

**СОПОСТАВЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НИТРИДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ РЕАКТИВНОГО РАСПЫЛЕНИЯ****Василенко Н. А., Костенко И. Г.**

Повышение физических, механических и химических характеристик тонких нитридных пленок зависит от методов их осаждения и совершенствования структуры, которая и определяет и прогнозирует получаемые свойства. Методом ионной имплантации и конденсации и ионной бомбардировки получены пленки нитридов на подложках Ti, Ta, W, Mo, Ni, Si (111) и NaCl (100), изучены их фазовый состав и структура. Установлена многофазность пленок, состоящая из нитрида и оксида материала подложки, а также нитрида и оксида титана, с произвольным расположением последнего в пленке. Все фазы имеют поликристаллическую структуру. Замечено эпитаксиальное влияние Si-подложки на формирование структуры и фаз в напыляемой пленке.

Підвищення фізичних, механічних і хімічних характеристик тонких нітридних плівок залежить від методів їх осадження та удосконалення структури, яка і визначає і прогнозує одержувані властивості. Методом іонної імплантації та конденсації і іонного бомбардування отримані плівки нітридів на підкладках Ti, Ta, W, Mo, Ni, Si (111) і NaCl (100), вивчено їх фазовий склад і структура. Встановлена багатофазність плівок, що складається з нітриду та оксиду матеріалу підкладки, а також нітриду та оксиду титану, з довільним розташуванням останнього в плівці. Всі фази мають полікристалічну структуру. Помічено епітаксійний вплив Si-підкладки на формування структури і фаз в напылюваній плівці.

Improving physical, mechanical and chemical properties of thin nitride films depends on the methods of their deposition and improvement of the structure, which identifies and forecasts derived properties. With the help of ion implantation and condensation and ion bombardment method nitride films on the substrates of Ti, Ta, W, Mo, Ni, Si (111) and NaCl (100) have been obtained, and their phase composition and structure have been studied. Multi-phase set of films composed of nitride and oxide substrate material, as well as nitride and titanium oxide with the arbitrary position of the latter in the film. All phases have a polycrystalline structure. Epitaxial Si-substrate influence on the structure and phases formation in the sputtered film has been noticed.

Василенко Н. А.

канд. физ.-мат. наук, доц., зав. каф. ИХТ ВНУ им. В. Даля

Костенко И. Г.

ст. преп. ИХТ ВНУ им. В. Даля  
0473nata@mail.ru, klyahina@iht.lg.ua

УДК 535.338.43.533.59

**Василенко Н. А., Костенко И. Г.**

## **СОПОСТАВЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НИТРИДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ РЕАКТИВНОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Проблема изучения различных свойств, структуры и степени структурного совершенства пленок и покрытий является важнейшей в физике твердого тела. Трудно назвать область науки и техники, где бы ни применялись пленки, особенно велика их роль в твердотельной микроэлектронике. Пленки и покрытия нитридов обладают рядом физических, механических и физико-химических свойств, которые обуславливают их перспективное применение в машиностроении и в твердотельной микроэлектронике.

Во многих электронных устройствах широко используются различные пленки, в том числе и пленки нитридов. Пленки нитридов тугоплавких металлов (Mo, W, Ta и др.) находят применение в технике создания твердых, упрочненных и жаростойких покрытий. Очень перспективным материалом электронной техники является нитрид галлия, благодаря сочетанию многих физико-химических свойств: высокой термической, химической и радиационной стойкости.

Однако до сих пор не приведено сравнительное исследование разных методов напыления, далеко не полностью раскрыт механизм роста, не изучена кинетика и структура нитридных пленок, зависимость их свойств от способа получения, а также не изучено влияние их структурного совершенства на свойства и т. п.

В практике получения пленок различных химических соединений широкое распространение получили методы реактивного распыления. Разновидности этого метода применяются для изготовления пленок нитридов некоторых элементов, обладающих рядом ценных свойств, перспективных в твердотельной микроэлектронике и приборном машиностроении: барьерные слои в многослойных контактных системах интегральных схем, упрочняющие износостойкие и коррозионностойкие покрытия, эмиттеры электронов и материал катодов термоэлектронных преобразователей, детали и устройства в ортопедии и т. д. [1–3].

