

08.1;13.1

## Тонкие пленки оксинитрида титана для сенсоров широкого диапазона температур

© Ф.А. Барон<sup>1</sup>, Л.В. Шанидзе<sup>1</sup>, М.В. Рауцкий<sup>1</sup>, Ю.Л. Михлин<sup>2</sup>, А.В. Лукьяненко<sup>1</sup>, С.О. Коновалов<sup>3</sup>, Ф.В. Зеленов<sup>3</sup>, П.В. Швец<sup>4</sup>, А.Ю. Гойхман<sup>4</sup>, Н.В. Волков<sup>1</sup>, А.С. Тарасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

<sup>4</sup> Научно-образовательный центр „Функциональные наноматериалы“ Балтийского федерального университета им. И. Канта, Калининград, Россия

E-mail: baron@iph.krasn.ru

Поступило в Редакцию 28 июня 2022 г.

В окончательной редакции 19 августа 2022 г.

Принято к публикации 3 сентября 2022 г.

Исследована температурная зависимость удельного сопротивления тонких пленок оксинитрида титана  $TiN_xO_y$  с различным содержанием азота и кислорода, полученных методом атомно-слоевого осаждения. Обнаружено, что сопротивление всех пленок монотонно убывает с ростом температуры и меняется в широких пределах в зависимости от химического состава и толщины пленки. Представлена технология получения компактного температурного сенсора широкого диапазона температур (от гелиевых до комнатных) на основе  $TiN_{0.87}O_{0.97}$  толщиной 40 нм. Данный сенсор может быть легко интегрирован в современные изделия микроэлектроники.

**Ключевые слова:** оксинитрид титана, температурные сенсоры, тонкие пленки, атомно-слоевое осаждение, элементы интегральных схем.

