

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА»

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., профессор
Тешев Руслан Шахбанович

Нальчик - 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Пленки нитрида титана, методы получения и применение.....	10
1.1. Свойства нитрида титана.....	10
1.2. Методы получения пленок нитрида титана	12
1.3. Применение пленок нитрида титана.....	41
Резюме.....	44
Глава 2. Экспериментальные установки и методы проведения измерений..	46
2.1. Установка получения пленок нитрида титана	46
2.2. Особенности метода получения субмикронных пленок TiN...	54
Резюме	66
Глава 3. Субмикронные пленки TiN и результаты их исследования	67
3.1. Исследование фазового состава пленок на основе TiN	67
3.2. Получение однофазных пленок TiN	72
3.3. Получение пленок TiN барьерного типа.....	79
3.4. Исследование поверхности пленок TiN методом РФЭС	83
Выводы	92
Список цитируемой литературы.....	93
Список публикаций по теме диссертации.....	99
Приложения.....	102

ВВЕДЕНИЕ

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. Чапланова, Е.Н. Щербаковой, Б.У. Асанова, А.Н. Стервеедова, В.В. Береговского, С.А. Щуренковой, 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 результатами исследований [18, 49,50,64-68, 91]:

-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 [18,20]. 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), резерфордовское обратное рассеяние (РОР), метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), метод комбинационного рассеяния света (КРС).

Научная новизна заключается в следующем:

- 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 сильноточных 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 (сильноточные 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 19.12.2011г.);
- 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 наноэлектроника» 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 $S_q < 2$ нм) без микрокапель титана, но содержат наночастицы титана;

- увеличение давления реакционного газа (азота) в диапазоне давлений 5×10^{-2} – 7×10^{-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 TiO_2 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 один 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 52 рисунка и 8 таблиц.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю – Тешеву Руслану Шахбановичу и всем сотрудникам кафедры «Электроника и информационные технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет» им. Х.М. Бербекова за помощь в проведении работ и обсуждение их результатов.

ГЛАВА 1. ПЛЕНКИ НИТРИДА ТИТАНА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

1.1. Свойства нитрида титана

Нитрид титана играет важную роль в практике. Главным образом это связано с тем, что химическая связь титана и азота позволяет формировать твердые износостойкие покрытия. Нитрид титана TiN_x представляет собой фазу внедрения с широкой областью гомогенности, которая составляет от 14.8 до 22.6 % азота (по массе), что соответствует формулам $TiN_{0.6}$ и $TiN_{1.0}$. [3]. Условием образования фаз внедрения является правило Хегга, согласно которому соотношение радиуса атома неметалла R_x и радиуса металла R_m должно иметь следующий вид [4,7]:

$$R_x/R_m < 0.59 \quad (1)$$

Соединение титана и азота обычно образует ГЦК - решетку со структурой NaCl. Для стехиометрического состава нитрида титана (TiN) величина параметра решетки $a = 4.2346 \text{ \AA}$. В зависимости от состава нитрид титана имеет цвет коричневый или золотистый.

В таблице 1 приведены основные свойства нитрида титана [8].

Нитрид титана имеет высокую электропроводность с положительным температурным коэффициентом; при сверхнизких температурах (менее 5.5^0 K) переходит в сверхпроводящее состояние. Удельное сопротивление нитрида титана при 20^0 C равно $21.73 \times 10^{-6} \text{ Ом см}$. Также нитрид титана имеет высокую температуру плавления (2950^0 C) и твердость (8-9 единиц по шкале Мооса). Плотность нитрида титана стехиометрического состава равна 5.2 г/см^3 .

Нитрид титана устойчив в кислых средах и растворяется в горячих щелочных растворах с выделением газа (аммиака).

При температурах выше 1200^0 C нитрид титана взаимодействует с кислородом.

При азотировании нитрида титана увеличивается его твердость.

Таблица 1. Основные свойства нитрида титана

Свойства	Данные
Решетка	Кубическая гранецентрированная B1
Период решетки, нм	0.423
Плотность, г/см:	
Расчетная	5.432
Экспериментальная	5.213
Микротвердость HV [50 мн (50Г)], Мн/м ² (кГ/мм ²)	24500 (2450)
Хрупкость	-
Модуль упругости, Мн/м ²	25600
Предел прочности при изгибе	-
Температура плавления, °С	2950 ± 50
Коэффициент теплового расширения $\beta \times 10^{-6}$	9.35
Теплопроводность, Вт/(м×град) [кал/(см×сек×град)]	29.4 (0,07)
Термодинамические данные - ΔH кдж/моль (ккал/моль)	337.6 (80,4)
Удельное электросопротивление, мком×см	25
Сверхпроводимость на 1 ⁰ К	4.86
Постоянная Холла	-0,67
Рентгеновский спектр	—
Электронная эмиссия	—
Магнитная проницаемость	+0.08
Структура	—

На рис.1 показана диаграмма состояния системы титан-азот. Приведенная диаграмма состояния показывает существование нитрида титана состава Ti₂N и широкой области гомогенности TiN. Возрастание содержания N в соединении повышает температуру начала кристаллизации нитрида титана.

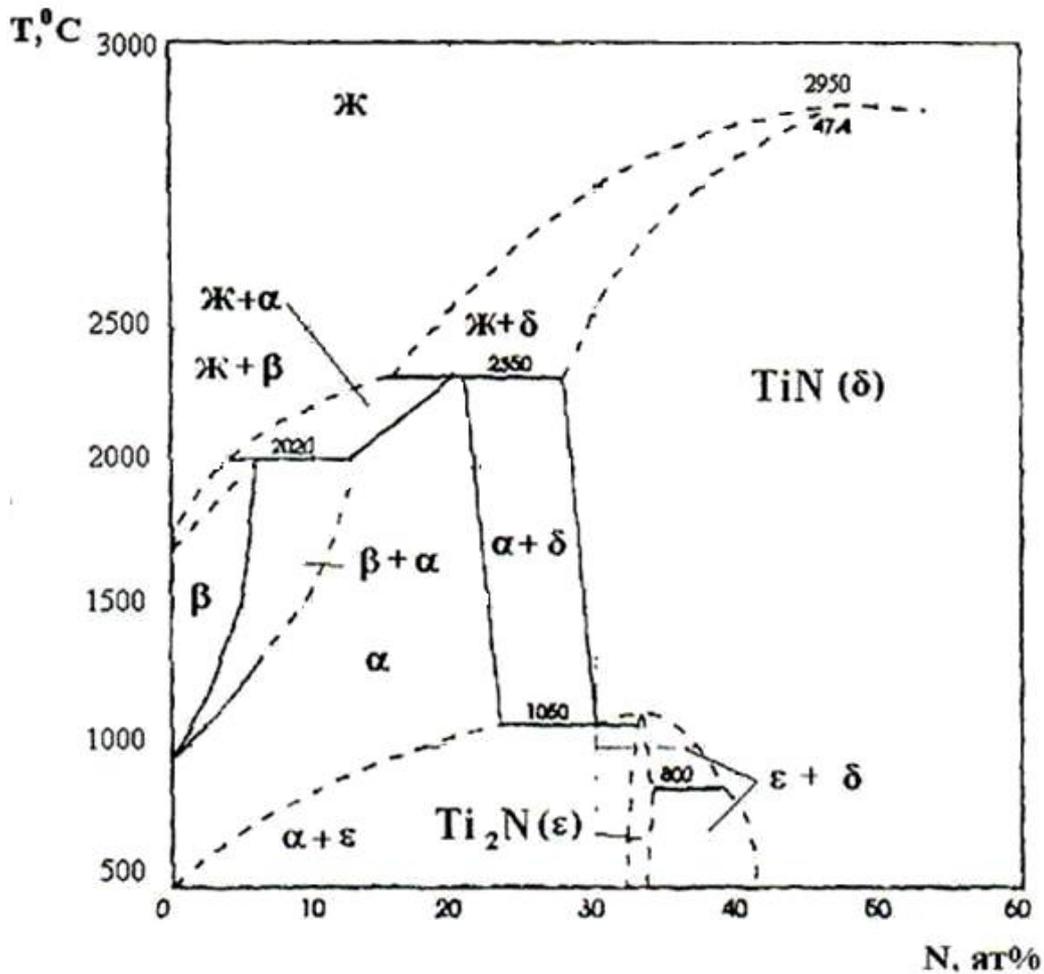


Рис. 1. Диаграмма состояния системы титан-азот

1.2. Методы получения пленок нитрида титана

Нитридные пленки могут быть получены практически всеми методами, представленными в табл. 2 [3].

Для получения нитрида титана широко используется ионное возбуждение дугового разряда в азотной атмосфере [10-15]. Для электродугового (вакуумно-дугового) метода используют промышленные установки типа ННВ-46.6И, УВНИПА-1-001, «Булат».

В качестве источника ионов в электродуговом методе используют титановые катоды, при этом достигаются высокие степени ионизации (от 30 до

100%), кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения может быть до 1 - 3 мкм / мин [16,17].

Дуговой разряд возникает в вакуумной камере с охлаждаемыми водой стенками. В результате чего на подложке образуется пленка химического соединения TiN, образованного атомами титанового катода и активного газа (азота). Особенностью данного метода является то, что для получения химического соединения стехиометрического состава необходимо строго определенное парциальное давление активного газа, зависящее от материала катода.

Известны также методы плазмохимического осаждения, включающие как многокатодные устройства, так и комбинацию электродугового и магнетронного распыления, что позволяет получать разнообразные типы многослойных и легированных пленок [21].

В работе [22] приведено сообщение, что дуговой разряд в электрическом и магнитном полях вследствие поступления электронов из катодного пятна, горит стабильно при низких давлениях рабочего газа $10^{-2} - 10^{-1}$ Па и напряжениях 20–50 В в диапазоне разрядных токов 20–200 А.

Таблица 2. Основные методы получения нитридных пленок

Метод	Основные разновидности	Соединение
	<i>Физические методы</i>	
Термическое испарение	Активированное реактивированное испарение	Нитриды и карбиды
	Электронно-лучевой нагрев	Бориды и карбиды
	Лазерная обработка	Нитриды и карбиды
Ионное осаждение	Ионно- дуговое распыление	То же
	Магнетронное распыление	Нитриды, бориды, карбиды и гидриды
	Ионно-лучевая обработка; имплантация	Нитриды и бориды

	<i>Химические методы</i>	
Осаждение из газовой фазы	Плазмосопроводяемые и плазмоактивируемые	Нитриды, карбиды и бориды
	CVD-процессы; электронный циклотронный резонанс	
Термическое разложение	Газообразные и конденсированные прекурсоры	Нитриды и бориды
Азотирование и гидрирование	Низкотемпературные версии; имплантация	Нитриды и гидриды

Наибольшее влияние на напряжение горения и ток разряда оказывает магнитное поле. При увеличении магнитного поля из-за падения проводимости плазмы в прикатодной области разряда уменьшается ток разряда и повышается напряжение его горения. Погасание разряда происходит при достижении критического, зависящего от рода газа, магнитного поля. Вследствие отсутствия накаливаемых элементов полый катод длительно функционирует при горении дуги как в инертных, реактивных, так и в химически активных газах.

В работе [23] представлены зависимости концентраций титана, азота, кислорода и углерода на поверхности пленок TiN от парциального давления кислорода в вакуумной камере. Анализ показывает, что при получении пленок при парциальном давлении кислорода выше $\sim 10^{-6}$ ммрт.ст. (общее давление $\sim 10^{-3}$ мм рт.ст.) наблюдается снижение концентрации азота и повышение содержания примесей кислорода. Аналогичная ситуация отмечена также и для паров воды.

В работе [24] приведены результаты экспериментального исследования термической стабильности контактов с барьером Шоттки TiN_x-n-Si. Показано, что структурно - морфологические перестройки в слоях нитрида титана и связанные с ними процессы деградации электрических характеристик барьера происходят при температурах выше 600⁰С.

Получение пленок нитрида титана путем ионно-плазменного осаждения приводит к формированию нанокристаллической структуры пленок [3].

На рис. 2 приведены кривые зависимости твердости пленок нитрида титана, полученных в режиме импульсно - дугового распыления, от размеров нанокристаллитов пленки [25,26]. Кривые показывают, что твердость пленки сильно зависит от ее толщины.

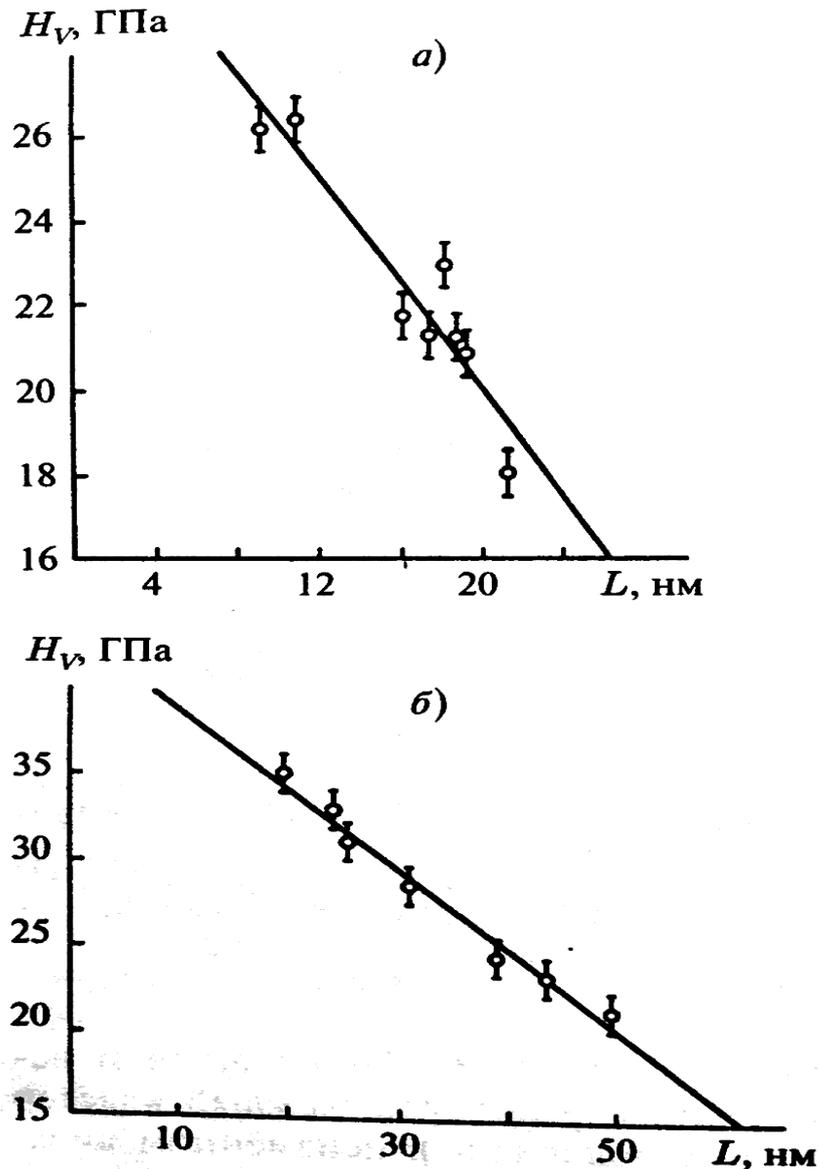


Рис. 2. Зависимость твердости пленки по Виккерсу от размеров нанокристаллитов пленки: а) нагрузка на пленку 1 Н, толщина пленки 20-25 мкм, подложка сплав Ti-5Al-4V [25]; б) нагрузка на пленку 0.025 Н, толщина пленки 1-1.5 мкм, подложка –нержавеющая сталь [26].

Твердость, период решетки и ширина дифракционного пика (111) нитридных пленок, полученных импульсно-дуговым испарением, сильно зависят от давления реакционного газа (азота) при синтезе (рис. 3) [27].

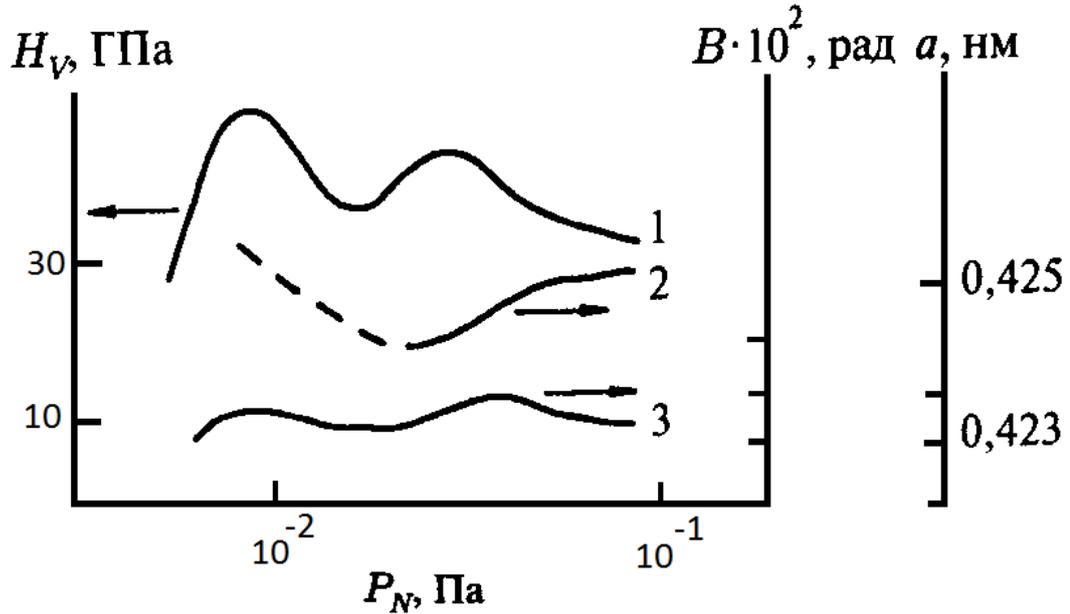


Рис. 3. Зависимость твердости (1), периода решетки (2) и ширины дифракционного пика (111) (3) для пленок TiN от давления азота [27]

На рис. 4. приведена температурная зависимость микротвердости пленки TiN. Видно, что твердость пленки уменьшается с ростом температуры отжига выше 800°C , что связано с ростом размера нанокристаллита пленки [28].

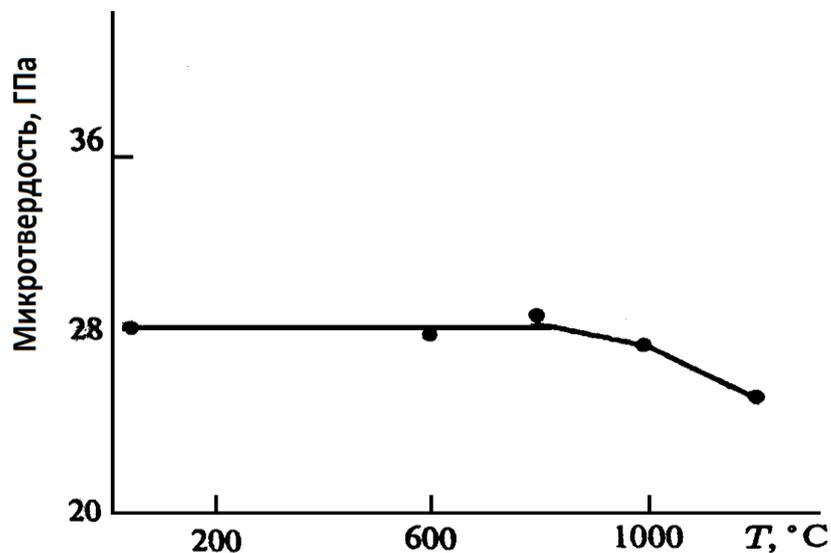


Рис. 4. Температурная зависимость микротвердости пленки TiN [28]

В работе [18] были изучены упругие характеристики покрытий TiN в зависимости от давления реакционного газа (азота). Для получения нитрида титана вакуумно-дуговым методом была использована установка «Булат-3Т». По абсолютному значению модуля упругости полученные пленки из TiN не уступали массивным образцам TiN. На рисунке 5 представлена зависимость модуля упругости пленки нитрида титана от давления азота. Видно, что с ростом давления азота растет модуль Юнга, который достигает определенного пика и затем незначительно падает. Пик упругости обусловлен тем, что при этом давлении азота химический состав пленок приближается к стехиометрическому. Дальнейшее повышение давления азота приводит к насыщению азотом. Электронный микроскопический анализ пленок выявил неоднородность структуры и образование микро-капельной металлической фазы при низких давлениях азота (рис. 6,а). Как следствие, образование капельной фазы и заметный рост пористости при низком давлении газа приводили к низкому модулю упругости. При увеличении давления реакционного газа капельная фаза постепенно исчезала (рис. 6, б).

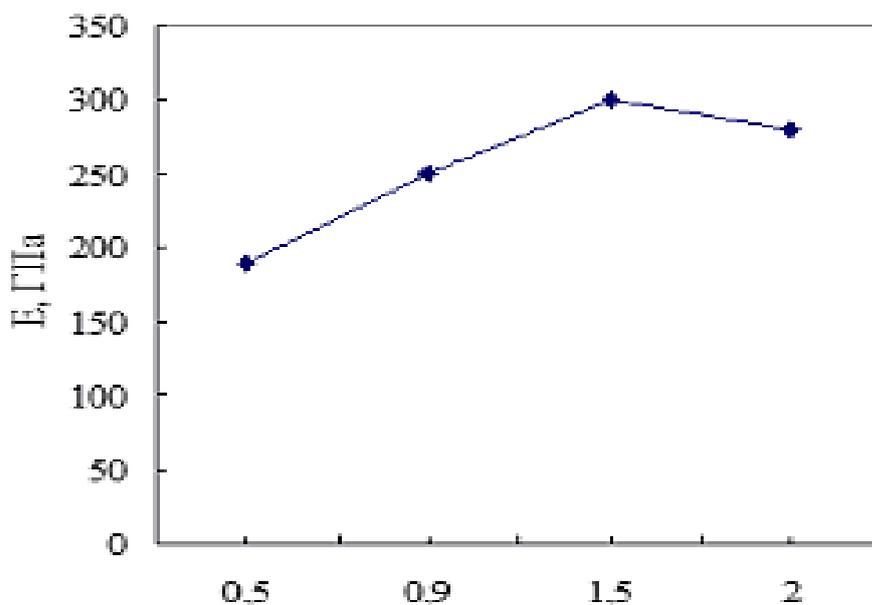


Рис. 5. Зависимость модуля Юнга E от давления азота для пленок TiN

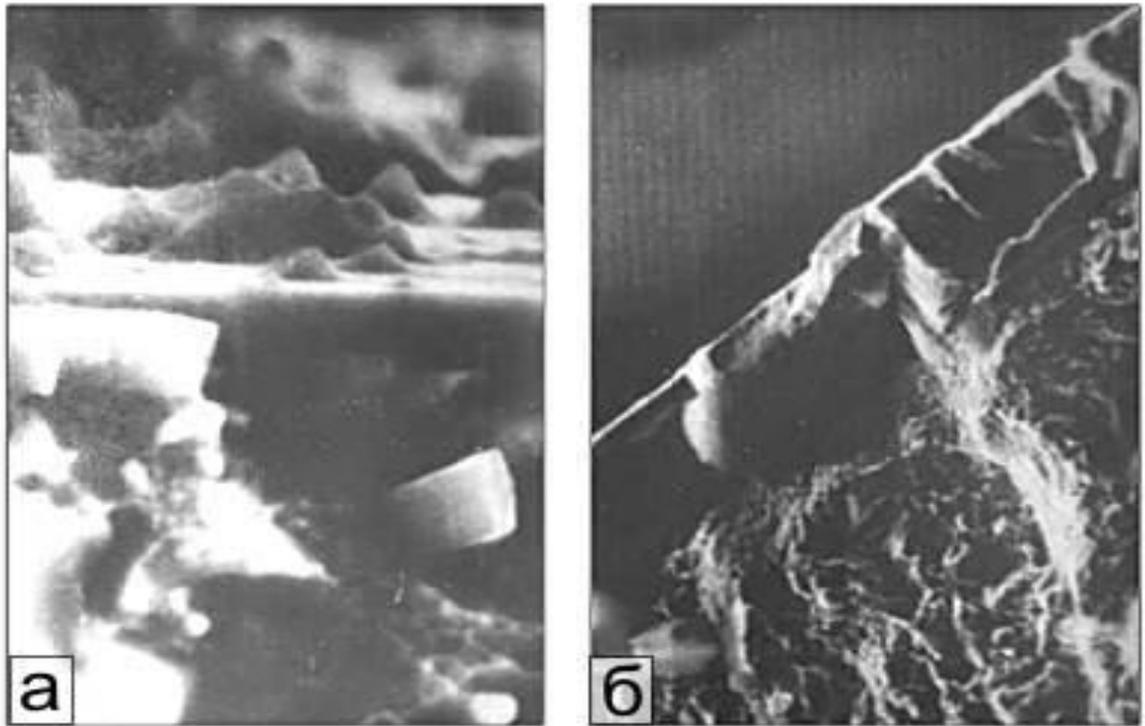


Рис. 6. Микроструктура покрытий из TiN.
а - низкие давления, б - высокие давления.

В работах [29,30] показано, что путем вариации давления азота и температуры подложки можно получить максимальную твердость покрытий на основе TiN.

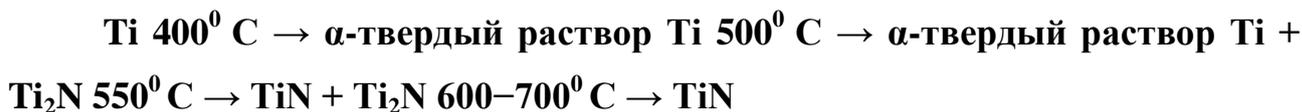
В работе А. Чапланова и Е. Щербаковой [31] исследовались структурные и фазовые превращения в пленках Ti при обработке в азот -водородной плазме. Пленки Ti толщиной 100 нм получали методом электронно-лучевого осаждения в вакууме 3×10^{-4} Па на свежесколотые кристаллы NaCl и ситалловые подложки при температуре подложки 373° К. Пленки, напыленные на NaCl, отделялись от подложки и помещались на молибденовые сеточки. Титан-ситалловая подложка подвергалась скрайбированию с целью получения размеров 10×10 мм для РФЭС исследований и 10×5 мм для измерения удельного сопротивления. Затем пленки титана на молибденовых сеточках и на ситалле подвергались обработке на установке УРМ 3 279.026 в газовой плазме дугового разряда. Давление азот -

водородной смеси поддерживалось на уровне 5–6 Па при исходной степени вакуума в рабочей камере 1.33×10^{-2} Па. Содержание водорода равнялось 5% [32]. Для измерения тока плазмы использовался зонд Ленгмюра, на который подавалось обратное смещение 30 В [33]. В условиях эксперимента ($P = 5\text{--}6$ Па, $U_{ca} = 80$ А) плотность тока ионов составляла $J = 4.0 \pm 0.2$ мА/см². Доза облучения N_s рассчитывалась по формуле [34]:

$$N_s = J_i t/q, \quad (2)$$

где t - время облучения, q - заряд иона.

С помощью электронной микроскопии и электронографии было обнаружено, что осажденные пленки Ti являлись поликристаллическими, мелкодисперсными и имели средний размер зерна 15–20 нм. Для изучения кинетики формирования нитрида титана в зависимости от температуры проводили плазменное облучение пленок в течение 10 мин. при различных температурах. Обнаружено, что после облучения азот - водородной плазмой при температуре 400⁰ С период решетки Ti увеличился. По мнению авторов, это вызвано диффузией и растворением в титане азота, что приводит к образованию α -твердого раствора азота в титане, который обладает большим по сравнению с титаном периодом решетки. При увеличении температуры до 500⁰ С на электронограммах появляются линии, принадлежащие нитриду титана с малым содержанием азота Ti₂N. Дальнейшее увеличение температуры до 550⁰ С приводит к образованию нитрида титана стехиометрического состава TiN. Пленки, обработанные при данной температуре, состоят из двух фаз: TiN и Ti₂N. Увеличение температуры до 600⁰ С приводит к полному перестроению кристаллической решетки пленок в кубическую решетку с $a = 0.423 \pm 0.1$ нм, и дифракционные линии на электронограмме можно интерпретировать как принадлежащие TiN. При увеличении температуры до 700⁰ С фазовый состав не изменяется. В целом изменение фазового состава пленок титана происходит по следующей схеме:



Для изучения закономерностей формирования нитридов в зависимости от дозы ионов проводили облучение пленок Ti при температуре 700°C . После обработки с $N_s = 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ на электронограммах пленок полностью исчезают дифракционные кольца, принадлежащие Ti, и появляются кольца, принадлежащие TiN и Ti₂N. При увеличении дозы облучения до $7.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ пленки становятся однофазными и состоят из чистого TiN. Пленки имеют характерный для нитрида титана золотистый цвет. Дальнейший рост дозы облучения до 1.5×10^{19} , 2.3×10^{19} и $3 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ не оказывает влияния на фазовый состав пленок. Изменение фазового состава титана в зависимости от дозы облучения при температуре 700°C можно представить следующим образом:



Как показывают исследования структурных превращений, при увеличении дозы облучения происходит рост зерен нитрида титана в результате рекристаллизации.

После облучения с $N_s = 5 \times 10^{18}$ и $1.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ их средний размер составил 40 и 60 нм соответственно.

Также методом РФЭС были исследованы исходные пленки титана и пленки, обработанные в азот-водородной плазме. Спектры C1s, O1s, Ti2p и N1s были сняты на поверхности пленок после стравливания на глубине 10 нм.

Спектры кислорода соответствуют химическому состоянию кислорода в диоксиде титана TiO₂ с энергией связи $E_s = 529.6 \text{ эВ}$ в исходной пленке и энергией связи 530.6 и 529.9 эВ в пленках, облученных с $N_s = 5 \times 10^{18}$ и $1.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Все эти значения E_s соответствуют величинам энергии связи для кислорода в TiO₂. Интенсивность пиков Im кислорода существенно различается: максимальное значение $Im = 954 \text{ о.е.}$ у исходных пленок, для

облученных азот-водородной плазмой пленок данная величина на поверхности составляет 468–492 о.е, однако на глубине она возрастает до 700 о.е. Уменьшение содержания кислорода на поверхности облученных пленок объясняется воздействием на поверхностный слой ионов водорода и азота из плазмы, которые выбивают из поверхности пленки титана атомы кислорода. Изменение дозы облучения в пределах 5×10^{18} и 1.5×10^{19} см⁻² не оказывает существенного влияния на количественное содержание кислорода в пленках. За окислительные процессы в пленках титана при плазменном воздействии ответственны атомы кислорода, адсорбированные пленкой при осаждении.

Спектры углерода соответствуют его свободному состоянию в модификации графита. Интенсивность пиков в облученных пленках уменьшается по сравнению с исходными пленками. Существенного различия спектров, снятых на поверхности и после стравливания, не наблюдается. Присутствие углерода, равномерно распределенного по глубине пленки, объясняется его наличием в остаточных газах при осаждении пленок за счет разложения паров масла диффузионного насоса. Неизменность спектров C1s в облученных пленках свидетельствует о том, что взаимодействия титана с углеродом не происходит и при обработке в азот-водородной плазме углерод не оказывает влияния на фазовый состав пленок.

В РФЭ спектрах Ti2p для исходных пленок наблюдается пик, соответствующий диоксидному состоянию титана ($E_c = 458.5$ эВ). На спектрах облученных пленок наряду с ним присутствует пик, соответствующий состоянию титана в нитриде TiN с энергией связи 455.7 ± 0.2 эВ. Это еще раз подтверждает, что обнаруженная в облученных пленках при электронно-микроскопических исследованиях фаза принадлежит именно нитриду титана.

