УДК 538.975

СВОЙСТВА ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2014 Ю.Н. Юрьев¹, К.С. Михневич¹, В.П. Кривобоков¹, Д.В. Сиделёв¹, Д.В. Киселева¹, В.А. Новиков²

Поступила в редакцию 28.11.2014

Путем магнетронного распыления титановой мишени в среде азота и аргона получены пленки нитрида титана (TiN) поликристаллической структуры (111), (200) и (220), обладающие твердостью 9,7-22,6 ГПа и упругостью 153,2-395,7 ГПа. Электрическое сопротивление исследуемых образцов в диапазоне 0,15-1,24 мОм·см. Представлены зависимости фазового состава, микроструктуры, морфологии и физико-механических свойств TiN покрытий от расстояния между плоскостью мишени и подложкой (d_{s-t}) и скорости потока N_2 в рабочую камеру.

Ключевые слова: нитрид титана, магнетронное распыление, тонкие пленки, реактивное осаждение

Большой научно-практический интерес к пленкам TiN вызван уникальным сочетанием их свойств: высокие значения показателей твердости и упругости, температуростойкости и химической инертности, высокие электро- и теплопроводность [1-3]. Тонкие пленки TiN используются для создания диодов Шоттки с малым падением напряжения при прямом включении в быстродействующих интегральных схемах для пассивации поверхности алюминия, в качестве барьерных слоев, предотвращающих диффузию Al в Si, защитных масок при травлении фоторезиста в кислородной плазме [3]. Для осаждения тонких пленок ТіN (1 нм - 1 мкм) наилучшим образом подходит метод магнетронного распыления, который позволяет получать покрытия без капельной фракции с высокими функциональными характеристиками при скоростях осаждения, сравнимых с методом дугового испарения. При магнетронном распылении температурное воздействие на подложку незначительно.

Юрьев Юрий Николаевич, заведующий лабораторией. E-mail: yurjev@tpu.ru

Михневич Ксения Сергеевна, магистрант. E-mail: mikhnevichks@mail.ru

Кривобоков Валерий Павлович, доктор физикоматематических наук, профессор, заведующий кафедрой водородной энергетики и плазменных технологий. E-mail: krivobokov@tpu.ru

Сиделёв Дмитрий Владимирович, инженер лаборатории № 23. E-mail: sidelevdv@tpu.ru

Киселева Дарья Васильевна, студентка

Новиков Вадим Александрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории наноэлектроники и нанофотоники. E-mail: novikovvadim@mail.ru

Для обеспечения стабильности реактивных процессов осаждения бинарных соединений металлов (TiN, TiO_2 и др.) выгодно использовать импульсные магнетронные распылительные системы (MPC) дуального типа [4, 5]. При этом достигается существенное повышение производительности плазменной установки.

Цель работы: исследование свойств плёнок нитрида титана, нанесённых с помощью дуальной магнетронной распылительной системы, в зависимости от скорости потока азота в рабочую камеру и от расстояния между плоскостью мишени и подложкой (ds-t). Настоящая работа посвящена исследованию физико-механических свойств пленок TiN, полученных при помощи дуальной MPC в среде Ar и N₂.

Экспериментальная часть. Исследования проводили на ионно-плазменной установке серии «Яшма» [5] при остаточном давлении в рабочей камере $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Для осаждения пленок TiN был использован дуальный магнетрон с титановыми катодами марки BT1-0 (200х94 мм²) и среднечастотный импульсный источник питания переменного тока (66 кГц). Была выбрана замкнутая конфигурация магнитного поля МРС [5, 6]. Осаждение производилось в режиме ограничения мощности (3 кВт) при поддержании постоянным значение потока аргона (табл. 1). Материал подложки - полированные пластины монокристаллического кремния (ПБЦ 0.032.015 ТУ). Очистка поверхности подложек производилась пучком ионов при рабочих параметрах источника питания: *U*=2500 В и *I*=0,25 А в течение 1 минуты. Толщина пленок ТіN – 0,4 мкм. Для оценки влияния плазмы магнетронного разряда на процесс формирования пленок TiN и их

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет

² Национальный исследовательский Томский государственный университет

физико-механические свойства расстояние между мишенью и подложкой (d_{s-t}) варьировалось: 100 и 50 мм. Скорость осаждения пленок TiN

контролировалась при помощи кварцевого измерителя толщины «Микрон-5».

