

На правах рукописи

ХАМДОХОВ АЛИМ ЗАЛИМОВИЧ

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ ОДНОРОДНОСТЬ
СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА И
СПОСОБЫ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ**

01.04.15 – физика и технология наноструктур,
атомная и молекулярная физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Нальчик – 2017

Работа выполнена на кафедре «Электроника и информационные технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Тешев Руслан Шахбанович

Официальные оппоненты: **Гуляев Александр Михайлович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
университет «МЭИ» (г. Москва), профессор

Смоланов Николай Александрович,
кандидат физико-математических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет им.
Н.П.Огарёва» (г. Саранск), доцент

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
университет «Московский институт
электронной техники» (НИУ МИЭТ) (г.Москва)

Защита диссертации состоится «21» декабря 2017 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 212.076.11 созданного на базе ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» и на сайте <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Квашин Вадим Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее время в тонкопленочной технологии большое внимание уделяется разработке новых и усовершенствованию традиционных методов получения пленок нитрида титана, что вызвано наличием у них редкого сочетания свойств: высоких твердости, износостойкости, температуры плавления, химической инертности и электропроводности [1]. Проводящие субмикронные пленки нитрида титана широко используются в качестве защитных (барьерных) слоев для предотвращения диффузионного взаимопроникновения металлических компонентов в функциональных слоях приборных структур [2].

Исследованиями Р.А. Андриевского, Н.А. Смоланова, Н.А. Панькина, А.М. Чапанова, Е.Н. Щербаковой, Б.У. Асанова, А.Н. Стервеедова, В.В. Береговского, С.А. Шуренковой, Д.М. Боднар и др. установлена зависимость физико-химических свойств покрытий на основе нитрида титана от их структуры и фазового состава. Подбором структуры и фазового состава пленок на основе нитрида титана можно достичь увеличения срока службы базовых элементов интегральных схем. Так, зависимость эффективности покрытий от их структурной и фазовой однородности подтверждается следующими литературными данными:

- однофазные пленки стехиометрического состава TiN имеют более низкое контактное сопротивление, чем двухфазные (TiN и Ti), так как работа выхода электронов из нитрида титана меньше, чем из титана;

- однофазные пленки нитрида титана стехиометрического состава TiN имеют максимальные защитные свойства;

- уменьшение содержания структурных неоднородностей, таких как поры и микротрещины, в покрытиях из нитрида титана повышает их защитные свойства;

- присутствие кислорода ухудшает защитные свойства пленок нитрида титана.

В то же время, в отечественной и зарубежной печати нет достаточных данных о физико-технологических ограничениях, возникающих при создании структурной и фазовой однородности субмикронных пленок TiN.

Основным методом получения покрытия из нитрида титана является вакуумно-дуговой метод, т.е. электродуговое распыление титанового катода в атмосфере реакционного газа-азота. Недостатком данного способа является то, что процесс распыления мишени очень чувствителен к изменению технологических параметров. При их изменении неконтролируемо изменяется скорость распыления мишени, что приводит к изменению фазового состава покрытия. Кроме того, в плазменном потоке присутствует капельная фаза эрозии титанового катода. Увеличение тока дуги и давления реакционного газа увеличивает количество микрокапельных частиц, бомбардирующих растущую пленку, являющихся источниками структурных

дефектов, что делает практически невозможным использование литографии и создание многослойных структур.

Один из способов решения этой задачи - использование магнитного поля для выделения частиц мелкодисперсной фракции из общего плазменного потока. Несмотря на большое количество работ по исследованию покрытий TiN, этот способ является недостаточно изученным. Так, в работе [40] показано, что используемая на серийной установке ННВ-46.6И система магнитной сепарации не позволяет полностью избавиться от микрокапельной фазы в плазменном потоке, возникающей при распылении титанового катода.

В связи с этим изучение закономерностей формирования электродуговым методом субмикронных пленок нитрида титана барьерного типа (т.е. однофазных, сплошных и с ровной поверхностью) является актуальной задачей.

Цель работы: получение электродуговым методом барьерных субмикронных пленок нитрида титана стехиометрического состава TiN, необходимых для создания СВЧ приборов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- модернизация экспериментальной установки электродугового напыления и отработка технологии получения однофазных пленок TiN;
- определение оптимальных условий достижения структурной и фазовой однородности пленок TiN;
- исследование структуры, фазового состава получаемых пленок TiN.

Объектом исследования являлись субмикронные пленки нитрида титана, формируемые на кремниевых подложках.

Предмет исследования. Условия формирования структурной и фазовой однородности пленок нитрида титана стехиометрического состава TiN.

Методы исследования. В диссертационной работе были использованы следующие методы исследований: растровая электронная микроскопия (РЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгеновский фазовый анализ (РФА), резерфордское обратное рассеяние (РОР), метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), метод комбинационного рассеяния света (КРС).

Научная новизна:

- установлено, что пленки нитрида титана, осажденные электродуговым методом, содержат наночастицы титана, количество которых уменьшается с увеличением давления реакционного газа (азота) в диапазоне давлений -5×10^{-2} ; 7×10^{-1} Па;

- впервые показано, что воздействие пучком ионов азота на двухфазную (Ti;TiN) субмикронную пленку нитрида титана позволяет получить однофазную пленку нитрида титана стехиометрического состава TiN, что связано с активацией атомов наночастиц титана в пленке к процессам их химического взаимодействия с внедренными в пленку атомами азота;

- разработана технология получения однофазной пленки нитрида титана стехиометрического состава, защищенная патентом РФ;

- установлено, что барьерный (сплошной) слой нитрида титана получается при толщинах не более 0,1 мкм;
- предложен новый механизм синтеза однофазных субмикронных пленок нитрида титана при электродуговом распылении титана в атмосфере азота.