Однако нередко наносимые пленочные соединения не имеют требуемых механических, физических, электрохимических свойств и обладают малой адгезией. Для решения этих задач весьма перспективны сравнительно новые методы реактивного напыления: метод ионной имплантации (ИИ) [4–6] и метод конденсации и ионной бомбардировки (КИБ), осуществляемый на установке «Булат» [7–8]. Однако пленки, полученные разными методами при использовании одних и тех же материалов, обладают различными характеристиками.

Для более широкого изучения возможностей двух указанных методов реактивного распыления, нами этими методами были получены тонкие пленки на разных подложках. Так как физические, механические и химические свойства зависят непосредственно от структуры, в данной работе изучался фазовый состав и структура получаемых покрытий.

Целью данной работы является исследование влияния разных методов напыления на механизм роста и фазовый состав нитридных пленок, полученных на Si, Ni и на тугоплавких подложках, сформулировать практические рекомендации.

Мишенью в методе ИИ служила пластинка титана, а реактивным газом – азот при давлении  $10^{-4}$  Па. Давление остаточных газов в камере составляло  $\sim 10^{-3}$  Па. Подложками служили поликристаллические пластинки вольфрама, тантала, молибдена, никеля, титана и монокристаллические пластины кремния и каменной соли. Доза ионов, внедряемых в подложку в методе ИИ от времени напыления от 10 до 120 мин варьировалась от  $42 \cdot 10^{16}$  до  $294 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> для Si-подложки и от  $0,2 \cdot 10^{16}$  до  $5,3 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> для остальных подложек.

Был выбран следующий режим ИИ: напряжение и ток на газовом разряде 380 В и 0,5 А соответственно, напряжение и ток на мишени 2 кВ и 60 мА, напряжение и ток на подложке – 20 кВ и 10 мА. Температура в камере составляла 20–60 °С.

В методе КИБ в качестве мишени также использовали пластину титана, а реактивным газом служил азот при давлении 0,4 Па. Давление остаточных газов в напылительной камере составляло  $\sim 10^{-3}$  Па. Подложками служили поликристаллические пластинки из W, Ta, Mo, Ti, Ni и монокристаллическая пластинка Si (111). Режим КИБ был выбран следующим образом: температура напыления 480–550 °С с пятиминутным прогревом при 600 °С, ток дуги 70 А, напряжение на подложке 200 В.

Структуру изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в отфильтрованном  $CoK_{\alpha}$ -излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 30 мА в  $CuK_{\alpha}$ -излучении соответственно при 30 кВ и 20 мА. Электронно-микроскопические исследования проводили на установке УЭМВ – 100 АК при ускоряющем напряжении 75 кВ.

В табл. 1 приведены данные по фазовому составу пленок, полученных на разных подложках методами ИИ и КИБ.

Таблица 1

Фазовый состав пленок, полученных на различных подложках разными методами

Подложка	ИИ	КИБ
W	Расширение решетки W с увеличением $t$ от 0,8 до 1,2 % TiN + W <sub>2</sub> N + WO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> . Аморфная структура оксидов	Расширение решеток W на 1,4 % (110) ↓ (200) ↓ (211) ↓ и наличие металлических капель Ti, TiN на 2,8 % и размытие линий. Оксид – поликристалл
Ta	Сжатие решетки тантала на 2,5 %. Сжатие решетки Ta <sub>2</sub> N на 0,8–1,5 %. Аморфные и кристаллические оксиды. TiN + TaN + Ta <sub>2</sub> N + Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + TiO <sub>2</sub>	Сжатие решетки Ta на 1,4 % и наличие металлических капель Ti. Сжатие решетки TiN на 1,8 %. Оксид – поликристалл
Mo	Сжатие решетки Mo на 0,6 % вначале напыления (110) ↓, (200) ↑, (211) ↑. Расширение решетки Mo на 0,5 % после 60 мин напыления. TiN + Mo <sub>2</sub> N + MoO <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> . Оксиды – поликристаллы	Сжатие решетки Mo на 0,7 %, наличие металлических капель Ti (110) ↓, (200) ↑, (211) ↑. Mo + следы линий: TiN + TiO <sub>2</sub> . Оксид – поликристалл
Ti	Смещение атомов в решетки Ti не наблюдается. Следы TiN, Ti <sub>2</sub> N и TiO <sub>2</sub> . TiN + Ti <sub>2</sub> N + TiO <sub>2</sub> . Оксид кристаллический и аморфный	Наличие металлических капель Ti. Сжатие решетки Ti на 0,8 % вначале напыления и её расширение на 0,7 % после 60 мин напыления. Изменение интенсивности линий TiN: (111) ↑, (200) ↓. Оксид – поликристалл
Ni	Сжатие решетки никеля на 0,6 % вначале напыления (220) ↑. Фазы TiN + Ni <sub>3</sub> N + Ni <sub>3</sub> Ti + NiO + TiO <sub>2</sub> . Оксиды – аморфны или кристаллически	Сжатие решетки Ni на 0,5%. Наличие металлических капель Ti. Помимо линий никеля видны линии TiN (111) ↑, (200) ↓. Оксид – поликристалл
Si	Сжатие решетки кремния в процессе напыления на 1,7 %. Пленка состоит из Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> + TiN. Оксиды – аморфные	Сжатие решетки кремния в процессе напыления на 1,1 % (111) ↑, (220) ↓. Наличие металлических капель Ti. Следы TiO <sub>2</sub> , – поликристалл