Номер образца	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
d_{s-t} , MM			10	00			50				
$Q(N_2),$ см ³ /мин	15	23	26	33	40	52	15	23	26	33	52
<i>Q</i> (Ar), см ³ /мин	31					0	31				0

Таблица 1. Условия осаждения пленок Ті N

Рентгеноструктурные исследования покрытий были проведены на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S в Си-Ка излучении (30 кВ, 30 мА). Микрофотографии поверхности изучали методом атомно-силовой микроскопии (Solver HV). Микроиндентирование пленок TiN было произведено с помощью нанотвердомера Nano Hardness Tester при нагрузке 10 мН. Удельное электрическое сопротивление образцов определяли при помощи четырехзондовой схемы измерений методом амперметра-вольтметра при комнатной температуре (рабочий ток -105 мкА). Аналитические исследования были проведены на оборудовании центра коллективного пользования Томского политехнического университета.

Результаты работы и обсуждение. Про- изводительность дуальной MPC в зависимости от скорости потока азота Q (N_2) при различных значениях d_{s-t} показана на рис. 1. Ввиду несбалансированности магнитного поля магнетрона происходит стравливание растущей пленки ионным потоком плазменного разряда. Наблюдается падение скорости осаждения пленок TiN в среднем на 20% при приближении плоскости подложки к мишени на 50 мм. Снижение производительности системы при повышении Q (N_2) обусловлено «отравлением» титанового катода слоем $TiN_{x|x=0...1}$ и меньшим коэффициентом распыления мишени ионами азота. Влияние

потока реактивного газа на скорость осаждения пленок бинарных соединений металлов детально рассмотрено нами ранее в работах [5, 7].

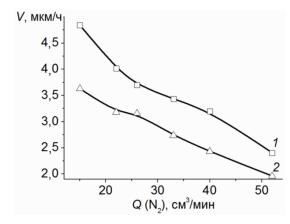


Рис. 1. Влияние скорости потока азота на производительность процесса нанесения пленок TiN при различных d_{s-} : 1-100 мм; 2-50 мм

Результаты рентгеноструктурных исследований опытных образцов представлены на рис. 2. Согласно представленным графикам, пленки TiN имеют поликристаллическую структуру с ориентацией по кристаллографическим направлениям (111), (200), (220). Пики интенсивностей (311) и (222) проявляются слабо.

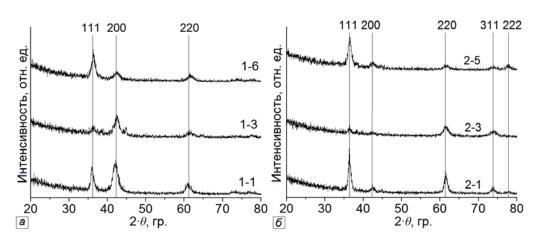


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок TiN: a - 100 мм; 6 - 50 мм

Ориентация роста пленок по одному из кристаллографических направлений сопряжена с вариацией энергии распыленных частиц и ионов, падающих на подложку [8, 9]. Увеличение энергии осаждаемых частиц стимулирует формирование покрытий нитрида титана по следующей схеме: $TiN(200) \rightarrow TiN(111) \rightarrow TiN(220)$. Кристаллографическое направление (220) становится преобладающим в нитридном покрытии, когда удельные потери энергии осаждаемых частиц становятся значительными. Пленки TiN, полученные при d_{s-t} =100 мм, в большей степени ориентированы по осям (111) и (200). При приближении подложки к мишени (50 мм), становятся значительными пики интенсивности (220). Различие дифракционных спектров тонких пленок TiN при различном d_{s-t} свидетельствует об ином энергетическом состоянии частиц, падающих на подложку, и разнице в их количестве. Формирование пленок TiN с преобладающей ориентацией (111) происходит в газовой среде N₂, без подачи Ar. Изменение скорости потока азота в рабочую камеру стимулирует снижение интенсивности рефлексов (200) и (220) для расстояния «мишень-подложка» 100 и 50 мм, соответственно. Из данных рентгеновской дифракции

получены значения параметров кристаллической решетки экспериментальных образцов 4,22...4,25 Å, которые хорошо коррелируют с данными для пленок $TiN_{xix\sim1}$ [9].

АСМ-фотографии поверхности исследуемых образцов показаны на рис. 3. Определено, что морфология поверхности зависит от расстояния «мишень-подложка». При удаленном расположении подложки от плоскости мишени, поверхность покрытия имеет большое число конусных пиков. В случае приближения подложки к мишени формируется более сглаженная структура, снижается шероховатость поверхности R_a . Для выявления причин изменения морфологии необходимо принять во внимание распределение силовых линий магнитного поля дуальной МРС и данные рентгеноструктурного анализа. По нашему мнению, при $d_{s-t}=50$ мм формирование нитридного покрытия происходит при более интенсивном ионном воздействии на конденсирующееся покрытие, что стимулирует вытравливание межзеренной структуры и распыление пиков на растущей поверхности. Результаты микроскопии хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифракции.

