-f* — после облучения азот-водородной плазмой при 400, 500, 550, 600 и 700°C соответственно.

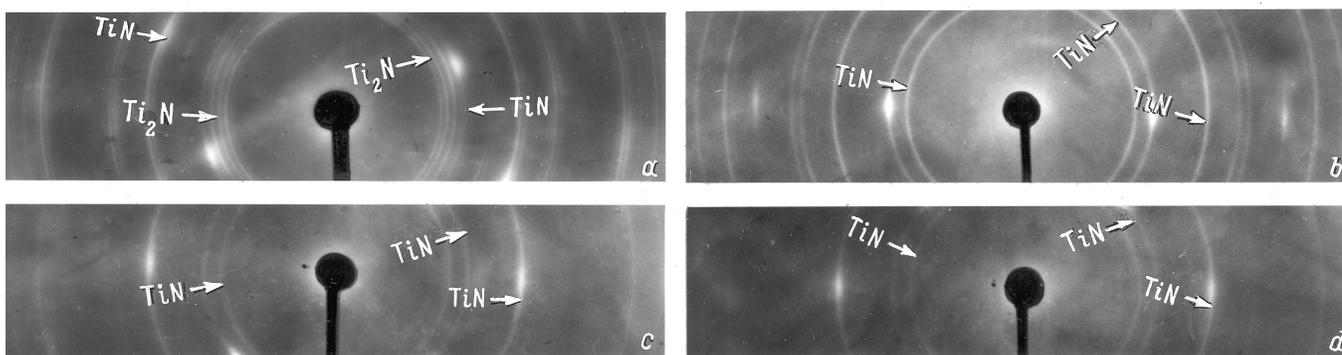
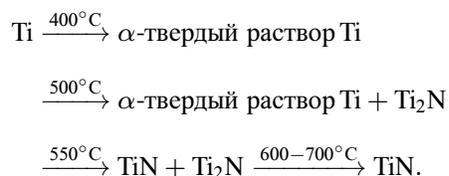


Рис. 2. Электрограммы пленок титана, облученных азот-водородной плазмой при температуре 700°C: $N_s = 7.5 \cdot 10^{18}$ (*a*), $7.5 \cdot 10^{18}$ (*b*), $1.5 \cdot 10^{19}$ (*c*), $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ (*d*).

состава пленок титана в зависимости от температуры происходит по следующей схеме:



Для изучения закономерностей формирования нитридов в зависимости от дозы ионов проводили облучение пленок при постоянной температуре (700°C) в течение 3, 5, 15 и 20 min. После обработки с $N_s = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ на электрограммах пленок титана полностью исчезают дифракционные кольца, принадлежащие Ti, и электрограмма состоит из колец, указывающих на присутствие нитридов титана TiN и Ti₂N (рис. 2, *a*). При увеличении дозы облучения до $7.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ пленки становятся монофазными, они

состоят из чистого TiN (рис. 2, *b*). Пленки имеют характерный для нитрида титана золотистый цвет. Дальнейший рост дозы облучения до $1.5 \cdot 10^{19}$, $2.3 \cdot 10^{19}$ и $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ не оказывает влияния на фазовый состав пленок (рис. 2, *c, d*). Результаты расшифровки электрограмм сведены в табл. 2. В целом изменение фазового состава титана в зависимости от дозы облучения при температуре 700°C можно представить следующим образом:



Как показывают исследования структурных превращений, при увеличении дозы облучения происходит рост зерен нитрида титана в результате рекристаллизации. После облучения с $N_s = 5 \cdot 10^{18}$ и $1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ их средний размер составил 40 и 60 nm соответственно.

Методом РФЭС были исследованы исходные пленки титана и пленки, обработанные в азот-водородной плазме