Интенсивность диоксидного пика уменьшается в обработанных пленках по сравнению с исходными пленками, что свидетельствует об уменьшении содержания кислорода на поверхности пленки под действием ионов плазмы.

После облучения с дозой 1.5×10^{19} см⁻² TiN равномерно распределяется по глубине. На спектрах N1s основной пик соответствует соединению TiN для

всех облученных пленок, его интенсивность тем больше, чем выше доза облучения. Кроме того, на спектрах пленок, обработанных с дозой облучения $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$, снятых на глубине, присутствует пик, соответствующий α -твердому раствору азота в титане.

Наличие на спектрах некоторых менее интенсивных пиков авторы объясняют образованием в незначительных количествах оксинитридов титана $\text{TiN}_{0.54}\text{O}_{0.17}$ ($E_c = 397.5 \text{ эВ}$), $\text{TiN}_{0.31}\text{O}_{0.44}$ ($E_c = 397.7 \text{ эВ}$) или близких к ним [35].

Исследование процессов образования и роста нитридов тугоплавких металлов при бомбардировке ионами плазмы показало, что в плазме азота содержится несколько видов ионов N^+ , N^{+2} , N^{+3} , N^{+4} [32]. Однако ответственными за процесс образования нитридов являются ионы атомарного азота, причем энергия иона, полученного в плазме дугового разряда, превосходит в 3000 раз энергию атомов азота в диссоциированном аммиаке в условиях обычного азотирования. В целом при облучении азот-водородной плазмой происходят следующие процессы. Образующиеся в плазме ионы азота и водорода двигаются под действием магнитного поля к поверхности пленки. Ионы азота активно взаимодействуют с поверхностью пленки титана и диффундируют в глубину. Диффузия происходит преимущественно по границам зерен, так как исходная пленка титана является мелкодисперсной. Возникающие в результате диссоциации молекул ионы и радикалы имеют неспаренный электрон на внешней электронной оболочке, вследствие чего они проявляют высокую химическую активность. Кроме того, концентрация химически активных частиц в плазме, а также продуктов их реакции в результате присутствия высокоэнергетических электронов существенно превышает термодинамически равновесную концентрацию [36]. Таким образом, продиффундировавшие в пленку ионы азота (преимущественно атомарного) обладают высокой реакционной способностью. Поэтому при температуре 500°C диффузия переходит в реакционную диффузию и в пленках начинается формирование нитридной фазы.

Увеличение температуры до $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$ и дозы облучения до $N_s = 7.5 \times 10^{18} \text{--} 3 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ приводит к насыщению пленки титана азотом, его содержание в пленке становится достаточным для образования нитрида TiN, который имеет широкий интервал гомогенности от 30 до 53.7 ат. % азота [37].

Увеличение дозы облучения вызывает рост зерен TiN вследствие процессов рекристаллизации пленок, что связано с температурным воздействием плазмы. Роль ионов H^+ сводится к подавлению окисления. Благодаря их присутствию кислород, адсорбированный пленкой при осаждении, не оказывает влияния на фазовый состав образцов [38].

Изменение фазового состава пленок титана при облучении азот-водородной плазмой вызывает изменение удельного сопротивления пленок. Исходные пленки имеют удельное сопротивление $\sim 110 \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Обработка в плазме при $T = 400^{\circ}\text{C}$ вызывает рост сопротивления, что связано с увеличением рассеяния электронов проводимости на атомах внедрения в твердом растворе азота в титане.

Как было установлено в работе [39], с увеличением отклонения от стехиометрии уменьшается подвижность носителей заряда из-за наличия вакансий в подрешетке азота, которые служат центрами рассеяния. Так как увеличение содержания примесей внедрения на 1 ат.% приводит к увеличению сопротивления пленок титана на $8 \times 10^{-8} \text{ Ом м}$, то можно оценить процентное содержание азота в пленке титана после облучения при 400°C (10 ат.%). Согласно диаграмме состояния, это соответствует α -твердому раствору азота в титане, что подтверждает проведенный ранее анализ электроннограмм. Увеличение температуры до 500°C вызывает повышение концентрации растворенного азота в титане до 14 ат.% и вследствие этого дальнейший рост удельного сопротивления до $210 \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$. Данное процентное содержание азота соответствует $\alpha + \varepsilon$ - фазам титана. Резкое уменьшение удельного сопротивления в интервале температур $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ обусловлено образованием нитрида титана TiN. Пленки, полученные при 550°C , состоят из двух фаз: TiN

+ Ti_2N , поэтому их удельное сопротивление превышает ρ пленок нитрида титана и составляет $\sim 90 \times 10^{-8}$ Ом · м.

Уменьшение сопротивления пленок при появлении TiN обусловлено фазовым переходом от гексагонального Ti к кубическому нитриду титана с высоким содержанием азота, удельное сопротивление которого ниже, чем у титана [37].

Увеличение температуры облучения до 600^0 С вызывает дальнейшее уменьшение ρ до $60 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, так как пленки становятся монофазными, состоящими из TiN . Данная фаза гомогенна в широком интервале концентраций от 30 до 53.7 ат. % азота. При дальнейшем увеличении температуры до 700^0 С удельное сопротивление изменяется незначительно, его уменьшение до 50×10^{-8} Ом·м вызвано увеличением содержания азота, что вызывает уменьшение ρ . Зависимость удельного сопротивления от дозы облучения при постоянной температуре также определяется фазовым составом облученных пленок. При облучении дозой 5×10^{18} см⁻² образуется $TiN + Ti_2N$. В результате этого ρ уменьшается до 80×10^{-8} Ом·м. Облучение дозой 7.5×10^{18} см⁻² вызывает полное превращение Ti_2N в TiN и дальнейшее уменьшение удельного сопротивления до 55×10^{-8} Ом м. Некоторое различие значений ρ в интервале доз облучения $7.5 \times 10^{18} - 3 \times 10^{19}$ см⁻² при неизменности фазового состава пленок вызвано различным содержанием азота в пределах интервала гомогенности TiN и увеличением размеров зерен при возрастании дозы облучения вследствие процессов рекристаллизации.

Интересны опыты Н. Панькина и Н. Смоланова [40,74,75], которые установили, что свойства и структура TiN -покрытий, осажденных методом конденсации с ионной бомбардировкой, зависят не только от технологических условий получения этих покрытий, но и от расстояния L в межэлектродном пространстве.

Результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные толщины пленки нитрида титана h при различных способах размещения подложки в вакуумной камере представлены на рис. 7 [78],

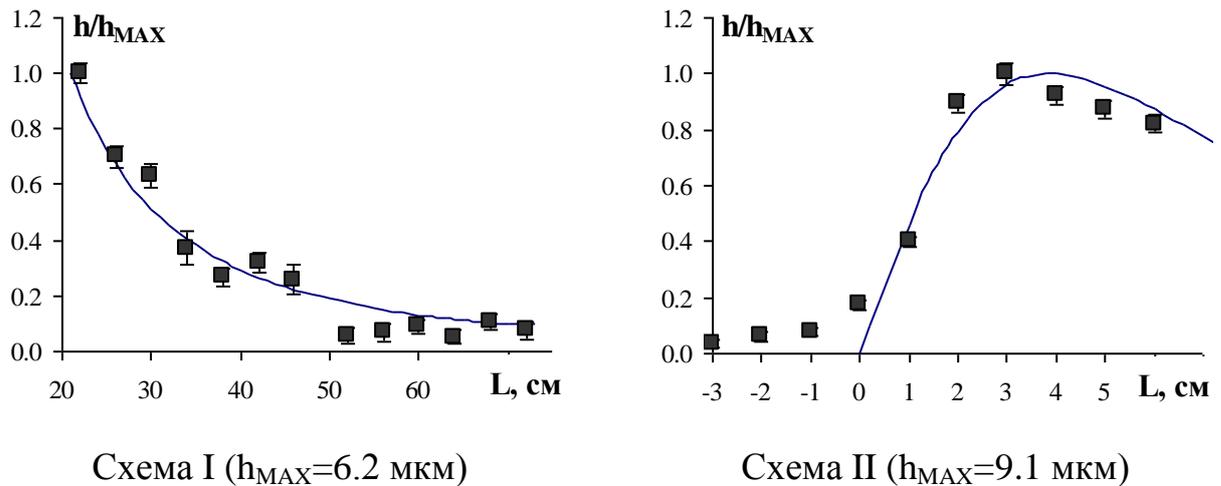


Рис.7. Результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные толщины пленки нитрида титана.

Видно, что для пленок TiN, полученных в объеме вакуумной камеры (схема I) и около титанового катода (схема II), расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Проведённые рентгенофазовые исследования покрытий, полученных в объеме вакуумной камеры (схема I), показали, что плёнки TiN имеют структуру типа NaCl. Соединений титана с элементами подложки не обнаружено. Не выявлено также зависимости фазового состава пленок TiN от местоположения подложки относительно катода. При этом по мере удаления образца от катода наблюдается изменение преимущественной ориентации роста TiN (рис. 8). Авторы предполагают, что это связано с изменением соотношения между поверхностной энергией, энергией деформации и энергией торможения, которое определяется дефектной структурой, размером зерна и толщиной пленок TiN. При этом минимуму энергии деформации соответствует преимущественная ориентация (111); минимуму поверхностной энергии – рост в направлении (100). Ориентация (110) нитрида титана проявляется для субмикронных пленок TiN.

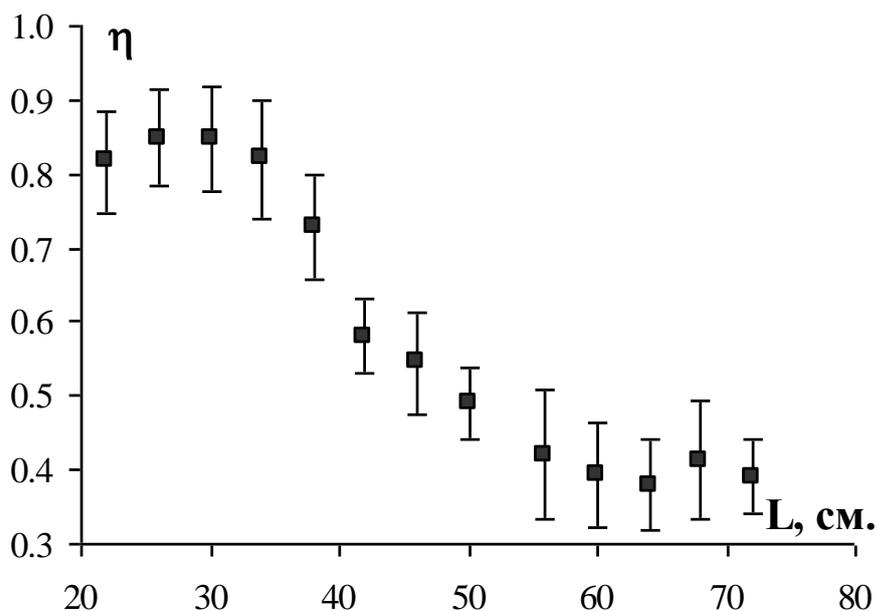


Рис. 8. Зависимость отношения интенсивностей $\eta = I_{111} / (I_{111} + I_{220})$ линий TiN, полученных по схеме I от местоположения образца в вакуумной камере

На рис. 9 показаны рентгенограммы образцов TiN различной толщины, полученные при различных расстояниях L (схема II) от катода [76].

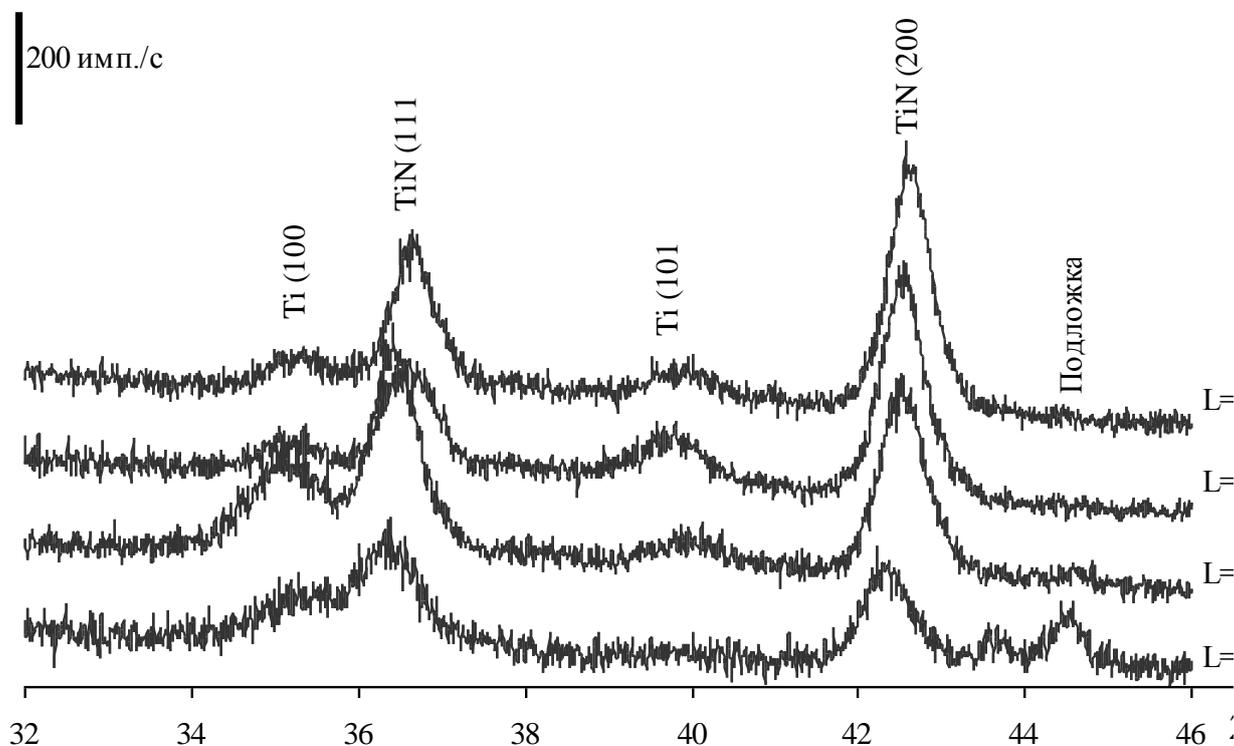


Рис. 9. Рентгенограммы образцов TiN и Ti, полученных при различных расстояниях L от катода

Видно, что помимо линий TiN на дифракционной картине обнаружено присутствие линий, соответствующих α -фазе металлического Ti (ГПУ решетка). Присутствие на дифракционной картине линий Ti обусловлено наличием микрочастиц капельной фазы титана в плазменном пучке. Отношение интенсивностей дифракционных пиков от TiN и Ti может служить оценкой содержания капельной фазы в пленке TiN. Расчет на основании экспериментальных данных показал, что содержание капельной фазы титана в пленке составляет 9-35 %.

Рентгеновские дифракционные линии пленок нитрида титана, полученных при различных способах расположения образцов в вакуумной камере, характеризуются большими значениями углового уширения. Это обусловлено деформациями в пленке и малостью размеров областей когерентного рассеяния. Рост напряжений в пленках TiN, расположенных в процессе осаждения на расстояниях 22-46 см от титанового катода, связан с увеличением объемной доли материала покрытия, приходящегося на границы зерен. Это приводит к возникновению полей деформаций кристаллической структуры и, таким образом, остаточных напряжений в плёнке TiN. Уменьшение величины микродеформаций у образцов, расположенных на расстояниях до катода больших 46 см, связано с изменением плотности потока ионов Ti^+ , что сопровождается более равновесным протеканием процессов осаждения пленок TiN.

В работе [77] исследована зависимость величины остаточных напряжений в пленках TiN, полученных при различных схемах расположения образцов в вакуумной камере, от расстояния L . Исследуемые пленки TiN характеризуются высокими значениями напряжений сжатия, величина которых изменяется от 0.4 до 5.5 ГПа. Рассчитанные термические напряжения в покрытии не превышают 0.5 ГПа. Вследствие этого, основной вклад в величину остаточных напряжений (для покрытий, полученных по схемам I и II) вносят ростовые макронапряжения.

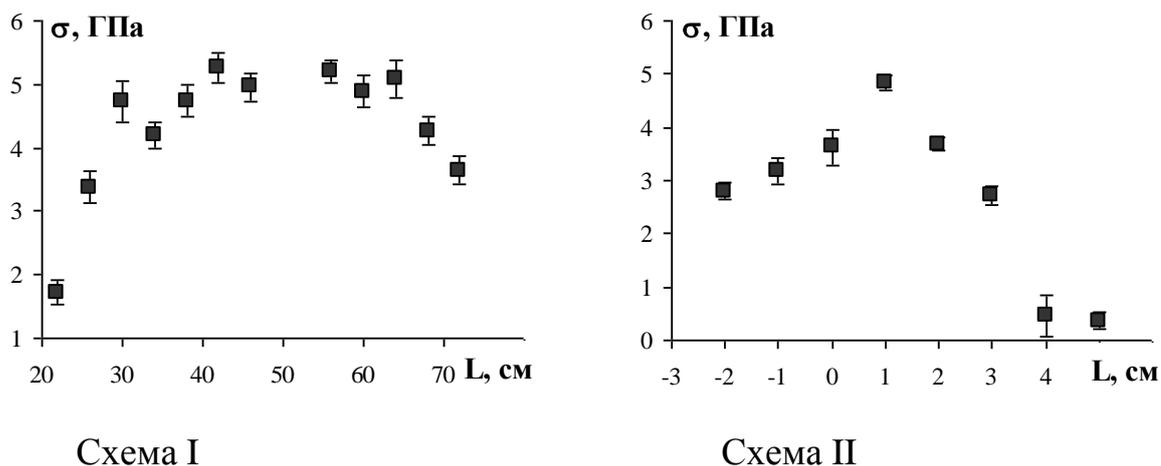


Рис. 10. Зависимость величины сжимающих остаточных напряжений от L в пленках TiN, полученных при различных схемах расположения образцов в вакуумной камере

Из результатов, представленных на рис. 10, следует, что с увеличением толщины пленки TiN значения макронапряжений уменьшаются.

На рис. 11 представлены значения микротвердости H пленок TiN при различном расположении образцов от катода. Видно, что значения микротвердости H изменяются от 14 до 20 ГПа.

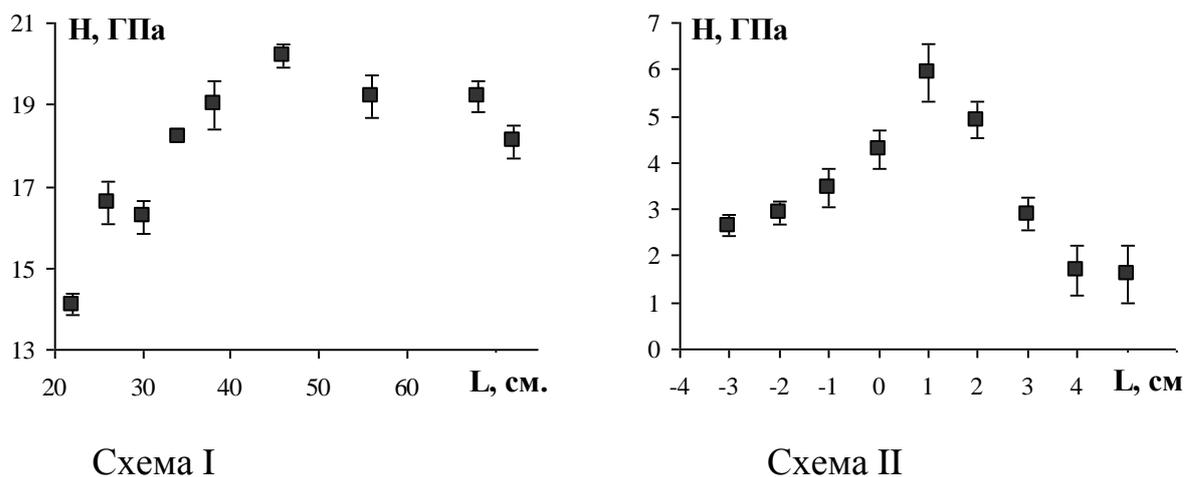


Рис. 11. Зависимость микротвердости H от местоположения образца при различных схемах расположения образцов в вакуумной камере.

Измерения были выполнены при нагрузке на индентор 100 г. При этом

твёрдость пленки определяется во многом ее структурным состоянием и толщиной. Сравнение зависимостей микротвёрдости и величины остаточных напряжений в плёнках от расположения в вакуумной камере (рис. 10) свидетельствует о корреляции в их поведении. На рис. 12 представлен график зависимости макронапряжений от микротвёрдости, который свидетельствует о линейной корреляции между данными параметрами.

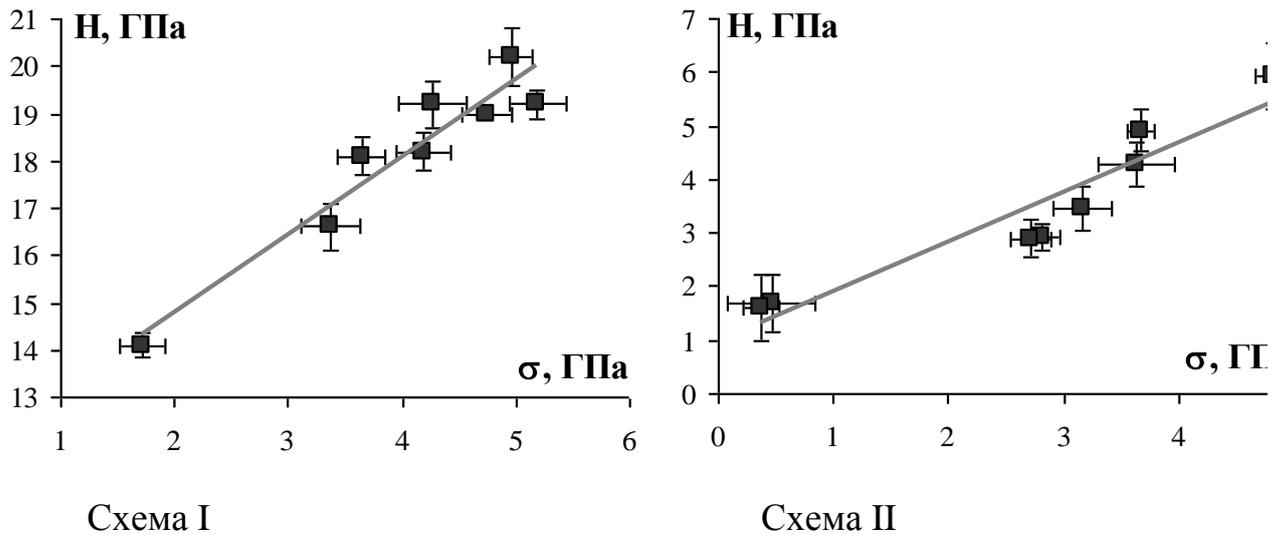


Рис. 12. Зависимость микротвёрдости H пленок от величины сжимающих остаточных напряжений в тонких плёнках TiN

Также в работе показано, что для пленок, полученных по схеме I, уменьшение их толщины приводит к увеличению микротвёрдости H . Основной причиной такого характера зависимости является то, что при снижении толщины пленки TiN происходит уменьшение размеров блоков, приводящее к упрочнению конденсата. Для пленки TiN, осажденной вблизи катода (схема II), наблюдается обратная картина, т.е. максимум твердости соответствует максимуму толщины.

В работе [41] впервые показано, что синтез плотных керамик на основе нитридов титана можно осуществить с помощью активируемого резистивного нагрева преформы в атмосфере азота.

При синтезе пленок нитрида титана для использования в качестве диффузионных барьеров контроль стехиометрии является критичным. Так, в работе [64] показано, что дефицит азота в пленках нитрида титана, полученных методом магнетронного распыления, не позволяет их использовать для предотвращения диффузии между кремнием и алюминиевой металлизацией. Отжиг пленок в азоте при температуре 600-700⁰ С способствовал формированию насыщенного азотом слоя нитрида титана, что привело к улучшению качества диффузионного барьера.

Для применения пленок нитрида титана в качестве контактов и диффузионных барьеров в микро - и наноэлектронике присутствие кислорода критично и ухудшает параметры пленок. Присутствие кислорода в пленках TiN влияет на множество свойств, включая проводимость, твердость, адгезию, диффузионную активность [64, 65-68]. Так, в работе [65] показано, что диффузия атомов кремния в нитриде титана ускоренно происходит по границе окисированных зерен, т. е. большее содержание кислорода в пленке нитрида титана увеличивает коэффициент диффузии. Аналогичные результаты были получены в работе [67], где исследовалась диффузия атомов меди и алюминия в нитриде титана.

Известно, что при образовании вакуумной дуги на поверхности катода появляются катодные пятна, которые являются источниками не только ионов и электронов, но и капель материала. В работах [80-84] было обнаружено, что вокруг этих капель образуются плазменные микросгустки. С помощью метода лазерной фоторегистрации были исследованы их свойства. Обнаружено, что концентрация плазмы в плазменных микросгустках равна $\sim 10^{20}$ см⁻³, электронная температура ~ 1 эВ. Это позволило авторам классифицировать капельно – плазменные сгустки как «капельные пятна» по аналогии с катодными пятнами

Также в работе [83] показана возможность уменьшения количества капель из материала катода за счет создания благоприятных условий для инициирования и функционирования капельных пятен, изучена спектральная

характеристика капельно – плазменных сгустков с помощью скоростной регистрации изображений и узкополосных фильтров. С помощью светофильтров была получена зависимость интенсивности свечения плазмы от длины волны в диапазоне длин волн 350-700 нм с шагом 25 нм и оптическим разрешением 3 мкм.

Схема эксперимента представлена на рис. 13. Горение разряда длительностью 150-300 мкс и током 10 А происходит в промежутке длиной 1-2 мм между анодом и жидкометаллическим катодом игольчатого типа.

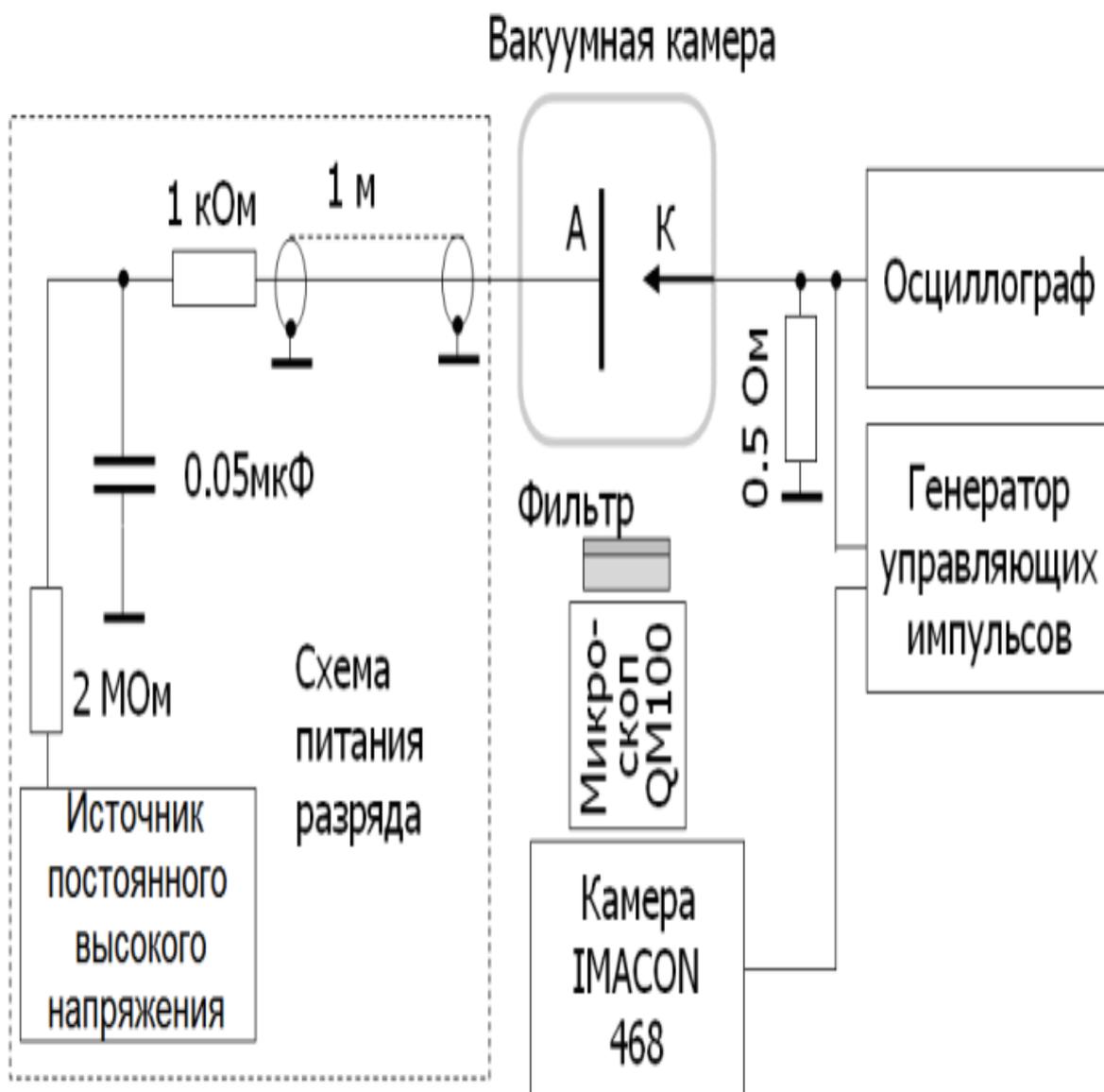


Рис. 13. Схема экспериментальной установки.

На рис. 14 представлены фотографии серии последовательных снимков одного акта горения разряда на жидкометаллическом катоде. Видно, что катодные пятна имеют изображения ярких пятен, а капельные пятна – прямолинейных треков.

