

УДК 546.471.2.539.23

ТЕКСТУРА ПЛЕНОК БОРИДОВ, НИТРИДОВ И СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2007 г. П. И. Игнатенко*, А. А. Гончаров**, Д. Н. Терпий**

*Донецкий национальный университет, Украина

**Донбасская государственная машиностроительная академия, Краматорск, Украина

e-mail: postmaster@univ.Donetsk.ua

Поступила в редакцию 22.03.2006 г.

Проанализирована текстурированность боридных, нитридных и силицидных пленок переходных металлов, полученных разными методами ионного осаждения. Установлено, что формирование текстур в пленках обусловлено в первую очередь энергией конденсируемых атомов, структурным состоянием подложки и температурой напыления. Выявлены ориентационные соотношения между решетками подложек и нарастающих фаз.

ВВЕДЕНИЕ

Пленки боридов, нитридов и силицидов переходных металлов вызывают повышенный интерес благодаря ряду их ценных механических и физико-химических свойств [1–12]. Эти свойства существенно зависят от степени структурного совершенства пленок, в том числе от степени совершенства формируемых текстур роста. В [13], исходя из анализа появления преимущественной ориентировки кристалликов нарастающих пленок фаз внедрения, сделан вывод о том, что определяющую роль в образовании текстур играет радиационный фактор.

В наших работах [14–19] изучалось влияние дефектной структуры напыляемых пленок на их свойства. Однако состояние текстурированности пленок не рассматривалось.

Цель данной работы – исследование текстур роста, которые формируются в пленках боридов, нитридов и силицидов переходных металлов, полученных разными методами ионного осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пленок использовали следующие методы ионного осаждения:

- ионно-плазменное распыление (ИПР);
- высокочастотное реактивное и нереактивное магнетронное распыление (ВЧРМР, ВЧНРМР);
- ионную имплантацию (ИИ),
- конденсацию и ионную бомбардировку (КИБ).

Мишенями служили диски VB_2 , ZrB_2 , $CrSi_2$, TaB_2 , изготовленные из порошка химических соединений методом спекания, и пластинки Ti. Реактивным газом был азот, а рабочим – аргон. В каче-

стве подложек были взяты монокристаллы (111), (100) Si, (100) NaCl, а также поликристаллические пластинки Ta, Ti, Mo, Ni, W и Ст. 3.

Структуру, текстуру, фазовый и элементный состав наращиваемых пленок исследовали методом рентгеновской дифракции (ДРОН-4), электронной микроскопии (УЭМВ-100 АК) и вторичной ионной масс-спектропии (МС-7201).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований сведены в таблицу, в которой отмечены лишь основные фазы, образующиеся при напылении пленок и граничащие с подложкой. Данные свидетельствуют о том, что кристаллиты наращиваемых фаз имеют определенную степень преимущественной ориентировки, которая не зависит от материала подложки (особенно в методе КИБ), но на которую существенно влияет кристаллическое состояние подложки и ее температура. В частности, с повышением структурного совершенства подложки и ее температуры (до некоторой критической, называемой эпитаксиальной) наблюдается повышение кристаллического совершенства наращиваемых пленок (фаз): в виде поликристалла со слабой текстурой, поликристалла с совершенной текстурой и монокристалла (содержащего двойники и другие дефекты).

Монокристаллические и сильно текстурированные пленки образуются (рис. 1) на монокристаллических подложках кремния и каменной соли при небольшом несоответствии сопрягаемых решеток (в пределах 3.4–11.7%) и температурах напыления 300–600°C, когда максимально эпитаксиальное влияние подложки (методы КИБ, ИПР). При

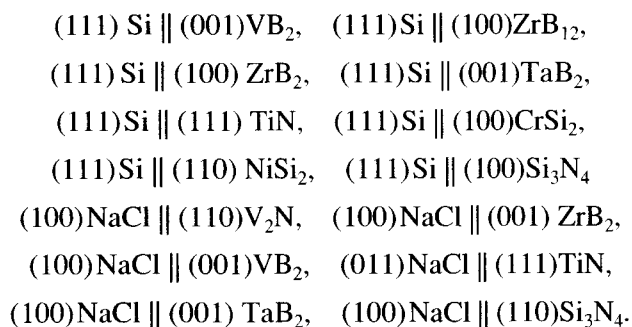
Режимы напыления, фазовый состав и текстуры в пленках

