

Исследование электрофизических параметров тонких плёнок нитрида титана, полученных методом магнетронного распыления

Е. В. Ерофеев, И. В. Федин, А. И. Казимиров

Плёнки нитрида титана известны уже давно, но они не теряют своей актуальности, и обнаруживаются новые сферы их применения. Со временем совершенствуются способы получения плёнок для достижения наилучших характеристик. Для получения тонких плёнок TiN широко применяется метод магнетронного распыления, который характеризуется рядом технологических параметров.

В данной статье представлены результаты исследования влияния мощности разряда и потока азота в парогазовой смеси $Ar+N_2$ на удельное электрическое сопротивление и скорость роста плёнок нитрида титана, полученных методом реактивного магнетронного распыления. Также рассмотрено влияние температурной обработки на деградацию удельного электрического сопротивления и изменение элементного состава полученных плёнок.

Ключевые слова: тонкие плёнки, нитрид титана, магнетронное распыление, удельное электрическое сопротивление, скорость роста, поток азота, мощность разряда, термическая стабильность, элементный состав.

1. Введение

Плёнки нитрида титана (TiN) известны уже давно, но они не теряют своей актуальности, и обнаруживаются новые сферы их применения. Со временем совершенствуются способы получения плёнок для достижения наилучших характеристик. Плёнки TiN обладают исключительной твёрдостью, высокой износостойкостью, высокой температурой плавления, химической инертностью, термодинамической стабильностью [1, 2]. Данные качества определили широкую область применения плёнок TiN. В микроэлектронике их используют в качестве диффузионных барьеров в кремниевой технологии «Dual Damascene» при капсулировании медных межсоединений [3] и защитных покрытий [1], а также в качестве барьеров Шоттки [4] и омических контактов к эпитаксиальным слоям p-GaN [5], контактных слоёв для солнечных элементов [5], антиотражающих и антистатических покрытий [6]. Для получения плёнок TiN применяют в основном два способа: либо электродуговое распыление титанового катода в атмосфере реакционного газа азота, либо магнетронное распыление титановой мишени в атмосфере азота [6]. Процесс магнетронного распыления характеризуется целым перечнем технологических параметров, основными из которых являются мощность разряда, давление рабочей смеси, состав рабочей смеси, степень предварительного вакуума.

В данной статье исследуется влияние режимов магнетронного распыления на электрофизические параметры тонких пленок нитрида титана, осаждаемых на полупроводниковые подложки.

2. Методика эксперимента

Плѐнки нитрида титана осаждались методом реактивного магнетронного распыления на подложки из кремния Si (111) при комнатной температуре. На подложке формировалась фоторезистивная маска в виде последовательности резистивных элементов известной топологии, что позволяло определить удельное сопротивление плѐнок. Перед осаждением плѐнок подложки проходили обработку в водном растворе соляной кислоты для удаления собственного окисла с последующей промывкой в деионизованной воде и сушкой в потоке очищенного азота. Вакуумная откачка проводилась до остаточного давления атмосферы не хуже $p = 4.5 \cdot 10^{-5}$ Па. Мишень проходила предварительную очистку распылением в атмосфере аргона в течение $t = 10$ мин. Плѐнки TiN напылялись при 9 различных режимах, приведѐнных в табл. 1.

Таблица 1. Режимы напыления плѐнок TiN

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$j_n, \text{см}^3/\text{мин}$	7	7	7	14	14	14	3	3	3
$P, \text{Вт}$	260	790	490	480	770	270	480	750	260

Поток аргона для всех образцов был фиксирован и составлял $j_{\text{ар}} = 25 \text{ см}^3/\text{мин}$. При напылении плѐнок использовались три режима потока азота: $j_n = 3, 7$ и $14 \text{ см}^3/\text{мин}$ (доля азота в парогазовой смеси составляла $n = 12, 28$ и 56% соответственно) и три режима мощности разряда: $P = 250, 500$ и 750 Вт .

Элементный анализ состава плѐнок проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на электронном микроскопе Hitachi TM-1000.

Толщина плѐнок h в диапазоне от 30 до 100 нм определялась микроскопией скола образцов на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Supra 55. Удельное электрическое сопротивление ρ определялось исходя из геометрии тестовых элементов на пластине по формуле (1):

$$\rho = R * x * h / l, \quad (1)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление;

R – электрическое сопротивление образца;

l – длина образца;

h – толщина образца;

x – ширина образца.

Длина l и ширина x образцов была задана топологией рисунка резисторов.