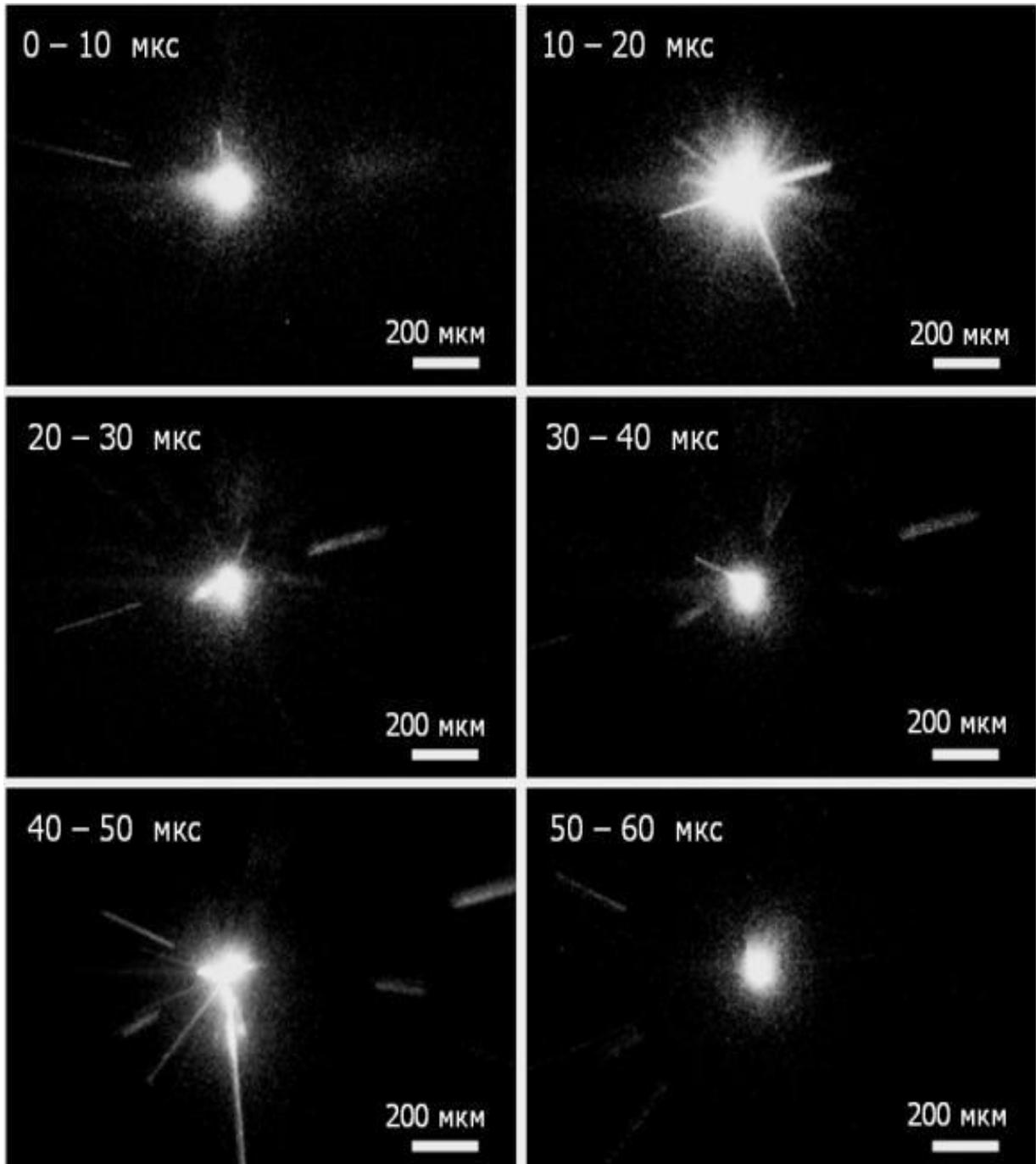


Рис.14. Серия последовательных снимков одного акта горения разряда на жидкометаллическом катоде

На рис. 15 представлены гистограммы зависимости интенсивности свечения катодных и капельных пятен от длины волны. Видно, что в основном катодные пятна излучают в коротковолновом диапазоне, а капельные пятна – в длинноволновом диапазоне.

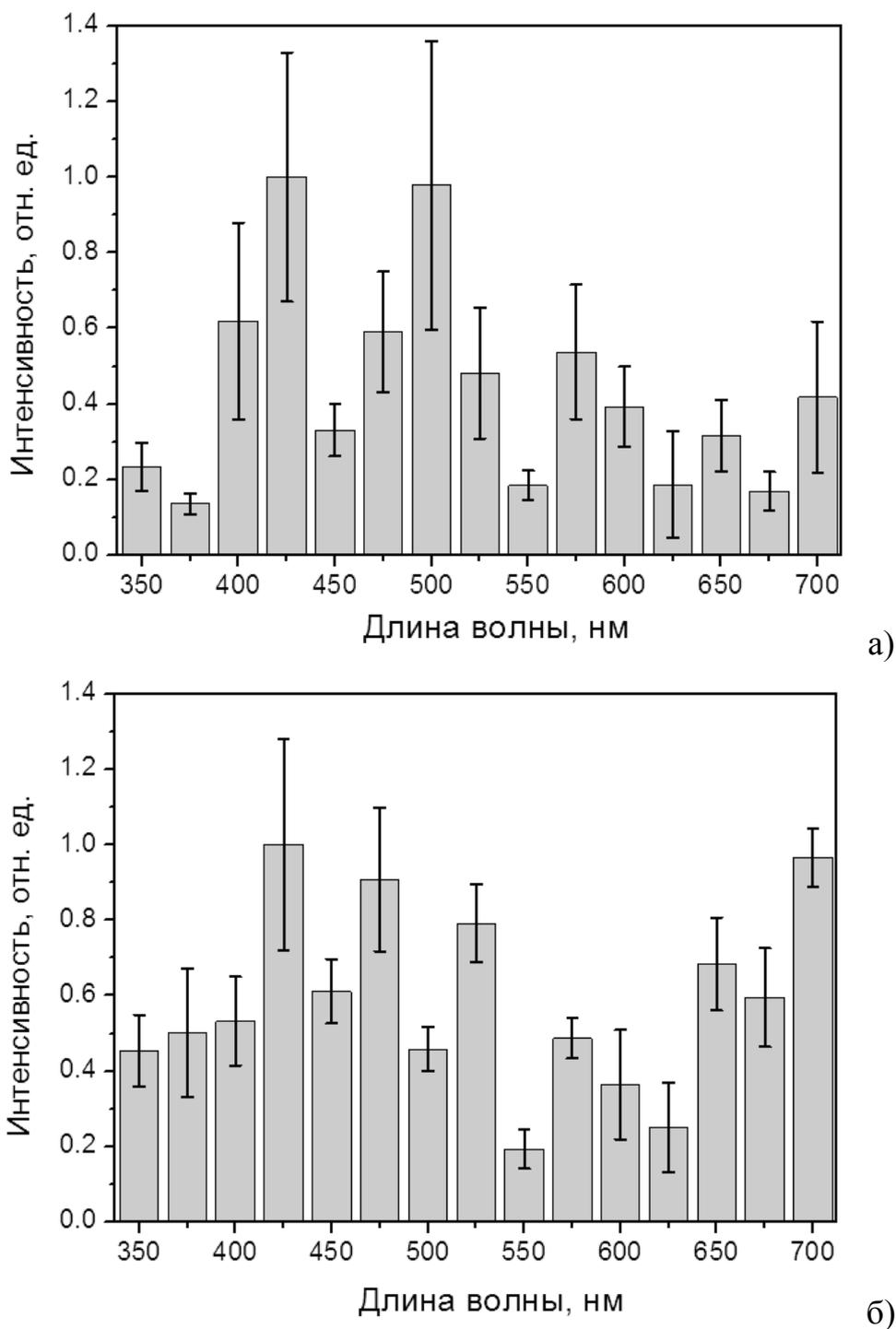


Рис. 15. Гистограммы зависимости интенсивности свечения катодных (а) и капельных пятен (б) от длины волны

Авторы объясняют это тем, что размеры капель малы по сравнению с плазменными. В эксперименте наблюдались капельные пятна, а не расплавленные капли металла. Они тоже присутствуют, но их излучение мало из-за малости их размеров.

Полученные результаты позволяют авторам сделать следующие выводы [80-81].

Основным недостатком электродугового метода является образование капельной фазы. Однако производители современных установок стремятся снижать размеры и количество капель в покрытиях, используя вакуумно-дуговые испарители с управляемой траекторией движения катодного пятна. Содержание капель приводит к пористости пленок, снижению их износостойкости и коррозионной стойкости. Содержание на поверхности пленки капель приводит к увеличению шероховатости. Согласно ГОСТ на режущий инструмент чистота поверхности должна быть не ниже 8-10 классов. Чтобы удовлетворять этим требованиям капли в покрытии должны иметь размер 0.2-0.8 мкм. Это требование ставит задачу исследования влияния физических процессов в катодной области вакуумной дуги.

Методами атомно-силовой, электронной и оптической микроскопии проводились исследования характерных размеров и формы капель в покрытиях (рис. 16) [85-88]. Обнаружено, что крупные капли (диаметр 6-100 мкм) имеют сплюсненную форму, а мелкие капли (диаметр 0.1-2 мкм) имеют сферическую форму. Для металлического Ti средние капли (диаметр 2-6 мкм) имеют форму близкую к сферическому сегменту. Также проводился сравнительный анализ капель, полученных в процессе электродугового распыления на серийных установках Platit-80, УВНИПА-1-002, ННВ 6.6 И1. Установлено, что 40-60 % капель имеют размеры в диапазоне 0.4-0.5 мкм. С помощью разработанного статистического подхода к определению параметров капель в покрытии были получены гистограммы распределения капель по диаметрам (рис. 17).

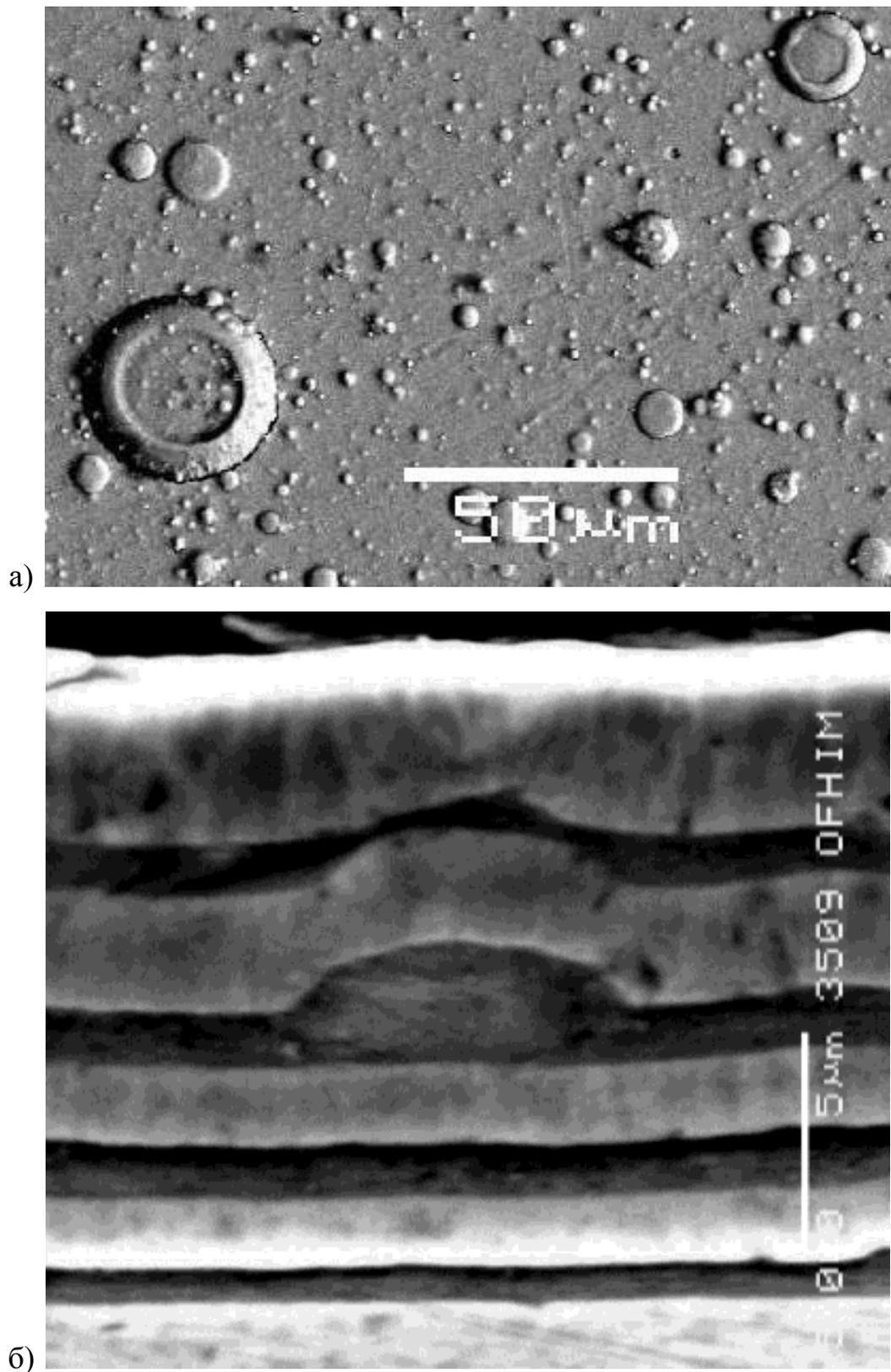
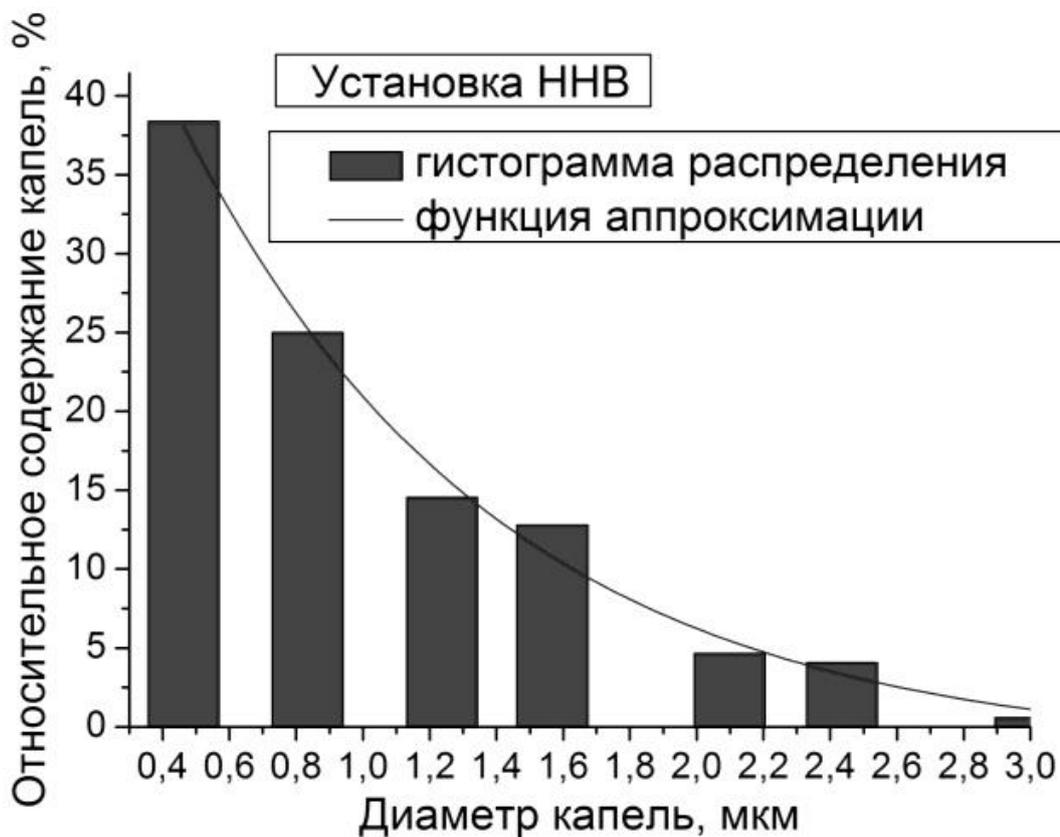
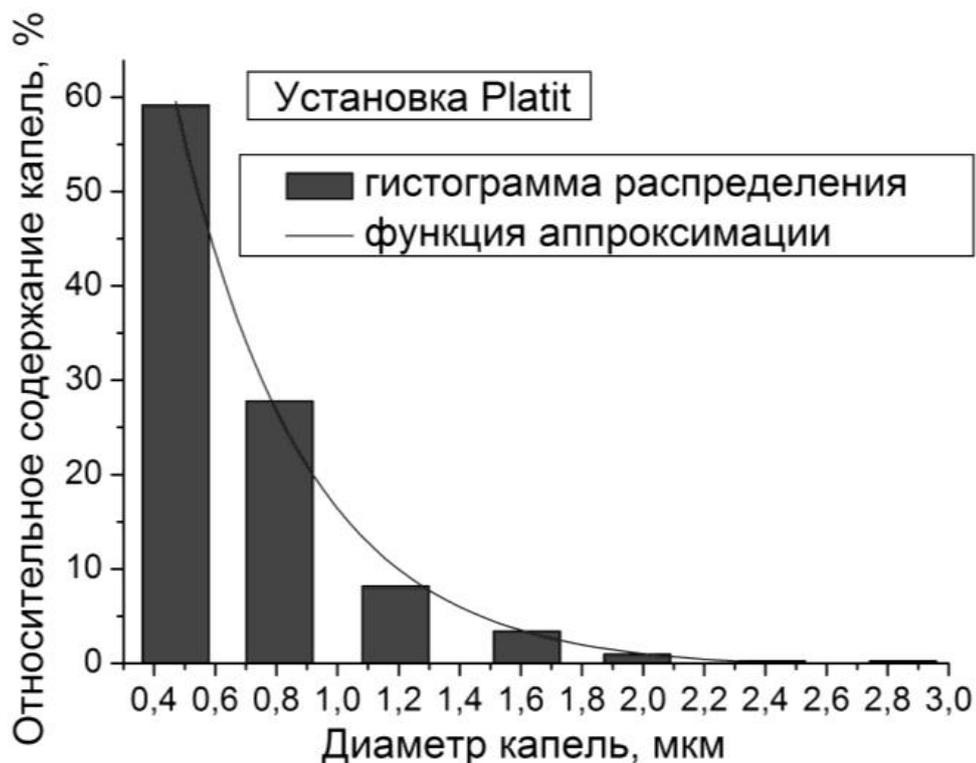


Рис. 16. Капельная фаза в покрытиях: а-фотография покрытия титана, увеличение $\times 1000$, б- фотографии шлифов покрытий с чередующимися слоями Ti (темные) и TiN (светлые) при увеличении $\times 5000$

Сравнительный анализ покрытий трех установок показал, что площадь капельной фазы в пленках TiN толщиной 3 мкм составляет 7-15 % от площади всего покрытия.



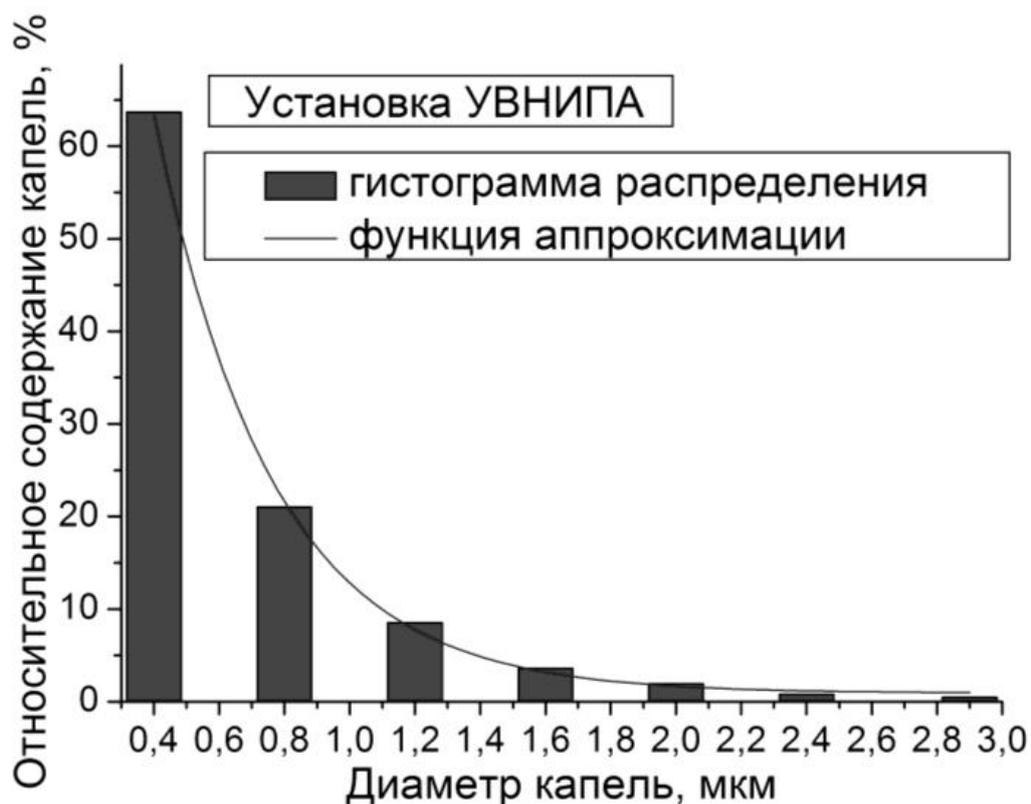


Рис. 17. Гистограммы распределения капель по диаметрам: образцы покрытий, нанесенные в установках Platit, ННВ, УВНИПА

В работе [86] с помощью скоростной съемки вакуумной дуги (скорость съемки 100 кадров в секунду, выдержка 10 мс) проведено исследование влияния скорости движения катодного пятна в поперечном магнитном поле на дисперсный состав капельной фазы в покрытиях.

На рис. 18 показаны графики зависимости скорости движения катодного пятна от величины тангенциальной составляющей индукции магнитного поля для разряда в парах титана и в среде азота в диапазоне токов разряда 80-160 А. Было получено, что при значениях тангенциальной к поверхности катода составляющей индукции внешнего магнитного поля в диапазоне 0-13 мТл, скорость движения катодного пятна составляет 6-20 м/с соответственно. Установлено, что скорость движения катодного пятна состоит из двух составляющих: собственной скорости катодного пятна, которая пропорциональна току разряда, и магнитной скорости катодного пятна,

пропорциональной величине тангенциальной к поверхности катода составляющей индукции внешнего магнитного поля.

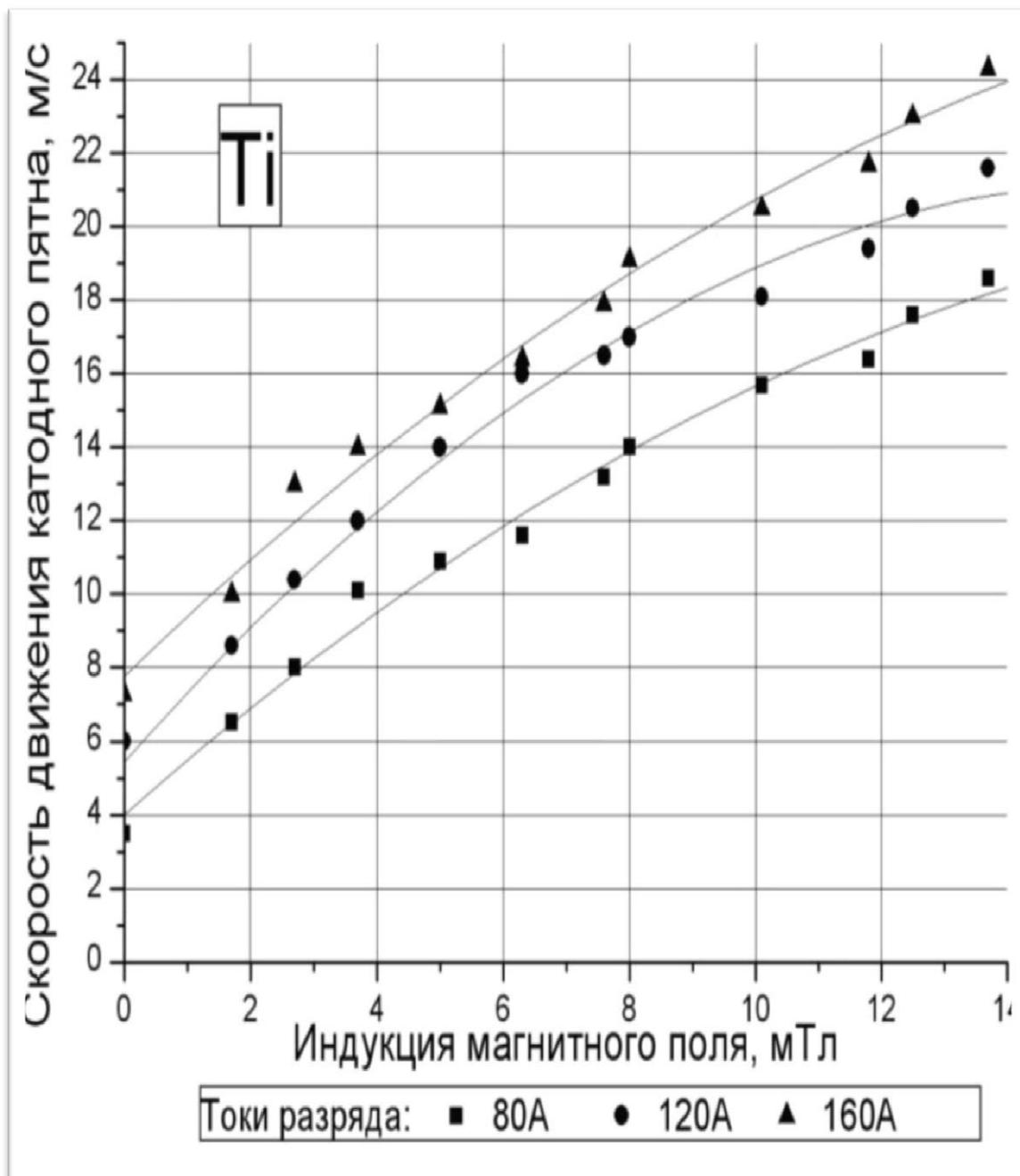


Рис. 18. Зависимости скорости движения катодного пятна от величины тангенциальной составляющей индукции магнитного поля

В работе [87] исследована зависимость параметров капельной фазы в покрытиях от скорости движения катодного пятна вакуумной дуги (рис. 19).

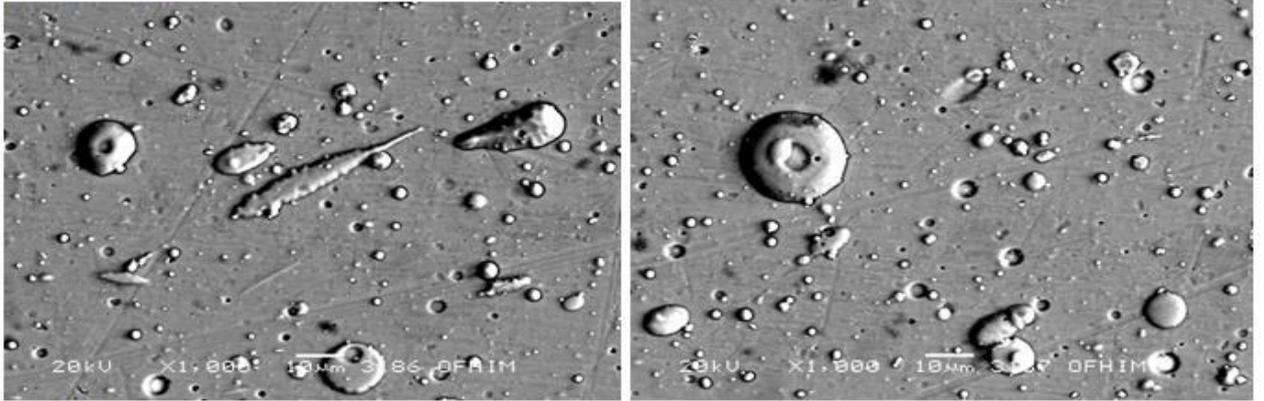
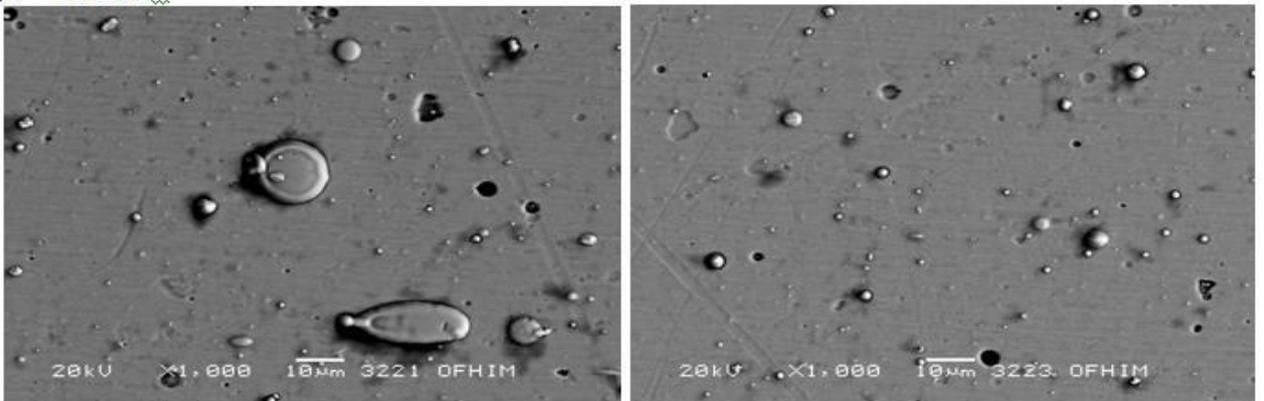
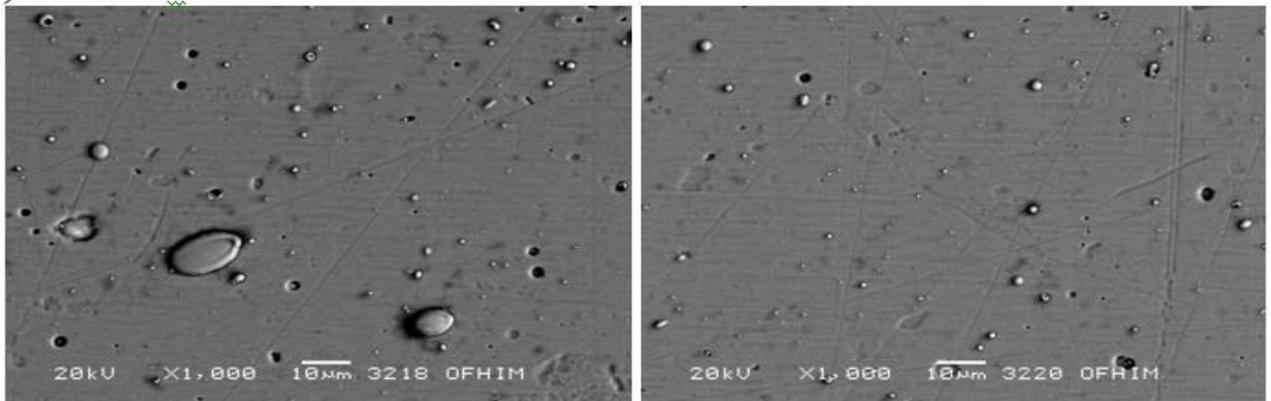
1) $v = 8 \text{ м/с}$ 2) $v = 11 \text{ м/с}$ 3) $v = 15 \text{ м/с}$ 

Рис. 19. Фотографии пленок нитрида титана для разных скоростей движения катодного пятна

Проведенный статистический анализ капельной фазы в полученных покрытиях показал, что повышение скорости катодного пятна от 8 до 15 м/с уменьшает капельную фазу в титановых покрытиях в 1.5 раза, а в покрытиях нитрида титана в 5 раз относительно площади, занимаемой каплями (рис. 20).