Метод напыления	Режимы напыления	Нарастающие фазы	Текстура
ВЧНРМР	$W = 200$ Вт, $U = 300$ В, $I = 0.3$ А, $p = 0.15-0.65$ Па, $U_{см} = -100-0$ В, $t = 20-100^\circ\text{C}$	VB_2	$\langle 001 \rangle$
	$\text{Ar} + \text{N}_2$, $W = 200-600$ Вт, $U = 300$ В, $I = 0.4$ А, $p = 0.4$ Па, $U_{см} = -50-50$ В, $t = 20^\circ\text{C}$	ZrB_2 TaB_2	$\langle 100 \rangle$ $\langle 001 \rangle$
ВЧРМР	$\text{Ar} + \text{N}_2$, $W = 200$ Вт, $U = 400$ В, $I = 0.4$ А, $p = 0.3$ Па, $U_{см} = -40-0$ В, $t = 20^\circ\text{C}$	VN	$\langle 110 \rangle$
КИБ	$U = 300$ В, $I = 80$ А, $p = 0.4$ Па, $t = 400-600^\circ\text{C}$	TiN	$\langle 111 \rangle$
ИИ	На газовом разряде $U = 400$ В, $I = 0.5$ А; на мишени $U = 1-3$ кВ, $I = 60$ мА; на подложке $U = 20$ кВ, $I = 8-15$ мА, доза ионов $5-300 \times 10^{16}$ ион/см ² , $t = 20-200^\circ\text{C}$	W_2N , Ti_2N	–
		Ni_3Ti , TiN , Ni_3N	–
		Ta_2N , Ti_2N	–
		Mo_2N , Ti_2N	–
		TiN	$\langle 011 \rangle^*$
ИПР	$W = 300$ Вт, $U = 3-5$ кВ, $I = 1-3$ А, $p = 0.1-0.5$ Па, $t = 150-300^\circ\text{C}$	Si_3N_4 , Ti_2N , Ti_5Si_3	–
		Si_3N_4	$\langle 110 \rangle$
		CrSi_2	$\langle 100 \rangle$
		NiSi_2	$\langle 110 \rangle$

Примечание. W – мощность разряда, U – напряжение, I – ток, p – давление рабочего газа, $U_{см}$ – смещение на подложке, t – температура распыления.

* Слабая.

этом выявлены следующие ориентационные соотношения:



Эти соотношения свидетельствуют о большой роли структурного состояния подложки и температуры напыления в процессах текстурообразования наращиваемых пленок. Снижение структурного совершенства подложки или ее температуры приводит к уменьшению степени совершенства текстуры в пленке. Это иллюстрирует рис. 2, на котором показано ослабление текстурированности пленки NiSi_2 при удалении температуры подложки от эпитаксиальной ($\sim 450^\circ\text{C}$). Изменение температуры напыления и кристаллического совершенства подложки ведет к изменению пересыщения материнской фазы и, как следствие, к изменению ме-