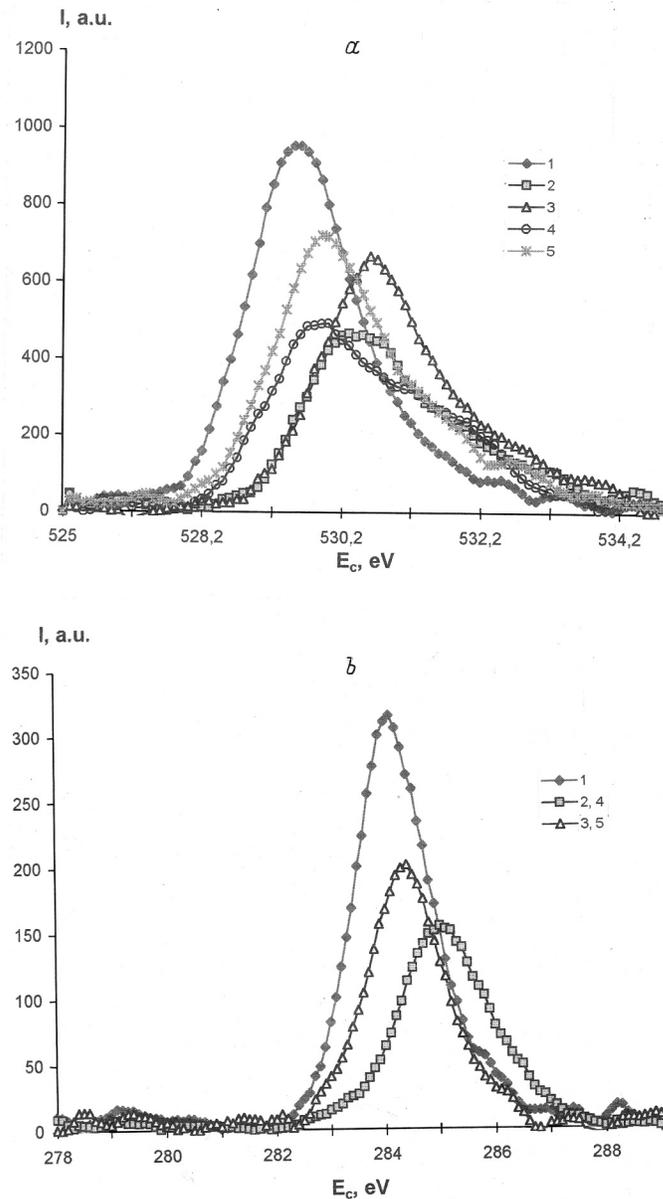


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры: *a* — O 1s, *b* — C 1s, *c* — Ti 2p, *d* — N 1s; 1 — исходный образец; 2 — после облучения с $N_s = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$; 3 — после облучения с $N_s = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ и ионного травления; 4 — после облучения с $N_s = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$; 5 — после облучения с $N_s = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ и ионного травления.

при температуре 700°C при дозах облучения $N_s = 5 \cdot 10^{18}$ и $1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Спектры C 1s, O 1s, Ti 2p и N 1s были сняты на поверхности пленок и после стравливания на глубине 10 nm.

Спектры кислорода (рис. 3, *a*) соответствуют химическому состоянию кислорода в диоксиде титана TiO_2 с энергией связи $E_c = 529.6 \text{ eV}$ в исходной пленке и энергией связи 530.6 и 529.9 eV в пленках, облученных с $N_s = 5 \cdot 10^{18}$ и $1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ соответственно. Все эти значения E_c соответствуют величинам энергии связи для кислорода в TiO_2 . Интенсивность пиков I_m кислорода существенно различается: максимальное значение $I = 954 \text{ a.u.}$ у исходных пленок, для облученных

азот-водородной плазмой пленок данная величина на поверхности составляет 468–492 a.u., однако на глубине она возрастает до 700 a.u. Уменьшение содержания кислорода на поверхности облученных пленок объясняется, по-видимому, воздействием на поверхностный слой ионов водорода и азота из плазмы, которые выбивают из поверхности пленки титана атомы кислорода. Изменение дозы облучения в пределах $5 \cdot 10^{18} - 1.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ не оказывает существенного влияния на количественное содержание кислорода в пленках.

На основании анализа спектров O 1s на поверхности и после стравливания можно предположить, что за окислительные процессы в пленках титана при плазменном