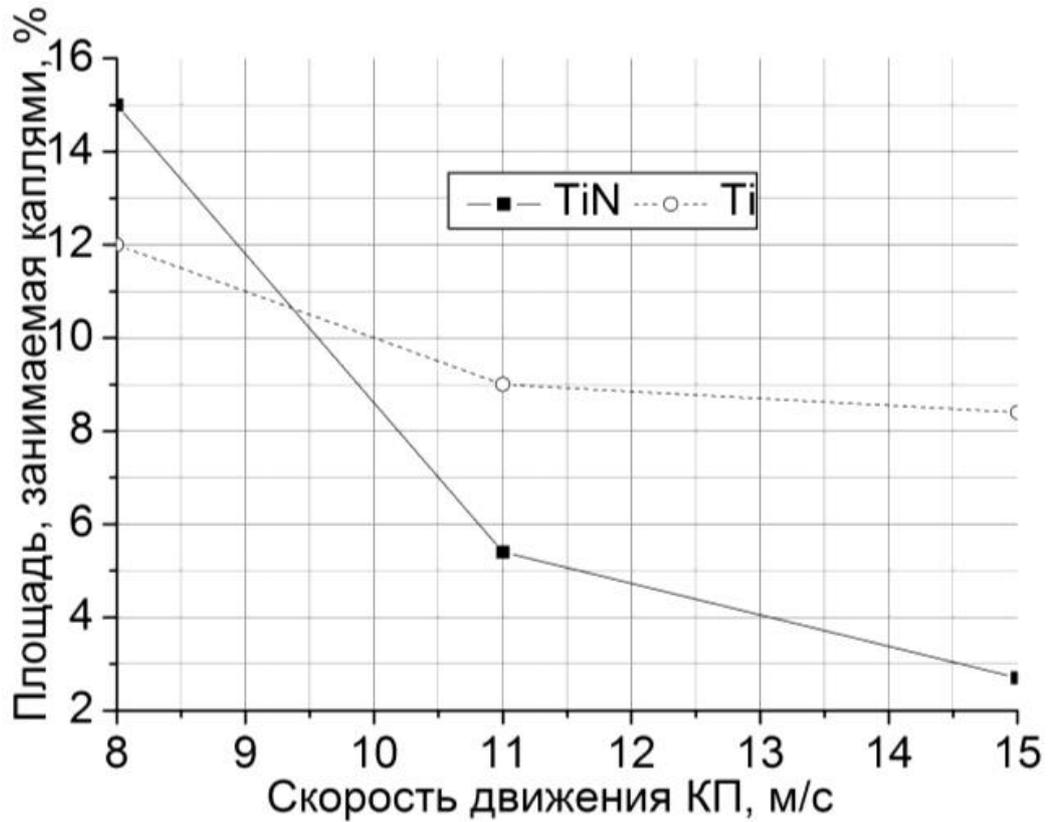


Рис. 20. Зависимость площади, занимаемой каплями, от скорости движения катодного пятна

В работе [89] исследовано влияние величины тока разряда на дисперсный состав капельной фазы в продуктах эрозии катода для разряда в среде азота и в парах титана. Установлено, что при повышении тока разряда от 80 до 120 А капельная фаза в титановых покрытиях возрастает от 12 до 18 % процентов, а в покрытиях нитрида титана от 6 % до 7 % от площади всего покрытия (рис. 21).

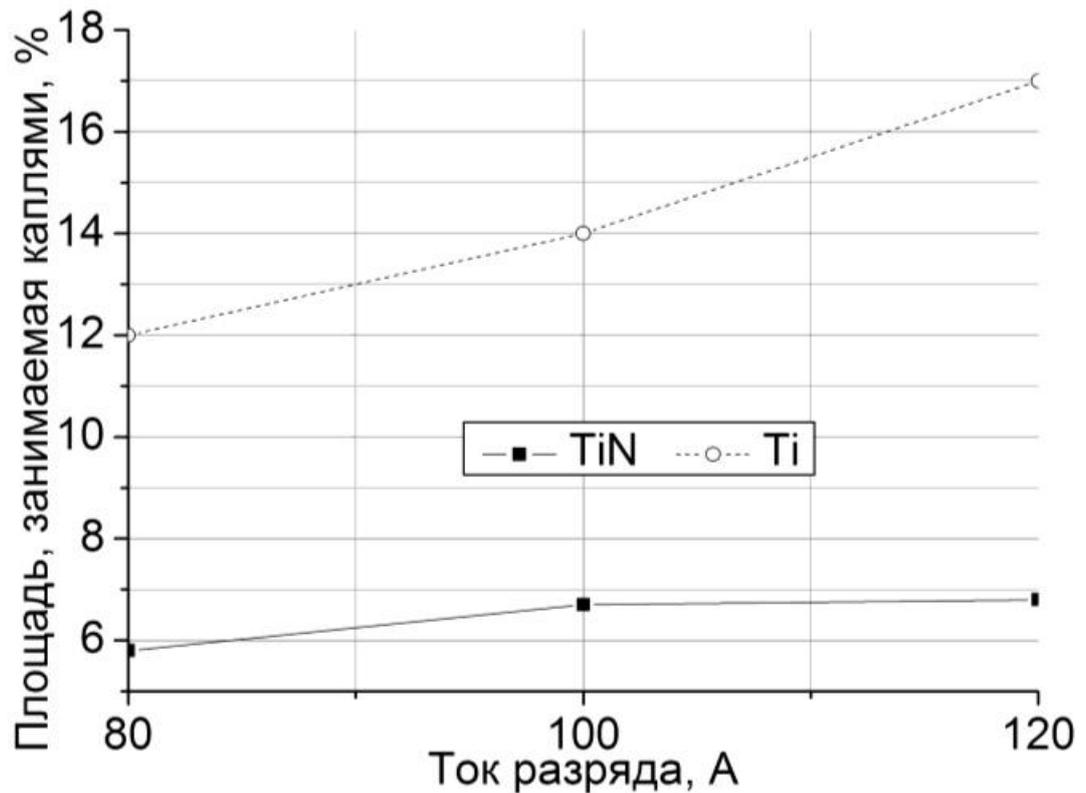


Рис. 21. Зависимость площади, занимаемой каплями, от величины тока разряда

В работе [90] методом реактивного магнетронного распыления титановой мишени в среде азота и аргона были получены пленки нитрида титана поликристаллической структуры (111), (200) и (220), обладающие твердостью 9.7-22.6 ГПа, упругостью 153.2-395.7 ГПа и электрическим сопротивлением 0.15-1.24 мОм×см. Показано, что степень шероховатости поверхности сильно зависит от расстояния между мишенью и подложкой. Так, при уменьшении этого расстояния увеличивается интенсивность ионного воздействия на подложку, приводящего к сглаживанию поверхности. При этом не происходит повышение показателей механических свойств: происходит перестройка структуры покрытия, снижаются микронапряжения в пленке.

1.3. Применение пленок нитрида титана

Компания ST Microelectronics сообщила о планах использовать FD SOI - технологию в рамках реализации программы построения 28-нм КМОП-схем

[69]. В интегральной схеме, изготовленной в рамках программы, помимо сверхтонкого полностью обедненного слоя на изолирующей подложке, будут применены ячейки памяти на основе TiN/ZrO₂/TiN-конденсатора и сквозные отверстия в Si (TSV). Благодаря нижнему затвору под утопленным оксидным слоем толщиной 25 нм и отсутствию эффекта подложки пороговое напряжение транзисторов $U_{\text{пор}}$ может изменяться в пределах ± 100 мВ при напряжении питания 1 В.

Исследователями Стэнфордского университета создана коммутирующая ячейка на основе тройных соединений GeSbTe (GST) [69]. Слой GeSbTe размещен между двумя электродами из TiN, причем нижний электрод вытянут в длину (рис. 22).

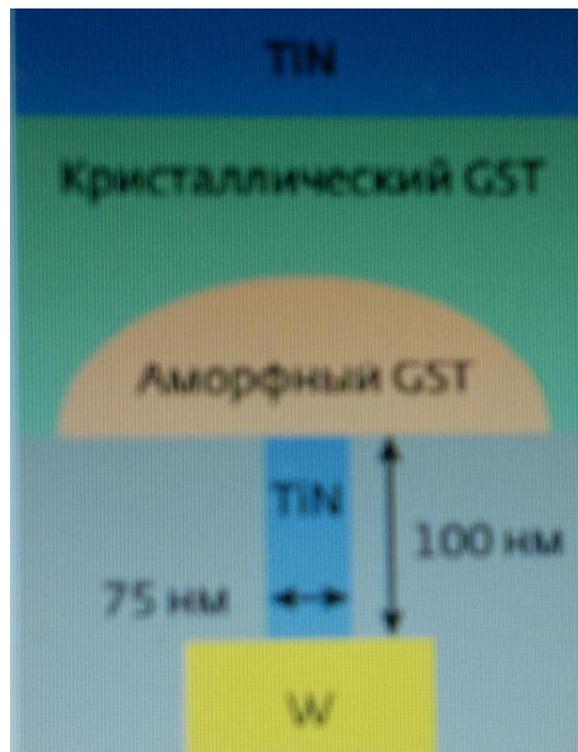


Рис. 22. Коммутирующая ячейка на основе GeSbTe

Опыты показали, что схема на базе GST при подаче искусственных синаптических импульсов на верхний и нижний электроды адекватно воспроизводит действие синапса. Энергия, расходуемая на перевод устройства

в состояние с высоким сопротивлением, равна ~ 50 пДж, а энергия, необходимая для перевода GST в кристаллическое состояние, равна 0.675 пДж. При этом энергопотребление можно снижать и дальше, уменьшая диаметр нижнего электрода. Так, при диаметре нижнего электрода 20 нм расход энергопотребления должен уменьшиться до 2.0 и 0.027. В результате энергопотребление системы, содержащей 1010 синапсов, составит всего 10 В.

В работе [71] пленки нитрида титана использовались для упрочнения деталей из сталей и сплавов цветных металлов.

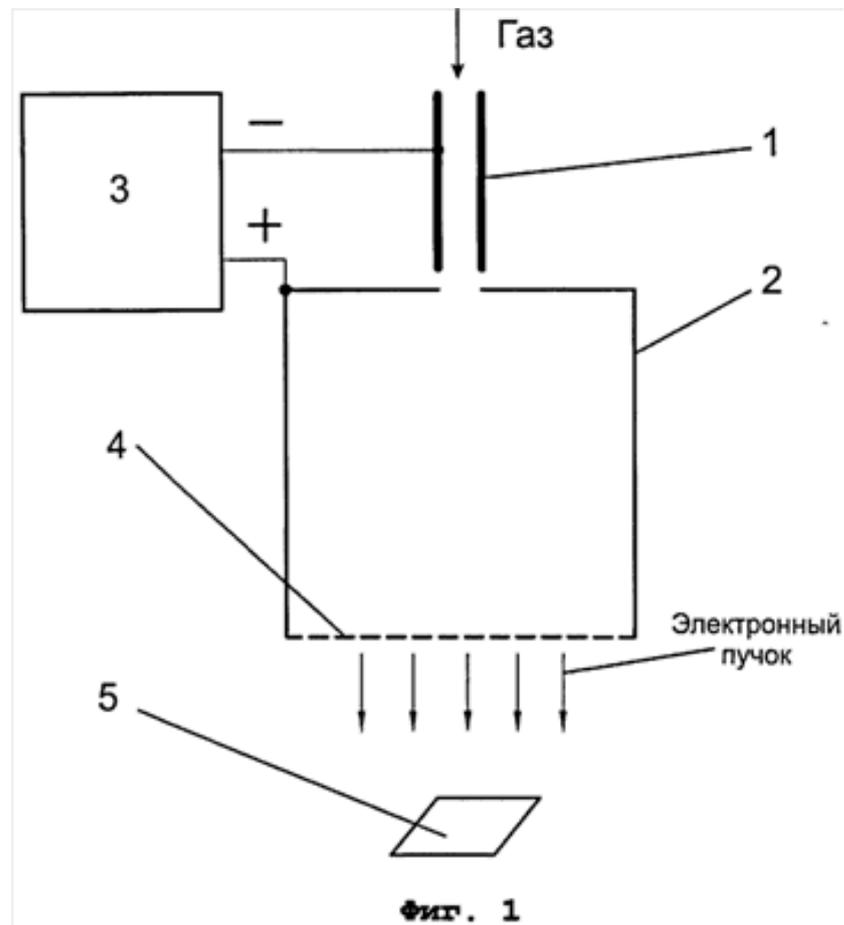


Рис. 23. Схема метода плазменного азотирования

Суть метода заключается в следующем. В газоразрядную систему устройства для азотирования изделий (рис. 23) в плазме электронного пучка помещают трубчатый титановый катод (1). Давление азота в газоразрядной системе устанавливают 1 Па. Через катодную полость прокачивают азот и прикладывают напряжение между катодом (1) и анодом (2). На другой торцевой

части анода устанавливался сетчатый электрод (4) и на расстоянии от сетки располагались азотируемые образцы (5).

С помощью напряжения, которое задается источником питания постоянного тока (3), зажигают тлеющий разряд низкого давления с параметрами, при которых выделяемая на катоде мощность не приводит к плавлению полого катода ($1668 \pm 4^\circ\text{C}$), но достаточна для образования на поверхности катода слоя TiN.

После достижения высокой температуры катода, обеспечивающей переход разряда в другой режим, увеличивают ток дугового разряда до уровня, при котором температура катода (1) не превышает температуру плавления Ti.

Затем в течение 40 мин производят тренировку катода. После завершения тренировки полого катода из плазмы сильноточного разряда с полым самонакаливаемым катодом извлекался электронный пучок с током до 30 А с регулируемой в пределах 0.1-1 кэВ энергией электронов. Пучок ионизовывает Ar-N₂ газовую смесь и нагревает изделия, помещенные в плазму. Подбором параметров пучка и напряжения смещения на образцах устанавливается требуемая температура образцов и плотность ионного тока. Затем в течение заданного времени проводится процесс азотирования изделий.

В работе [91] показано, что применение барьерных пленок нитрида титана повышает надежность интегральных схем и улучшает параметры диодов Шоттки.

Резюме

В большинстве случаев для получения пленок нитрида титана, применяющихся в технике, предпочтительно электродуговое распыление титанового катода в атмосфере азота. Высокая структурная и фазовая однородность является важным фактором, определяющим защитные свойства пленок нитрида титана. В зависимости от давления активного газа, температуры подложки, тока дуги и др. структурно - фазовый состав пленок

может быть различным. Эффективным методом для изменения структурно - фазового состава пленок нитрида титана является ионная бомбардировка.

Недостатком электродугового метода является генерация катодом микрокапель титана, ухудшающим качество поверхностного слоя пленок. В связи с этим значительный интерес представляют методы избавления плазменного потока от капель.

Кроме того, негативным фактором при горении титановой дуги является присутствие остаточного кислорода, который ухудшает параметры пленок нитрида титана, что делает их применение в качестве контактов и диффузионных барьеров в нанoeлектронике проблематичным.

К настоящему времени опубликовано большое количество работ по методам получения пленок нитрида титана и результатам исследования их структурно-фазового состава, полученного в процессе их образования. Однако нет достаточных данных о механизме формирования однофазных субмикронных пленок нитрида титана, актуальность синтеза которых обусловлена широкими возможностями их применения в нанoeлектронике.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1. Установка получения пленок нитрида титана

Исследуемые образцы были получены путем вакуумно-дугового распыления титанового катода на модернизированной установке УВНИПА (рис. 24). Принцип работы серийной установки УВНИПА описан в работе [42]. Основными частями вакуумной установки являются:

- корпус;
- ловушка азотная;
- затвор высоковакуумный;
- клапаны форвакуумный и байпасный;
- механический насос НВР-16Д;
- диффузионный насос Н- 400/7000;
- вакуумметрия.

Высоковакуумный затвор представляет собой проходное устройство, позволяющее перекрывать трубопровод большого диаметра. Затвор расположен на входе диффузионного насоса между азотной ловушкой и рабочим объемом.

Основными узлами вакуумной камеры являются

- электродуговой испаритель;
- отклоняющие катушки;
- ввод вращения;
- источник ионного травления «Радикал»;
- электродуговой испаритель с сепарацией плазменного потока;
- источник питания магнитных катушек;
- источник питания электродугового испарителя;
- источник питания источников ионов;
- источник постоянного напряжения.

Источник ионного травления типа «Радикал» предназначен для предварительной очистки обрабатываемых изделий перед нагревом электродуговым испарителем. Он установлен справа на вакуумной камере напротив вводов вращения.

Блок питания магнитных катушек БПК предназначен для питания фокусирующей, стабилизирующей, управляющей и отклоняющих катушек стабилизированным напряжением в ручном режиме и в режиме автоматического управления.



Рис. 24. Вакуумная установка с электродуговым испарителем.

Конструкция вакуумной рабочей камеры представлена на рис. 25.

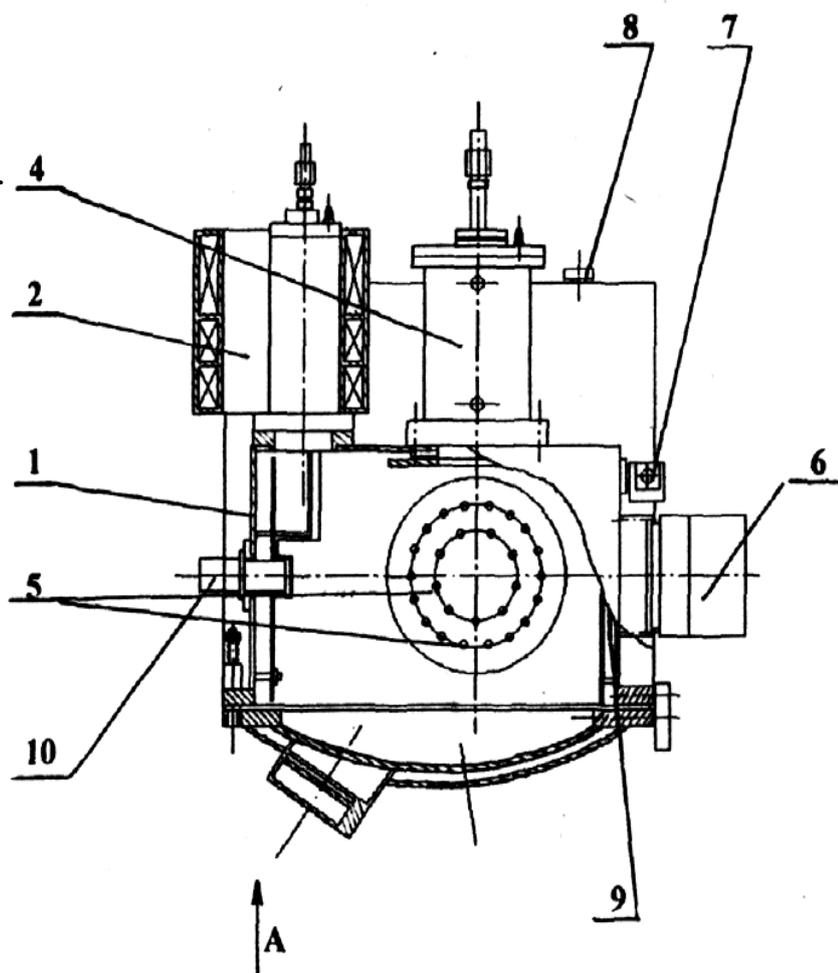


Рис. 25. Конструкция рабочей камеры установки:

- 1-камера рабочая;
- 2-электродуговой испаритель;
- 3-отклоняющиеся катушки;
- 4-термический испаритель;
- 5-ввод вращения;
- 6-источник ионного травления;
- 7-привод заслонки;
- 8-преобразователь манометрический;
- 9-заслонка;
- 10-преобразователь излучения.

Корпус камеры 1 выполнен из нержавеющей стали. С лицевой стороны камера закрывается крышкой со смотровым окном, через которую

производится загрузка и выгрузка обрабатываемых изделий.

Наиболее очевидным источником загрязнения пленок является подложка. Наличие посторонних частиц на подложке вызывает образование пор в пленке, а также общее загрязнение пленки. Подложки, поверхность которых предварительно должна быть тщательно очищена и подготовлена для нанесения покрытий, устанавливаются на карусель, которая через ввод 5 приводится во вращение со скоростью порядка 2 об/мин.

После загрузки деталей на карусели и закрытия крышки камеры производится откачка рабочей камеры достаточного давления, не хуже 1.33×10^{-3} Па.

Затем карусель приводится во вращательное движение, и осуществляется очистка поверхности деталей ионным травлением. Для этого в откаченную рабочую камеру производится напуск рабочего газа (аргона). Напуск осуществляется с помощью игольчатого вентиля. Затем включается блок питания источника ионного травления типа "Радикал" и устанавливается необходимый режим очистки.

Устройство источника ионного травления представлено на рис. 26.

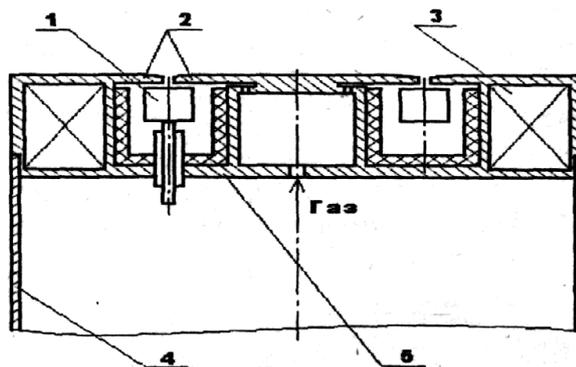


Рис. 26. Схема источника ионного травления

Он состоит из защитного кожуха 4, кольцевого анода 1 и электромагнитной системы, включающей в себя катушку 3, катод 2 и магнитопровод 5.

Анод изолирован от корпуса. Подвод электропитания к аноду и

охлаждение его водой осуществляются через вакуумные вводы, выведенные через основание. Ионный источник имеет электромагнитную систему, которая с помощью катушек создает радиальное магнитное поле в ускоряющей промежутке между катодом и анодом. В процессе работы источника поток ионов аргона из плазменного разряда, возбужденного между анодом и катодом в электрическом и магнитном полях, направляется на обрабатываемые изделия и бомбардирует их поверхности. При этом происходит очищение поверхности от загрязнений и нагрев обрабатываемых деталей, закрепленных на карусели. На рис. 27 представлена фотография ионного пучка и обрабатываемой детали (лист нержавеющей стали толщиной 1 мм.). Видно, что поток ионов Ar^+ имеет цилиндрическую форму.

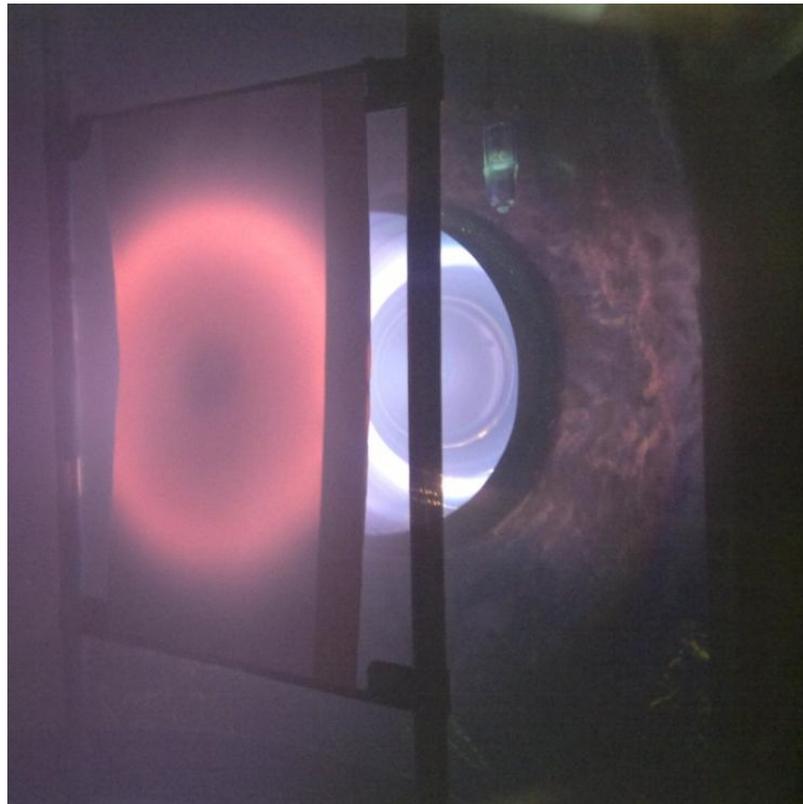


Рис. 27. Фотография ионного пучка и обрабатываемой детали

Конструкция электродугового испарителя представлена на рис. 28. Зажигание дугового разряда обеспечивается пропуском серии

поджигающих импульсов с амплитудой ~ 500 В и частотой 3 Гц, сформированных с применением блока конденсаторов.

Под действием тока катод испаряется и ионизируется. В межэлектродном пространстве имеется небольшое количество газа, которого достаточно для возникновения разряда и перехода его в дугу.

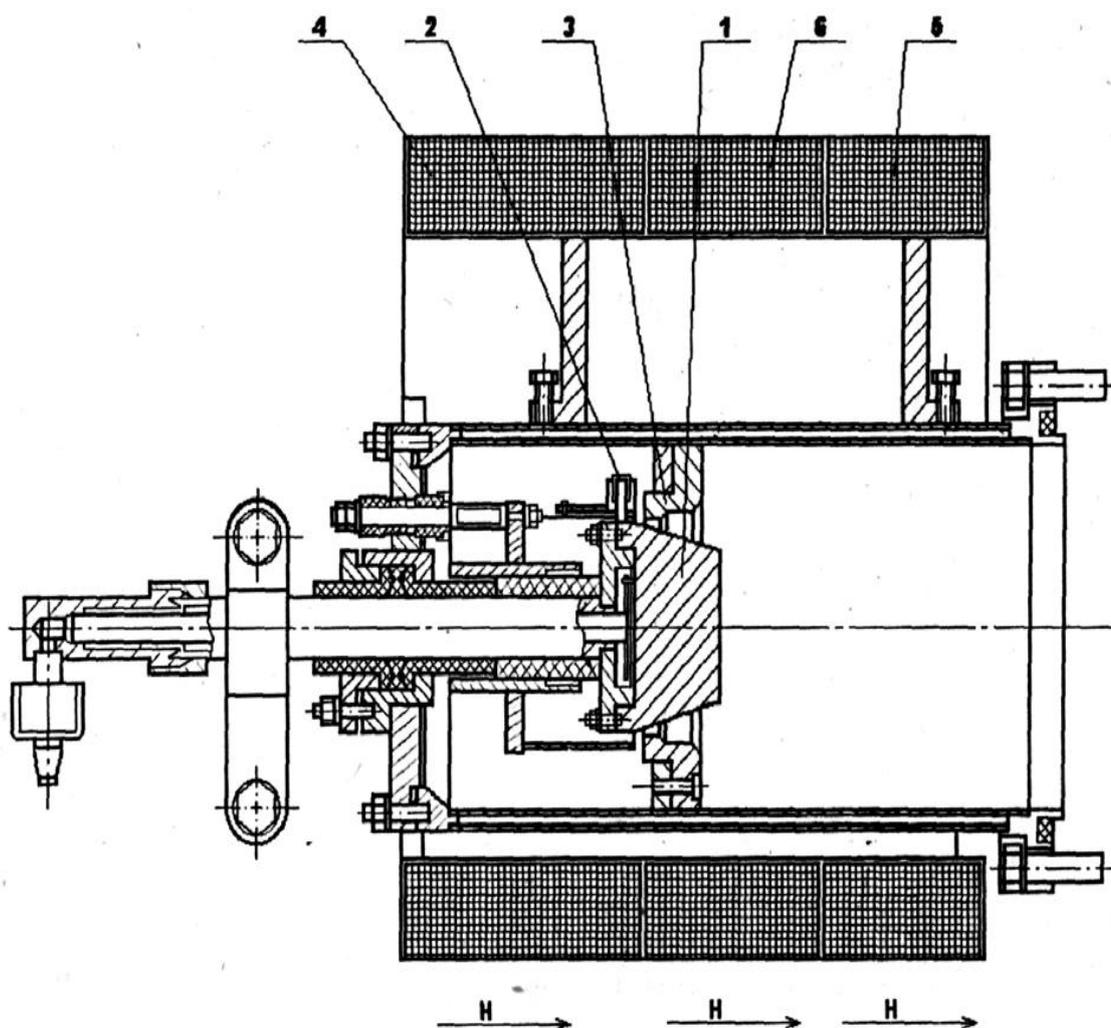


Рис. 28. Электродуговой испаритель:

1 – катод; 2 – электрод поджига; 3 – анод; 4 – стабилизирующая магнитная катушка; 5 – фокусирующая магнитная катушка; 6 – регулирующая магнитная катушка.

После зажигания разряд с поджигающего электрода 2 переходит в основной разряд между катодом 1 и анодом 3. Металлическая пленка на поверхности поджигающего электрода автоматически восстанавливается.

Стабильное горение вакуумно-дугового разряда поддерживается эрозионным испарением материала катода. На используемом в установке водоохлаждаемом катоде дуга представляется в виде серии катодных пятен диаметром до единиц мкм, перемещающихся по его торцевой поверхности со скоростью порядка 10^2 м/с, что позволяет катоду оставаться в целом холодным, несмотря на высокую плотность энергии, сосредоточенной в пятне. Каждое пятно включает в себя эмитирующий участок катода, область прикатодного падения потенциала, в которой сосредоточен положительный пространственный заряд, и ярко светящуюся часть (область ионизации).

Ток нагрузки испарителя регулируется ступенями от 55 до 170 А, при напряжении на дуге не менее 20 В. Плотность тока в катодных пятнах достигает $10^6 \dots 10^7$ А/см², а плотность энергии по разным оценкам – от 10^5 до 10^8 Вт/см².

Для контроля температуры нагреваемых деталей используется бесконтактный преобразователь излучений. Инфракрасное излучение от нагретых деталей попадает на датчик, преобразующий это излучение в электрический сигнал, который, после соответствующего его усиления в электрическом блоке, подается на индикатор температуры, проградуированный соответствующим образом. Концентрация ионов, бомбардирующих подложку, составляет $\sim 10^{12}$ см⁻², и при индукции магнитного поля $B = 0.01 \dots 0.1$ Тл энергия ионов равна 10...100 эВ. Так как количество снимаемого с катода материала пропорционально заряду, переносимому дугой, то можно точно регулировать скорость нанесения покрытия изменением силы тока дуги, а толщину наносимого слоя – заданием времени процесса. В установке УВНИПА скорость испарения материала катода достигает значений $5 \times 10^{-2} \dots 2 \times 10^{-3}$ г/см² × с, что обеспечивает регулируемую скорость нанесения пленки $10^{-2} - 10^{-3}$ мкм/мин. При нанесении пленок титана удается осадить на подложки до 35-40 % испаряемого

материала.

Конструкция электродугового испарителя предусматривает возможность замены катодов по мере их выработки или при необходимости смены распыляемого материала и замену электродов поджига по мере их расхода. После нанесения покрытия производится нагрев камеры, чтобы исключить покрытие стенок вакуумного колпака парами воды, и напуск атмосферы в рабочую камеру.

В зависимости от давления рабочего газа (азота) в камере реакция образования нитрида титана может происходить либо на титановом катоде, либо на подложке в процессе образования пленки. Кроме того, реакция может протекать в паровой фазе между атомами распыляемого материала и атомами газа.

Согласно кинетической теории газов средняя длина свободного пробега молекул обратно пропорционально давлению газа p [47]:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N \delta^2} = \frac{m \bar{c}^2}{3\sqrt{2}\pi \delta^2 p}, \quad (3)$$

где N – число молекул газа в 1 см^3 при данном давлении и температуре;

δ - эффективный диаметр молекул, см;

m - масса молекул;

\bar{c} - средняя квадратичная скорость молекул.

При давлении порядка 10^{-4} Па длина свободного пробега измеряется десятками метров и испарение практически происходит без столкновения в вакуумных камерах. В этом случае движение ионов титана можно считать прямолинейным без столкновения с атомами азота, что увеличивает вероятность образования соединения TiN непосредственно на подложке.

2.2. Особенности метода получения субмикронных пленок TiN

В процессе реализации метода электродугового распыления был выявлен недостаток базовой версии установки УВНИПА. На входе паромасляного насоса с большой скоростью откачки был установлен высоковакуумный пневматический затвор, отделяющий входной патрубок насоса от рабочей камеры, который не обеспечивал постепенного изменения скорости откачки рабочего объема.

Известно, что при давлениях, обычно используемых при электродуговом распылении, эффективность диффузионных насосов невысока и обратный поток паров диффузионных масел может быть довольно ощутимым. Ловушки неспособны предотвратить этот поток, поскольку их пластины разделены расстояниями, равными, при обычно используемых давлениях, нескольким длинам свободного пробега молекул. В связи с этим необходимо вводить дросселирование между рабочей камерой и ловушкой. Это легче всего достичь, используя высоковакуумный затвор как вентиль.