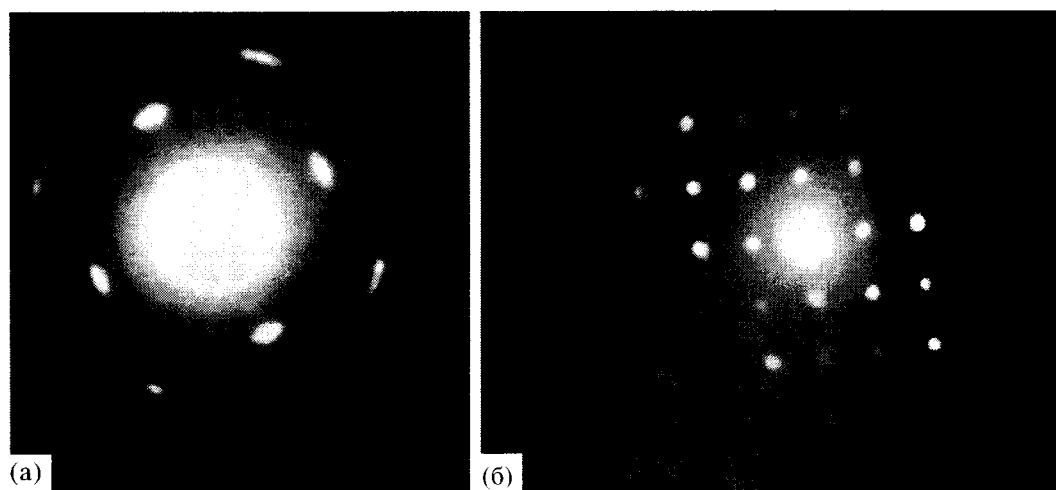


Рис. 1. Микроэлектронogramмы пленки $\langle 010 \rangle \text{CrSi}_2$, полученной методом ИПР (а), и пленки $\langle 010 \rangle \text{ZrB}_2$, полученной методом ВЧНРМР (б).

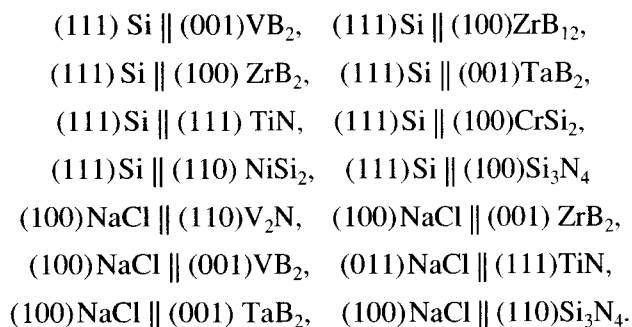
Режимы напыления, фазовый состав и текстуры в пленках

Метод напыления	Режимы напыления	Нарастающие фазы	Текстура
ВЧНРМР	$W = 200$ Вт, $U = 300$ В, $I = 0.3$ А, $p = 0.15-0.65$ Па, $U_{см} = -100-0$ В, $t = 20-100^\circ\text{C}$	VB_2	$\langle 001 \rangle$
	$\text{Ar} + \text{N}_2$, $W = 200-600$ Вт, $U = 300$ В, $I = 0.4$ А, $p = 0.4$ Па, $U_{см} = -50-50$ В, $t = 20^\circ\text{C}$	ZrB_2 TaB_2	$\langle 100 \rangle$ $\langle 001 \rangle$
ВЧРМР	$\text{Ar} + \text{N}_2$, $W = 200$ Вт, $U = 400$ В, $I = 0.4$ А, $p = 0.3$ Па, $U_{см} = -40-0$ В, $t = 20^\circ\text{C}$	VN	$\langle 110 \rangle$
КИБ	$U = 300$ В, $I = 80$ А, $p = 0.4$ Па, $t = 400-600^\circ\text{C}$	TiN	$\langle 111 \rangle$
ИИ	На газовом разряде $U = 400$ В, $I = 0.5$ А; на мишени $U = 1-3$ кВ, $I = 60$ мА; на подложке $U = 20$ кВ, $I = 8-15$ мА, доза ионов $5-300 \times 10^{16}$ ион/см ² , $t = 20-200^\circ\text{C}$	W_2N , Ti_2N	–
		Ni_3Ti , TiN , Ni_3N	–
		Ta_2N , Ti_2N	–
		Mo_2N , Ti_2N	–
		TiN	$\langle 011 \rangle^*$
ИПР	$W = 300$ Вт, $U = 3-5$ кВ, $I = 1-3$ А, $p = 0.1-0.5$ Па, $t = 150-300^\circ\text{C}$	Si_3N_4 , Ti_2N , Ti_5Si_3	–
		Si_3N_4	$\langle 110 \rangle$
		CrSi_2	$\langle 100 \rangle$
		NiSi_2	$\langle 110 \rangle$

Примечание. W – мощность разряда, U – напряжение, I – ток, p – давление рабочего газа, $U_{см}$ – смещение на подложке, t – температура распыления.