Практическая значимость работы:

- разработанный технологический процесс получения пленок нитрида титана наноразмерной толщины может использоваться для изготовления высокоточных автоэмиссионных СВЧ - приборов в диапазоне частот более 30 ГГц и графеновых пленок для приборных применений. Комплексные диагностические исследования, проведенные в ФГУП «Научно-исследовательский институт физических проблем имени Ф.В. Лукина» и Национальном исследовательском университете «МИЭТ», подтвердили эффективность использования упомянутой пленки в функции барьерного слоя мультислойной структуры;

- получены акты внедрения результатов диссертационной работы в функции барьерного слоя мультислойной структуры при выполнении научно-исследовательских работ: «Исследование перспективных типов сверхвысокочастотных приборов и структур, разработка технологических принципов их изготовления (высокоточные автоэмиссионные СВЧ - приборы в диапазоне частот 30 ГГц и более)» (ГК №14.427.11.0003); «Разработка и исследование технологии формирования графеновых структур для приборных применений» (ГК №14.749.11.0060);

- диссертационные исследования были поддержаны грантом Администрации городского округа Нальчик (договор № 13-НП от 19.12.2011 г.);

- модернизированная установка УВНИПА-1-001 и разработанная технология получения однофазной пленки нитрида титана внедрены в учебный процесс института Информатики, электроники и компьютерных технологий КБГУ и используются студентами направления «Электроника и нанoeлектроника» при выполнении курсовых и выпускных квалификационных работ (бакалаврских работ и магистерских диссертаций).

Основные положения, выносимые на защиту:

- пленки нитрида титана, осажденные с помощью модернизированного электродугового испарителя и магнитной сепарации титановой плазмы, имеют гладкую поверхность (шероховатость $S < 2$ нм) без микрокапель титана, но содержат наночастицы титана;

- увеличение давления реакционного газа (азота) в диапазоне давлений $5 \times 10^{-2} \div 7 \times 10^{-1}$ Па приводит к уменьшению количества наночастиц титана в пленках нитрида титана;

- электродуговой метод в сочетании с бомбардировкой ионами азота двухфазных (Ti и TiN) пленок нитрида титана позволяет получать однофазные пленки состава TiN;

- при электродуговом распылении титана в атмосфере азота присутствие кислорода в остаточной газовой среде приводит к образованию в поверхностном слое растущей пленки преимущественно диоксида титана

TiO₂ и оксинитрида титана TiNO, что существенно влияет на формирование пленки нитрида титана субмикронной толщины;

- субмикронная пленка нитрида титана барьерного типа позволяет синтезировать в слое аморфного углерода графитоподобные наноструктуры.

Достоверность и обоснованность выводов диссертации подтверждена использованием современных методов исследования: растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, резерфордское обратное рассеяние, рентгеноструктурный анализ. Интерпретация полученных результатов базируется на современных представлениях о структуре и физико-химических свойствах нитрида титана.

Личный вклад автора. Приведенные в диссертационной работе основные результаты получены автором самостоятельно, либо при его непосредственном участии. Цели и задачи были сформулированы совместно с научным руководителем. Подготовка публикаций проводилась совместно с соавторами.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 статей, в том числе 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК России и 1 патент РФ.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных мероприятиях: Международная научно-практическая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2010, 2011, 2014 гг.); Международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2011, 2012, 2014 гг.); Республиканская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР » (Нальчик, 2011, 2014, 2015 гг.), Международный симпозиум «Устойчивое развитие: проблемы, концепции, модели » (Нальчик, 2013).

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы из 91 наименования. Диссертация изложена на 103 страницах, включая 53 рисунка и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, в котором рассмотрены свойства одного из самых распространенных в технике материала – нитрида титана, а также механизмы образования и способы получения тонкопленочных покрытий на его основе. Выявлены факторы, оказывающие существенное влияние на защитные свойства этих покрытий.

Вторая глава содержит описание вакуумно-дугового (электродугового) метода получения пленок нитрида титана, а также методов их исследования.

Покрывание на основе нитрида титана было получено электродуговым распылением титановой мишени в атмосфере азота на модернизированной

установке УВНИПА с магнитной сепарацией плазменного потока. Катод был изготовлен из титана марки ВТ1-0. Камера напыления обезгаживалась путем прогрева в вакууме при температуре около 40°C . Применение вымораживающей ловушки с жидким азотом для поглощения паров масла и воды позволяло получить давление в камере порядка 2×10^{-4} Па. Установка оборудована источником ионного травления «Радикал», с помощью которого можно производить очистку и нагрев образцов.

В процессе запуска установки был выявлен недостаток базовой версии системы водяного охлаждения катода. Так, она не позволяла эффективно предохранять катод и резиновую прокладку вакуумного соединения между катодом и фланцем испарителя от перегрева (рис. 1,а). В результате этого при дуговом распылении при больших токах происходило сильное нагревание катода и, связанное с разогревом, большое газоотделение резиновой прокладки. Продукты разложения резины загрязняли покрываемую поверхность, что приводило к нарушению структуры пленки. Более того, использование резиновой прокладки приводило к нарушению герметичности соединения из-за изменения свойств резины при многократном нанесении в вакууме пленок. Вследствие этого проточная вода гарантировано попадала в камеру и выводила из строя диффузионный насос. В связи с этим нами была изменена конструкция электродугового испарителя (рис. 2,б), что позволило улучшить отвод тепла от катода, устранить его чрезмерный нагрев, и, таким образом, существенно понизить содержание капельной фазы в плазменном потоке.