Для исследования термической стабильности электрического сопротивления плѐнки TiN подвергались термической обработке в атмосфере азота при температуре $T_{\text{отж}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение времени $t_{\text{отж}} = 30$ и 60 с .

2. Результаты и обсуждение

2.1. Скорость роста плѐнок TiN

В первой серии экспериментов исследовалось влияние плотности потока азота j_n в смеси Ar+N₂ и мощности разряда P на скорость осаждения V тонких пленок TiN. На рис. 1 приведена зависимость скорости роста плѐнок нитрида титана от мощности разряда ($P = 250, 500$ и 750 Вт) для трёх потоков азота ($j_n = 3, 7$ и $14 \text{ см}^3/\text{мин}$).

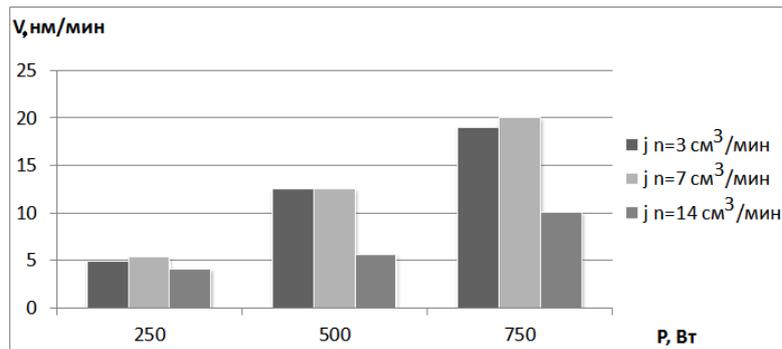


Рис. 1. Зависимость скорости роста V плёнок TiN от мощности разряда P для потоков азота $j_n = 3, 7$ и $14 \text{ cm}^3/\text{мин}$

Как видно из рис.1, при мощности $P = 250$ Вт скорость осаждения тонких плёнок нитрида титана практически не зависит от величины потока азота j_n и составляет $V \approx 5$ нм/мин. Однако с увеличением мощности разряда P при потоках азота $j_n = 3$ и $7 \text{ cm}^3/\text{мин}$ и при потоке азота $j_n = 14 \text{ cm}^3/\text{мин}$ наблюдается разница в скоростях осаждения. Также при увеличении мощности разряда P вне зависимости от величины потока азота j_n наблюдается рост скорости осаждения.

Объяснить данный характер зависимости можно тем, что увеличение мощности разряда приводит к активации реакций между большим числом радикалов, что в свою очередь приводит к увеличению скорости роста плёнки. Резкое понижение скорости роста плёнки при потоке азота $j_n = 14 \text{ cm}^3/\text{мин}$ объясняется возросшей вероятностью столкновений частиц титана с молекулами азота, связанной с понижением степени вакуума, что в свою очередь приводит к уменьшению длины свободного пробега частиц титана на пути от мишени к подложке.

2.2. Удельное электрическое сопротивление плёнок TiN

Во второй серии экспериментов исследовалось влияние мощности магнетронного разряда P и потока азота j_n на удельное электрическое сопротивление ρ плёнок нитрида титана. На рис. 2 приведена зависимость удельного сопротивления ρ плёнок TiN от потока азота j_n для мощностей разряда $P = 250, 500$ и 750 Вт.

Как видно из рис. 2, характер зависимости сопротивления ρ от потока азота j_n для разных мощностей разряда не одинаков. При малых потоках азота в смеси с увеличением мощности разряда P наблюдается рост удельного сопротивления ρ пленок. Однако с увеличением плотности потока азота в смеси до $j_n = 14 \text{ cm}^3/\text{мин}$ наблюдается обратная зависимость, что может быть обусловлено изменением размера зёрен тонкой плёнки.

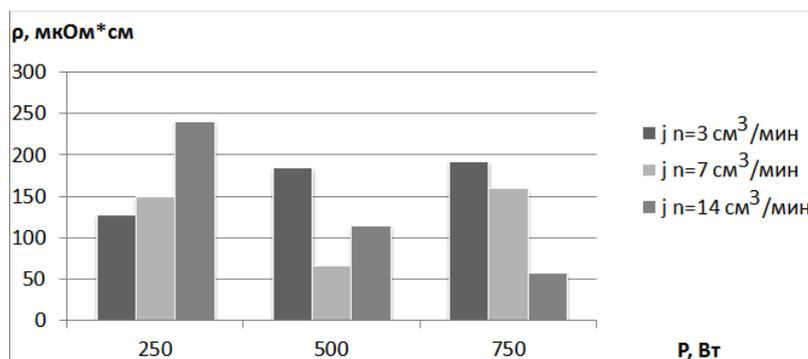


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления тонких плёнок TiN от плотности потока азота в смеси для мощностей разряда 250, 500 и 750 Вт

Минимальным сопротивлением плёнок обладают образцы, полученные при мощности разряда $P = 500$ Вт и потоке азота $j_n = 7$ см³/мин, а также при мощности разряда $P = 750$ Вт и потоке азота $j_n = 14$ см³/мин (67 и 58,5 мкОм*см соответственно), что близко к табличному сопротивлению объёмных образцов нитрида титана (40 мкОм*см [6]).