Из таблицы следует, что в случае *подложки вольфрама* оба метода напыления приводят к существенному расширению параметров подложки, что свидетельствует о значительном внедрении в ее решетку ионов азота и титана. Однако, если в методе ИИ образующийся нитрид TiN является крупнозернистым, то в методе КИБ из-за большой плотности потока ионов он формируется мелкодисперсным в виде твердого раствора (в решетку, по-видимому, внедряются атомы титана и кислорода), так как линии TiN размыты и смещены в сторону меньших брэгговских углов. Кроме того, с наружной стороны пленки при использовании метода ИИ образуются островки аморфных оксидов W и Ti, тогда как метод КИБ дает островки оксидов преимущественно в кристаллическом состоянии. Изменение интенсивностей линий (110), (200) и (211) связано с изменением структурного фактора решетки вольфрама (со смещением атомов из нормальных положений).

В случае *подложки тантала* оба метода вызывают сжатие подложки, что свидетельствует о значительном распылении материала подложки в начальный момент напыления. Кроме того, в обоих случаях на подложке формируется нестехиометричный нитрид  $Ta_2N_{1-x}$ , так как решетка нитрида испытывает сжатие на 0,8–1,5 %. В случае метода ИИ покрытие содержит небольшое количество нитрида титана TiN, однако в методе КИБ он представлен твердым раствором (за счет внедрения в его решетку атомов кислорода и титана), так как решетка расширена примерно на 0,8 %. Наконец, если метод ИИ с наружной стороны покрытия формирует островки оксида  $Ta_2O_5$  в кристаллическом и аморфном виде, то метод КИБ – лишь в кристаллическом.

В случае *подложки молибдена* оба метода вызывают сжатие подложки (соответственно на 0,6 % и на 0,7 % в методах ИИ и КИБ), что свидетельствует о значительном распылении материала подложки. Однако, после 60 мин напыления дифракционные линии Mo в методе ИИ смещены в сторону меньших брэгговских углов, что соответствует расширению решетки 0,6 %. Изменение интенсивностей линий (110), (200), (211) наблюдается в обоих методах и связано с изменением структурного фактора решетки молибдена.

При напылении нитридов на *подложку титана* наблюдаются разные дифракционные картины при использовании различных методов. В случае метода КИБ дифракционная картина свидетельствует о том, что вначале напыления происходит сжатие решетки (степень сжатия – 0,8 %), что соответствует вылету атомов из подложки, затем процесс вылета атомов из подложки ослабляется из-за образования оксидных и нитридных фаз, а после 60 мин напыления внедрение атомов в подложку начинает преобладать над вылетом атомов из подложки и ее параметр увеличивается. В случае метода ИИ смещение линий подложки Ti не наблюдается. Мы связываем это с тем, что количество вылетающих из подложки атомов и внедряемых в нее, очевидно, одинаково. Наблюдается изменение интенсивности линий (111) и (200), а также размытость дифракционных линий нитрида титана, что свидетельствует о наличии в них микродеформаций и дислокационной структуры.

В случае *подложки никеля* метод ИИ вызывает сжатие подложки примерно на 0,6 %, а метод КИБ – на 0,5 %, что указывает на преобладание процесса вылета атомов подложки в зону реакции, по сравнению с внедрением в нее атомов мишени и азота. В случае же метода КИБ видны линии TiN и оксидов. Оксиды, образованные на поверхности покрытия методом ИИ, обычно являются аморфными, а полученные методом КИБ – кристаллическими.