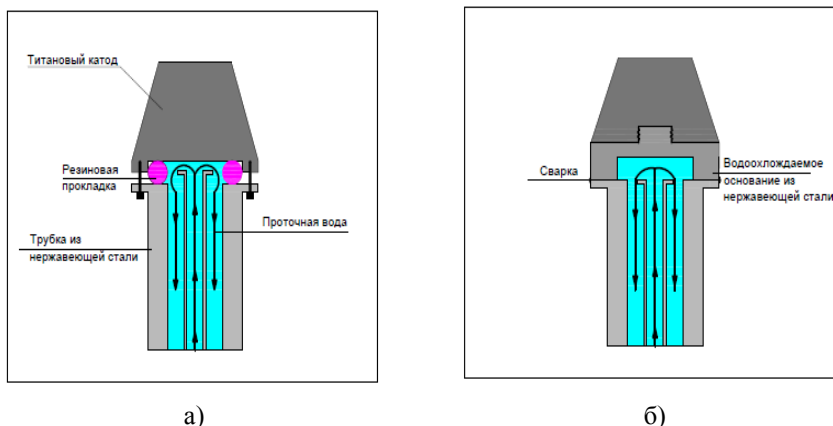


Рис. 1. Конструкция электродугового испарителя:
 а) - базового, б) – модернизированного.

В базовой версии установки на входе паромасляного насоса с большой скоростью откачки был установлен пневматический затвор, отделяющий входной патрубок насоса от рабочей камеры, который не обеспечивал

постепенного изменения скорости откачки рабочего объема. Поэтому был изготовлен электромеханический затвор, который обеспечивал заданную величину понижения давления в рабочей камере. В результате модернизации затвора удалось обеспечить строго дозированное поступление газа во время распыления в камеру, где производится покрытие. Однако в результате дросселирования скорость откачки системы значительно снижается, вследствие чего становится существенным даже небольшое натекание.

Известно, что при давлениях, обычно используемых при дуговом распылении, содержание кислорода в остаточной газовой среде может быть довольно ощутимым. Остаточный кислород вступает в химическую реакцию с атомами титана на поверхности пленки, как в процессе напыления, так и после, когда атомы кислорода адсорбируются на пленке. Причем негативное влияние кислорода на свойства тонких пленок нитрида титана тем больше, чем меньше толщина пленок. Отсутствие натекания - существенное условие синтеза пленок TiN субмикронной толщины.

В связи с этим при получении пленок нитрида титана применялись меры минимизации натекания в вакуумную камеру. Так, перед началом эксперимента вакуумную камеру откачивали до предельного разряжения (2×10^{-4} Па), чтобы убедиться в отсутствии натекания. Затем, путем последовательного открывания вентиля подачи азота и закрывания высоковакуумного электромеханического затвора, устанавливали стабильное давление в камере.

Скорость нанесения пленок нитрида титана непостоянна, потому что в процессе распыления происходит равномерная эрозия материала издвигающихся катодных пятен на торце титанового катода, имеющего форму усеченного конуса, и, таким образом, площадь торца увеличивается. Это приводит к тому, что при заданном давлении в камере плотность потока ионов титана неконтролируемо уменьшается. В результате этого скорость осаждения титана на подложку не может быть согласована с подачей активного газа (азота), что исключает возможность получения однофазных пленок нитрида титана в процессе напыления. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний КДБ-20 с ориентацией (100). Для получения равномерного покрытия подложки устанавливались на карусель, которая через охлаждаемый водой вакуумный ввод приводилась во вращательное движение со скоростью порядка два оборота в минуту. Перед осаждением пленок поверхность подложек подвергалась обработке ионами аргона при давлении в вакуумной камере 1×10^{-2} Па в течение 15 минут. После ионной очистки производилась дополнительная откачка камеры до давления 6×10^{-4} Па. В откачанную камеру производился напуск азота с помощью игольчатого вентиля. В качестве реакционного газа применялся азот с чистотой не менее 99,99 %. Нанесение пленок проводилось при токе дуги 60-70 А, температура осаждения не превышала 80° С. Отрицательный потенциал смещения, подаваемый на образец, составлял 150-600 В.

Для анализа структурных особенностей покрытий использовали метод РОР. В этом методе легкие ионы водорода или гелия, падающие с определенной энергией на поверхность твердого тела, испытывают столкновения с атомами мишени и отражаются назад. Энергетические спектры обратно-рассеянных ионов зависят от типа атомов, находящихся в пленке вблизи поверхности. Площадь участка кривой под пиком позволяет оценить их количество. Спектры снимались в режиме прямой геометрии: в этом случае детектор, регистрирующий обратно рассеянные образцом ионы гелия с энергией 1500 кэВ, располагался под углом 160° относительно направления падающего пучка. Анализ экспериментальных спектров проводился с помощью программы SIMNRA.

Толщину пленок нитрида титана определяли по РОР-спектрам и оптическим методом.

Анализ АСМ-изображений поверхности пленок проводился посредством программного обеспечения Nova для АСМ «Интегра АУРА».

Фазовый анализ покрытий проводился на рентгеновском дифрактометре «D2 PHASER». Рентгенограммы обрабатывались с помощью программы PDWin.

Проведенный рентгенофазный анализ показал, что исследуемые покрытия по строению представляют собой поликристаллическую фазу стехиометрического состава TiN.

На рисунке 2 показана рентгенограмма пленки нитрида титана толщиной 0,4 мкм, полученной электродуговым осаждением, на подложке из кварцевого стекла. В спектре присутствуют дифракционные пики (111) и (200), характерные для фазы TiN с ГЦК решеткой типа NaCl.