Поэтому был изготовлен электромеханический затвор с редуктором (рис. 29), 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. Остаточные газы (кислород, пары воды и др.) вступают в химическую реакцию с атомами титана на поверхности пленки как в процессе напыления, так и после, когда атомы остаточного газа адсорбируются на пленке. Причем негативное влияние остаточных газов на свойства тонких пленок тем больше, чем меньше толщина пленок. Отсутствие натекания - существенное условие образования качественных пленок TiN. Кроме того, при давлениях, обычно используемых при дуговом распылении, содержание

кислорода в остаточной газовой среде является довольно ощутимым. Кислород при распылении легко вступает в химическую реакцию с титаном, образуя в пленке нитрида титана окись титана, что не обеспечивает получения однофазных пленок нитрида титана наноразмерной толщины.

В связи с этим при получении пленок нитрида титана применялись меры минимизации натекания в вакуумную камеру. Перед началом эксперимента вакуумную камеру откачивали до предельного разряжения (2×10^{-4} Па), чтобы убедиться в отсутствии натекания.



Рис. 29. Фотография электромеханического затвора

Затем путем последовательного открывания вентиля подачи азота и закрывания высоковакуумного электромеханического затвора устанавливали стабильное давление в камере.

В наших экспериментах в качестве подложек использовался 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 титана поверхность подложек подвергалась обработке ионами аргона при давлении в вакуумной камере 1×10^{-2} Па течение 15 минут. После ионной очистки производилась дополнительная откачка камеры до давления 6×10^{-4} Па. В откачанную камеру производился напуск пропана с помощью игольчатого вентиля. Нанесение пленок проводилось при токе дуги 60-70 А, температура осаждения не превышала 80° С. Отрицательный потенциал смещения, подаваемый на образец, составлял 150 - 200 В.

Для анализа структурных особенностей покрытий использовали метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Описание метода РОР можно найти в работах [43,44]. 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 -2000 кэВ, располагался под углом 120° - 160° относительно направления падающего пучка. Анализ экспериментальных спектров проводился с помощью программы SIMNRA. Толщину пленок определяли по РОР – спектрам.

Известно, что при использовании в вакуумных установках диффузионных насосов содержание углерода в остаточной газовой среде может быть довольно ощутимым. В связи с этим была исследована вероятность химического взаимодействия углерода с ионами титана вакуумной дуги на поверхности пленки в процессе электродугового осаждения титана. Источником ионов углерода являлся источник типа «Радикал». В процессе электродугового распыления титанового катода в источник «Радикал» подавался пропан, и полученные в результате разложения молекул углеводорода положительные

ионы углерода вытягивались из источника в вакуумную камеру, создавая направленные потоки частиц.

На рис. 30 показан типичный спектр POP исходной структуры Si(подложка)/Ti. В соответствии с зависимостью энергии обратно рассеянных ионов от типа атомов, находящихся вблизи поверхности пленки, спектры Ti и C располагаются в диапазонах значений каналов 600-700 и 200-250 соответственно. Наличие пика углерода свидетельствует об образовании углерода в пленке в процессе осаждения титана.

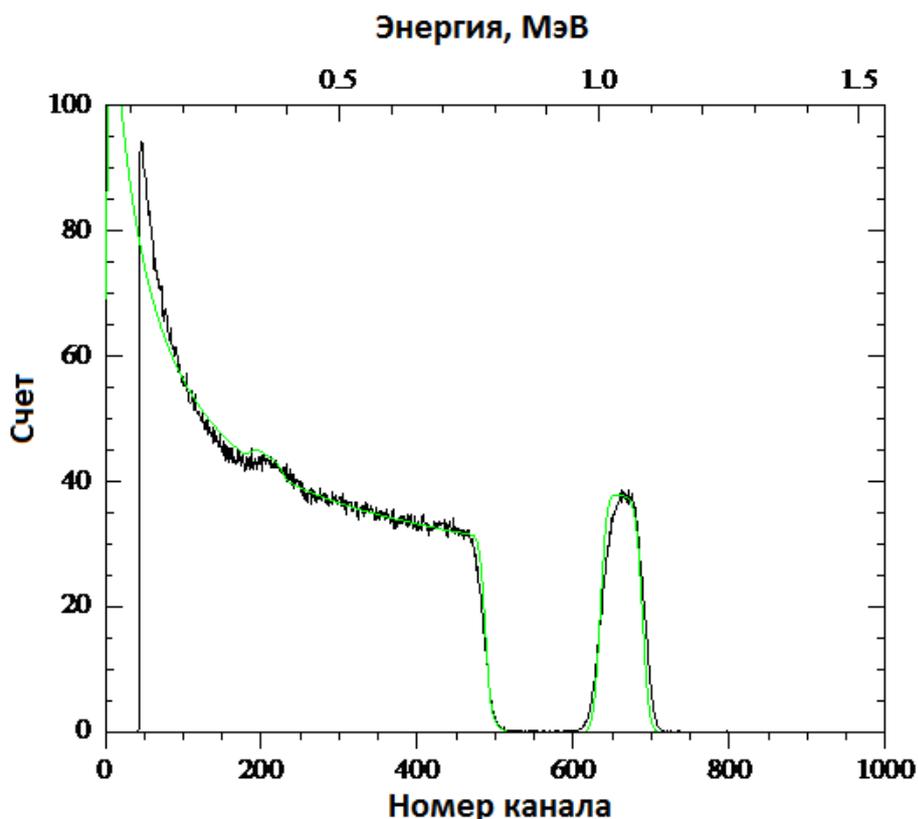


Рис. 30. POP - спектры ионов He^+ от образца Si/Ti до облучения.

Как показал проведенный нами рентгенофазный анализ, в процессе распыления титана в атмосфере пропана образование фазы карбида титана не происходит. Также был исследован фазовый состав полученных титановых покрытий после облучения ионами углерода. Источником углерода являлся источник ионов типа «Радикал». На образец подавалось отрицательное напряжение – 600 В, время облучения было равно 20 минут.

На рис. 31 показан POP - спектр структуры Si/Ti после бомбардировки ионами углерода.

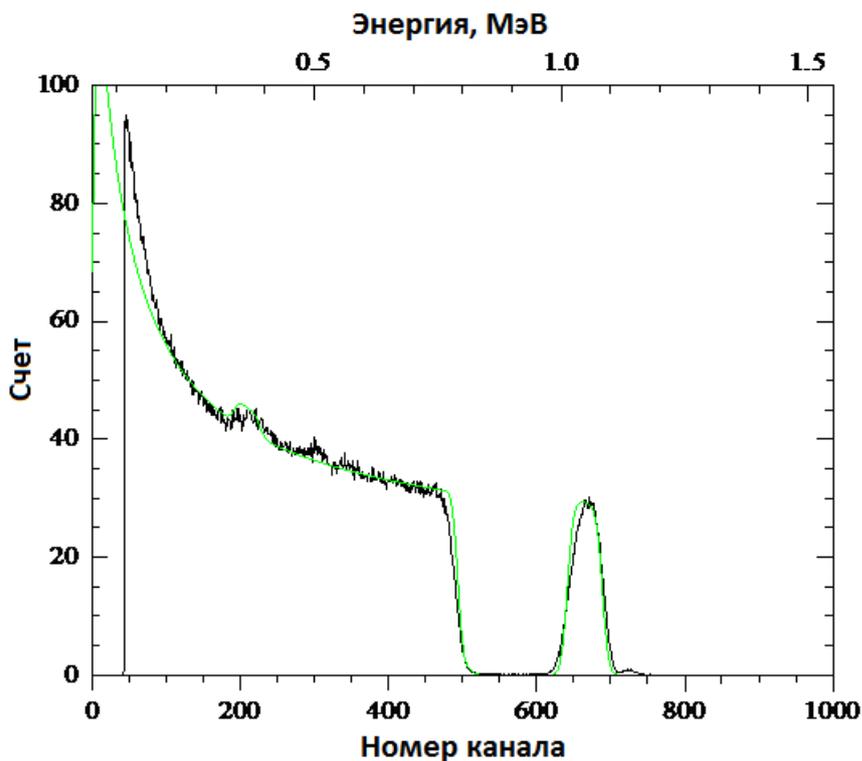


Рис. 31. POP - спектры ионов He⁺ от образца Si/Ti после облучения.

Анализ POP-спектров (рис.30,31) показал, что содержание углерода в пленках после бомбардировки ионами углерода увеличилось с 43 ат.% до 62 ат.%, а толщина пленок уменьшилась с 100 нм до 90 нм. Полученные данные позволяют предположить, что в процессе бомбардировки ионы углерода из плазмы диффундируют в объем пленки, и в результате этого пленка титана насыщается атомами углерода. При этом Ti не взаимодействует с углеродом.

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. 32,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 испарителя (рис. 32,б), что позволило улучшить отвод тепла от катода, устранить его чрезмерный нагрев, и, таким образом, существенно понизить содержание капельной фазы в плазменном потоке.

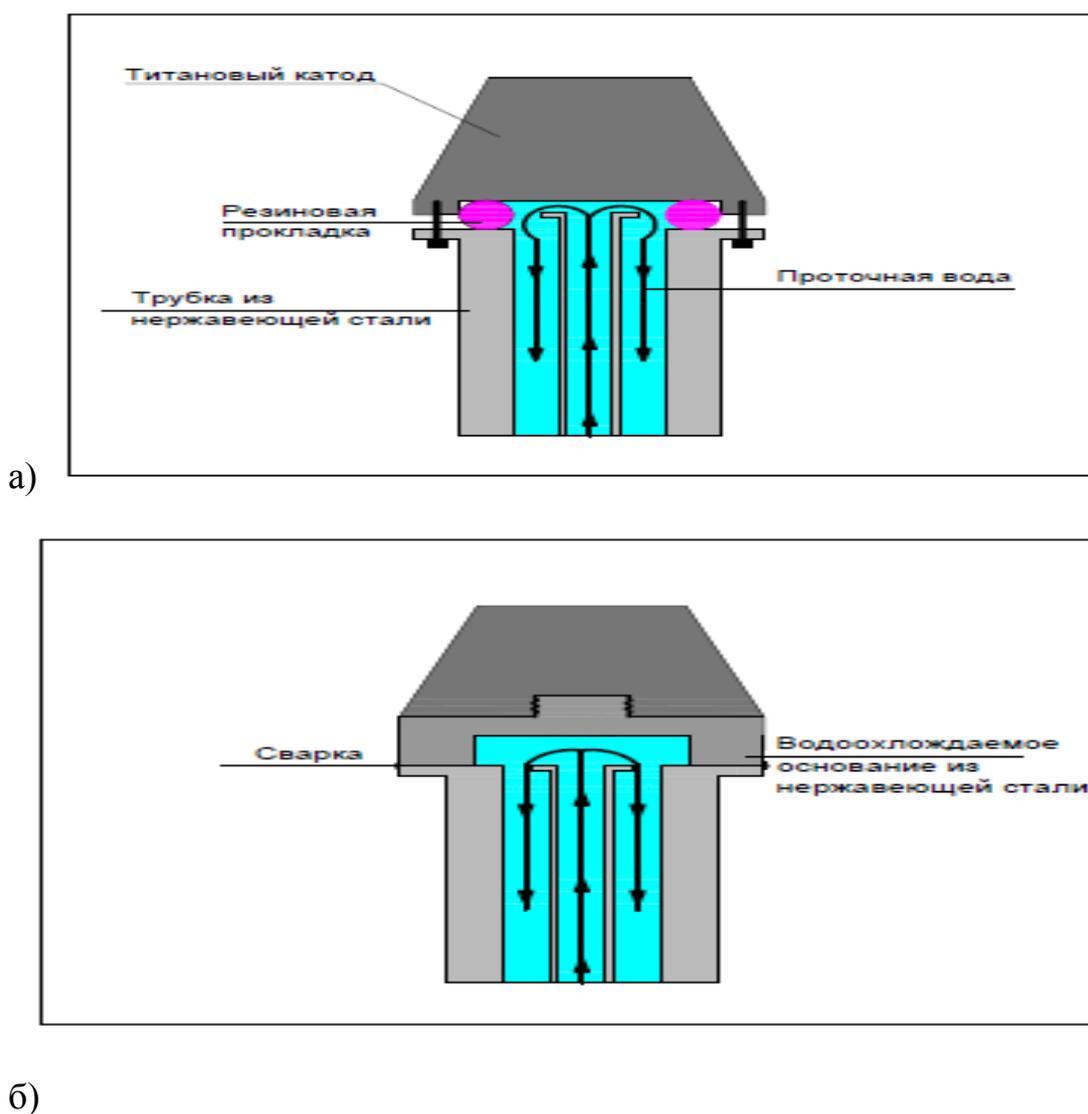
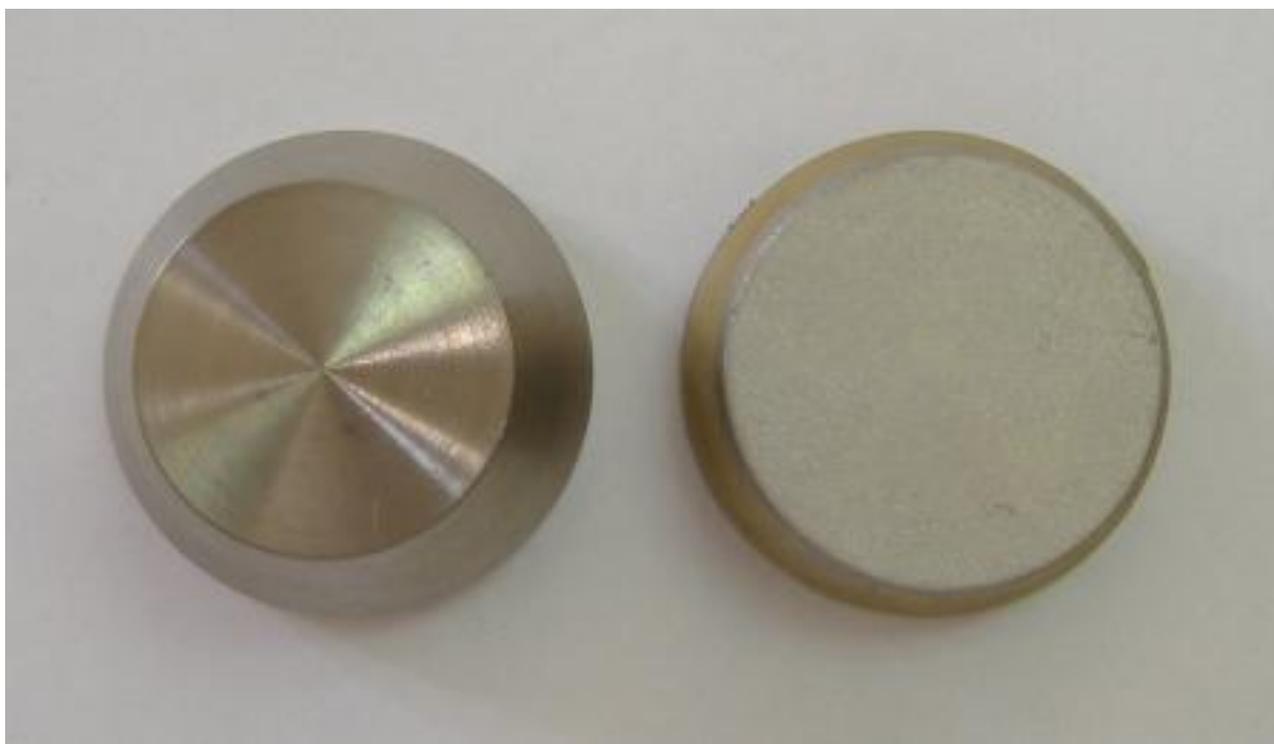


Рис. 32. Конструкция электродугового испарителя: а) - базового, б) – модернизированного.

Скорость нанесения пленок нитрида титана непостоянна, потому что в процессе распыления происходит равномерная эрозия материала из

двигающихся катодных пятен на торце титанового катода, имеющего форму усеченного конуса, и, таким образом, площадь торца увеличивается (рис. 33). Это приводит к тому, что при заданном давлении в камере плотность потока ионов титана неконтролируемо уменьшается.



а)

б)

Рис. 33. Фотография титанового катода до (а) и после (б) электродугового распыления.

В результате этого скорость осаждения титана на подложку не может быть согласована с подачей активного газа (азота), что не обеспечивает получение однофазных пленок TiN в процессе напыления.

Перед процессом осаждения пленок TiN стенки вакуумной камеры обезгаживались путем прогрева в вакууме при температуре около 40°C . Также применение вымораживающей ловушки с жидким азотом для поглощения паров масла и воды позволяло получить давление в камере порядка 2×10^{-4} Па.

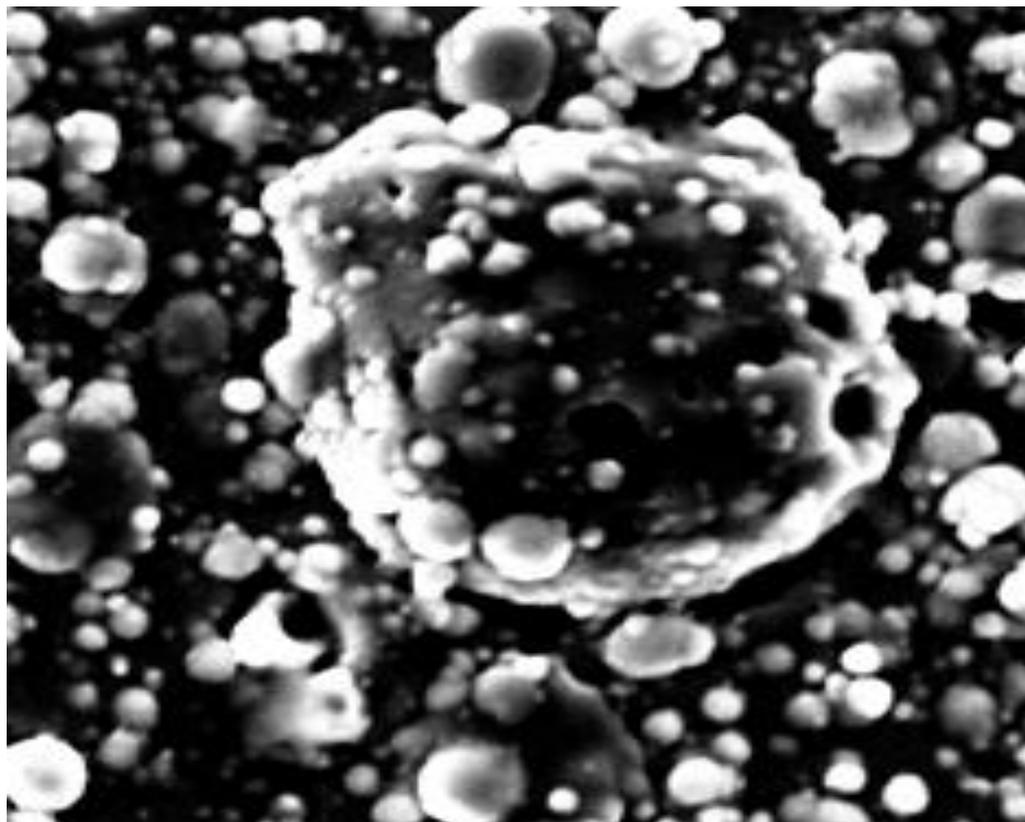
Известно, что в титановом катоде марки ВТ1-0 растворено незначительное количество кислорода. Поэтому для очистки катода от

кислорода и других загрязнений проводилось электродуговое распыление нового катода.

Так как обычно титановая дуга не сразу устанавливается при включении напряжения, то в первый момент времени применялось экранирование подложки с помощью заслонки. Заслонка позволяла экранировать катод в процессе его обезгаживания. После установления дуги заслонка удалялась с помощью вращения карусели.

Главным недостатком вакуумно-дугового метода является присутствие в плазменном потоке жидких капель, которые являются источником структурных дефектов, что делает невозможным создание многослойных структур в интегральных микросхемах вследствие того, что для изготовления элементов микроэлектроники необходимы пленки TiN с поверхностью высокого качества. Магнитная сепарация титановой плазмы широко используется для уменьшения количества микрокапель титана в плазменном потоке. Между тем, этот способ является недостаточно изученным. Так, работе [40] показано, что используемый на серийной установке ННВ-46.6И метод магнитной сепарации не является достаточным для получения пленок нитрида титана с гладкой поверхностью (рис. 34).

Поэтому исследование влияния магнитного поля на содержание капельной фазы в осажденных пленках TiN является актуальным.



10 мкм

Рис. 34. Фотография поверхности пленки TiN с микрокаплями титана, полученной на установке ННВ-46.6И [40].

В наших экспериментах использовались модернизированный электродуговой испаритель и магнитные поля, которые позволяют отфильтровывать из потока микрокапли титана.

На рисунке 35 (а,б) показано типичное изображение титановой плазмы в магнитном поле. Видно, что магнитное поле испарителя направляет поток ионов в сторону подложки. В то же время все микрокапли движутся прямо мимо подложки.

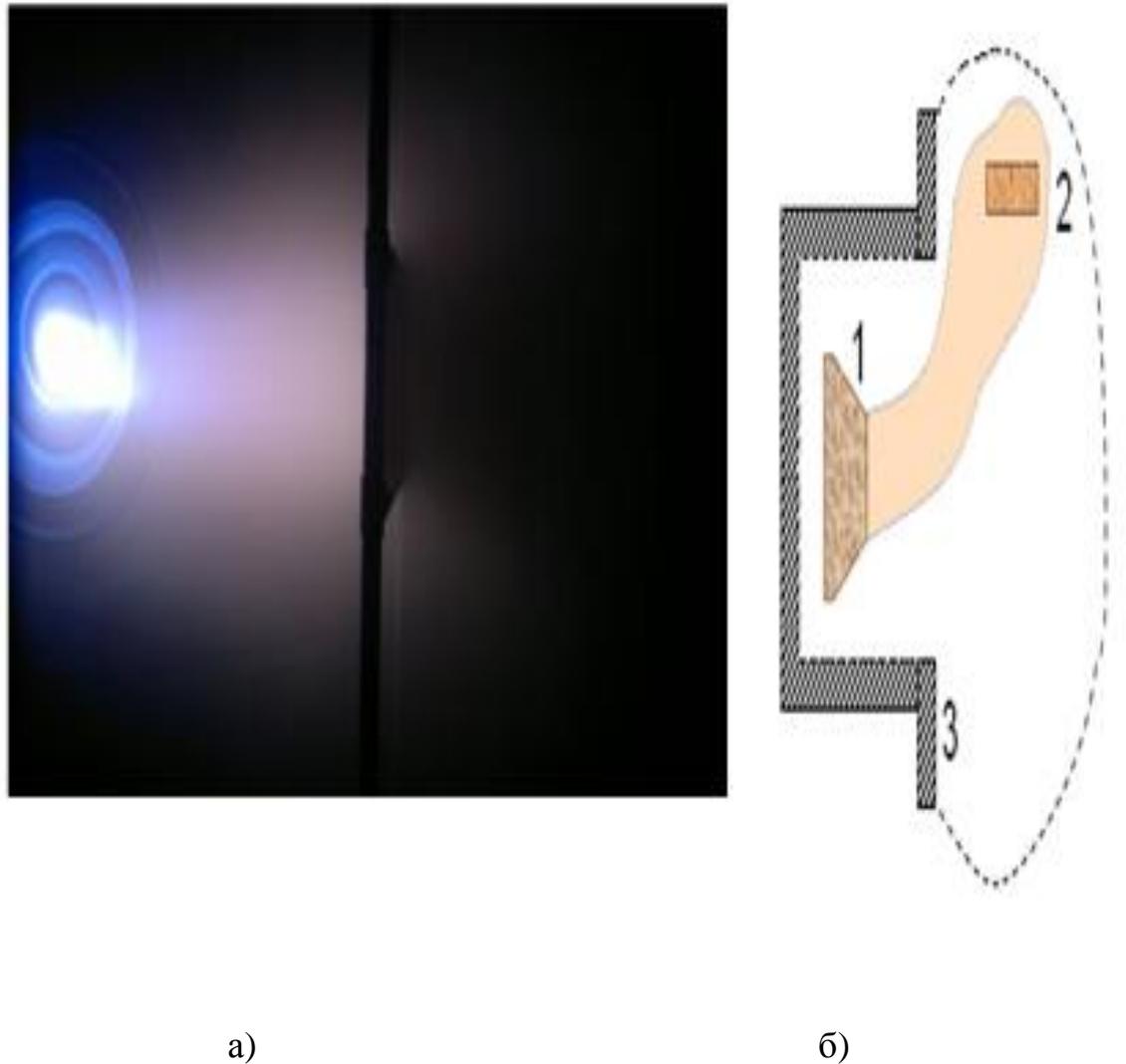


Рис. 35. Фотография (а) и схема (б) плазменного пучка в магнитном поле:
(1-катод; 2-подложка; 3-анод).

Это подтверждается исследованиями поверхности пленок TiN с помощью растрового электронного микроскопа IEOLJSM-6610L (рис. 36).

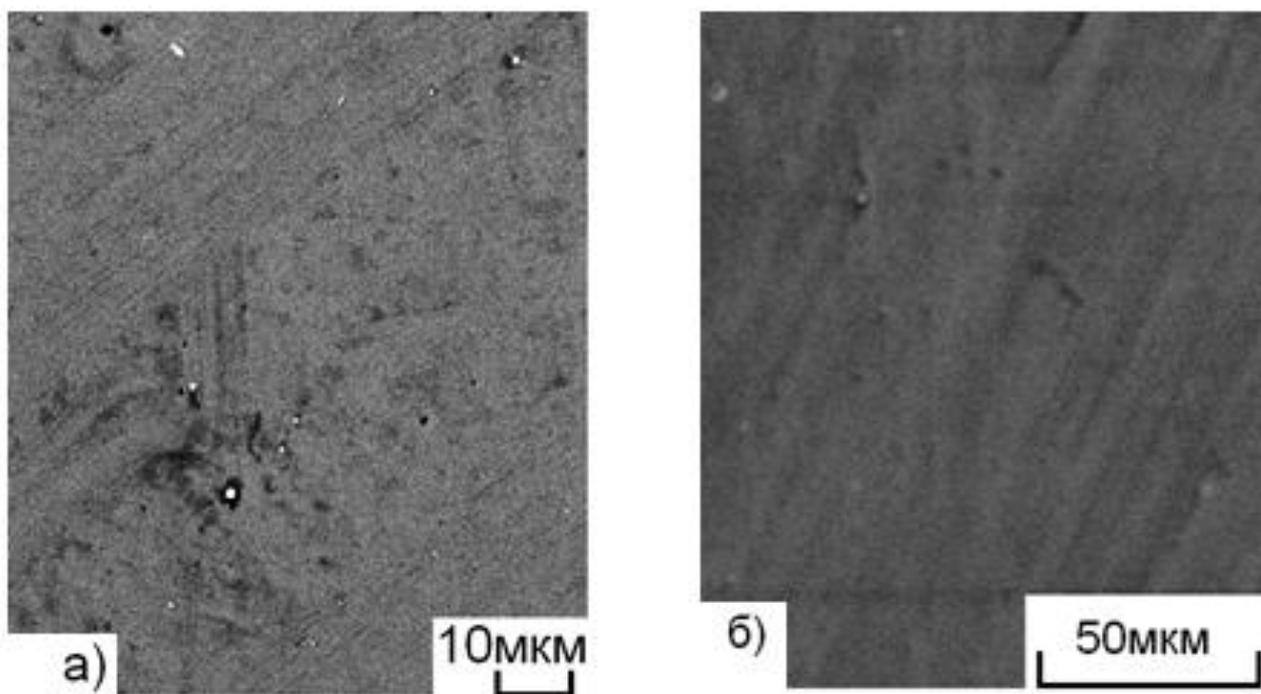


Рис. 36. РЭМ-изображение поверхности пленки TiN с увеличением: а) $\times 1000$, б) $\times 500$.

Наноразмерные пленки нитрида титана TiN находят все более широкое применение в микроэлектронике. При этом требования к плоскостности этих пленок возрастает. Из литературы известно, что морфология поверхности подложки играет определяющую роль при росте пленок.

В связи с этим мы исследовали влияние неоднородности поверхности кремния на форму поверхности пленок TiN .

Пленки TiN были получены на подложках из пластин кремния марки КДБ-20 с ориентацией (100) электродуговым методом. Напыление пленок осуществлялось при рабочем давлении азота 5×10^{-2} Па.

На рис. 37 приведено АСМ - изображение фрагмента поверхности пленок TiN.

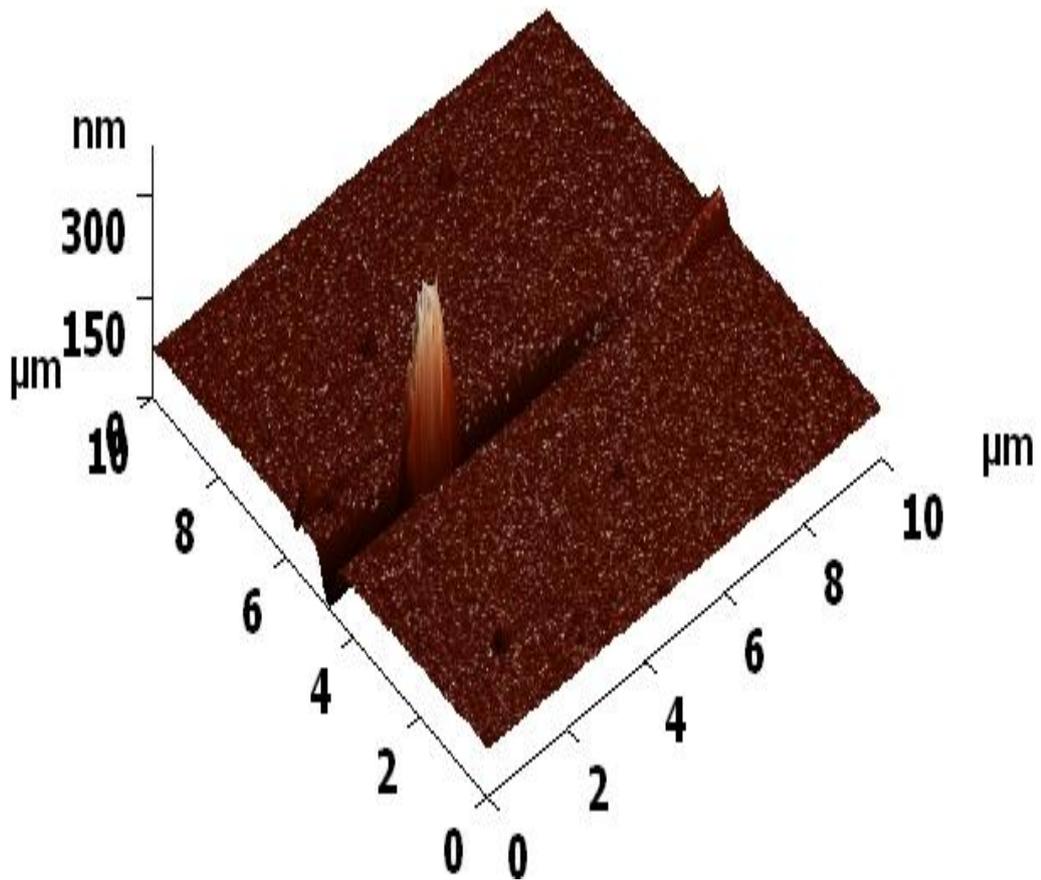


Рис. 37. АСМ - изображение участков поверхности пленки TiN.