* Слабая.

этом выявлены следующие ориентационные соотношения:



Эти соотношения свидетельствуют о большой роли структурного состояния подложки и температуры напыления в процессах текстуробразования наращиваемых пленок. Снижение структурного совершенства подложки или ее температуры приводит к уменьшению степени совершенства текстуры в пленке. Это иллюстрирует рис. 2, на котором показано ослабление текстурированности пленки NiSi_2 при удалении температуры подложки от эпитаксиальной ($\sim 450^\circ\text{C}$). Изменение температуры напыления и кристаллического совершенства подложки ведет к изменению пересыщения материнской фазы и, как следствие, к изменению ме-

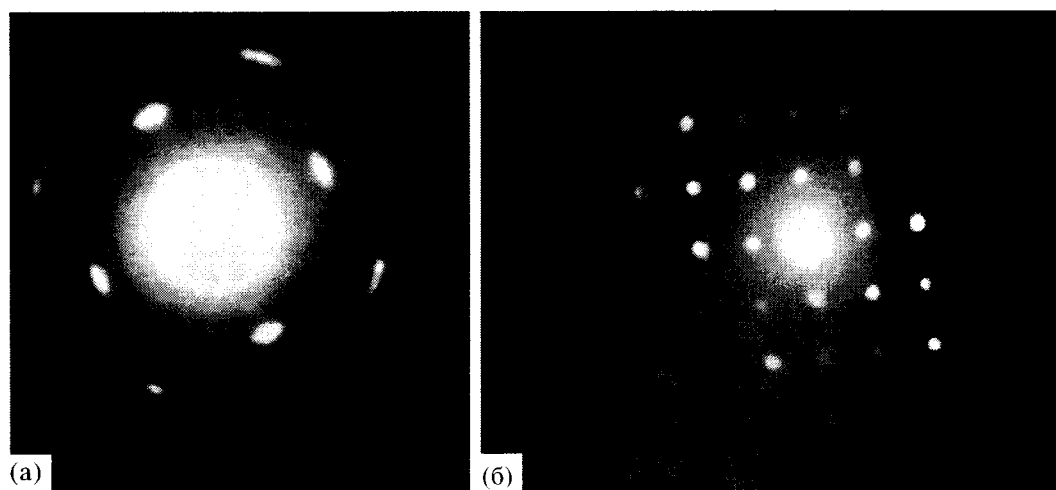


Рис. 1. Микроэлектронogramмы пленки $\langle 010 \rangle \text{CrSi}_2$, полученной методом ИПР (а), и пленки $\langle 010 \rangle \text{ZrB}_2$, полученной методом ВЧНРМР (б).