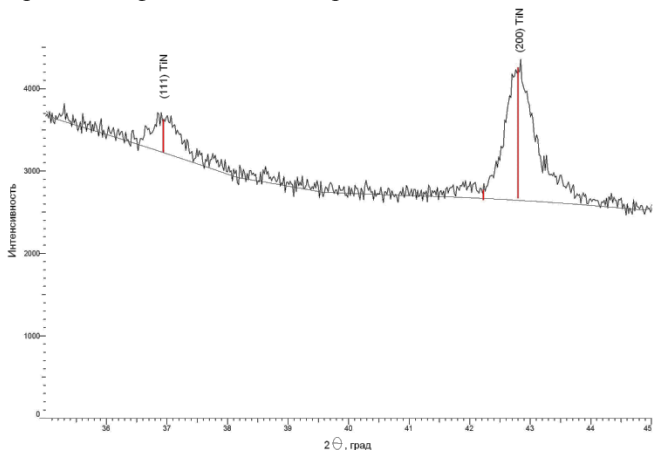


Рис. 2. Пример рентгенограммы пленки TiN

Из таблицы 1 видно, что брегговские углы отражения $2\theta^\circ$ и межплоскостные расстояния d , рассчитанные из рентгенограммы, хорошо согласуются с литературными данными из базы данных порошковой дифрактометрии для нитрида титана.

Таблица 1.

Брегговские углы отражения и межплоскостные расстояния, рассчитанные из рентгенограммы, и данные из базы данных порошковой дифрактометрии.

(hkl)	Из рентгенограммы		Из базы данных порошковой дифрактометрии	
	$2\theta^\circ$	$d, \text{Å}$	$2\theta^\circ$	$d, \text{Å}$
(111)	36,94	2,43	37,28	2,41
(200)	42,79	2,11	43,253	2,09

Для изготовления элементов наноэлектроники необходимы гладкие пленки TiN с небольшой степенью шероховатости поверхности.

В нашем эксперименте использовался электромагнитный сепаратор плазмы, оснащенный устройствами для фокусировки и отклонения плазменного потока магнитными полями, позволяющий отфильтровывать из плазменного пучка все микроскопические частицы прежде, чем этот пучок достигнет подложки. Магнитные поля испарителя отклоняют поток ионов титана в сторону подложки. В то же время незаряженные капли титана движутся прямо и не попадают на подложку.

Применение магнитной сепарации, используемой в установке, и модернизированной системы охлаждения катода позволило эффективно избавиться от капельной фазы в покрытии, получить практически гладкую пленку (рис. 3).

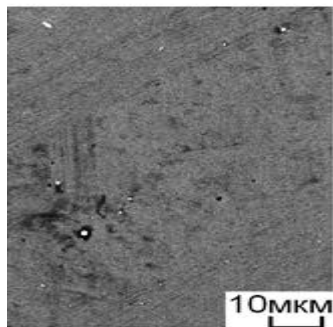


Рис. 3. Электронное изображение поверхности пленки TiN с увеличением $\times 1000$

Это подтверждается исследованиями морфологии поверхности слоев с помощью атомно-силовой микроскопии. По АСМ - изображению топографии участка поверхности пленки TiN было определено значение шероховатости пленки S , которая вычисляется по следующей формуле:

$$S = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2}, \quad (1)$$

где r_j – отклонение j -й точки профиля шероховатости от средней линии.

Расчеты, выполненные по результатам экспериментов, позволяют сделать вывод, что значение S не превышает 2 нм.

В третьей главе приведены результаты исследования пленок TiN и их обсуждение.

В работе впервые исследована химическая однородность субмикронных пленок TiN, полученных путем вакуумно–дугового распыления титановой мишени в оптимальном диапазоне давлений азота в камере $7 \times 10^{-1} - 5 \times 10^{-2}$ Па. При давлении азота ниже 5×10^{-2} Па в осажденной пленке в основном образуется титан из-за дефицита ионов азота. При давлении азота в вакууме выше 7×10^{-1} Па образование TiN подавляется из-за резкого снижения количества ионов титана и дополнительного увеличения жидких капель титана в плазменном потоке.

На рисунке 4 приведено характерное АСМ - изображение фазового контраста участка поверхности пленки TiN. На изображении фазового контраста имеются ярко выраженные темные области, что свидетельствует о неоднородности поверхности по химическим свойствам. Темные области на микрофотографии соответствуют наночастицам титана с размерами от 20 до 50 нанометров, внедренным в пленку TiN.

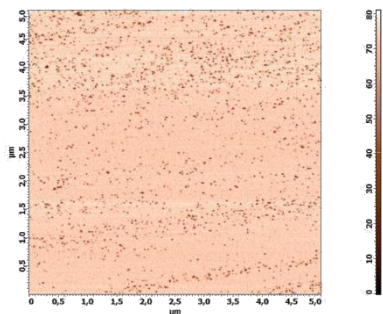


Рис. 4. АСМ-изображение фазового контраста поверхности пленки TiN.

На рис. 5 приведены РОР-спектры пленок TiN, осажденных на кремниевые подложки при различных давлениях азота. На спектрах видны пики обратного рассеяния ионов гелия на атомах титана и азота. Определив из РОР-

спектров содержание атомов титана и азота в пленке, можно найти соотношение между фазами пленки: титаном и нитридом титана. Согласно расчету на основании полученных данных в пленках, осажденных при давлениях азота 7×10^{-1} Па, 1×10^{-1} Па, 5×10^{-2} Па, содержание титановой фазы составляет соответственно 11 ат.%, 14 ат.%, 17 ат.%. Это свидетельствует о том, что в осажденных электродуговым методом пленках TiN количество наночастиц титана уменьшается с увеличением давления реакционного газа (азота).