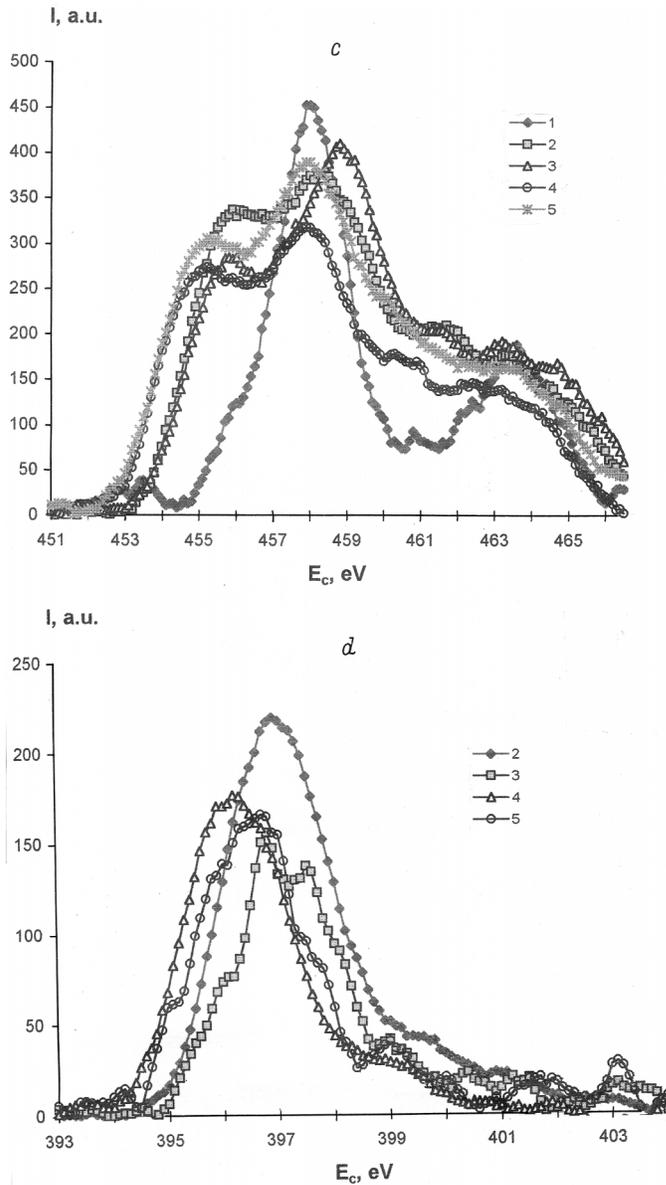


Рис. 3 (продолжение).

воздействию ответственны атомы кислорода, адсорбированные пленкой при осаждении, в то время как кислород, содержащийся в остаточных газах, компенсируется присутствием в плазме ионов водорода и не оказывает влияния на фазовый состав пленок.

Спектры углерода соответствуют его свободному состоянию в модификации графита. Интенсивность пиков в облученных пленках уменьшается по сравнению с исходными (рис. 3, *b*). Существенного различия спектров, снятых на поверхности и после стравливания, не наблюдается. Присутствие углерода, равномерно распределенного по глубине пленки, объясняется его наличием в остаточных газах при осаждении пленок за счет разложения паров масла диффузионного нососа. Неизменность спек-

тров $C 1s$ в облученных пленках свидетельствует о том, что взаимодействия титана с углеродом не происходит и при обработке в азот-водородной плазме он не оказывает влияния на фазовый состав пленок.

В РФЭ спектрах $Ti 2p$ (рис. 3, *c*) для исходных пленок наблюдается пик, соответствующий диоксидному состоянию титана ($E_c = 458.5 \text{ eV}$). На спектрах облученных пленок наряду с ним присутствует пик, соответствующий состоянию титана в нитриде TiN с энергией связи $455.7 \pm 0.2 \text{ eV}$. Это еще раз подтверждает, что обнаруженная в облученных пленках при электронно-микроскопических исследованиях фаза принадлежит именно нитриду титана. Интенсивность диоксидного пика уменьшается в обработанных пленках

Таблица 1. Зависимость фазового состава пленок титана, облученных азот-водородной плазмой, от температуры обработки