2.3. Термостабильность электрического сопротивления плёнок TiN

В третьей серии экспериментов исследовалось влияние термической обработки при температуре $T_{отж} = 600$ °С в течение $t_{отж} = 30$ и 60 с в среде азота на удельное электрическое сопротивление ρ и изменение элементного состава η тонких пленок TiN. В табл. 2 приведены результаты измерений сопротивления образцов до и после отжига, режимы напыления которых приведены в табл. 1.

Таблица 2. Изменение сопротивления плёнок TiN после отжига при температуре 600 °С в течение 30 и 60 с

№	До отжига		Отжиг 30 с		Отжиг 60 с	
	ρ , мкОм*см	Цвет визуального контроля	ρ , мкОм*см	Цвет визуального контроля	ρ , мкОм*см	Цвет визуального контроля
1	150,5	Жёлтый	206	Серый	271	Серый
2	161	Серый	162	Жёлтый	283	Серый
3	67	Жёлтый	137	Жёлтый	100	Жёлтый
4	114,7	Серый	230	Жёлтый	147,6	Серый
5	58,5	Жёлтый	65	Жёлтый	66	Жёлтый
6	241	Серый	14850	Серый	22110	Серый
7	185	Серый	200	Жёлтый	462	Жёлтый
8	192,8	Серый	294,5	Жёлтый	133	Серый
9	128,7	Серый	320	Жёлтый	32760	Серый

Исходя из табл. 2 оптимальными режимами, при которых плёнки TiN обладают наименьшим сопротивлением и наилучшей термостабильностью, являются режимы № 3 и 5. При этом образец № 5 обладает наилучшей термостабильностью – изменение сопротивления не превысило 13% после отжига в течение 60 с. При этом оба образца сохранили жёлтый цвет, что свидетельствует в пользу того, что полученные плёнки сохранили в своём составе значительное количество TiN.

Исследование изменения элементного состава плёнок в результате отжига проводилось энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Для краткости на рис. 3 приведены типовые результаты энергодисперсионного анализа образца № 5 до и после отжига.

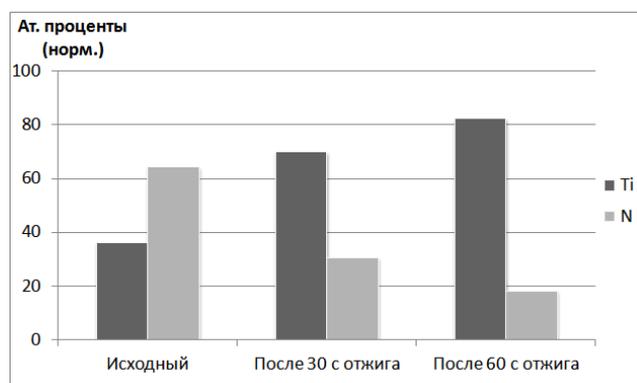


Рис. 3. Изменение элементного состава плёнок TiN (а) после отжига в течение 30 с (б) и в течение 60 с (в) при температуре 600 °С

Как видно из рис. 3, отжиг при температуре $T_{\text{отж}} = 600$ °С приводит к значительному снижению содержания азота в плёнках: с $\eta = 64$ ат.% у исходного образца (рис. 1а) до $\eta = 18$ ат.% после отжига в течение 60 с (рис. 1в). Таким образом, термостабильность плёнок TiN, диссоциирующих уже при 600 °С, значительно отличается от термостабильности объёмного TiN, температура плавления (а следовательно, и температура разрушения связи Ti-N) которого составляет 2930 °С [9], что может быть обусловлено размерным эффектом, характерным для тонких пленок.

4. Заключение

В работе представлены результаты исследований влияния режимов магнетронного напыления на электрофизические параметры тонких пленок нитрида титана, осаждаемых на полупроводниковые подложки. В частности, рассмотрено влияние потока азота j_n и мощности разряда P на скорость роста V и удельное электрическое сопротивление ρ плёнок нитрида титана, а также влияние высокотемпературного отжига при температуре $T = 600$ °С на изменение элементного состава плёнок и деградацию сопротивления.