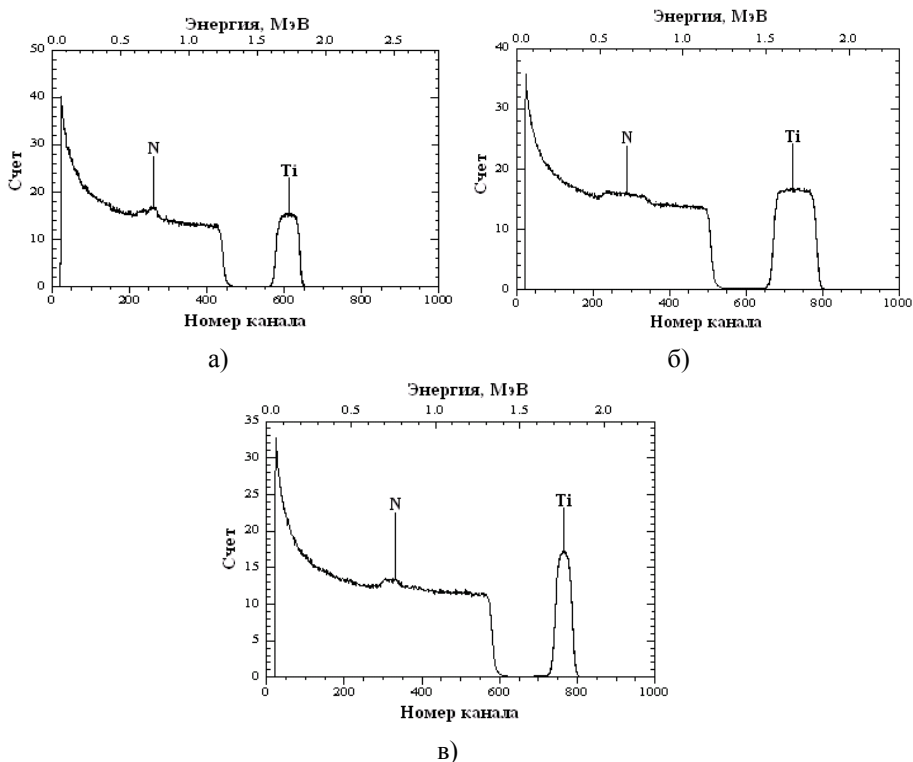


Рис. 5. RPO–спектры пленок TiN, осажденных на кремниевые подложки при различных давлениях азота: а)- 7×10^{-1} Па; б)- 1×10^{-1} Па; в)- 5×10^{-2} Па

Из литературы известно, что ионная бомбардировка позволяет управлять электрофизическими параметрами тонких пленок. Поэтому для выяснения перспективности использования этого метода для создания слоев нитрида титана с улучшенными свойствами был исследован фазовый состав покрытий до и после облучения ионами азота. Образцы нитрида титана подвергались ионной бомбардировке тлеющим разрядом в атмосфере азота. Источником ионов азота являлся источник с холодным катодом типа

«Радикал», встроенный в смотровое окно рабочей камеры. В источник подавался азот, и полученные положительные ионы азота вытягивались из источника в вакуумную камеру, создавая направленные потоки частиц. Отрицательный потенциал смещения, подаваемый на образец, составлял 600 В, время облучения 20 минут.

Проведенный рентгенофазный анализ показал, что при облучении образцов ионами азота не происходит образование других фаз в системе Ti-N, наблюдается лишь уменьшение интенсивности дифракционных линий (111) и (200) из-за уменьшения толщины пленок после облучения.

РОР – исследования показали, что содержание в пленке титановой фазы после бомбардировки ионами азота уменьшилось. Так, до облучения содержание металлического титана в пленках составило 18 ат. %, а после облучения уменьшилось до порога чувствительности метода измерения (нуля). Обнаружено, что после облучения толщина пленок уменьшилась с 160 до 100 нм (рис. 6).

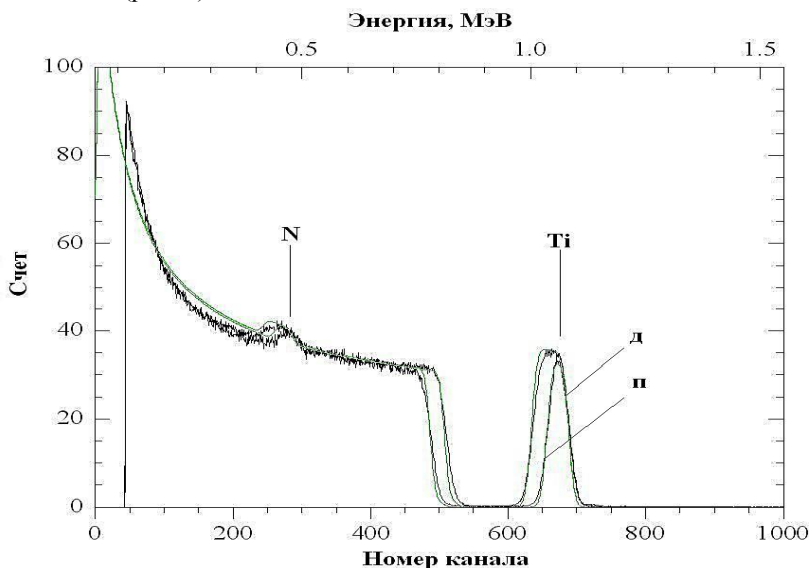


Рис. 6. РОР-спектры ионов гелия от образца до (а) и после (п) облучения

Аналогичные выводы можно сделать при рассмотрении АСМ-изображений фазового контраста участка поверхности пленки нитрида титана до и после облучения ионами азота в предположении соответствия темных областей наночастицам титана (рис. 7). На микрофотографиях ясно видно уменьшение площади темных областей после облучения.