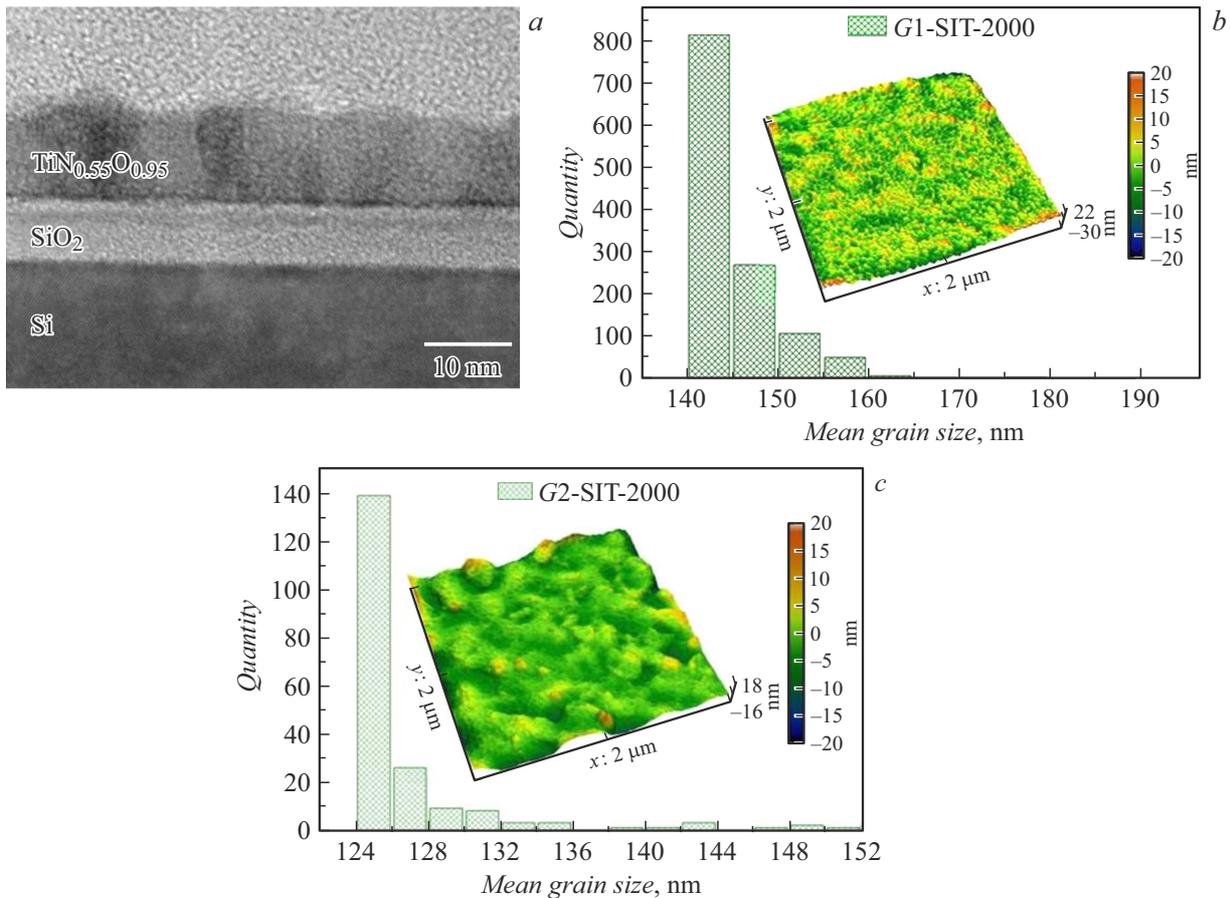
DOI: 10.21883/PJTF.2022.20.53695.19292

Тонкопленочный оксинитрид титана  $TiN_xO_y$  находит широкое применение в различных приборах, таких как интегральные резисторы [1], конденсаторы со структурой металл–изолятор–металл (МИМ-конденсаторы) [2], фотокатализаторы [3,4], солнечные селективные поглощающие покрытия [5,6] и эффективные фотоэлектрические преобразователи энергии [7]. Использование пленок  $TiN_xO_y$  в качестве температурных сенсоров широкого диапазона является новой областью применения данного материала. Известным решением здесь являются сенсоры  $Senpox^{TM}$  на основе оксинитрида циркония [8], углеродных стекол, оксида рутения и германиевых туннельных диодов [9]. В настоящей работе предложена новая технология изготовления подобных сенсоров с использованием тонких пленок  $TiN_xO_y$ , полученных посредством атомно-слоевого осаждения (АСО). Широко распространена технология получения оксинитрида титана методом реактивного магнетронного распыления [10]. Однако АСО имеет существенное преимущество по однородности толщины выращиваемых пленок и более низкому удельному сопротивлению [7,11].

Выращивание пленок проводилось в установке  $SUNALE^{TM}$  R-200 ADVANCED (Picosun Oy, Финляндия) без шлюзовой камеры загрузки при температуре 420°C. Были получены пленки двух видов: с повышенным (G1) и пониженным (G2) содержанием кислорода. В качестве источников титана, азота и кислорода исполь-

зовались жидкий тетрахлорид титана ( $TiCl_4$  чистотой 5N), газообразный аммиак ( $NH_3$ , 6N) и остаточный кислород в камере АСО соответственно. В качестве подложек использовались пластины ситалла СТ-32-1 толщиной 500  $\mu m$  и (100)-кремния ( $\rho > 0.1 k\Omega \cdot m$ ) толщиной 720  $\mu m$ .  $TiCl_4$  и  $NH_3$  циклически подавались в камеру поочередными импульсами по 0.1 и 1 s соответственно. В каждом цикле осаждения  $TiCl_4$  продувался потоком азота (7N)  $2.5 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1}$  в течение 2 s, а  $NH_3$  — потоком  $1.7 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot s^{-1}$  в течение 4 s. Базовое давление составляло 500–700 Па. Максимальное давление импульсов  $TiCl_4$  и  $NH_3$  достигало 2500–3000 и 4000–4500 Па соответственно. Перед ростом пленок  $TiN_xO_y$  исследуемых образцов камеру реактора АСО продували чистым азотом (8N), отжигали при 420°C в течение 4 h и затем пассивировали 2000 циклов роста  $TiN_xO_y$  при 420°C. Снижение доли кислорода в пленках G2 производилось посредством продувки камеры АСО формовочным газом (ФГ) ( $N_2$  (5N): $H_2$  (6N)=97:3) непосредственно перед началом роста пленок. ФГ подавался импульсами длительностью 15 s в течение 900 s без продувки азотом. Детали технологического процесса роста  $TiN_xO_y$  были описаны ранее [12].