| d , nm | hkl | Исходные пленки | T , °C | | | | |
|----------|-------|-----------------|----------|-------------------|-------------------|-----|-----|
| | | | 400 | 500 | 550 | 700 | 800 |
| 0.261 | 010 | – | Ti | – | – | – | – |
| 0.259 | 101 | – | – | Ti ₂ N | Ti ₂ N | – | – |
| 0.256 | 010 | Ti | – | – | – | – | – |
| 0.247 | 200 | – | – | Ti ₂ N | Ti ₂ N | – | – |
| 0.244 | 111 | – | – | – | – | TiN | TiN |
| 0.229 | 111 | – | – | – | Ti ₂ N | – | – |
| 0.228 | 011 | – | Ti | Ti | – | – | – |
| 0.224 | 011 | Ti | – | – | – | – | – |
| 0.212 | 200 | – | – | – | TiN | TiN | TiN |
| 0.179 | 211 | – | – | Ti ₂ N | Ti ₂ N | – | – |
| 0.151 | 002 | – | – | – | Ti ₂ N | – | – |
| 0.1496 | 220 | – | – | – | TiN | TiN | TiN |
| 0.136 | 103 | – | Ti | Ti | – | – | – |
| 0.133 | 103 | Ti | – | – | – | – | – |
| 0.1277 | 311 | – | – | – | TiN | TiN | TiN |
| 0.126 | 201 | – | Ti | – | – | – | – |
| 0.125 | 213 | – | – | Ti ₂ N | Ti ₂ N | – | – |
| 0.1233 | 201 | Ti | – | – | – | – | – |
| 0.122 | 222 | – | – | – | TiN | TiN | TiN |
| 0.099 | 211 | – | Ti | Ti | – | – | – |
| 0.0946 | 211 | Ti | – | – | – | – | – |
| 0.094 | 420 | – | – | – | TiN | TiN | TiN |

по сравнению с исходными, но возрастает по глубине, что подтверждает сделанное нами ранее предположение об уменьшении содержания кислорода на поверхности пленки под действием ионов плазмы.

Для пленок, облученных с дозой $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, интенсивность и площадь пиков несколько уменьшается по глубине. Это свидетельствует о неравномерности роста нитрида титана при данных условиях обработки. У пленок, подвергнутых плзменному облучению с $N_s = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$, различие пиков TiN в спектрах, снятых с поверхности и после стравливания, несущественно (рис. 3, *с*). Таким образом, после облучения с дозой $1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ нитрид титана TiN равномерно распределяется по глубине.

На спектрах N 1s основной пик соответствует соединению TiN для всех облученных пленок, его интенсивность тем больше, чем выше доза облучения (рис. 3, *д*).

Кроме того, на спектрах пленок, обработанных с дозой облучения $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, снятых на глубине, присутствует пик, соответствующий α -твердому раствору азота в титане. Наличие на спектрах некоторых менее интенсивных пиков объясняется, по-видимому, образованием в незначительных количествах оксинитридов титана TiN_{0.54}O_{0.17} ($E_c = 397.5 \text{ eV}$), TiN_{0.31}O_{0.44} ($E_c = 397.7 \text{ eV}$) или близких к ним [7].

Таким образом, проведенные в комплексе электронно-микроскопические и РФЭС исследования подтверждают, что при облучении азот водородной плазмой в пленках

титана формируется нитридная фаза с гранецентрированной кубической решеткой. В облученных и исходных пленках присутствуют связи TiO₂, о чем свидетельствуют РФЭС спектры.

Исследование процессов образования и роста нитридов тугоплавких металлов при воздействии ионов плазмы показало, что в плазме азота содержится несколько видов ионов N⁺, N₂⁺, N₃⁺, N₄⁺, однако ответственными за процесс образования нитридов являются ионы атомарного азота [4], причем энергия иона, полученного в плазме дугового разряда, превосходит в 3000 раз энергию атомов азота в диссоциированном аммиаке в условиях обычного азотирования. В целом при облучении азот-водородной плазмой происходят следующие процессы.

Образующиеся в плазме ионы азота и водорода движутся под действием магнитного поля к поверхности пленки. Ионы азота активно взаимодействуют с поверхностью пленки титана и диффундируют в глубину. Диффузия происходит преимущественно по границам зерен, так как исходная пленка титана является мелкодисперсной. Возникающие в результате диссоциации молекул ионы и радикалы имеют неспаренный электрон на внешней электронной оболочке, вследствие чего они проявляют высокую химическую активность. Кроме того, концентрация химически активных частиц в плазме, а также продуктов их реакции в результате присутствия высокоэнергетических электронов существенно превышает термодинамически равновесную [8]. Таким образом, продиффундировавшие в пленку ионы азота (преимущественно атомарного) обладают высокой реакционной способностью. Поэтому при температуре 500°C диффузия переходит в реакционную диффузию и в пленках начинается формирование нитридной