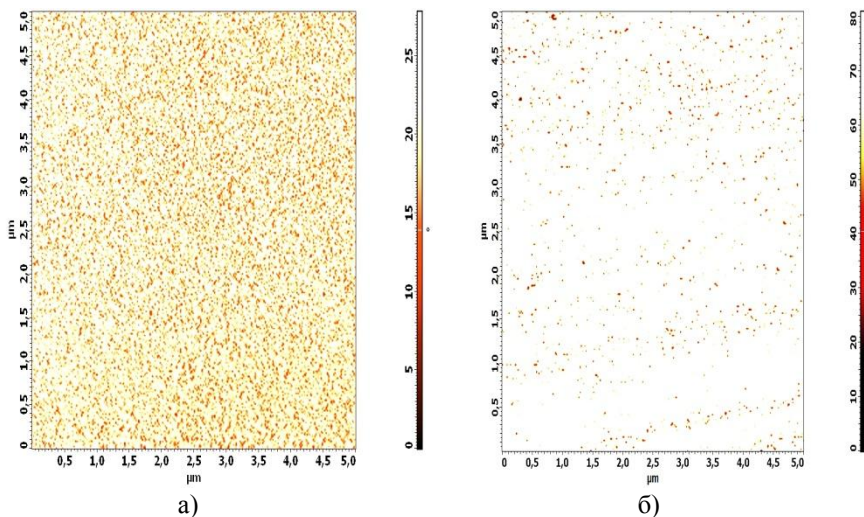


Рис. 7. АСМ - изображения фазового контраста участка поверхности пленки TiN: а) пленка до облучения ионами азота; б) та же пленка после облучения ионами азота

Известно, что защитные свойства пленок нитрида титана определяются количеством структурных дефектов (пор, микротрещин), которые являются дополнительными каналами для массопереноса. При этом толщина пленок является одним из главных факторов, влияющих на их структуру. Поэтому выбор оптимальной толщины пленок TiN с точки зрения их диффузионной проницаемости имеет большое значение.

В работе исследована структура пленки нитрида титана в зависимости от толщины. Для того, чтобы при прочих равных условиях получить пленку нитрида титана различной толщины, подложка в процессе напыления не вращалась. Толщина пленки измерялась в трех точках (в центре и у краев). Источником неоднородности пленки по толщине является неоднородность потока ионов титана.

На рисунке 8 показано РЭМ-изображение пленки нитрида титана с различными значениями толщины. Видно, что при толщине 0,1 мкм в пленке, по существу, отсутствуют поры и микротрещины. Слой толщиной 0,2 мкм состоит из микроблоков, а при толщине 0,3 мкм принимает форму сетки.

Как показывают наши исследования, механизм указанных изменений структуры пленки связан с тем, что тонкая пленка нитрида титана находится в напряжении, которое возрастает по мере увеличения ее толщины. Снятие этого напряжения способствует структурной перестройке, которая сопровождается появлением пор и микротрещин в пленке.

Таким образом, с ростом толщины более 0,1 мкм сплошной слой нитрида титана барьерного типа разрушается и формируется структура

сеточного типа. Таким образом, с ростом толщины более 0,1 мкм сплошной слой нитрида титана барьерного типа разрушается и формируется структура сеточного типа.

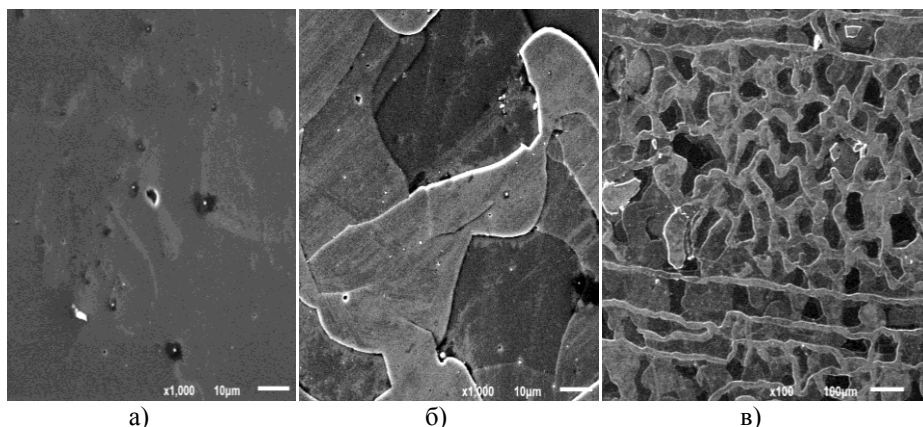


Рис. 8. РЭМ-изображение пленок нитрида титана с различными значениями толщины: а – 0,1мкм; б – 0,2мкм; в – 0,3мкм.

Научный и практический интерес представляет применение барьерного слоя нитрида титана для синтеза наноразмерных углеродных структур. В связи с этим была получена гетероструктура C/Ni на пластине монокристаллического кремния с барьерным слоем нитрида титана (рис. 9). Углеродная и никелевая пленки осаждались на пленку TiN электродуговым способом. Согласно расчету на основании полученных экспериментальных РОР данных, толщина пленок титана, никеля и углерода равна 17 нм, 9 нм и 96 нм соответственно.