Толщина пленок измерялась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Hitachi HT7700 при напряжении 100 kV и токе эмиссии 8  $\mu A$  (рис. 1, a). На рис. 1 представлено изображение поперечного сече-



**Рис. 1.** *a* — ПЭМ-изображение образца G2-Si-638 тонкопленочного  $\text{TiN}_{0.55}\text{O}_{0.95}$  на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , полученного по технологии ACO. *b, c* — данные ACM поверхности пленок оксинитрида титана на ситалле и гистограммы распределения размера зерен: *b* —  $\text{TiN}_{0.46}\text{O}_{1.52}$  с высоким относительным содержанием кислорода, *c* —  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{0.97}$  с низким относительным содержанием кислорода.

#### Химический состав и удельное сопротивление пленок $\text{TiN}_x\text{O}_y$

Образец	Ti, at.%	N, at.%	O, at.%	Формула	Толщина пленки, nm	$\rho, \Omega \cdot \text{m}$ (при 300 K)
G2-Si-638	40	22	38	$\text{TiN}_{0.55}\text{O}_{0.95}$	11	$7.8 \cdot 10^{-5}$
G1-Si-2000	33	16	51	$\text{TiN}_{0.48}\text{O}_{1.56}$	20	$(7.7 - 16) \cdot 10^{-4}$
G1-SIT-2000	34	15	51	$\text{TiN}_{0.46}\text{O}_{1.52}$	20	$(3.3 - 10) \cdot 10^{-4}$
G2-Si-4000	36	29	35	$\text{TiN}_{0.81}\text{O}_{0.98}$	90	$1.0 \cdot 10^{-5}$
G2-SIT-4000	35	31	34	$\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{0.97}$	90	$9.0 \cdot 10^{-6}$

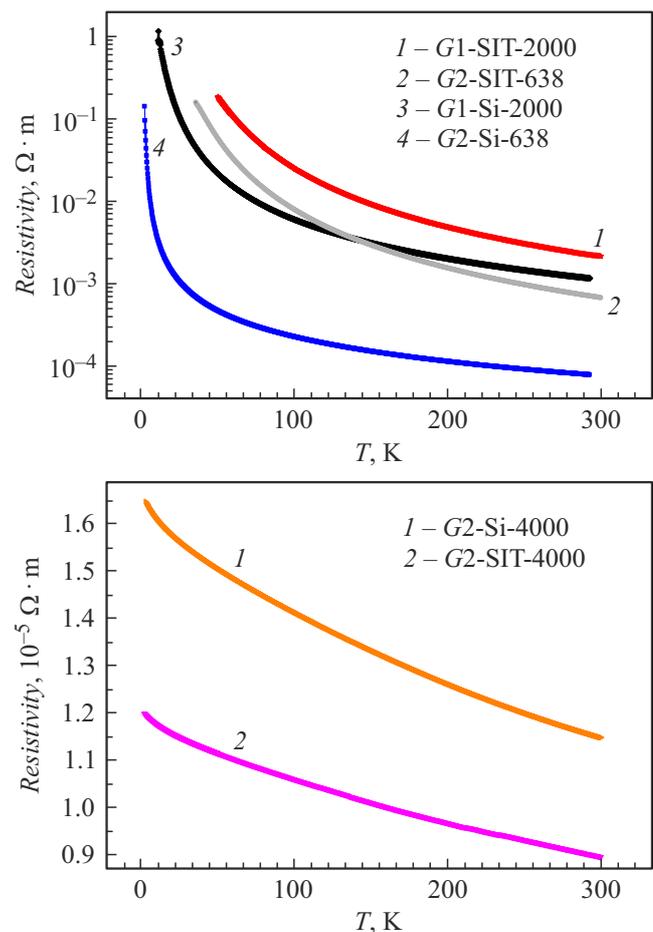
ния пленки  $\text{TiN}_{0.55}\text{O}_{0.95}$ , полученное с помощью ПЭМ. Слой  $\text{SiO}_2$  под  $\text{TiN}_{0.55}\text{O}_{0.95}$  сформировался в результате окисления кремния во время закладки пластины в горячую камеру ACO и откачки до базового вакуума. С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) для образцов групп G1 и G2 измерялись шероховатость  $S_q$  (среднеквадратичная высота) и максимальный перепад высот  $S_z$  текстуры полученных пленок (рис. 1, *b, c*). Типичные значения  $S_q$  для пленок G1 и G2 на ситалле составляют 4.1 и 3.0 nm, а  $S_z$  — 52 и 34 nm соответственно. В пленках на кремнии эти значения ниже:  $S_q = 2.9$  nm,  $S_z = 22$  nm. Снижение концентрации