Таблица 2. Изменение фазового состава пленок титана при обработке в азот-водородной плазме при $T = 700^\circ\text{C}$ в зависимости от дозы облучения

| d , nm | hkl | До обработки | Доза облучения, см^{-2} | |
|----------|-------|--------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| | | | $5 \cdot 10^{18}$ | $7.5 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{19}$ |
| 0.259 | 101 | – | Ti ₂ N | – |
| 0.256 | 010 | Ti | – | – |
| 0.247 | 200 | – | Ti ₂ N | – |
| 0.244 | 111 | – | – | TiN |
| 0.229 | 111 | – | Ti ₂ N | – |
| 0.224 | 011 | Ti | – | – |
| 0.212 | 200 | – | TiN | TiN |
| 0.179 | 211 | – | Ti ₂ N | – |
| 0.151 | 002 | – | Ti ₂ N | – |
| 0.1496 | 220 | – | TiN | TiN |
| 0.133 | 103 | Ti | – | – |
| 0.1277 | 311 | – | TiN | TiN |
| 0.125 | 213 | – | Ti ₂ N | – |
| 0.1233 | 201 | Ti | – | – |
| 0.122 | 222 | – | TiN | TiN |
| 0.0946 | 211 | Ti | – | – |
| 0.094 | 420 | – | TiN | TiN |

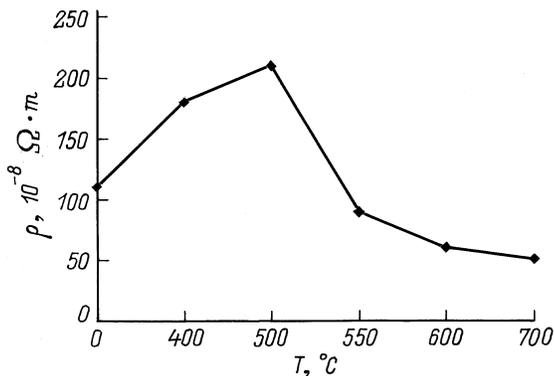


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления пленок титана, облученных азот-водородной плазмой от температуры.

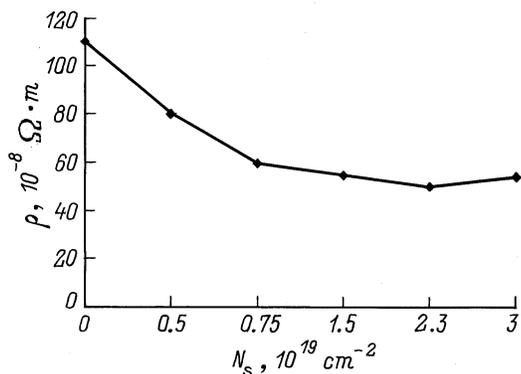


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления пленок титана от дозы облучения.

фазы с малым содержанием азота — Ti_2N . Увеличение температуры до $600\text{--}700^\circ\text{C}$ и дозы облучения до $N_s = 7.5 \cdot 10^{18} \text{--} 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ приводит к дальнейшему насыщению пленки титана азотом, его содержание в пленке становится достаточным для образования нитрида TiN , который имеет широкий интервал гомогенности от 30 до 53.7 at.% азота [9].

Увеличение дозы облучения вызывает рост зерен TiN вследствие процессов рекристаллизации пленок, что связано с температурным воздействием плазмы. Роль ионов водорода сводится к подавлению окисления. Благодаря их присутствию кислород, адсорбированный пленкой при осаждении, не оказывает влияния на фазовый состав образцов [10].

Изменение фазового состава пленок титана при облучении азот-водородной плазмой вызывает изменение удельного сопротивления пленок. Исходные пленки имеют удельное сопротивление $\sim 110 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$ (рис. 4). Обработка в плазме при $T = 400^\circ\text{C}$ вызывает рост сопротивления, что связано с увеличением рассеяния электронов проводимости на атомах внедрения в твердом растворе азота в титане. Как было установлено в [11], с увеличением отклонения от стехиометрии уменьшается

подвижность носителей заряда из-за наличия вакансий в подрешетке азота, которые служат центрами рассеяния. Так как увеличение содержания примесей внедрения на $\sim 1 \text{ at.}\%$ приводит к увеличению сопротивления пленок титана на $8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$, можно оценить процентное содержание азота в пленке титана после облучения при 400°C — 10 at.%. Согласно диаграмме состояния, это соответствует α -твердому раствору азота в титане, что подтверждает проведенный нами ранее анализ электронограмм (табл. 1).