Показано, что:

1. Скорость роста V плёнок TiN зависит прямо пропорционально от мощности магнетронного разряда P и обратно пропорционально от потока азота j_n .
2. Значение удельного электрического сопротивления плёнок ρ определяется режимом напыления.

Минимальное значение $\rho = 58.5$ мкОм*см было достигнуто при потоке азота $j_n = 14$ см³/с и мощности разряда $P = 750$ Вт.

3. Лучшие результаты термостабильности удельного электрического сопротивления наблюдались у тонких пленок, имеющих минимальное электрическое сопротивление.

Авторы работы выражают благодарность коллективу НПК «Микроэлектроника» ЗАО «НПФ «Микран» за содействие в проведении экспериментальной части работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, договор № 02.G25.31.0091.

Статья поступила в редакцию 12.03.2015

Литература

1. *Nadia Saoula, Karim Henda et Rafika Kesri.* Influence of nitrogen content on the structural and mechanical properties of tin thin films // *J. Plasma fusion res. Series.* 2009 V. 8, P. 1403-1407.
2. *Li-Jian Meng, M.P. Santos.* Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures // *Surface and Coatings Technology.* 1997 V. 90, P. 64-70.
3. *Громов Д.Г.* Металлизация в системах с наноразмерными элементами: учеб. пособие для студентов техникумов. М.: МИЭТ; Москва: АСТ, 2011. 60 с.
4. *Az. Ahaitouf, J. C. Gerbedoen, A. Soltani* Process Technology study of TiN/AlGaIn/GaN Schottky contact on (111) Silicon substrate // *J. Mater. Environ. Sci.* 2010. V 1, P. 309-312.
5. *Hong Tak Kim, Chan Su Chae, Dae Hee Han and Duck Kyu Park.* Effect of Substrate Temperature and Input Power on TiN Film Deposition by Low-Frequency (60 Hz) PECVD // *Journal of the Korean Physical Society.* 2000 V. 37, № 3. P. 319-323.

6. Способ реактивного ионного травления слоя нитрида титана селективно к алюминию и двуокиси кремния [Электронный ресурс].
URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2392689> (дата обращения: 14.02.2015)
7. Способ получения однофазных пленок нитрида титана [Электронный ресурс].
URL: <http://www.findpatent.ru/patent/249/2497977.html> (дата обращения: 23.02.2015)
8. Нитрид титана [Электронный ресурс].
URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Нитрид_титана (дата обращения: 15.02.2015)
9. *F. Vaza, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Reboutaa, S. Lanceros-Mendez, J.A. Mendesa, E. Alvesb, Ph. Goudeauc, J.P. Rivie'rec, F. Ribeiro, I. Moutinhod, K. Pischowe, J. de Rij.* Influence of Nitrogen Content on the Structural and Mechanical Properties of TiN Thin Films // *Surface & Coatings Technology*. 2005. V. 191, P. 317–323.

Ерофеев Евгений Викторович

к.т.н., начальник лаборатории усилительных МИС НПК «Микроэлектроника» ЗАО НПФ «Микран» (634045, Томск, ул. Вершинина, 47), тел. (3822) 413403,
e-mail: erofeev@micran.ru.

Федин Иван Владимирович

магистрант 2 года обучения ТУСУР, инженер-технолог III категории НПК «Микроэлектроника» ЗАО НПФ «Микран» (634045, Томск, ул. Вершинина, 47), тел. +7 923 402 1940,
e-mail: fedinivanvladimirovich@mail.ru.

Казимиров Артём Игоревич

аспирант ТУСУР, инженер-технолог II категории НПК «Микроэлектроника» ЗАО НПФ «Микран» (634045, Томск, ул. Вершинина, 47), тел. +7 923 402 1940,
e-mail: kazimirov@micran.ru.

Investigation of electrical properties of TiN thin films obtained by DC magnetron sputtering

E.V. Erofeev, I.V. Fedin, A.I. Kazimirov

Effects of power density and nitrogen flow on the electrical resistivity, thermal stability and growing rate of TiN films obtained by magnetron sputtering are presented in this paper. The effect of temperature treatment on the degradation of specific electrical resistance and the change in the elemental composition of the films are also considered.

Keywords: thin film, titanium nitride, magnetron sputtering, electrical resistivity, growing rate, nitrogen flow, power density, thermal stability.