На этом рисунке хорошо видны неоднородности поверхности пленок, имеющие форму пиков, расположенных на дефектах поверхности кремниевой подложки в виде царапин, выколов. По-видимому, это обусловлено тем, что при напылении молекулы TiN закрепляются преимущественно на дефектах, что приводит к неравномерному распределению молекул по поверхности подложки и в результате этого – к повышенному разбросу толщины пленки по поверхности подложки.

Таким образом, дефекты поверхности кремния в виде царапин существенно влияют на форму поверхности пленок. Для того, чтобы добиться плоскостности субмикронных пленок TiN, необходимо ликвидировать на поверхности кремниевой подложки имеющиеся неровности.

Резюме

Использование модернизированного электродугового испарителя и магнитной сепарации титановой плазмы позволяет получить субмикронные пленки нитрида титана с гладкой поверхностью без микрокапель титана. Недостатком данного метода является то, что в процессе напыления пленок неконтролируемо изменяется скорость распыления титанового катода. В результате этого скорость осаждения титана на подложку не может быть согласована с подачей активного газа (азота).

ГЛАВА 3. СУБМИКРОННЫЕ ПЛЕНКИ НИТРИДА ТИТАНА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Исследование фазового состава пленок на основе TiN

Особенностью вакуумно-плазменного метода является то, что физико-механические свойства и структурные особенности покрытия сильно зависят от изменения технологических параметров процесса осаждения [45-48]. Так, при росте отрицательного потенциала, подаваемого на подложку, увеличивается концентрация титана в пленке на основе нитридов титана и хрома, что приводит к увеличению коррозионной стойкости покрытия [45]. В тоже время некоторые вопросы, в частности, влияние давления реакционного газа (азота) на структурные особенности субмикронных пленок нитрида титана недостаточно изучены.

В данной работе проводилось исследование фазового состава пленок на основе нитрида титана, полученных электродуговым распылением титанового катода при различных давлениях азота в вакуумной камере. В качестве подложек использовались пластины кремния КДБ-20 с ориентацией (100). Нанесение пленок проводилось при токе дуги горения катода 60 А, температура осаждения не превышала 80⁰ С. Отрицательный потенциал смещения, подаваемый на образец, составлял 150 В. Толщина покрытий для всех образцов соответствовала интервалу 0.1-0.3 мкм.

Исследуемые покрытия были получены в оптимальном диапазоне давлений азота в камере ($7 \times 10^{-1} - 5 \times 10^{-2}$) Па. Использование азота в вакууме выше 5×10^{-2} Па приводит к образованию в осажденной пленке в основном титановой фазы из-за дефицита ионов азота. При давлении азота в вакууме ниже 7×10^{-1} Па образование TiN подавляется из-за резкого снижения количества ионов титана и дополнительного увеличения жидких капель титана в плазменном потоке.

На рис. 38 приведено характерное АСМ - изображение фазового контраста участка поверхности пленки TiN, полученное с помощью атомного силового микроскопа «Интегра АУРА». Использовались кремниевые кантилеверы марки NSG 01/20.

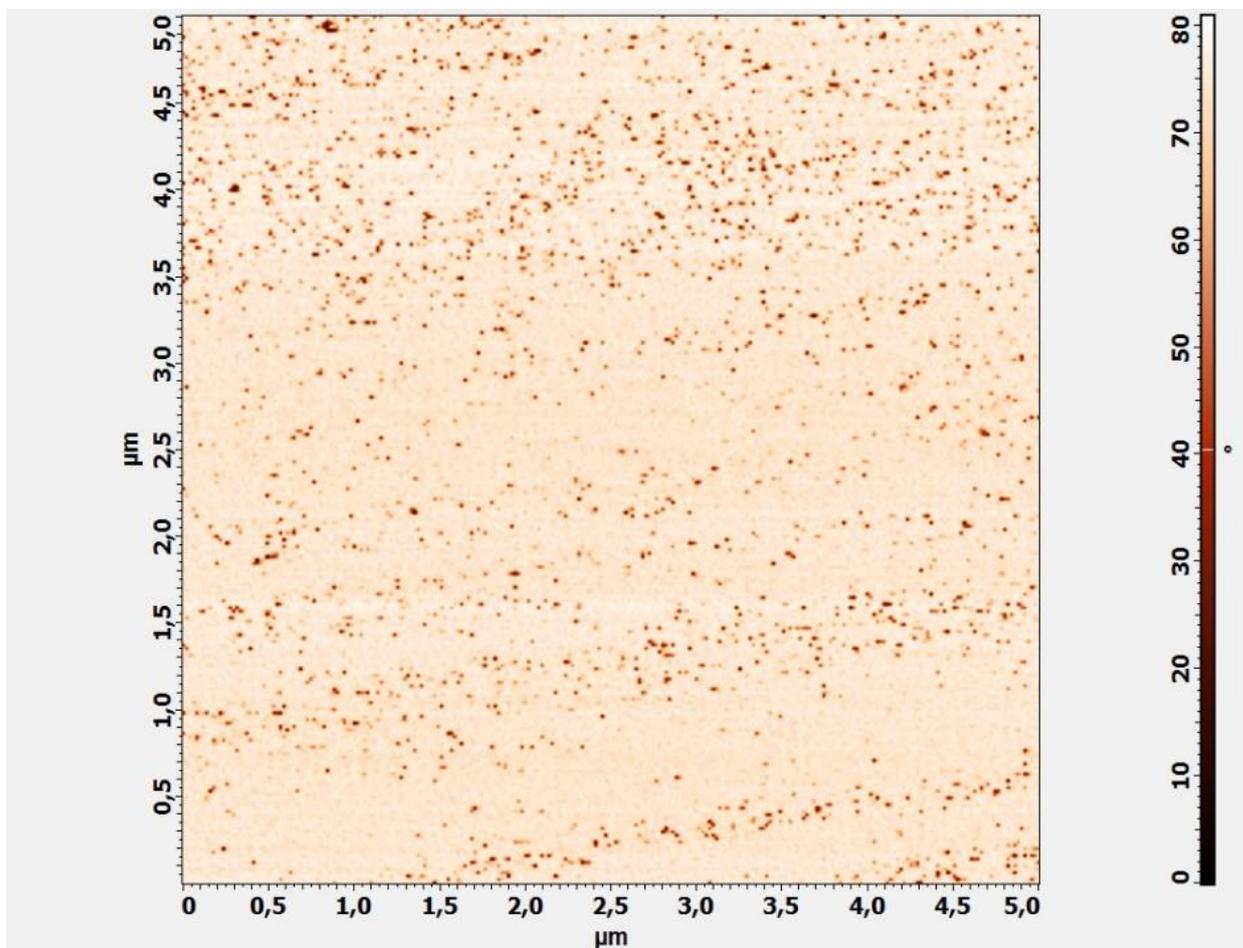


Рис. 38. АСМ - изображение фазового контраста участка поверхности пленки TiN.

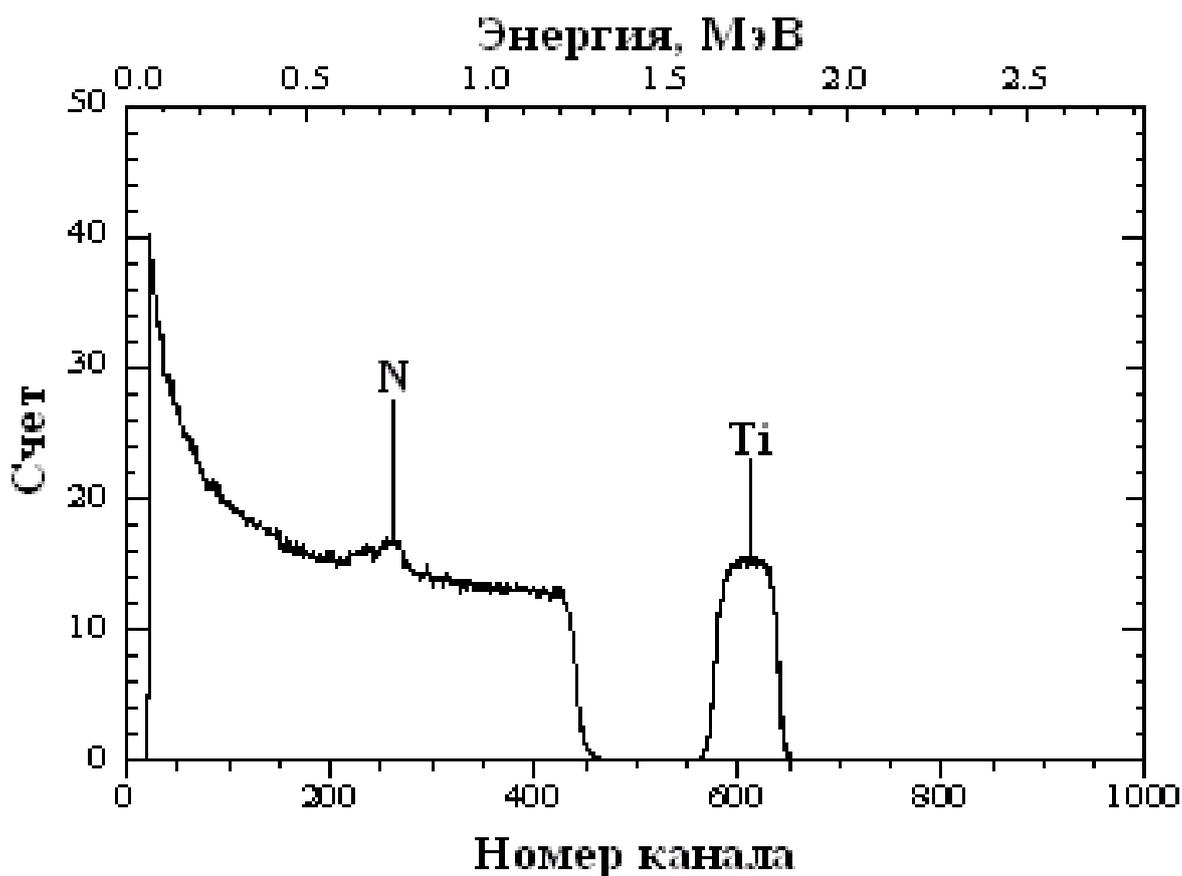
На изображении фазы имеют ярко выраженные темные области, что свидетельствует о неоднородности поверхности по своим химическим свойствам. Темные области на микрофотографии соответствуют нанокластерам титана с размерами от 20 до 50 нанометров, внедренным в пленку TiN.

На рис. 39 приведены РОР - спектры от образцов кремния с пленками TiN, полученных при разных давлениях азота. На спектрах видны пики обратного рассеяния ионов гелия на атомах титана и азота. Проведенный

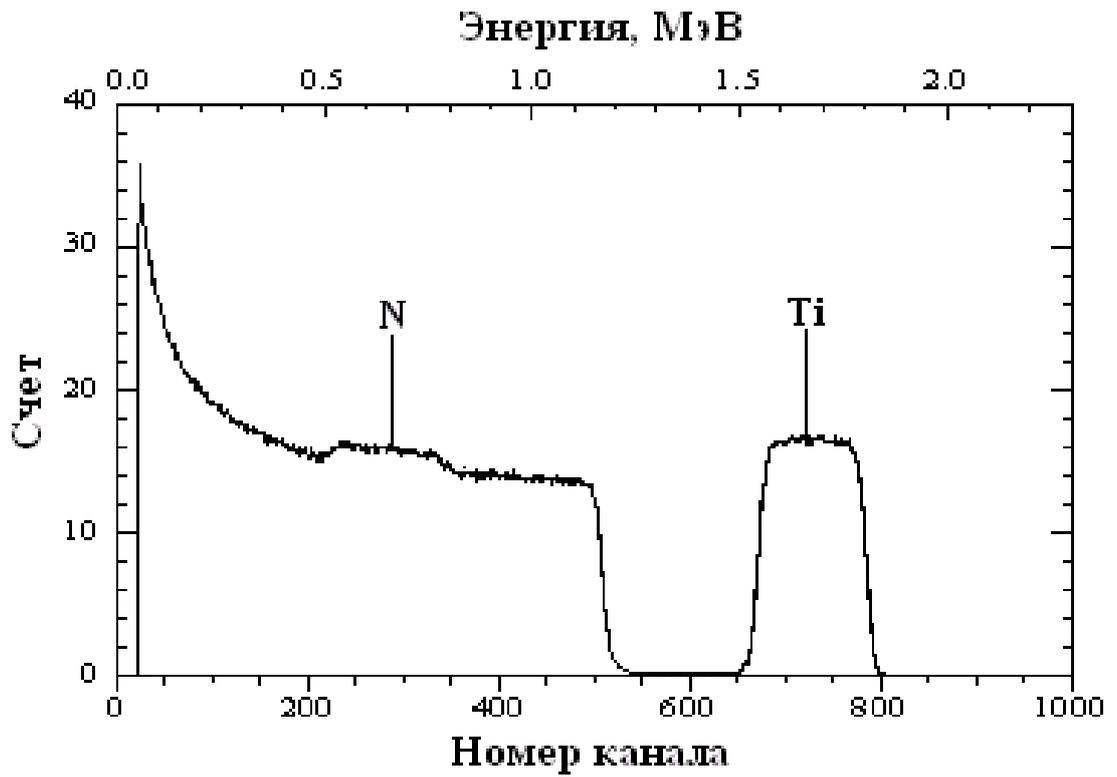
рентгенофазный анализ показал, что покрытия по строению представляют собой поликристаллическую фазу стехиометрического состава TiN.

Приняв во внимание эти данные, определив из РОР - спектров содержание титана и азота, можно найти соотношение между составными фазами пленки: титаном и нитридом титана. Согласно расчету на основании полученных данных в пленках, осажденных при давлениях азота 7×10^{-1} Па, 1×10^{-2} Па, 5×10^{-2} Па, содержание титановой фазы составляет соответственно 11%, 14%, 17%.

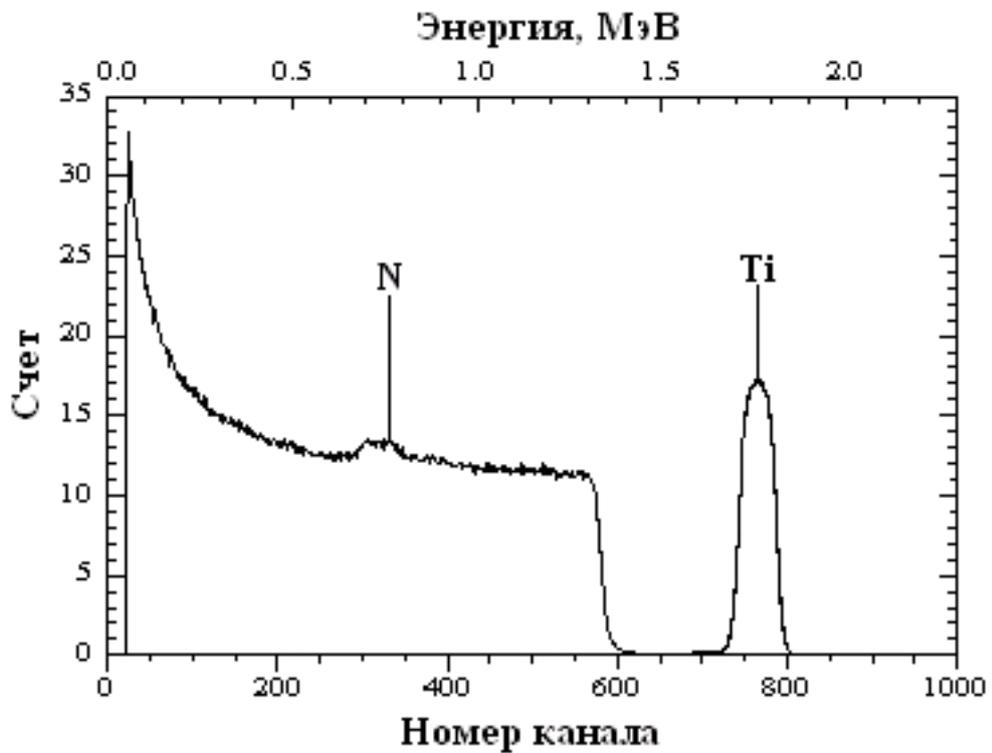
Таким образом, в осажденных вакуумно – дуговым методом пленках TiN субмикронной толщины присутствуют нанокластеры титана, количество которых возрастает с уменьшением давления азота.



a)



б)



в)

Рис. 39. ROR-спектры ионов гелия, рассеянных от образцов кремния с пленками TiN, полученных при давлении азота: а)- 7×10^{-1} Па; б)- 1×10^{-2} Па; в)- 5×10^{-2} Па.

На рис. 40 (а, б) приведено АСМ - изображение фазового контраста и топографии участка поверхности пленки размером 5x5 мкм.

По изображению топографии (рис. 40,б) были определены значения средней арифметической шероховатости R_a и средней квадратичной шероховатости S_q пленки нитрида титана.

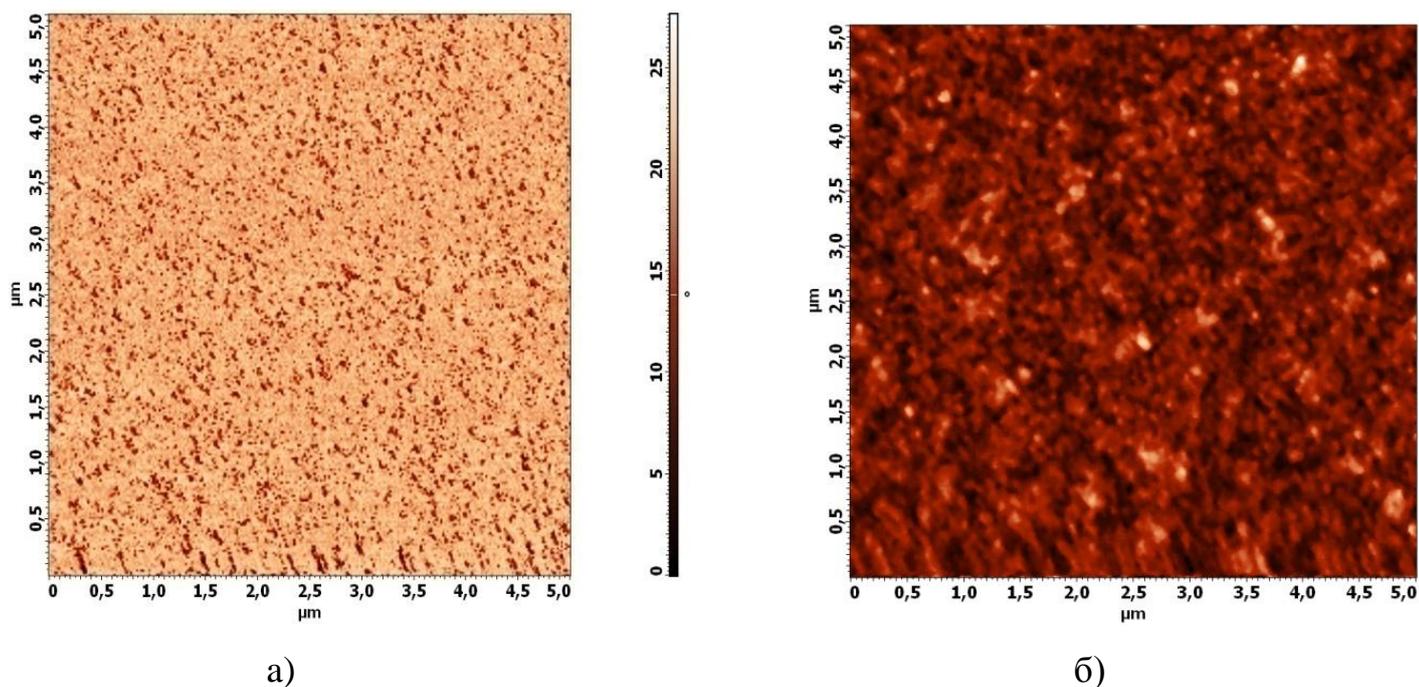


Рис. 40. АСМ - изображения фазового контраста (а) и топографии (б) участка поверхности пленки TiN размером 5×5 мкм.

Средняя арифметическая шероховатость R_a вычисляется по формуле:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|, \quad (4)$$

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

Средняя квадратичная шероховатость S_q вычисляется по формуле:

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad (5)$$

Согласно расчету на основании экспериментальных данных $R_a = 1.1$ нм, $S_q = 1.4$ нм.

3.2. Получение однофазных пленок TiN

Проводящие субмикронные покрытия на основе нитрида титана и титана используются в качестве буферных слоев для предотвращения диффузионного взаимопроникновения металлических компонентов в различных узлах электронной техники. При этом для формирования омических контактов с низкими контактными сопротивлениями однофазные пленки TiN более предпочтительны, поскольку работа выхода электронов из TiN меньше, чем из Ti [49,50].

Недостатком метода электродугового распыления титанового катода в атмосфере реакционного газа (азота) является то, что свойства образованных пленок очень чувствительны к изменению технологических параметров, в частности, твердость нитридных пленок существенно зависит от давления азота при синтезе [51].

Поэтому выбор оптимальных режимов в процессе напыления не обеспечивает получение пленок заданной структуры. В то же время известно, что ионное воздействие позволяет управлять электрофизическими параметрами тонких пленок.

В связи с этим нами был исследован химический и фазовый состав пленок нитрида титана на кремниевых подложках после облучения ионами азота.

Фазовый анализ покрытий проводился на рентгеновском дифрактометре "D2 PHASER" в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ. Рентгенограммы обрабатывались с помощью программы PDWin. О высокой разрешающей способности дифрактометра можно судить по рентгенограмме пленки нитрида титана толщиной 0.4 мкм на подложке из кварцевого стекла, имеющей дифракционные пики (111) и (200), характерные для фазы TiN с ГЦК решеткой типа NaCl (рис. 41).

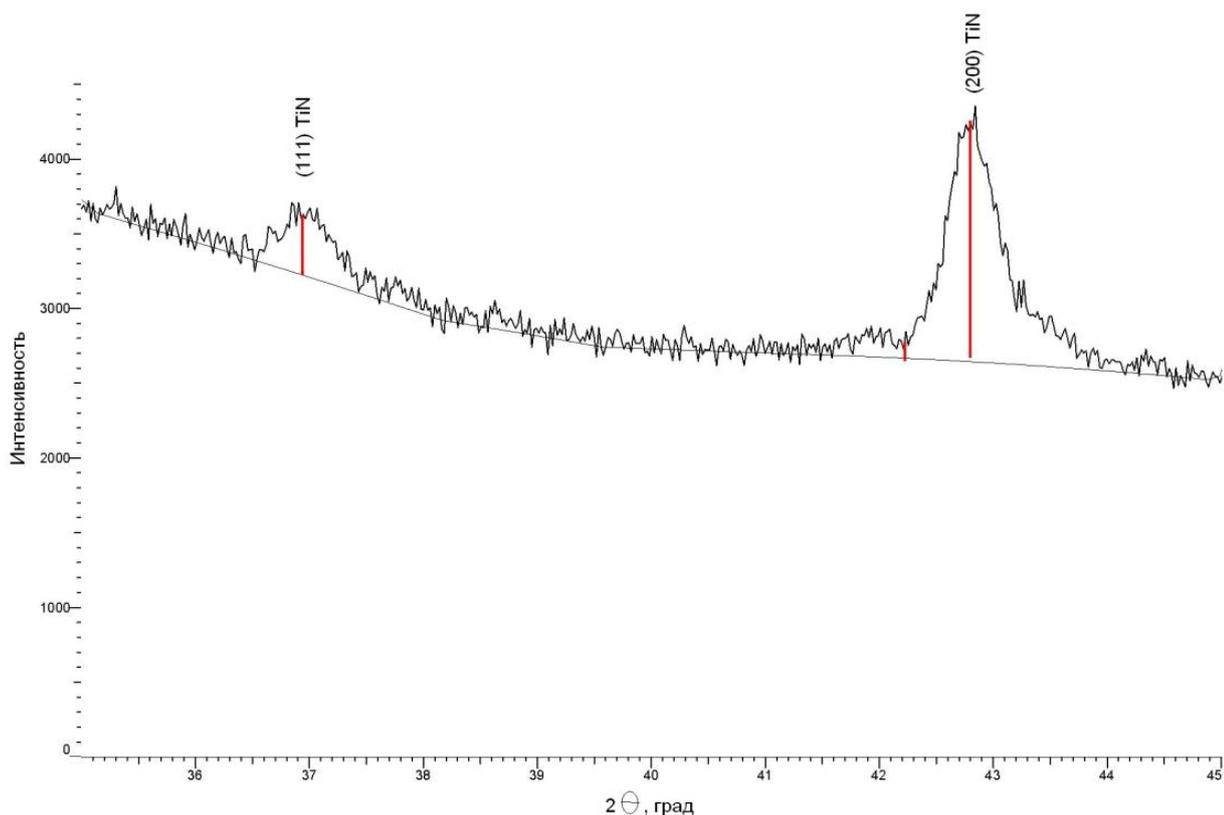


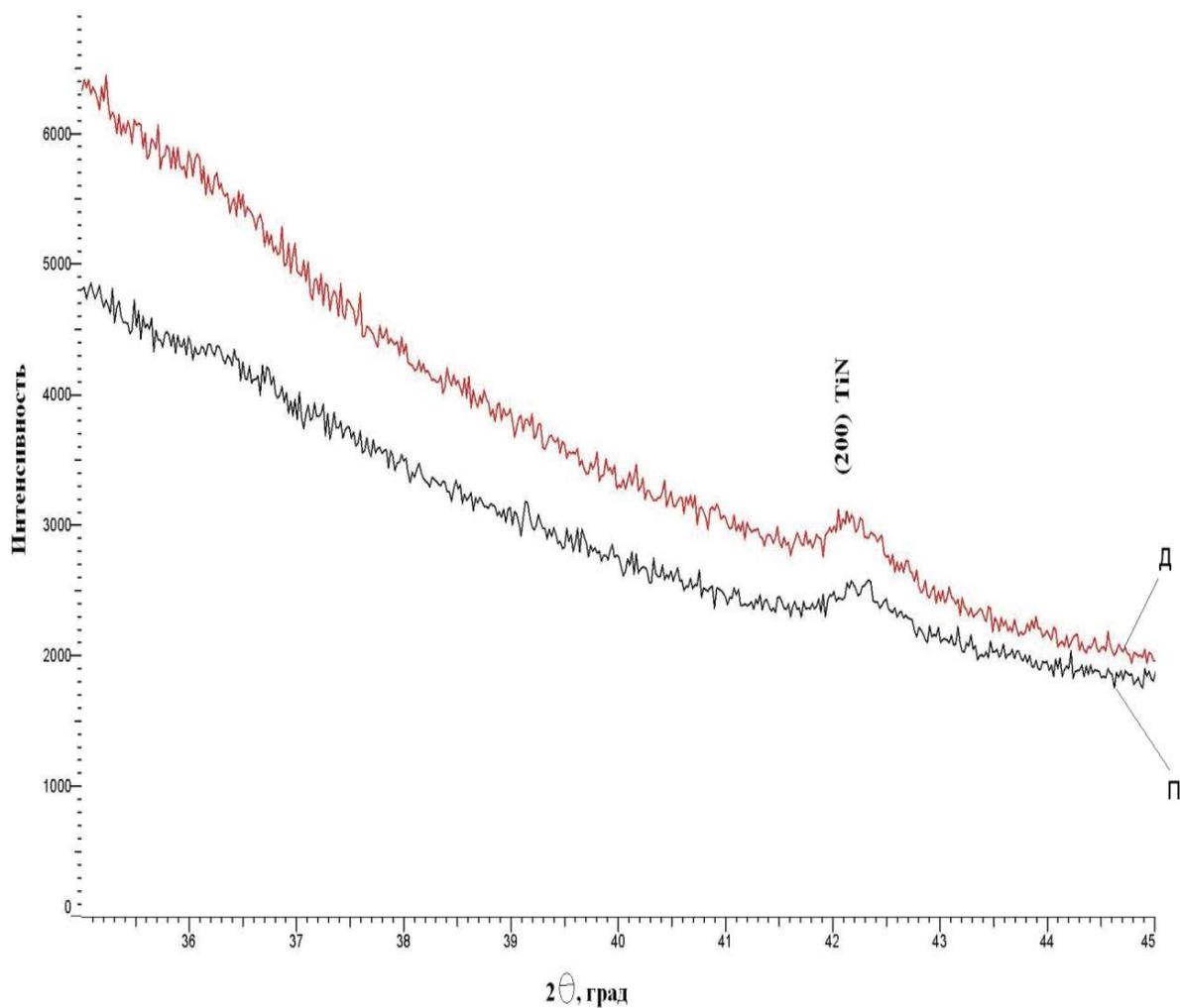
Рис. 41. Пример рентгенограммы пленки TiN

Из табл.3. видно, что значения межплоскостных расстояний d и брегговских углов отражения $2\theta^\circ$ согласуются с литературными данными для нитрида титана.

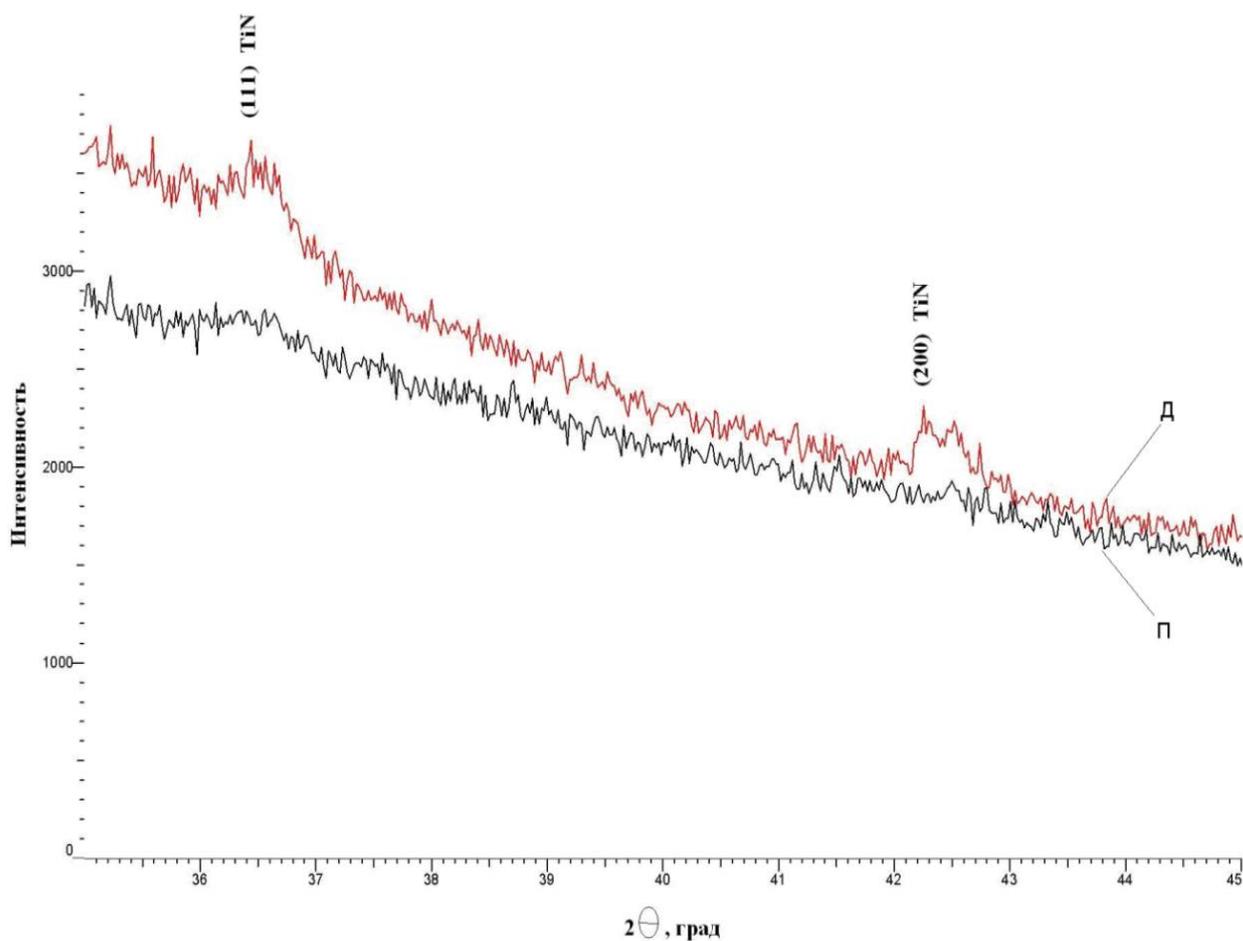
Таблица 3. Значения межплоскостных расстояний d и брегговских углов отражения 2θ для TiN.