Последующие КРС-исследования показали, что применение пленок нитрида титана, обладающих низкой диффузионной проницаемостью по отношению к атомам углерода, и термического отжига способствует «перемешиванию» атомов углерода и никеля и, таким образом, синтезу в аморфной углеродной пленке графитоподобных наноструктур с линейным размером ~7 нм.

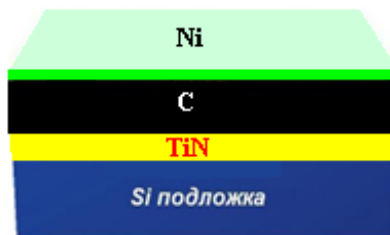


Рис. 9. Схема структуры Si/TiN/C/Ni.

Отжиг образцов Si/TiN/C/Ni проводили в вакуумной камере, откаченной до давления не более 10^{-3} Па, при температуре 1100° С в течение 1 часа.

Известно, что состояние поверхностного слоя является фактором, оказывающим существенное влияние на свойства тонких пленок, причем влияние тем больше, чем меньше толщина пленок. Поэтому представляется важным исследование методом РФЭС химического состояния атомов в поверхностном слое пленок нитрида титана.

РФЭС-исследования проводились на спектрометре системы «K-Alpha». В качестве источника рентгеновского излучения использовалась $K\alpha_{12}$ -линия Al ($h\nu = 1486,6$ эВ). Глубина отбора аналитической информации, которая зависит от длины свободного пробега электронов в пленке нитрида титана, составляла ~ 3 нм.

На рис. 10 представлены результаты РФЭС спектр 2p состояний атомов титана. При разложении спектра наблюдаются пики, которые принадлежат соединениям титана. Пик при энергии 455,03 эВ, относящийся к Ti 2p_{3/2}, обусловлен наличием TiN. Также наблюдаются пики, указывающие на содержание в анализируемом слое оксида титана TiO₂ (458,17 эВ), оксинитрида титана TiN_xO_y (456,36 эВ).

Из этих результатов следует, что титан образуется в поверхностном слое пленок преимущественно в окисленном состоянии. Это происходит вследствие того, что с точки зрения термодинамики формирование оксида титана более благоприятно, чем нитрида, и, таким образом, небольшое количество кислорода в остаточной газовой среде легко реагирует с атомами титана.

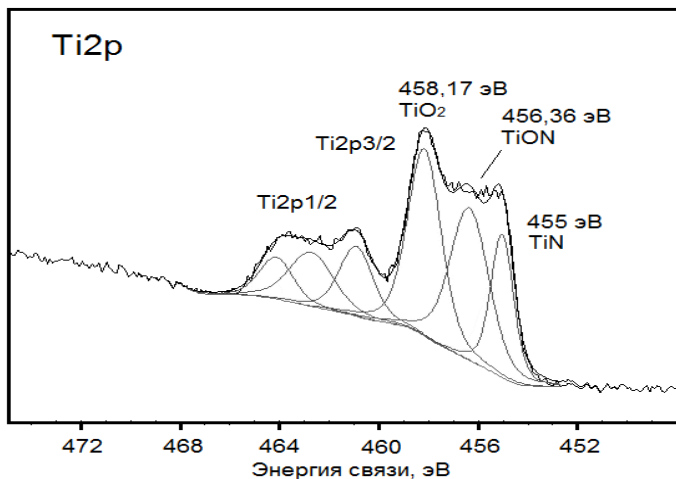


Рис. 10. РФЭС спектр 2p-состояний атомов титана.

Из литературных данных [5] известно, что тонкие (~5 нм) пленки, полученные распылением титановой мишени в атмосфере азота, состоят из оксидных, оксинитридных и нитридных фаз титана. Также было выявлено, что в процессе образования и роста пленок нитрида титана при реактивном распылении насыщение пленок атомами азота вызывает изменение их фазового состава, уменьшает содержание металлического титана и кислорода в пленках [6].

Приведенные литературные данные и результаты настоящей работы позволяют предположить, что формирование однофазной субмикронной пленки нитрида титана электродуговым методом включает несколько стадий. На начальной стадии образуется ультратонкая пленка толщиной несколько нанометров, которая состоит из оксидных, оксинитридных, нитридных и металлических фаз титана. Затем в процессе осаждения пленки ионы азота из плазмы диффундируют в глубину. Насыщение растущей пленки атомами азота и прогрев пленки благодаря высокой температуре титановой дуги вызывает превращение фаз металлического титана, оксидов и оксинитридов титана в нитридную фазу до тех пор, пока состав материала в объеме пленки не станет двухфазным, состоящим из Ti и TiN. В процессе последующей бомбардировки покрытий ионами азота происходит частичное распыление осажденных пленок и активация атомов титана к процессам химического взаимодействия с внедренными в пленку атомами азота, обладающими высокой реакционной способностью. Азотирование избыточного титана в объеме двухфазной пленки (Ti; TiN) происходит до тех пор, пока не образуется однофазная структура (TiN). При дальнейшем облучении растет лишь концентрация атомов азота в межузельных позициях ГЦК фазы TiN.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны физико-технологические основы формирования барьерных слоев на основе сплошных однофазных пленок нитрида титана субмикронной толщины.

2. Установлено, что пленки нитрида титана, осажденные с помощью модернизированного электродугового испарителя и магнитной сепарации титановой плазмы, имеют гладкую (шероховатость $S < 2$ нм) поверхность без микрокапель титана, но содержат наночастицы титана.