кислорода в пленках  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  улучшает качество их поверхности, уменьшая ее шероховатость.

Транспортные свойства пленок были получены четырехзондовым методом в криогенной зондовой станции LakeShore EMPX-H2. Измерения проводились с помощью двухканального источника-измерителя Kiethley 2634B на постоянном токе. Таким образом были получены зависимости удельного сопротивления пленок  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  от температуры. Состав пленок и химическое состояние элементов определялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре SPECS (Германия) с полусферическим анализатором

PHOIBOS 150 MCD 9 после очистки поверхности ионным травлением. В таблице представлены данные о составе и удельном сопротивлении нескольких типовых образцов. Наименования образцов содержат обозначение группы по уровню содержания кислорода (G1 или G2), материала подложки (кремний или ситалл) и количество циклов АСО-роста. Химический состав пленок был уточнен на предмет содержания в них меди методом резерфордского обратного рассеяния ионов гелия  $^4\text{He}^+$ , ускоренных до 1.5 MeV, с использованием ускорителя Ван де Граафа AN2500 (производитель High Voltage Engineering Europa B.V., Амерсфорт, Нидерланды). Полученные спектры обрабатывались с помощью программного пакета SIMNRA (версия 7.03) [13]. Несмотря на наличие латунного вентиля в газовой линии подачи ФГ, в отличие от предыдущих экспериментов [12] пленки  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  не были загрязнены медью. Содержание меди не превышало 0.02 at.%. Скорость роста пленок группы G1 составляла 0.11 Å/cycle, а для группы G2 — 0.22 Å/cycle. Повышенное содержание кислорода в камере существенно замедляет скорость роста пленок.