(hkl)	Из рентгенограммы		Из база 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

Рентгенофазные исследования пленок нитрида титана на кремниевых подложках для двух образцов (№1, №2) показали наличие в них фазы TiN с ГЦК решеткой (рис. 42). После облучения образцов ионами азота не происходит появление других фаз в системе Ti-N, наблюдается лишь уменьшение интенсивности дифракционных линий (111) и (200) из-за уменьшения толщины пленок после облучения.



а)

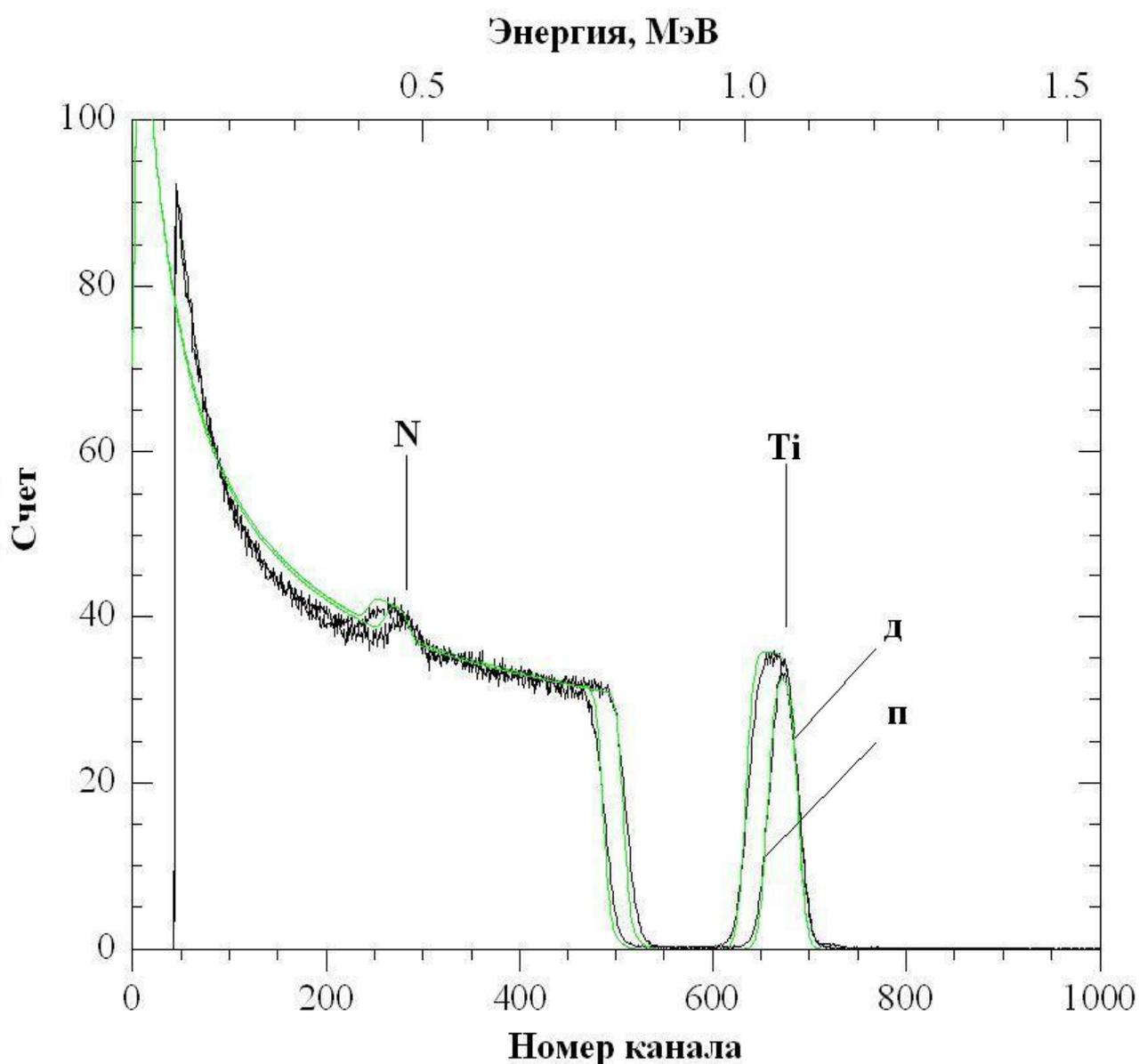


б)

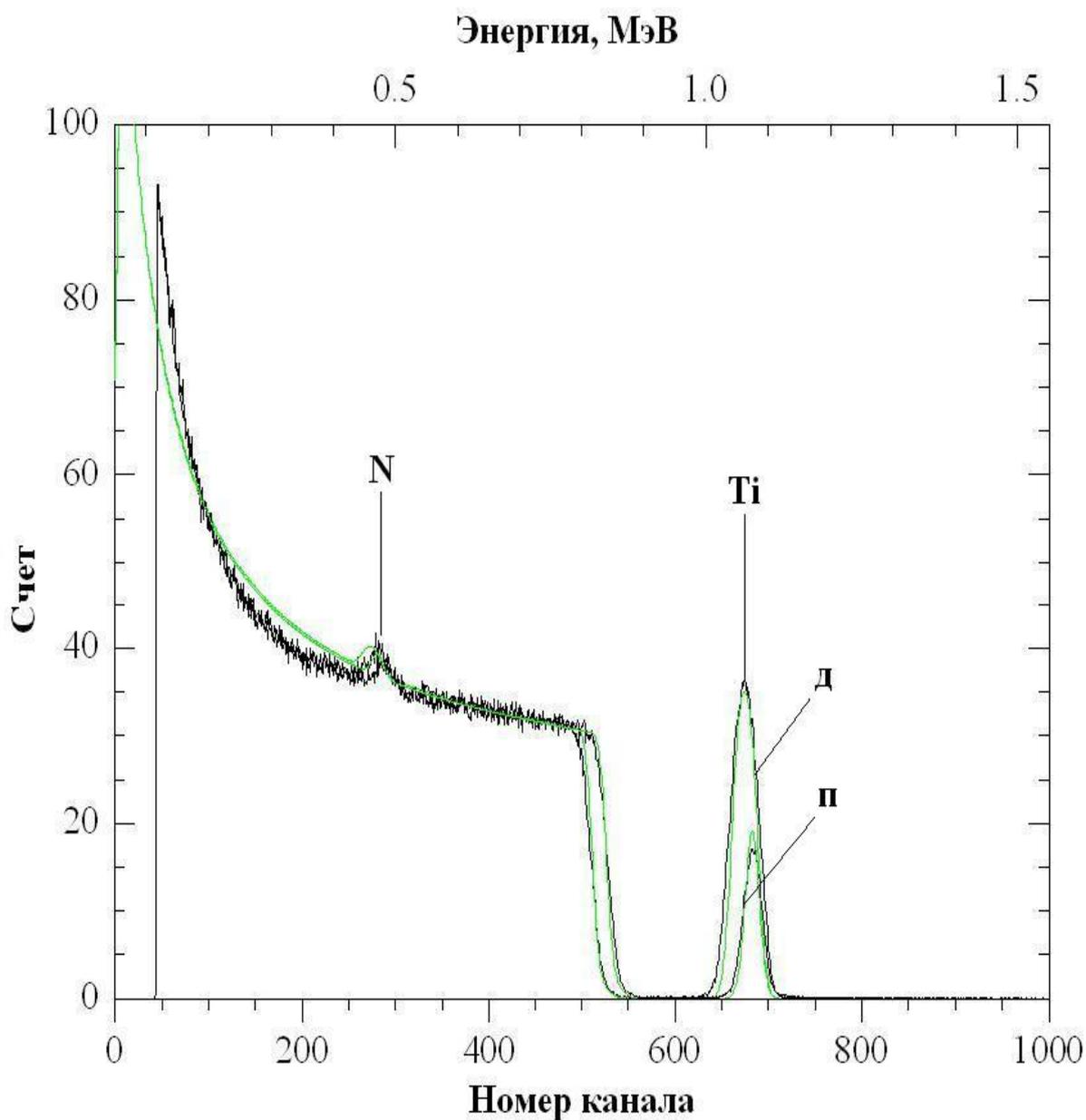
Рис. 42. Рентгенограммы образцов № 1(а) и № 2 (б) до (д) и после (п) облучения ионами азота

На рис. 43 приведены спектры РОР для образцов № 1 и № 2. Определив из РОР – спектров соотношение количества титана и азота, можно найти фазовый состав пленок. Расчет на основании экспериментальных данных показал, что в пленках присутствуют две фазы: TiN и Ti. Содержание титановой фазы в пленках до облучения составило 18 ат. % (№ 1) и 28 ат. % (№ 2), а после облучения уменьшилось до нуля. Также обнаружено, что после облучения их толщина уменьшилась с 160 до 100 нм (№ 1) и с 80 нм до 40 нм (№ 2). Кроме того, для образца № 2 содержание азота в пленке после облучения составило 25 ат.%, а для образца № 2 – 0 ат.%. Приведенный экспериментальный материал позволяет представить механизм изменения состава пленки в процессе облучения следующим образом. В процессе

бомбардировки ионами азота происходит частичное распыление осажденных пленок и химическое взаимодействие внедренных в пленку атомов азота с частицами титана. Азотирование избыточного титана происходит до тех пор, пока не образуется однофазная структура TiN. При дальнейшем облучении растет лишь концентрация атомов азота в межузельных позициях ГЦК фазы TiN.



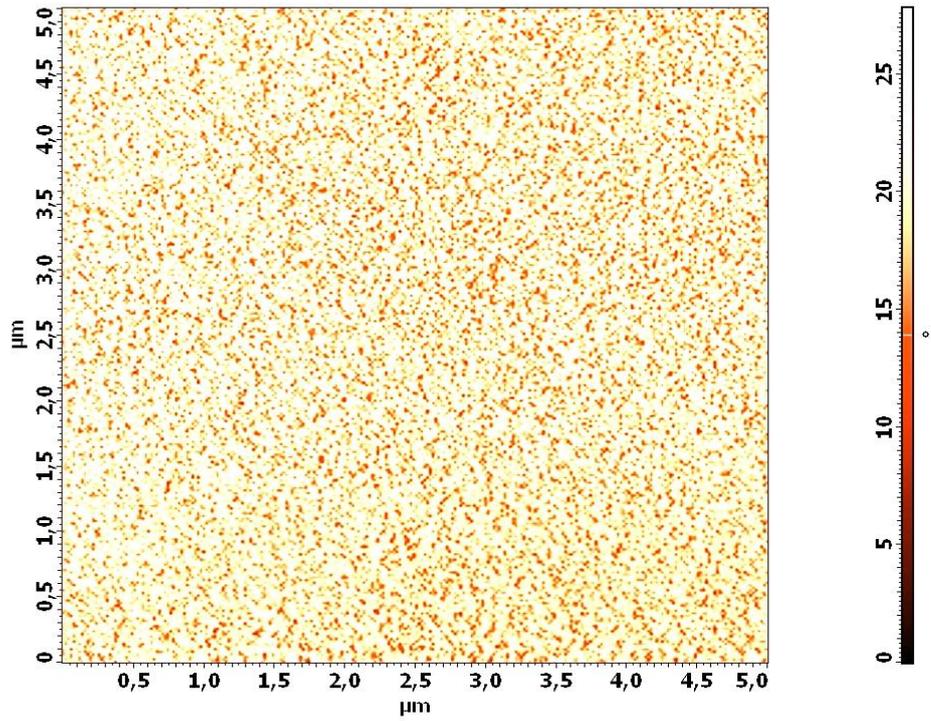
a)



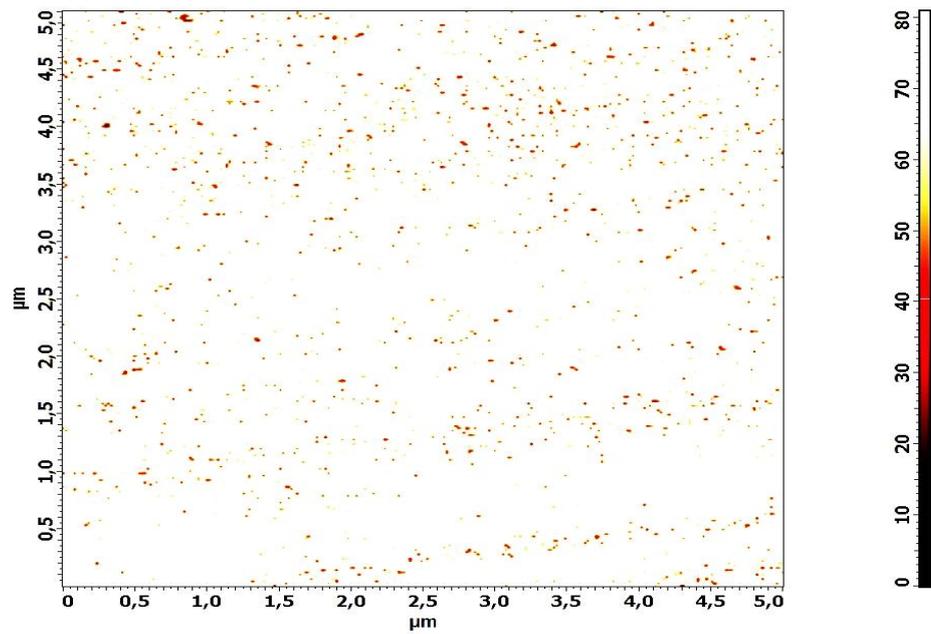
б)

Рис. 43. ROR-спектры ионов гелия, рассеянных от образцов № 1 (а) и № 2 (б) до (д) и после (п) облучения ионами азота

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.44). На микрофотографиях ясно видно уменьшение площади темных областей после облучения.



a)



б)

Рис.44. АСМ - изображения фазового контраста участка поверхности пленки TiN: а) пленка до облучения ионами азота; б) та же пленка после облучения ионами азота

В результате проведенных исследований установлено, что воздействие пучком ионов азота на двухфазную пленку состава TiN и Ti позволяет получить однофазные пленки состава TiN.

3.3. Получение пленок TiN барьерного типа

Защитные свойства пленок нитрида титана определяются количеством структурных дефектов (пор, микротрещин), которые являются дополнительными каналами для массопереноса. Известно, что 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.

Нами было исследовано изменение структуры пленки нитрида титана при увеличении толщины. Синтез нитрида титана проводился на модернизированной установке УВНИПА по стандартной методике электродугового распыления титанового катода в атмосфере азота. Катод был изготовлен из титана марки ВТ1-0. Камера напыления обезгаживалась путем прогрева в вакууме при температуре около 40° С. Применение вымораживающей ловушки с жидким азотом для поглощения паров масла, воды и пр. позволяло получить давление в рабочей камере порядка 2×10^{-4} Па без появления заметного натекания. В качестве подложки использовались образцы монокристаллического кремния КДБ-20 с ориентацией (100) и диаметром равным 56 мм. Пленку наносили при токе дуги горения катода равном 60 А, температура осаждения не превышала 80° С. Отрицательный потенциал смещения, подаваемый на образец, составлял 150 В. Изготовленные пленки исследовались на растровом электронном микроскопе JSM-638OLL. Измерение толщины пленки (высоты уступа, образованного краем пленки и подложки) проводилось с помощью микроинтерферометра МИИ-4М. Толщина пленки была измерена в трех точках (в центре и у краев). Для того чтобы, при прочих равных условиях, получить пленку различной толщины, подложка в процессе напыления не вращалась. Источником неоднородности пленки TiN по толщине являлась неоднородность потока ионов титана.

На рис. 45 показано РЭМ изображение пленки нитрида титана с различными значениями толщины. Видно, что в пленке, по существу, отсутствуют поры и микротрещины при толщине примерно 0.1 мкм. Слой толщиной ~ 0.2 мкм состоит из микроблоков, а при толщине ~ 0.3 мкм принимает форму сетки.

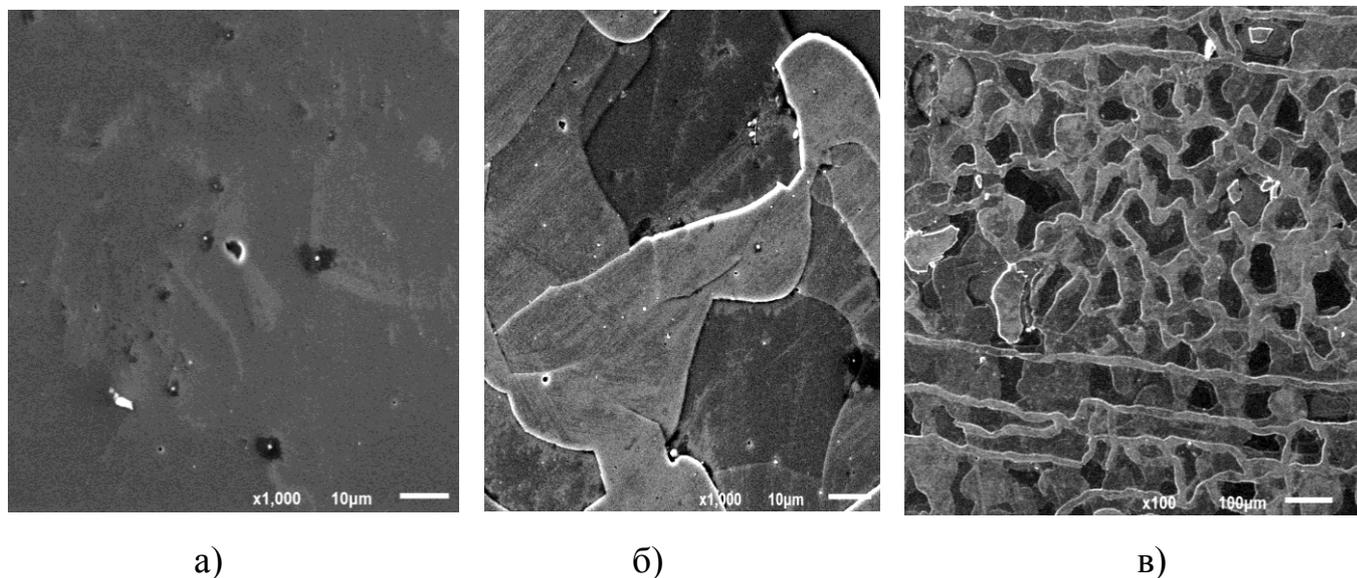


Рис. 45. РЭМ изображение пленок нитрида титана с разными значениями толщины: а-0.1 мкм; б-0.2 мкм; в-0.3 мкм

Наличие пор микронных размеров в пленке нитрида титана также подтверждается исследованиями рентгеновского микроанализа (рис. 46).

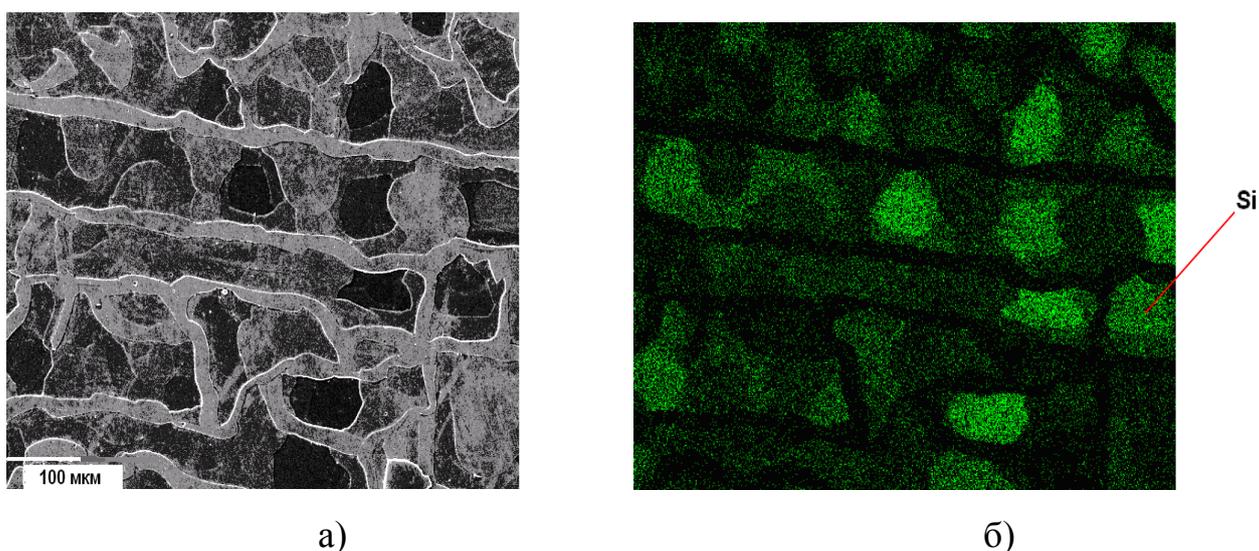


Рис. 46. РЭМ изображение поверхности пленки TiN (а) и карты распределения Si (б) в границах РЭМ изображения.

Как показывают наши исследования, механизм указанных изменений структуры пленки связан, по-видимому, с тем, что тонкая пленка нитрида титана находится в напряжении, которое возрастает по мере увеличения ее толщины [74]. Прогрев такой пленки благодаря высокой температуре титановой дуги способствует снятию этого напряжения посредством структурной перестройки, которая сопровождается появлением пор и микротрещин.

Таким образом, вакуумно-дуговым методом с магнитной сепарацией плазменного потока покрытие барьерного типа на основе нитрида титана получается при толщинах не более 0.1 мкм. С ростом толщины сплошной слой разрушается и формируется структура сеточного типа.

Научный и практический интерес представляет применение барьерного слоя нитрида титана для синтеза наноразмерных углеродных структур.

В связи с этим были получены гетероструктуры Si/TiN/C/Ni на пластине монокристаллического кремния с барьерным слоем нитрида титана (рис. 47). Углеродная и никелевая пленки осаждались на пленку TiN электродуговым способом.



Рис. 47. Схема структуры Si/TiN/C/Ni.

На рис. 48 представлен типичный POP-спектр гетероструктуры Si/TiN/C/Ni. На спектре видны пики обратного рассеяния ионов гелия на атомах никеля, титана, углерода и азота.

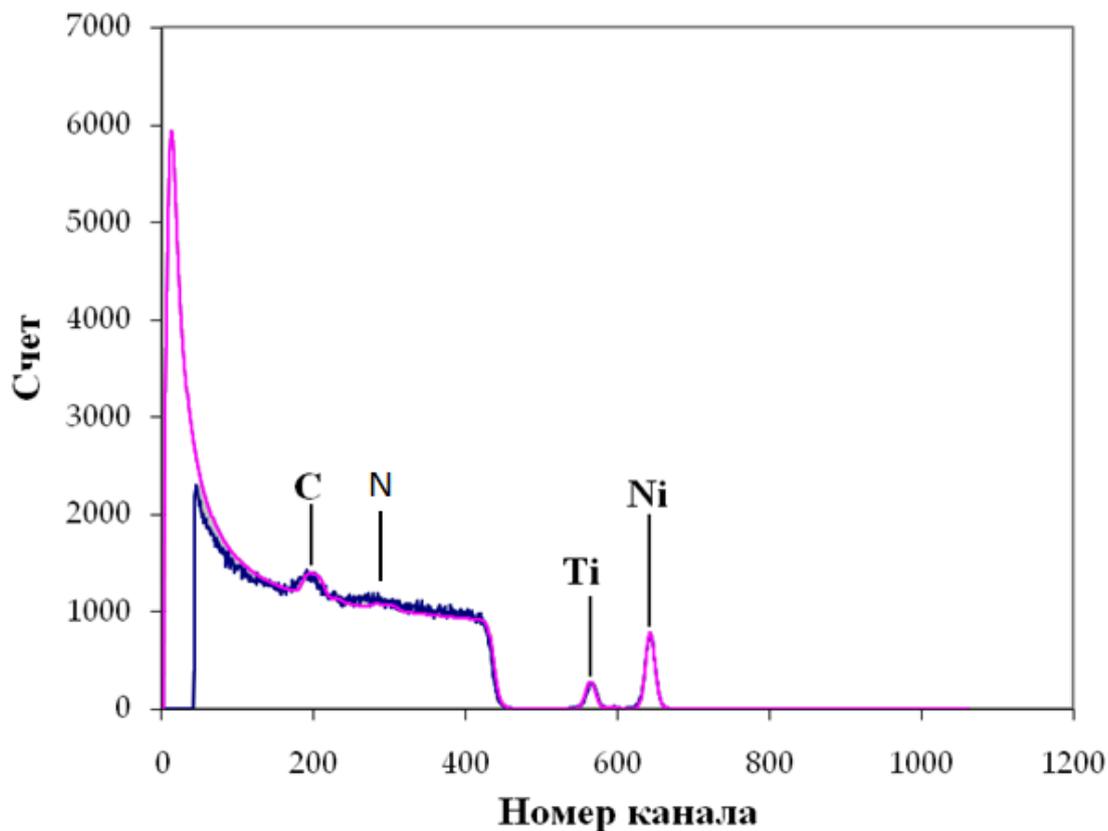


Рис.48. POP- спектр ионов He⁺, рассеянных от образца Si/TiN/C/Ni

Согласно расчету на основании полученных экспериментальных данных, толщина пленок титана, никеля и углерода равна 17 нм, 9нм и 96нм соответственно. Полученные гетероструктуры Si/TiN/C/Ni отжигались в вакуумной камере, откаченной до давления не более 10^{-3} Па, при температуре 1100° С в течение 1 часа.

Последующие КРС - исследования образцов Si/TiN/C/Ni показали, что применение пленки нитрида титана в качестве барьерного слоя, обладающего низкой диффузионной проницаемостью по отношению к атомам углерода, и термический отжиг способствует “перемешиванию” атомов углерода и никеля и, таким образом, синтезу в аморфной углеродной пленке графитоподобных наноструктур с линейным размером ~ 7 нм.

3.4. Исследование поверхности пленок TiN методом РФЭС

Известно, что состояние поверхностного слоя является важным фактором, оказывающим влияние на свойства тонких пленок, причем влияние тем больше, чем меньше толщина пленок. Однако в литературе нет достаточных данных о составе поверхностных слоев нитрида титана субмикронной толщины.

В настоящее время метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии успешно применяется для определения элементного состава и химического состояния атомов в поверхностных слоях материалов [52,53]. Поэтому представляется важным исследование методом РФЭС субмикронных пленок нитрида титана, осажденных электродуговым методом.

Для РФЭС - исследований использовались двухфазные пленки состава Ti и TiN на кремниевой подложке. Толщина покрытий на основе нитрида титана для всех образцов составляла 0.1- 0.2 мкм.

Исследования образцов проводились на спектрометре системы «K-Alpha» в Кабардино-Балкарском государственном университете. В качестве источника возбуждения РФЭС спектров использовали рентгеновское излучение $K\alpha_{12}$ -линии Al ($h\nu=1486.6$ эВ). Спектры измеряли в режиме постоянного абсолютного энергетического разрешения электростатического полусферического анализатора при энергии пропускания 50 эВ. Во время проведения экспериментов вакуум в измерительной камере был не хуже 4.5×10^{-9} мбар. Точность измерения энергии связи фотоэлектронов- 0.01 эВ. Глубина отбора аналитической информации, которая зависит от длины свободного пробега электронов в пленке нитрида титана, составляла ~ 3 нм [54]. Учет зарядки поверхности производился по положению линии C1s с энергией связи 284.5 эВ.

Обзорный РФЭС спектр (рис. 49) исследуемых образцов показал наличие на поверхности пленок следующих химических элементов: углерода, кислорода, титана, азота и небольшое количество хрома (табл. 4).

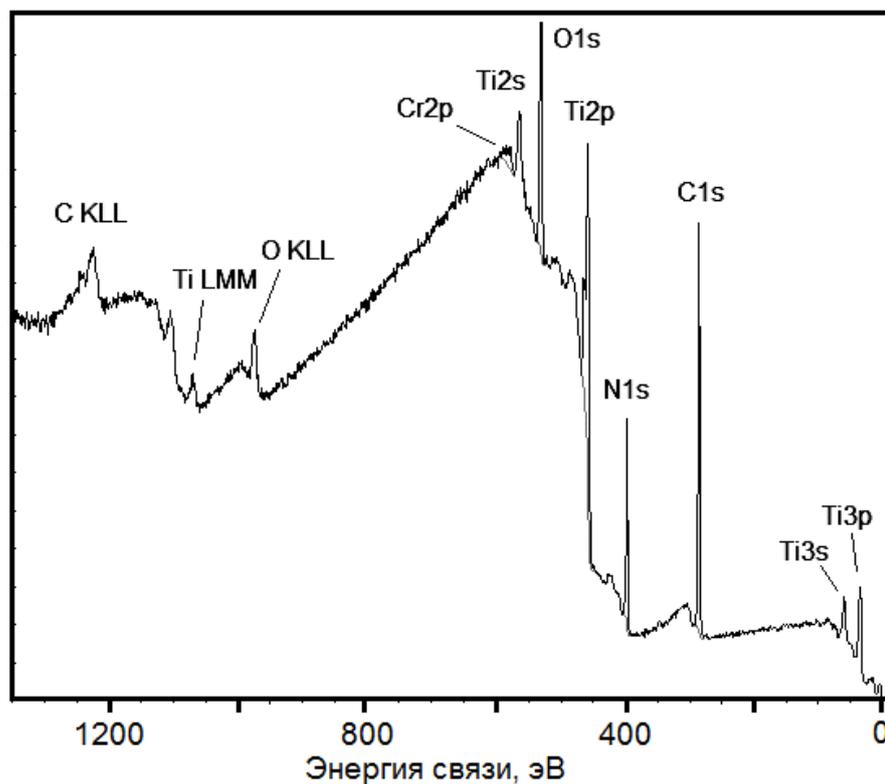


Рис. 49. Обзорный РФЭС спектр поверхности исследуемого образца.

Таблица 4. Элементный состав поверхностного слоя пленки TiN

<i>Name</i>	<i>Start BE</i>	<i>Peak BE</i>	<i>End BE</i>	<i>Height CPS</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Atomic %</i>
C1s	295.08	286.00	278.58	29950.87	2.611	98424.26	40.03
N1s	404.08	398.01	390.08	21949.21	3.173	84057.75	20.14
O1s	537.08	531.37	523.08	33311.39	3.664	138462.22	22.05
Ti2p TiO ₂	469.00	457.89	450.00	42739.26	5.200	287444.53	16.21
Cr2p Cr ₂ O ₃	592.00	577.72	570.00	3008.28	9.269	38083.78	1.57

На рис. 50 представлены результаты РФЭС спектр 2p состояний атомов титана. При разложении спектра наблюдаются пики, которые принадлежат соединениям титана.

Результаты количественной обработки спектра Ti 2p приведены в таблице 5.