Увеличение температуры до 500°C вызывает повышение концентрации растворенного азота в титане до 14 at.% и вследствие этого дальнейший рост удельного сопротивления до $\sim 210 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$. Данное процентное содержание азота соответствует $\alpha + \varepsilon$ -фазам титана.

Резкое уменьшение удельного сопротивления в интервале температур $500\text{--}550^\circ\text{C}$ обусловлено образованием нитрида титана TiN (табл. 1). Пленки, полученные при 550°C , состоят из двух фаз: $TiN + Ti_2N$, поэтому их удельное сопротивление превышает ρ пленок нитрида титана и составляет $\sim 90 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$. Уменьшение сопротивления пленок при появлении TiN обусловлено фазовым переходом от гексагонального Ti к кубическому нитриду титана с высоким содержанием азота, удельное сопротивление которого ниже, чем у титана [9].

Увеличение температуры облучения до 600°C вызывает дальнейшее уменьшение ρ до $60 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$ (рис. 4), так как пленки становятся монофазными, состоящими из TiN . Данная фаза гомогенна в широком интервале концентраций от 30 до 53.7 at.% азота. При дальнейшем увеличении температуры до 700°C удельное сопротивление изменяется незначительно, его уменьшение до $50 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$ вызвано, по-видимому, увеличением содержания азота в пределах интервала гомогенности TiN , что вызывает уменьшение ρ .

Зависимость удельного сопротивления от дозы облучения при постоянной температуре также определяется фазовым составом облученных пленок (рис. 5, табл. 2). При дозе $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ образуется $TiN + Ti_2N$, поэтому наблюдается уменьшение ρ до $80 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$, увеличение дозы до $7.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ вызывает полное превращение в TiN и дальнейшее уменьшение удельного сопротивления до $\sim 55 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$. Некоторое различие значений ρ в интервале доз облучения $7.5 \cdot 10^{18} \text{--} 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ при неизменности фазового состава пленок (табл. 2) вызвано различным содержанием азота в пределах интервала гомогенности TiN и увеличением размеров зерен при возрастании дозы облучения вследствие процессов рекристаллизации.

Таким образом, измерение удельного сопротивления полученных пленок показало, что путем облучения азот-водородной плазмой пленок титана при температурах $600\text{--}700^\circ\text{C}$ и дозах облучения $7.5 \cdot 10^{18} \text{--} 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ можно формировать пленки нитрида титана с удельным сопротивлением $50\text{--}60 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{ м}$.

В результате проведенных исследований было установлено, что облучение азот-водородной плазмой стиму-

лирует в пленках титана образование и рост зародышей нитрида титана и увеличение размеров зерен вследствие процессов рекристаллизации. Удельное сопротивление облучаемых пленок существенно зависит от их фазового состава и определяется параметрами плазменного воздействия. Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о перспективности использования азот-водородной плазмы дугового разряда для формирования тонких пленок нитрида титана с заданными значениями удельного сопротивления.

Список литературы

- [1] Дворина Л.А., Драненко А.С. Микроэлектроника и тугоплавкие соединения. Киев, 1996. 48 с.
- [2] Wittmer M. // J. Vacuum Sci. Technol. 1985. Vol. A3. N 4. P. 1797–1803.
- [3] Коньков В.Л., Рубцов Р.А. // Изв. вузов. Сер. Физика. 1965. № 2. С. 135–141.
- [4] Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах: М.: Машиностроение, 1979. 224 с.
- [5] Арцимович Л.А. Элементарная физика плазмы. М.: Атомиздат, 1969. 192 с.
- [6] Тилл У., Лаксон Д. Интегральные схемы: Материалы, приборы, изготовление. М.: Мир, 1985. 501 с.
- [7] Кузнецов М.В., Журавлев Ю.В., Губанов В.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 2. С. 86–91.
- [8] Данилов Б.С. // Итоги науки и техники. Сер. Электроника. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 19. С. 121–151.
- [9] Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1972. 160 с.
- [10] Чапланов А.М., Шибко А.Н. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 11. С. 1477–1479.
- [11] Gernstenberg O. // Annal. Phys. 1963. Bd 11. N 7–8. S. 354–364.