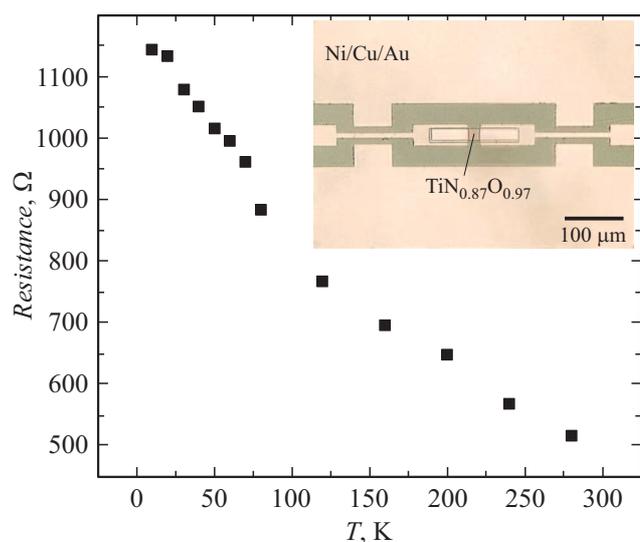
На рис. 2 представлены температурные зависимости удельного сопротивления исследуемых пленок  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ . Все образцы демонстрируют строго монотонное поведение сопротивления, которое уменьшается с увеличением температуры. Измерения пленок при температурах выше комнатной показали, что монотонное убывание сопротивления продолжается до 260°C. При более высоких температурах пленки группы G1 претерпевают скачкообразное необратимое повышение сопротивления. Пленки G1 имеют приблизительно обратно квадратичную, а G2 — гиперболическую зависимость сопротивления от температуры. Диапазон изменения сопротивления для различных пленок зависит от их толщины, содержания кислорода и шероховатости подложки. Следует отметить, что пленки, полученные на кремниевой подложке, имеют более резкую температурную зависимость в низкотемпературной области, что, вероятно, связано с разным размером кристаллитов для пленок на кремниевой и ситалловой подложках (рис. 1). Анализ гистограмм распределения размеров кристаллитов показал, что средний размер зерен в пленках, выращенных на подложках ситалла, составляет 140 nm для образцов G1 и 120 nm для образцов G2, а для образцов G1 на кремнии — 155 nm. Влияние шероховатости подложки на сопротивление существенно (разница на порядок) для тонких пленок (11 nm) и менее выражено (разница на 50–100%) для толстых (90 nm). Шероховатость  $S_q$  исходных подложек по данным АСМ для кремния составила 0.28 nm, для ситалла — 16.76 nm. Увеличение (снижение) содержания кислорода (азота) и уменьшение толщины пленки существенно (на один-два порядка) повышают удельное сопротивление. Действительно, из таблицы видно, что образцы G2-Si-638 и G2-Si-4000 имеют очень близкие значения концентрации кислорода, но в ~ 8.2 раза различаются по толщине, что приблизительно равно обратному отношению их удель-



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного сопротивления пленок  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ , осажденных методом АСО на пластины ситалла (SIT) и кремния (Si). В образцах G1 более высокое отношение кислорода к азоту (в 2–3 раза), чем в образцах G2. Числа указывают количество циклов АСО-роста.

ных сопротивлений ~ 7.8. В свою очередь сравнение образцов G2-Si-4000 и G2-SIT-4000, имеющих одинаковую толщину пленки, но разную долю кислорода, показывает, что снижение концентрации кислорода на 1% приводит к снижению удельного сопротивления на 10%.

На рис. 3 представлены температурная зависимость сопротивления и микрофотография типового  $\text{TiN}_x\text{O}_y$ -сенсора с разводкой и контактными площадками с золотым покрытием. Тело сенсора выполнено из низкоомной пленки G2  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{0.97}$  толщиной 40 nm, осажденной на ситалл. Технологический процесс получения данной структуры был описан ранее для резистивных элементов на основе пленки G1  $\text{TiN}_{0.82}\text{O}_{1.43}$  [14]. Активная область (тело) сенсора была сформирована из пленки  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{0.97}$  с помощью оптической литографии на установке EVG 610 с последующим плазменным травлением в установке RIE-1701 Nordson MARCH в газовой смеси  $\text{CF}_4$  ( $2.5 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )/ $\text{O}_2$  ( $5 \cdot 10^{-8} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) при высокочастотной мощности 250 W и давлении 33 Pa в течение 120 s. Электрические контакты и разводка сенсора были



**Рис. 3.** Температурная зависимость сопротивления и микрофотография (на вставке) сенсора на основе пленки  $\text{TiN}_{0.87}\text{O}_{0.97}$  толщиной 40 nm.

сформированы вторым слоем с помощью совмещенной оптической литографии с использованием негативного фоторезиста AZ nLOF-2035 и электронно-лучевого напыления Ni (5 nm)/Cu (1 μm)/Ni (5 nm)/Au (50 nm) с последующим взрывным снятием фоторезиста в ацетоне.