3. Показано, что в пленках нитрида титана, осажденных электродуговым способом с магнитной сепарацией плазменного потока, количество наночастиц титана уменьшается с увеличением давления реакционного газа (азота) в диапазоне давлений 7×10^{-1} - 5×10^{-2} Па.

4. Впервые показано, что воздействие пучком ионов азота на двухфазную (Ti;TiN) субмикронную пленку нитрида титана позволяет получить однофазную пленку нитрида титана стехиометрического состава TiN, что связано с активацией атомов наночастиц титана в пленке к процессам их химического взаимодействия с внедренными в пленку атомами азота (патент РФ).

5. Показано, что применение барьерного слоя нитрида титана позволяет синтезировать в пленке аморфного углерода графитоподобные наноструктуры.

6. Установлено, что барьерный (сплошной) слой нитрида титана получается при толщинах не более 0,1 мкм.

7. Показано, что при электродуговом распылении титана в атмосфере азота присутствие кислорода в остаточной газовой среде приводит к образованию в поверхностном слое растущей пленки в основном оксида титана TiO_2 и оксинитрида титана $TiNO$, что существенно влияет на синтез нитрида титана. Предложен новый механизм синтеза однофазных субмикронных пленок нитрида титана.

Цитируемая литература:

1. Береговский В. В., Духопельников Д. В., Щуренкова С. А. Влияние тока разряда на объемную долю капельной фазы // Электровакуумная техника и технология: Материалы 30-го заседания международного постоянно действующего научно-технического семинара. М., 2008. С. 33-36.

2. Ягафаров И.И., Киреев Р.М., Будилов В.В. Технология нанесения вакуумных ионно-плазменных покрытий на детали ГТД высокой точности // Наноинженерия. 2013. № 4. С. 38-42.

3. Аксенов И.И., Коновалов И.И., Кудрявцева Е.Е., Кунченко В.В. Падалка В.Г., Хороших В.М. Исследование капельной фазы эрозии катода стационарной вакуумной дуги // ЖТФ. -1984. Т.54, №8. - С.1530-1533.

4. Панькин Н.А., Смоланов Н.А. Влияние местоположения образца в межэлектродном пространстве на структуру и свойства покрытий TiN // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 10. С. 54.

5. Fu-Hsing Lu, Hong-Ying Chen XPS analyses of TiN films on Cu substrates after annealing in the controlled atmosphere//Thin solid films.1999.V.355-356.P.374.

6. Чапланов А.М., Щербакова Е.Н. Структурные и фазовые превращения в тонких пленках титана при облучении азот-водородной плазмой// ЖТФ. 1999.Т.69. Вып.10. С. 102.

СПИСОК РАБОТ ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Хамдохов А.З. Исследование морфологии пленок TiN , полученных в магнитном поле / Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2011. - Т.1, № 3.- С.81-82. (из перечня ВАК).

2. Хамдохов А.З. Особенности напыления пленок TiN вакуумно-дуговым методом / Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Куликаускас В.С., Черных П.Н. // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. - 2013.-№ 8 .С.37-39. (из перечня ВАК).

3. Хамдохов А.З. Особенности структуры пленки TiN после облучения ионами азота / Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Куликаускас В.С., Черных П.Н. // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. - 2013. -№ 10. С. 95-98. (из перечня ВАК).

4. Хамдохов А.З. РФЭС-исследования пленок нитрида титана, сформированных электродуговым методом / Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. - 2015.-№ 7. С.61-65. (из перечня ВАК).

5. Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З. Способ получения однофазных пленок нитрида титана // Патент РФ № 2497977 от 10 ноября 2013 г.

6. Хамдохов А.З. Исследование однородности пленки TiN, полученной вакуумно-дуговым методом / Фролова В.А., Чернова С.С., Тешев Р.Ш., Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З. // Микро- и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2010. С.221-222.

7. Хамдохов А.З. Разработка технологии получения однофазных покрытий на основе нитрида титана // Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР: Материалы республиканской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2011. С.225-228.

8. Хамдохов А.З. Исследование структуры пленок TiN, полученных вакуумно-дуговым методом / Тешев Р.Ш., Хамдохов А.З., Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Казадаева Е.В., Куликаускас В.С. // Микро- и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2011. С.176-177.

9. Хамдохов А.З. Влияние морфологии кремниевой подложки на форму поверхности пленок TiN и TiC / Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М. // Микро- и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2010. С.126-127.

10. Хамдохов А.З. Исследование зависимости структуры пленки TiN от толщины / Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Хамдохов Э.З., Ильичев Э.А. // Материалы Международного симпозиума «Устойчивое развитие: проблемы, концепции, модели». Нальчик: Каб.-Балк. научный центр РАН, 2013. С. 50.

11. Хамдохов А.З. Особенности формирования пленок TiN электродуговым методом / Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. // Микро-и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2014. С. 171.

12. Хамдохов А.З. Получение наноразмерных пленок TiN для микроэлектронных применений / Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З. // Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР: Материалы

республиканской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2014. С. 34-36

13. Хамдохов А.З. Получение наноразмерных пленок TiN для микроэлектронных применений / Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З. // Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР: Материалы республиканской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2014. С. 31-344.

14. Хамдохов А.З. Вакуумно-дуговой метод получения субмикронных пленок титана / Хамдохов Э.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов А.З., Казадаева Е.В., Хамдохов З.М. // Микро-и нанотехнологии в электронике: Материалы Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2015. С. 242-245.

15. Хамдохов А.З. Кремниевые полевые эмиттеры с защитными покрытиями / Хамдохов Э.З., Хамдохов А.З., Хамдохов З.М. // Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР: Материалы республиканской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик. 2015. С. 97-99.