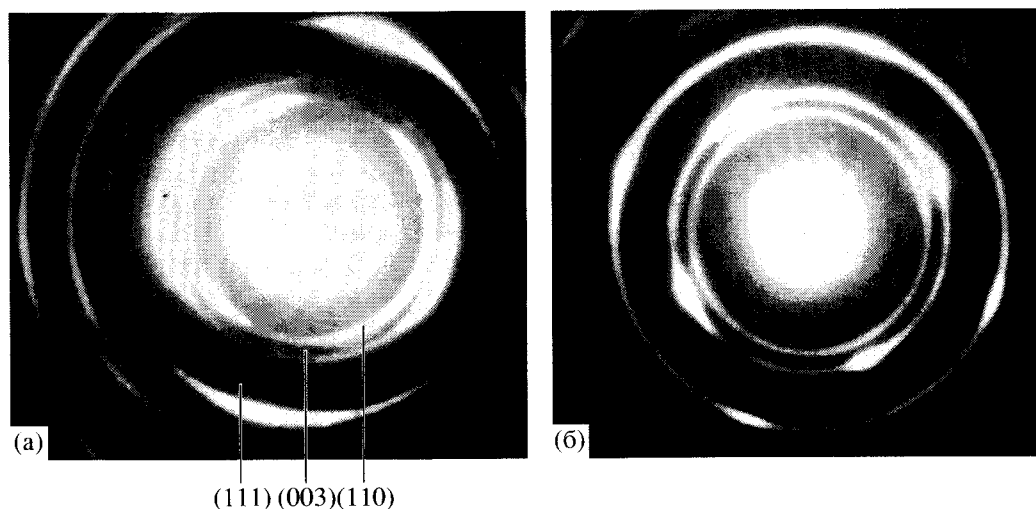


Рис. 2. Микроэлектронogramмы пленки $(110) \text{NiSi}_2$, полученной методом ИПР при температурах 150 (а) и 400°C (б).

ханизма нарастания фаз. При этом в процессе нарастания пленок на границе пленка/подложка возникают значительные, чаще всего, сжимающие макронапряжения, вызывающие смещение дифракционных линий в сторону меньших брэгговских углов как материала подложек, так и наращиваемых фаз (рис. 3). Эти напряжения существенно снижают адгезию пленок на подложках. Смещение линий минимально в случае подложек вольфрама и тантала, кристаллические решетки которых имеют очень высокие значения энергии связи.

Помимо действия эпитаксиального фактора текстура в пленке может быть вызвана действием терморadiационного фактора [13]. Наиболее заметно это проявляется в методах КИБ и ВЧНР-МР (энергия ионов в котором в 3 раза больше, чем в методе ВЧРМР [4]) и в меньшей степени в методах ИПР и ВЧРМР. В “чистом” виде этот фактор проявляется при использовании поликристаллических подложек. В результате действия этого фактора в пленках формируются нанокристаллические фазы со столбчатой структурой.

Например, в методе ВЧНРМР на Ст. 3 при использовании мишени TaV_2 кристаллиты нарастающей фазы TaV_2 формируются в виде волокон диаметром 5–10 нм и высотой 200–600 нм, расположенных перпендикулярно поверхности подложки в направлении $[001]$ (рис. 3), свидетельствуя о большой скорости роста зародышей нарастающей фазы в указанном направлении. При этом, как показал элементный анализ по толщине пленки, атомы титана и азота присутствуют примерно в равных количествах.

Возникновение столбчатой структуры, на наш взгляд, связано с направлением отвода тепла или потока конденсируемых атомов из зоны реакционной диффузии вблизи поверхности подложки.

Если направление этого потока нормально к поверхности подложки, то наиболее резко повышается пересыщение материнской фазы диффундирующим компонентом, что создает благоприятные условия для реализации нормального механизма роста пленок и формирования преимущественно столбчатой структуры нарастающих фаз. В случае монокристаллических подложек текстура в пленке может формироваться как за счет действия терморadiационного фактора, так и вследствие эпитаксиального влияния подложки. Взаимодействие этих факторов может приводить к усилению или ослаблению результирующей текстуры или к ее усложнению.

В случае пленок, получаемых с помощью метода ИИ, образования текстур в пленках практически не наблюдается, что, по нашему мнению, связано с процессами интенсивного внедрения в подложку ионов титана и азота и их последующего перемешивания благодаря их высокой скорости осаждения и подвижности. В таких условиях напыления оба фактора (терморadiационный и эпитаксиальный) сведены к минимуму, что и приводит к образованию в наращиваемых пленках многофазных мелкодисперсных и нетекстурированных (иногда аморфно-кристаллических) структур, содержащих определенное количество дефектов.