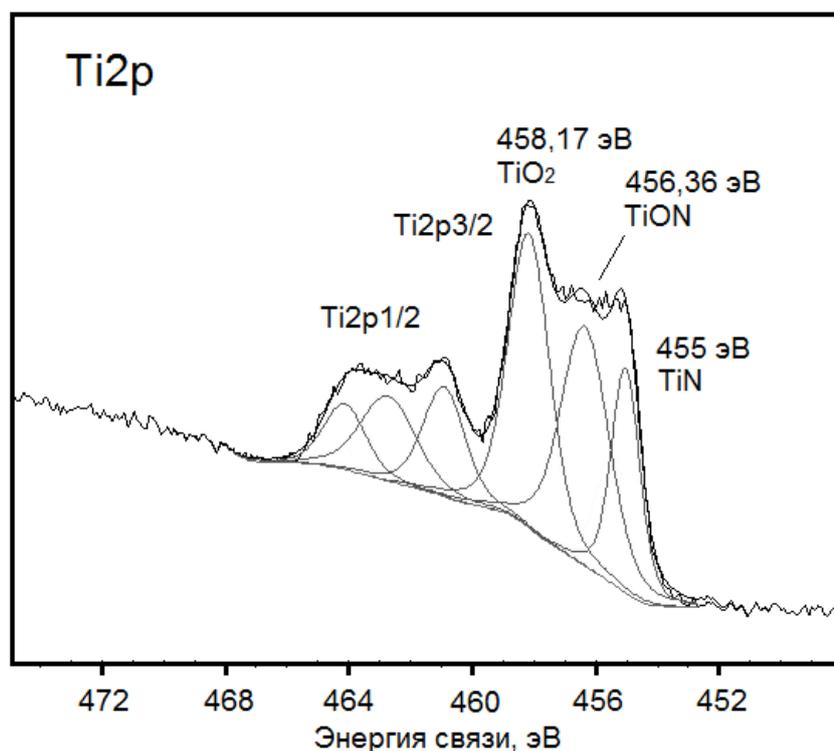


Рис. 50. РФЭС спектр 2p-состояний атомов титана.

Пик при энергии 455.03 эВ, относящийся к Ti 2p_{3/2}, обусловлен наличием TiN. Также наблюдаются пики, указывающие на содержание в анализируемом слое диоксида титана TiO₂ (458.17 эВ), оксинитрида титана TiN_xO_y (456.36 эВ) [54-56, 69] (табл. 5). Металлический титан на поверхности пленок не обнаружен. 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 [57].

Таблица 5. Результаты количественной обработки спектра Ti 2p

<i>Name</i>	<i>Start BE</i>	<i>Peak BE</i>	<i>End BE</i>	<i>Height CPS</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Atomic %</i>
Ti2p Scan A	467.98	464.14	452.68	2635.37	1.619	5001.40	6.56
Ti2p Scan B	467.98	460.92	452.68	4400.11	1.605	8270.41	10.82
Ti2p Scan C	467.98	458.17	452.68	11816.02	1.604	22209.33	29.02
Ti2p Scan D	467.98	455.03	452.68	9027.80	1.099	11637.69	15.18
Ti2p Scan E	467.98	456.36	452.68	9585.60	1.862	20919.22	27.30
Ti2p Scan F	467.98	462.72	452.68	3400.69	2.129	8495.24	11.13

На рис. 51 представлены результаты исследований уровня N1s азота. Линия N1s представляет собой типичный спектр азота окисленной поверхности нитрида титана. На это указывают пики, принадлежащие азоту в нитриде титана (397.01 эВ) и сателлиту (399.08 эВ), а также пик, указывающий на наличие оксинитрида титана TiN_xO_y (396.00 эВ) (табл.6).

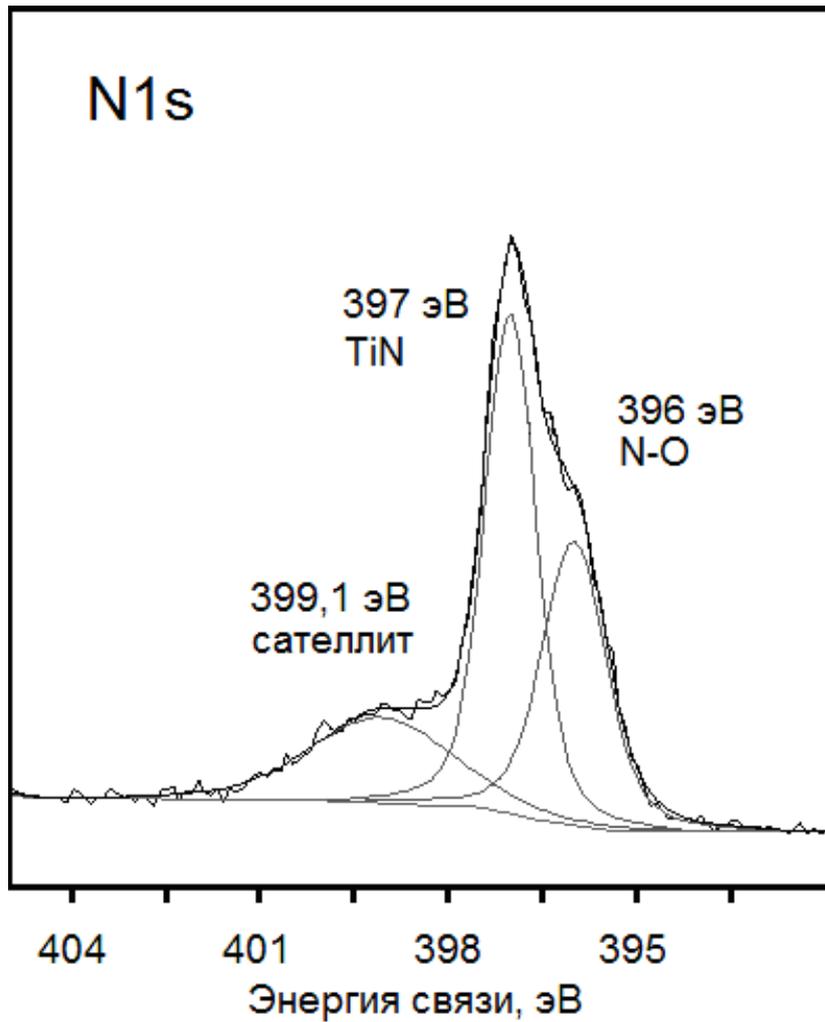


Рис. 51. РФЭС спектр 1s-состояний атомов азота

Таблица 6. Результаты количественной обработки спектра N 1s

<i>Name</i>	<i>Start BE</i>	<i>Peak BE</i>	<i>End BE</i>	<i>Height CPS</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Atomic %</i>
N1s Scan A	409.78	397.01	391.98	9135.04	0.974	10399.07	45.92
N1s Scan B	409.78	396.00	391.98	5182.62	1.205	7322.09	32.32
N1s Scan C	409.78	399.08	391.98	1550.38	2.710	4921.53	21.76

На рис. 52 представлен РФЭС спектр 1s-состояний атомов углерода.

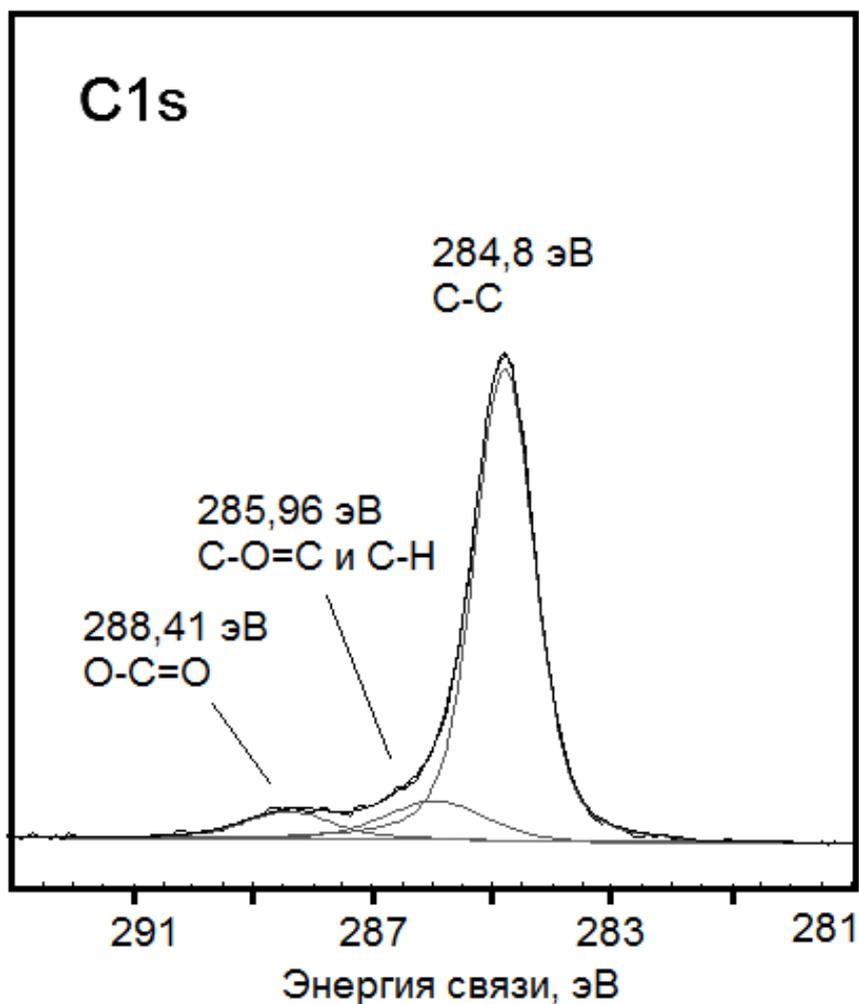


Рис. 52. РФЭС спектр 1s-состояний атомов углерода.

Наличие пика с максимальной интенсивностью при энергии связи 284.79 эВ свидетельствует о присутствии аморфного углерода [58,79], который образовался в поверхностном слое пленки в результате разложения паров масла диффузионного насоса. Также наблюдаются дополнительные пики, обусловленные, по-видимому, наличием соединений C-O=C и C-H (285.96 эВ), O-C=O и карбоксильных групп (288.41 эВ) [59-61] (табл. 7).

Таблица 7. Результаты количественной обработки спектра C 1s

<i>Name</i>	<i>Start BE</i>	<i>Peak BE</i>	<i>End BE</i>	<i>Height CPS</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Atomic %</i>
C1s Scan A	297.88	284.79	278.88	21603.95	1.197	30293.76	82.41
C1s Scan B	297.88	285.96	278.88	1693.93	2.009	3992.93	10.87
C1s Scan C	297.88	288.41	278.88	1216.81	1.728	2466.54	6.72

На рис. 53 показаны спектры уровня O 1s кислорода.

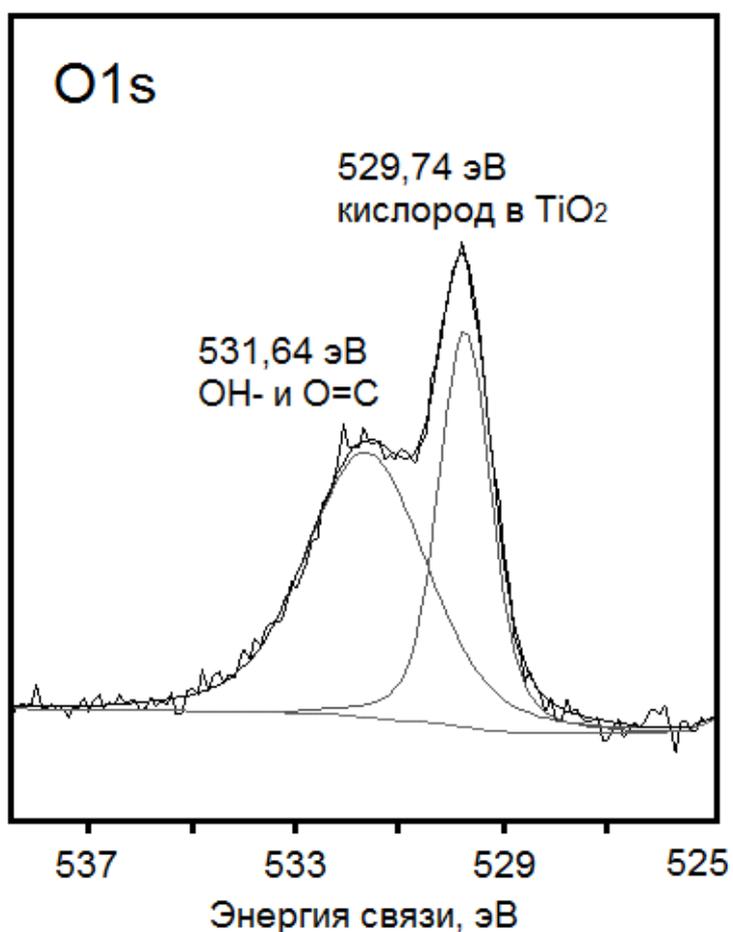


Рис. 53. РФЭС спектр 1s-состояний атомов кислорода.

Пик при 529.74 эВ указывает на присутствие связей кислорода с титаном [62]. Максимум в области при 531.64 эВ, по-видимому, относится к ОН - группам, адсорбированным на поверхности, и органическим формам, содержащим кислород [52].

В табл. 8 представлены результаты исследований уровня О 1s кислорода.

Таблица 8. Результаты количественной обработки спектра О 1s

<i>Name</i>	<i>Start BE</i>	<i>Peak BE</i>	<i>End BE</i>	<i>Height CPS</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Atomic %</i>	<i>Q</i>
O1s Scan A	544.88	529.74	524.88	9809.79	1.200	13771.08	39.49	
O1s Scan B	544.88	531.64	524.88	6557.96	2.746	21075.50	60.51	

Ранее методом РФЭС было выявлено [57], что ультратонкие (~5 нм) пленки, полученные распылением титановой мишени в атмосфере азота, состоят из оксидных, оксинитридных и нитридных фаз титана. Также было выявлено [31], 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.

Приведенные литературные данные и результаты настоящей работы позволяют предположить, что формирование субмикронной пленки нитрида титана электродуговым способом с магнитной сепарацией плазменного потока включает несколько стадий. На начальной стадии образуется 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.

Таким образом, любые меры предосторожности по предохранению свойств изучаемой поверхности не смогут в процессе электродугового осаждения пленки нитрида титана предотвратить образование в поверхностном слое пленки оксидов титана и аморфного углерода вследствие того, что в остаточной газовой среде всегда присутствует небольшое количество кислорода и углерода.

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 $S_q < 2$ 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.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дворина Л.А., Драненко А.С. Микроэлектроника и тугоплавкие соединения. Киев, 1996. 48 с.
2. Wittmer M. // J. Vacuum Sci. Technol. 1985. Vol. A3. N 4. P. 1797–1803.
3. Андриевский Р.А. // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 57.
4. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка. 1969. 377 с.
5. Гусев А.И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М: ФИЗМАТЛИТ. 2007. 856 с.
6. Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. М: Наука. 220 с.
7. Гольдшмидт Дж. Фазы внедрения. М: Мир. 1971. 424 с.
8. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. М.: Металлургия. 1968. 384 с.
9. Ananthapadmanabhan P.V., Taylor P.R., Zhu W. Synthesis of titanium nitride in thermal plasma reactor // J. Alloys and Compounds. 1999. Vol. 287. P. 126.
10. Davim, J.P. and Jackson, M.J. Nano and Micromachining. London: ISTE-Wiley Publishers, 2009, P 1.
11. М.М. Барковская, В.В. Углов, В.В. Ходасевич // Поверхность, Рентген., синхротр. и нейтрон.исслед. 2011. № 4. С. 104.
12. Вершина А.К., Агеев В.А. Ионно-плазменные защитно-декоративные покрытия. Гомель: ИММС НАНБ. 2001. С. 172.
13. Верещак А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. С.191.
14. Анищик В.М., Углов В.В., Злоцкий С.В. // Перспективные материалы. 2004. №2. С.60.
15. Н.Н. Ивахненко, З.А. Самойленко, М.Ю. Бадекин // Вестник Донецкого национального университета сер. А: Природные науки. 2011. №1. С.58.
16. Дороднов А.М. // ЖТФ. 1978. Т.48. С. 1858.
17. Randhwa H. // Thin Solid Films. 1991. Vol. 196. P. 329.

18. Асанов Б.У., Макаров В.П. // Вестник КРСУ. 2002. №2. С. 4.
19. Аксенов И.И., Брень В.Г., Падалка В.Г., Хороших В.М. // ЖТФ. 1978.Т.48. С. 1165.
20. Martin P.J., Netterfield R.P., Kinder. T.I. // Thin Solid Films.1990. Vol. 193.P. 77.
21. Knotek O., Lofler F., Kramer G. // Surf. Coat.Technol. 1993. Vol.59. P. 14.
22. Щанин П.М., Коваль Н.Н., Ахмадеев Ю.Х., ГригорьевС.В. \ \ ЖТФ. 2004. Т.74. Вып. 5. С. 24.
23. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. // Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев: Наукова думка, 1971, 348 с.
24. Болтовец Н, С., Иванов В.Н., Конакова Р.В. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С.63.
25. Sue J.A. // Surf. Coat.Technol. 1993.Vol. 61. P. 115.
26. Bendavid A., Martin P.J., Netterfield R.H., Kinder T.J. // Surf. Coat.Technol. 1995.Vol. 70. P. 97.
27. Andrievski R. A., Belocon¹ I.A., Fuksman Z. Kh. // High Perfomance Ceramic Films and Coating / Ed. P. Vincenzini. Amsterdam: Elsevier. 1991. P. 469.
28. Andrievski R. A., Anisimova I. A., AnisimovV.P.. // Thin Solid Films.1991. Vol. 205.P. 171.
29. Андреев А.А., Гаврилко И.В., Кунченко В.В. // ФХОМ. - 1980. №3. С. 64.
30. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия. 1984.136 с.
31. Чапланов А.М., Щербакова Е.Н. // ЖТФ. 1999.Т.69. Вып.10. С. 102.
32. Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах: М.: Машиностроение, 1979. 224 с.
33. Арцимович Л.А. Элементарная физика плазмы. М.: Атомиздат,1969.192 с.
34. Тилл У., Лаксон Д. Интегральные схемы: Материалы, приборы, изготовление. М.: Мир, 1985. 501 с.

35. Кузнецов М.В., Журавлев Ю.В., Губанов В.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1992. № 2. С. 86–91.
36. Данилов Б.С. // Итоги науки и техники. Сер. Электроника. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 19. С. 121–151.
37. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1972. 160 с.
38. Чапланов А.М., Шибко А.Н. // Неорган. материалы. 1993.Т. 29. № 11. С. 1477–1479.
39. Gernstenberg O. // Annal. Phys. 1963. Bd 11. N 7–8. S. 354–364.
40. Панькин Н.А., Смоланов Н.А.// Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования. 2006. № 10. С. 54-57.
41. Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. // Перспективные материалы. 2008. № 1. С. 56.
42. Василевский В.В., Куломзин Е.К., Лапшинов Б.А. Нанесение тонких пленок вакуумно-дуговым методом. М.: МГИЭМ. 2006. С. 6.
43. К.Л. Енишерлова, В.С. Куликаускас, В.В. Затекин, и др. // Поверхность, Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 7. С. 20.
44. Черных П.Н., Чеченин Н.Г. Методика ионно- пучкового анализа на ускорителе HVEEАН-2500. М.: МГУ. 2011. 41 с.
45. М.М. Барковская, В.В. Углов, В.В. Ходасевич// Поверхность, Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 4. С. 104.
46. Верещак А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1986. С.191.
47. Слуцкая В.В. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот. М.: Сов. Радио. 1967. С. 7.
48. В.М. Рощин, М.В. Силибин. Технология материалов микро-, опто- и наноэлектроники. М.: Бином. Лаборатория знаний, Ч. 2, 2010г. С. 67.
49. Ja-Soon, Tea-Yeon Seong, Seong-Ran Jeon|| J.Apple.Phys. 2006. V. 100. P. 046106.

50. Wellman Peter J., SakweSakwe A., Oehlschlager Felix et al. | *Jornal of. Crystal Growth*. 2008. V 310, # 5, H.995.
51. Погребняк А.Д., Жоллинбеков, Б.Р., Махмуд А.М. и др. *Sensor Electronics and Microsistem Technologies*, Т.2. (4). 2011. С.32.
52. Зырянов С.С, Кружалов А.В., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В., Кузнецов М.В. // *Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования*. 2013.№ 4. С. 29.
53. Алов Н.В. // *Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования*. 2013.№4.С.88.
54. Стервоедов А.Н., Береснев В.М. // *Вісник Харківського університету*. 2010. № 887. С.104.
55. Стервоедов А.Н., Фареник В.И. // *Вісник Харківського університету*. 2005. № 657. С.85.
56. Кузнецов М.В., Журавлев Ю.В., Губанов В.А. // *Поверхность. Физика, химия, механика*.1992. №2. С.86.
57. Fu-Hsing Lu, Hong-Ying Chen // *Thin solid films*.1999.V.355-356. P. 374.
58. Paul K. Chu, Liuhe Li., // *Materials Chemistry and Physics*.2006.V. 96. P.253.
59. Быстров С.Г., Шуклин С.Г. // *Химическая физика и мезоскопия*. 2011.Т. 13. №4. С.511.
60. Болотов В.В., Корусенко П.М., Несов С.Н., Поворознюк С.Н.//*ФТТ*. 2014. Т. 56. Вып.4. С.17.
61. Pirlot Ch., WillemsI., Fonseca A., Naqy J.B., Delhalle J.//*Advanced Engineering materials*. 2002. V.4. № 03 .P.109.
62. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K.,Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C.//*Carbon*. 2008. V. 46. P.833.
63. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. *Нанотехнологии*. М.: Техносфера, 2006. С. 187.
64. Joswig H., Palmer W. // *Thin solid films*. 1992/ V/221. P. 228-232.
65. Hultman L. // *Vacuum*. 2000. № 5(1). P. 1-30.
66. Yin P., Marunos S. // *Jpn. J. Appl. Phys*. 1992. № 31 (5a). P. 1446.

67. Gong Y.S., Jing-Cheng Lin, Chiapyng Lee // Applied Surface Science. 1996. V.92 (2).P. 335.
68. Kumar N., Paurrezali K., Lee B.,Douglas E.C// Thin solid films. 1998. V.164. P. 417.
69. Lammers D. IEDM: STMICRO Adds TSVs, eDRAM to 28nm SOI CMOS. – <http://semimd.com/blog/2011/12/07/iedm-stmicro-adds-tsvs-edram-to-28nm-soi-cmos>.
70. Kuzum D., Jeyasingh R.G.D., Wong H.-S.P. Energy Efficient Programming of Nanoelectronic Synaptic Devices for Large-Scale Implementation of Associative and Temporal Sequence Learning. – www.his.com/~iedm/program/sessions
71. Н.В. Гаврилов, А.С. Мамаев «Способ плазменного азотирования изделия из стали или цветного сплава». Патент РФ на изобретение № 2413033, приоритет от 11.01.2009.
72. Батраков А.В., Ютнер Б., Попов С.А., Проскуровский Д.И., Фогель Н. // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 75, № 2. С. 84-91.
73. Береснев В.М., Борушко М.С., Любченко А.П., и др. Свойства вакуумно – плазменных покрытий на основе нитрида титана// Сб. Диффузионное насыщение и покрытие на металлах. К.: Наукова думка. 1985. С. 59-63.
74. Смоланов Н.А., Панькин Н.А. Влияние плазменной обработки на механические свойства изделий для производства кабеля// Вестник СГТУ. 2004, выпуск 27. С. 175-178.
75. Панькин Н.А., Смоланов Н.А. // IV Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново. 2005. Т.1. С. 288-290.
76. Панькин Н.А., Смоланов Н.А. // Тезисы докладов Шестой Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-02007). -М. 2007. С. 320.

77. Панькин Н.А., Смоланов Н.А. // Тезисы докладов XXXV Звенигородской конференции по физике плазмы и УТС. -М. 2008. С. 295.
78. Панькин Н.А., Смоланов Н.А. // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники: Физические свойства и применение: Сборник трудов 6-й Всероссийской молодежной научной школы. Саранск. 2007. С. 71.
79. S. Rtimi, O. Baghrich, R. Sanjints, C. Pulgarin, M. Bensimon, J. Kiwi // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2013. № 256. P.52-63.
80. Batrakov A.V., Jiittner B., Pryadko E.L. // Proc. XXIth ISDTIV, Yalta, Crimea. 2004. P. 201-204.
81. Batrakov A.V., Jiittner B., Proskurovsky D.I., Pryadko E.L. // IEEE Trans Plasma Sci. 2005. Vol. 33. № 5. Part 1. P. 1476-1480.
82. Popov S.A., Proskurovsky D.I., Kozyrev A.V., Batrakov A.V., Shishkov A.N., Pryadko E.L. // Изв. Вузов. Физика. 2006. № 11. Приложение. С. 58-61.
83. Прядко (Дубровская) Е.Л., Попов С. А., Проскуровский Д.И., Батраков А.В., Онищенко С.А. // Изв. Вузов. Физика. 2007. № 9. Приложение. С. 268-271.
84. Proskurovsky D.I., Popov S.A., Kozyrev A.V., Pryadko E.L., Batrakov A.V., Shishkov A.N // IEEE Trans Plasma Sci. 2007. Vol. 35. № 4. P. 980-985.
85. Береговский В.В., Духопельников Д.В., Щуренкова С.А. // Вакуумная техника, материалы и технология: Материалы III международной научно-технической конференции. М. 2008. С. 34-55.
86. Щуренкова С.А., Мелик-Парсаданян А.К., // Материалы XVIII научно-технической конференции молодых ученых и специалистов. Королев. 2010. Ч. 2. С. 127-129.
87. Береговский В.В. и др. // Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: Материалы 14-й международной научно-технической конференции. СПб. 2012. С. 22-27.
88. Береговский В.В. и др. // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2008. № 4. С. 29-32.

89. Береговский В.В., Духопельников Д.В., Щуренкова С.А. // Электровакуумная техника и технология: Материалы 30-го заседания международного постоянно действующего семинара. М. 2008. С. 33-36.
90. Юрьев Ю.Н., Михневич К.С., Кривобоков В.П., Сиделев Д.В., Киселева Д.В. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16. № 4(3). С. 672-676.
91. Боднарь Д.М., Кастрюлев А.Н., Корольков С.Н., Толубов К.Г. Способ изготовления интегральных схем с диодами Шоттки, имеющими различную высоту потенциального барьера. Патент РФ Н01L21/82 от 20 октября 2000 г.

Список публикаций по теме диссертации

1. Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М. Исследование морфологии пленок TiN, полученных в магнитном поле // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета-2011.-Т.1, № 3.-С.81-82.
2. Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Куликаускас В.С., Черных П.Н. Особенности напыления пленок TiN вакуумно-дуговым методом // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования.-2013. № 8 .С.37-39.
3. Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Куликаускас В.С., Черных П.Н. Особенности структуры пленки TiN после облучения ионами азота // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования.- 2013. № 10. С. 95-98.
4. Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов Э.З., Хамдохов З.М., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. РФЭС - исследования пленок нитрида титана, сформированных электродуговым методом // Поверхность. Синхротронные и нейтронные исследования.- 2015. № 7. С. 61-65.

Патенты РФ:

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

Другие публикации:

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

2. 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.

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

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

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

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

7. Хамдохов А.З., Хамдохов Э.З. Получение наноразмерных пленок TiN для микроэлектронных применений // Перспективные инновационные проекты молодых ученых КБР: Материалы республиканской конференции студентов аспирантов и молодых ученых. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2014. С. 34-36.

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

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

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



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
автономное образовательное
учреждение высшего
профессионального образования
«Национальный исследовательский
университет «МИЭТ»

Проезд 4806, д.5, Зеленоград, Москва, 124498
 Тел.: (499) 731 44 41 Факс: (499) 710 22 33
 E-mail: netadm@miet.ru <http://www.miet.ru>
 ОГРН 1027739615584
 от 08.04.2014 № 86-654/3-15
 на № _____



УТВЕРЖДАЮ
 Проректор по НР МИЭТ
 д.т.н., профессор,
 С.А. Гаврилов

АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертации Хамдохова А.З. «Исследования структурной и фазовой однородности субмикронных пленок нитрида титана»

Настоящим актом удостоверяем использование материалов диссертации Хамдохова А.З. «Исследования структурной и фазовой однородности субмикронных пленок нитрида титана» при выполнении НИР "Исследование перспективных типов сверхвысокочастотных приборов и структур, разработка технологических принципов их изготовления (сильноточные автоэмиссионные СВЧ диоды в диапазоне частот 30 ГГц и более)» ГК №№ 14.427.11.0003.

В рамках указанной НИР, с использованием материалов диссертации Хамдохова Э.З. в части разработанного им технологического процесса получения барьерного слоя на основе пленки нитрида титана наноразмерной толщины (Патент РФ № 2497977 от 10 ноября 2013 г.), осаждаемой на мультислойную приборную структуру содержащую поликристаллический алмазоподобный и металл-углеродные слои, разрабатываются и изготавливаются гетероструктуры для твердотельных автоэмиссионных диодов. Комплексные диагностические исследования, с использованием электрофизических измерений, методов оже-спектроскопии романовской спектроскопии и профилометрии, позволили подтвердить эффективность использования упомянутого слоя нитрида титана наноразмерной толщины в функции барьерного слоя мультислойной структуры.

Руководитель НИР ГК №№ 14.427.11.0003,
 нач. лаб. НИЛФЭ

Э.А. Ильичев

000791



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ "НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ИМ. Ф.В. ЛУКИНА"**
(ФГУП "НИИФП им. Ф.В.Лукина")

124460, Москва, г. Зеленоград, проезд 4806, д. 6
Тел.: (499) 731-13-06, факс: (499) 731-55-92
E-mail: admin@niifp.ru

ИНН 7735043980 КПП 773501001 ОКВЭД 73.10
ОКПО 11474563 ОКАТО 45272576000
р/с 40502810838150100025 в Московском
Банке Сбербанка России ОАО г. Москва
к/с 30101810400000000225 БИК 044525225

№ 191

ОТ 30.05.2014

В диссертационный совет
Д 212.076.11
Кабардино-Балкарского
государственного
университета

СПРАВКА

об использовании результатов кандидатской диссертации Хамдохова А.З. «Исследования структурной и фазовой однородности субмикронных пленок нитрида титана»

Настоящей справкой удостоверяем использование материалов диссертации Хамдохова А.З. «Исследования структурной и фазовой однородности субмикронных пленок нитрида титана» при выполнении НИР «Разработка и исследование технологии формирования графеновых структур для приборных применений (ГК №14.749.11.0060).

В рамках указанной НИР, с использованием материалов диссертации Хамдохова Э.З. в части разработанного им технологического процесса получения барьерного слоя на основе пленки нитрида титана наноразмерной толщины (Патент РФ № 2497977 от 10 ноября 2013 г.), осаждаемой на мультислойную приборную структуру, включающую также каталитический и алмазоподобный углеродный слои, были изготовлены графеновые структуры для приборных применений. Комплексные диагностические исследования, с использованием методов профильного рентгеновского микроанализа, романовской спектроскопии и профилометрии, позволили подтвердить эффективность выполнения упомянутым слоем нитрида титана функции барьерного слоя, позволяющего не только накопить диффундирующие атомы углерода на границе раздела каталитический слой/барьерный слой, но и осуществить фазовые превращения аморфной углеродной пленки в графеновые пленки.

Материалы диссертации были предоставлены Хамдоховым А.З. на безвозмездной основе для их использования при выполнении НИР (ГК №14.749.11.0060)

Директор
ФГУП «НИИФП им. Ф.В. Лукина»




А.Л. Гудков

Ответственный исполнитель:
Руководитель НИР
по ГК №14.749.11.0060,
Нач. отдела №85


Г.Н. Петрухин