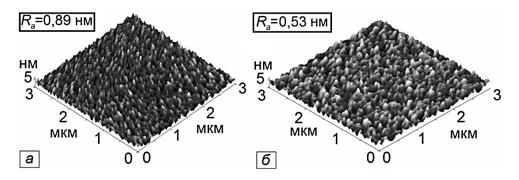


Рис. 3. ACM-фотографии поверхности пленок TiN: а – образец 1-1; б – образец 2-1

Механические параметры экспериментальных образцов представлены в табл. 2. По данным микроиндентирования установлено, что полученные методом реактивного магнетронного распыления пленки обладают показателями твердости H и упругости E, характерными для TiN [10]. Явной зависимости механических свойств покрытий от потока N_2 не наблюдается.

Таблица 2. Механические свойства пленок Ті N

Q(N ₂), см ³ /мин	$d_{s-t}=10$	0 мм	$d_{s-t}=50$) мм	
см ³ /мин	H, ГПа	<i>E</i> , ГПа	Н, ГПа	<i>E</i> , ГПа	
15	13,5	159,8	12,1	194,4	
22	20,7	395,7	20,7	250,9	
26	16,1	235,1	8,6	153,2	
33	22,6	309,9	17,7	256,4	
40	16,4	244,4	-	-	
52	9,7	179,4	12,2	190,9	

Уменьшение расстояния «мишеньподложка» стимулирует снижение показателей механических свойств покрытий. По всей видимости, при $d_{s-}=50$ мм помимо усиления плотности потока ионов, повышается и тепловое воздействие на подложку. В силу последнего обстоятельства имеет место эффект термического отжига структурных дефектов. В свою очередь, это приводит к изменению положения адатомов структуры покрытия (из областей с повышенной плотностью атомов) и соответствующему снижению микронапряжений в пленках (рис. 4). Происходит формирование покрытия с менее плотными локальными областями структуры.

Более высокая интенсивность рефлексов (200) наблюдается для пленок TiN, полученных при d_{s-t} =100 мм. Авторы работы [11] показали, что нитрид титана с преимущественной ориентацией (200) обладает улучшенными механическими

свойствами. Такие пленки характеризуются более высокими значениями энергии деформации, запасенной в структуре покрытия. Результаты измерений удельного электрического сопротивления исследуемых пленок показаны на рис. 5.

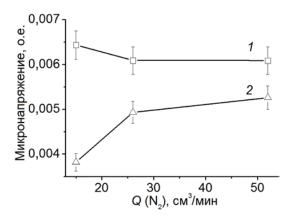


Рис. 4. Микронапряжения в исследуемых пленках TiN: a - 100 мм; 6 - 50 мм

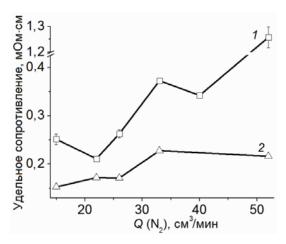


Рис. 5. Влияние d_{s-t} на удельное электросопротивление образцов TiN: 1-100 мм; 2-50 мм

В ряде исследований [2, 9, 12] установлено, что электросопротивление зависит от степени совершенства кристаллической структуры покрытия. При высокой концентрации дефектов происходит интенсивное рассеивание электронов проводимости. Общая тенденция электрических свойств исследуемых нами покрытий состоит в снижении электропроводности пленок TiN при повышении скорости потока N₂. Ряд авторов указывают на взаимосвязь показателей электросопротивления и ориентации роста покрытий по кристаллографическим осям [2, 9]. Пленки TiN с более высокими значениями I(200)/I(111) и I(220)/I(111) характеризуются улучшенными электрическими характеристиками. Нитридные покрытия, полученные при d_s _t=50 мм, имеют более высокие показатели по электропроводности (0,15-0,23 мОм·см), чем в системе с удаленной подложкой. Основная причина таких различий, видимо, обусловлена меньшим количеством дефектов в этих покрытиях.