Дифрактограммы, полученные от пленки на *подложке кремния*, показывают, что метод ИИ вызывает заметно большее (~ 1,7 %), чем метод КИБ (~ 1,1 %), сжатие подложки. Метод КИБ вызывает изменение интенсивности линий (111) и (220) Si. В методе ИИ дифрактограммы, помимо линий Si, Ti – Si, содержат линии слегка текстурированного нитрида  $Si_3N_4$ , которые не видны на дифрактограммах в методе КИБ. Как и в случае предыдущих подложек, метод ИИ формирует с наружной стороны покрытия островки оксида  $SiO_2$

в кристаллическом и аморфном виде, как и метод КИБ. Кроме того, на всех подложках интенсивность линий даваемых решетками подложек существенно выше, чем в методе КЛ, что свидетельствует об образовании в пленках металлических капель материала катода.

Таким образом, нитридные пленки, полученные методом ИИ, являются многофазными, а в системах Ta – N, Mo – N и W – N – многослойными. Пленки же, полученные методом КИБ, являются двухфазными и состоят из нитрида и оксида материала мишени. Все подложки (за исключением W) в начальный период формирования пленки интенсивно распыляются, а затем процесс внедрения ионов Ti, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> преобладают над вылетом атомов из подложек. Образующие нитриды создают диффузионный барьер для атомов O<sub>2</sub>, поэтому оксиды формируются на наружной поверхности пленок. Все пленки, полученные методом ИИ, содержат нитриды и оксиды атомов подложек, а также нитрид и оксид титана (TiN, TiO<sub>2</sub>).

Различие в формировании фаз в пленках, полученных двумя методами распыления, связаны с различным их соотношением, с наличием капельной фазы, более высокой дисперсностью нитридных фаз (менее 100 нм) и более высоким структурным совершенством оксидов при использовании метода КИБ. Кроме того, этот метод оказывает более сильное влияние на распределение атомов (на изменение структурного фактора) внутри кристаллических решеток подложек, вызывая (судя по данным интенсивности дифракционных линий) более сильное изменение ретикулярной плотности на отдельных кристаллографических плоскостях, чем метод ИИ, а также более заметное изменение параметра решетки формируемых нитридов (TiN, Ta<sub>2</sub>N, W<sub>2</sub>N, Mo<sub>2</sub>N) при сжатии или расширении решетки подложки.

## ВЫВОДЫ

Пленки, полученные методом КИБ, являются многофазными, как и пленки, полученные методом ИИ. Они в основном состоят из мелкокристаллических нитридов подложки и нитрида TiN, внутри которых произвольным образом в небольшом количестве располагаются островки кристаллов оксидов подложки и TiO<sub>2</sub>. Пленки, напыленные на Si (111), испытывают слабое эпитаксиальное влияние подложки.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Технология тонких плёнок (справочник) / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга ; пер. с англ. под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. – М. : Сов. радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.*
2. Андреевский Р. А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения / Р. А. Андреевский // *Успехи химии.* – 1997. – № 66(1). – С. 57–76.
3. Андреевский Р. А. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных пленок / Р. А. Андреевский, Г. В. Калинин, Н. П. Кобелев // *Физика твердого тела.* – 1997. – Т. 39, № 10. – С. 1859–1864.
4. *Ионная имплантация / под ред. Дж. К. Хирвонена. – М. : Металлургия, 1985. – 392 с.*
5. Васильев И. П. Ионная имплантация катализаторов / И. П. Васильев, В. Н. Злобин, В. И. Бондаренко // *Тонкие пленки в электронике : доклады 8-го Международного симпозиума, 22–24 апреля 1997 г., Харьков (Тр. укр. вакуумного общества).* – 1997. – Т. 3. – С. 70–72.
6. Игнатенко П. И. Структура, кинетика роста и свойства пленок, полученных на (111) Si, (100) NaCl методом ионной имплантации / П. И. Игнатенко, Н. А. Кляхина, М. Ю. Бадекин // *ФиХОМ.* – 2003. – № 2. – С. 66–69.
7. *Об условиях протекания химических реакций при конденсации потоков металлической плазмы / И. И. Аксенов, В. Г. Брень, В. Г. Падалка, В. М. Хороших // ЖТФ.* – 1978. – Т. 48, № 6. – С. 1165–1169.
8. Игнатенко П. И. Структура и свойства пленок, полученных методом конденсации и ионной бомбардировки на подложках из Si, Ta, Ti, Mo, W, Ni / П. И. Игнатенко, Н. А. Кляхина, М. Ю. Бадекин // *Неорганические материалы.* – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 193–196.