Сам метод распыления может оказывать значительное влияние не только на фазовый состав, но и на структурное совершенство наращиваемых фаз. Это подтверждается, в частности, сравнительным анализом пленок, полученных методами ИИ и КИБ на одинаковых подложках и с использованием одной и той же мишени (титана). Как известно [4], эти методы отличаются энергией (на порядок) и плотностью потока ионов азота и титана, а также температурой напыления. При наращивании пленок методом ИИ сильное внед-

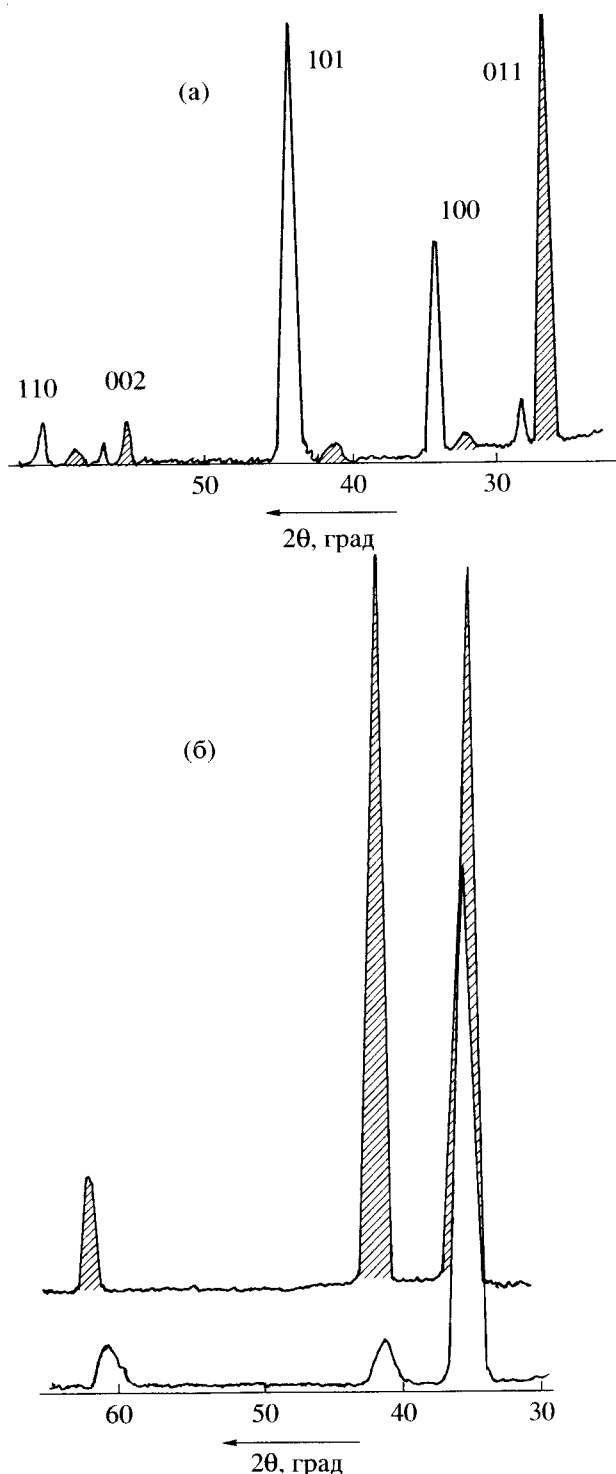


Рис. 3. Дифрактограммы пленки TaB_2 , полученной методом ВЧНРМР (а), и пленки TiN , полученной методом ВЧРМР (б); заштрихованные пики относятся к массивным образцам тех же фаз.

рение ионов в подложку и их интенсивное перемешивание создает неравновесное состояние, особенно при больших дозах ионного облучения. Распределение атомов титана и азота по толщине

пленки, как показал элементный анализ, оказывается неоднородным. Все это и ведет к образованию в наращиваемых пленках многофазных нетекстурированных структур с сильной адгезией на подложке. При использовании же метода КИБ в основном протекают процессы конденсации, и пленки оказываются сильно текстурированными и однофазными, состоящими независимо от материала подложки только из нитрида титана TiN .