Выводы: по данным рентгеновской дифракции полученные нами образцы TiN обладают поликристаллической структурой (111), (200) и (220). Морфология поверхности сильно зависит от расстояния «мишень-подложка». При уменьшении расстояния d_{s-t} увеличивается интенсивность ионного воздействия на подложку, приводящего к сглаживанию поверхности. Твердость покрытий составила 9,7-22,6 ГПа, модуль упругости 153,2-395,7 ГПа. Приближение подложки к мишени не приводит к повышению показателей механических свойств: происходит перестройка структуры покрытия, снижаются микронапряжения в пленках. Улучшенными электрическими характеристиками обладают образцы TiN с меньшим числом дефектом (полученные при $d_{s-t} = 50$ мм при меньшем значении потока N_2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- 1. *Martinez, G.* Effect of Thickness on the Structure, Composition and Properties of Titanium Nitride Nano-Coatings / *G. Martinez* et al. // Ceramics International. 2014. v. 4. p. 5757-5764.
- Meng, Li-Jian. Characterization of Titanium Nitride Films Prepared by D.C. Reactive Magnetron Sputtering at Different Nitrogen Pressures / Li-Jian Meng, M.P. dos Santos // Surface and Coatings Technology. 1997. V. 90. P. 64-70.
- 3. *Чапланов, А.М.* Структурные и фазовые превращения в тонких пленках титана при облучении азотводородной плазмой / *А.М. Чапланов, Е.Н. Щербакова* // Журнал технической физики. 1999. Т. 69, № 10. С. 102-108.
- Берлин, Е.В. Ионно-плазменные процессы в тонкоплёночной технологии / Е.В. Берлин, Л.Н. Сейдман. – М.: Техносфера, 2010. 528 с.
- Yurjev, Y.N. Technological Peculiarities of Deposition Anti-Reflective Layers in Low-E Coatings / Y.N. Yurjev, D.V. Sidelev // Journal of Physics: Conference Series. 2013. V. 479. № 1. Article Number - 012018. P. 1-4.
- Musil, J. Discharge in Dual Magnetron Sputtering System / J. Musil, P. Baroch // IEEE Transactions on Plasma Science. 2005. V. 33, № 2. P. 338-339.
- Михневич, К.С. Исследование свойств пленок ТіN, полученных с помощью дуальной МРС при различных парциальных давлениях азота и конфигурациях магнитного поля / К.С. Михневич, Ю.Н. Юрьев, О.С. Тупикова // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57, № 3/3. С. 207-210.
- 8. *Oh*, *U.C*. Effects of Strain Energy on the Preferred Orientation of TiN Thin Films / U.C. Oh, Ho Je Jung // J. Appl. Phys. 1993. V. 74, № 3. P. 1692-1696.
- 9. *Nishat, A.* Study on Structural, Morphological and Electrical Properties of Sputtered Titanium Nitride Films under Different Argon Gas Flow / *A. Nishat* et al. // Materials Chemistry and Physics. 2012. № 134. P. 839-844.

10. *Костин, Е.Г.* Осаждение пленок TiN и TiO₂ в обращенном цилиндрическом магнетроне методом реактивного распыления / *Е.Г. Костин, А.В. Демчишин* // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2008. № 4. С. 47-51.

- Pelleg, J. Reactive-Sputter-Deposited TiN Films on Glass Substrates / J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo // Thin Solid Films. 1991. V. 197. P. 117-128.
- 12. *Jeyachandran*, *Y.L.* Properties of Titanium Nitride Films Prepared by Direct Current Magnetron Sputtering / *Y.L. Jeyachandran* et al. // Materials Science and Engineering A. 2007. № 445-446. P. 223-236.

THE PROPERTIES OF TITANIUM NITRIDE FILMS, OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING

Y.N. Yuryev¹, K.S. Mikhnevich¹, V.P. Krivobokov¹, D.V. Sidelyov¹, D.A. Kiselyova¹, V.A. Novikov²

¹ National Research Tomsk Polytechnic University
² National Research Tomsk State University

The titanium nitride (TiN) thin films of polycrystalline structure (110), (200) and (220) with hardness 9.7-22.6 GPa and elastic modulus 153.2-395.7 GPa were obtained by means of magnetron sputtering of titanium cathode in argon and nitrogen. The electrical resistance of the samples is in the range of 0.15-1.24 m Ω ·cm. The effects of phase composition, microstructure, morphology and physical-mechanical properties of TiN on d_{s-t} and N_2 flow rate are presented.

Key words: titanium nitride, magnetron sputtering, thin films, reactive deposition

Yuriy Yuryev, Chief of the Laboratory. E-mail: yurjev@tpu.ru Kseniya Mikhnevich, Master. E-mail: mikhnevichks@mail.ru Valeriy Krivobokov, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head of the Hydrogen Power and Plasma Technologies Department. E-mail: krivobokov@tpu.ru Dmitriy Sidelyov, Engineer at the Laboratory № 23. E-mail: sidelevdv@tpu.ru Dariya Kiselyova, Student Vadim Novikov, Candidate of technical Sciences, Senior Research Fellow at the Laboratory of Nanoelectronics and Nanophotonics. E-mail: novikovvadim@mail.ru

Сдано в набор 01.12.2014 г. Подписано к печати 22.12.2014 г. Формат бумаги 60х80½. Офестная печать. Усл.печ. л. 18,0 Усл.кр-отт.10,5 тыс. Уч-изд.л. 18,5 Тираж 500 экз. Зак. ____

Учредители: Самарский научный центр Российской академии наук, Президиум СамНЦ РАН

Адрес издателя: 443001, Самара, Студенческий пер., 3a Отпечатано в типографии СамНЦ РАН. 443001, Самара, Студенческий пер., 3a