Данный метод изготовления температурных сенсоров позволяет изменять их сопротивление в широком диапазоне 0.01–100 kΩ путем точного контроля толщины  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  в процессе роста по технологии ACO, геометрических размеров с помощью литографии и варьирования концентрации кислорода. Контроль за последним параметром планируется установить. Полученный сенсор использует стандартные процессы кремниевой микроэлектроники и может быть интегрирован в современные интегральные микросхемы.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования КНЦ СО РАН за предоставление оборудования.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-42-240013. Исследование образцов методом резерфордского обратного рассеяния, проведенное в Научно-образовательном центре „Функциональные наноматериалы“ Балтийского федерального университета, осуществлено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект FZWN-2020-0008).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] N.D. Cuong, D.J. Kim, B.D. Kang, S.G.J. Yoon, *Electrochem. Soc.*, **153**, G856 (2006). DOI: 10.1149/1.2219707
- [2] S. Iwashita, S. Aoyama, M. Nasu, K. Shimomura, N. Noro, T. Hasegawa, Y. Akasaka, K. Miyashita, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **34**, 01A145 (2016). DOI: 10.1116/1.4938106
- [3] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, **293**, 269 (2001). DOI: 10.1126/science.1061051
- [4] E. Martinez-Ferrero, Y. Sakatani, C. Boissiere, D. Grosso, A. Fuytes, J. Fraxedas, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3348 (2007). DOI: 10.1002/adfm.200700396
- [5] M. Lazarov, P. Raths, H. Metzger, W. Spirkel, *J. Appl. Phys.*, **77**, 2133 (1995). DOI: 10.1063/1.358790
- [6] A. Rizzo, M.A. Signore, L. Tapfer, E. Piscopiello, A. Cappello, E. Bemporad, M. Sebastiani, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 115406 (2009). DOI: 10.1088/0022-3727/42/11/115406
- [7] X. Yang, Y. Lin, J. Liu, W. Liu, Q. Bi, X. Song, J. Kang, F. Xu, L. Xu, M.N. Hedhili, D. Baran, X. Zhang, T.D. Anthopoulos, S. De Wolf, *Adv. Mater.*, **32**, 2002608 (2020). DOI: 10.1002/adma.202002608
- [8] S.S. Courts, P.R. Swinchart, *AIP Conf. Proc.*, **684**, 393(2003). DOI: 10.1063/1.1627157
- [9] C.J. Yeager, S.S. Courts, *IEEE Sensors J.*, **1**, 352 (2001). DOI: 10.1109/7361.983476
- [10] Е.С. Киселева, *Физико-механические свойства и структура пленок диоксида и оксинитрида титана, осажденных методом реактивного магнетронного распыления*, автореф. канд. дис. (Нац. исслед. Томск. политехн. ун-т, Томск, 2016).
- [11] J.-M. Chappé, N. Martin, J. Lintymer, F. Sthali, G. Terwagne, J. Takadoum, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 5312 (2007). DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.12.004
- [12] F.A. Baron, Y.L. Mikhlin, M.S. Molokeev, M.V. Rautskiy, I.A. Tarasov, M.N. Volochaev, L.V. Shanidze, A.V. Lukyanenko, T.E. Smolyarova, S.O. Kononov, F.V. Zelenov, A.S. Tarasov, N.V. Volkov, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 32531 (2021). DOI: 10.1021/acsami.1c08036
- [13] M. Mayer, *AIP Conf. Proc.*, **475**, 541 (1999). DOI: 10.1063/1.59188
- [14] L.V. Shanidze, A.S. Tarasov, M.V. Rautskiy, F.V. Zelenov, S.O. Kononov, I.V. Nemtsev, A.S. Voloshin, I.A. Tarasov, F.A. Baron, N.V. Volkov, *Appl. Sci.*, **11**, 7498 (2021). DOI: 10.3390/app11167498