На тип текстуры и степень ее совершенства существенно влияет режим того или иного метода распыления. Например, в пленках, полученных методом ВЧНРМР при давлении рабочего газа ~ 0.4 Па и повышении мощности от 200 до 500 Вт, на наружной поверхности столбчатой структуры возникает слоистая структура (с чередованием металлических и неметаллических атомов с сильной ковалентно-металлической связью), которая полностью заменяет столбчатую структуру, если вместо положительного смещения на подложке приложить отрицательное (свыше -50 В). Отрицательное смещение затормаживает движение отрицательных ионов в направлении к подложке и тем самым существенно снижает пересыщение. При этом в пленке практически исчезают макронапряжения и она прочно сцепляется с подложкой. В слоистой структуре кристаллиты могут располагаться как хаотично, так и с преимущественной ориентировкой в плоскости, параллельной поверхности подложки. Даже в пленках, полученных методом ИИ, при значительном повышении напряжения и давления рабочего газа можно создать слаботекстурированную структуру.

Из вышеизложенного следует, что существенным фактором в формировании текстур в наращиваемых пленках в конечном счете является энергия конденсирующихся атомов, поскольку она в значительной мере предопределяет механизм нарастания пленок. Это можно проиллюстрировать на примере пленок, получаемых методом ВЧНРМР. В случае "холодных" конденсируемых атомов (согласно моделированию с энергией 1–3 эВ, близкой к тепловой энергии атомов рабочего газа, т.е. соответствующей комнатной температуре) последние обладают малой подвижностью и имеют большие пересыщения, обуславливая преимущественно нормальный механизм роста пленки. В результате создаются благоприятные условия для формирования столбчатых структур, которые из-за значительных сжимающих напряжений оказываются слабо связанными с подложкой. При увеличении доли "горячих" атомов (с энергией, близкой к тепловой энергии формируемых фаз, т.е. соответствующей температуре их плавления), обладающих более высокой подвижностью в адсорбционном слое и меньшим пересыщением, обеспечивается смешанный (нормальный и послойный) механизм роста пленки. Наконец, если доля "горячих" атомов превышает 50%, то подвижность та-

ких атомов становится высокой, как и диффузионные процессы в плоскости, параллельной поверхности подложки, что ведет к заметному снижению пересыщения и, как следствие, к преимущественно послойному механизму нарастания пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки нитридов, боридов и силицидов на основе переходных металлов, полученных разными методами ионного осаждения, имеют не только нанокристаллическую структуру, но и могут обладать различной степенью текстурированности как за счет эпитаксиального влияния подложки, так и вследствие терморadiационного фактора.

Регулируя режимы ионного осаждения, можно минимизировать образование текстур в напыляемых пленках либо максимально развить благоприятную текстуру. Пленки, полученные методом ИИ, как правило, не содержат текстур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреевский Р.А. Синтез и свойства пленок внедрения // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 57–76.
2. Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Море J.J. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок // ФТТ. 2003. Т. 45. № 6. С. 1122–1129.
3. Pierson J.F., Belmonte T., Michel H. Low Temperature Growth Mechanism of Zirconium Diboride Films Synthesized in Flowing Microwave Ar-BCl₃ Post-discharges // Surf. Coat. Techn. 1999. V. 116–119. P. 1049–1054.
4. Mayrhofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C. A Comparative Study on Reactive and Non-Reactive Unbalanced Magnetron Sputter Deposition of TiN Coatings // Thin Solid Films. 2002. V. 415. P. 151–159.
5. Тюменцов А.Н., Пинжин Ю.П., Коротаев А.Д. и др. Влияние температуры на закономерности структурно-фазовой модификации поверхности молибдена при имплантации ионов циркония и азота // ФММ. 1997. Т. 83. № 2. С. 109–115.
6. Nie H.B., Xu S.Y., Wang S.J. et al. Structural and Electrical Properties of Tantalum Nitride Films Fabricated by Using Reactive Radio-Frequency Magnetron Sputtering // Appl. Phys. A. 2001. V. 73. P. 229–236.
7. Chena G.S., Lee P.Y., Chena S.T. Phase Formation Behavior and Diffusion Barrier Property of Reactively Sputtered Tantalum-Based Thin Films Used in Semiconductor Metallization // Thin Solid Films. 1999. V. 353. № 1–2. P. 264–273.
8. Васильев А.Г., Захаров Д.Н., Лебедев О.И. и др. Формирование тонких пленок TiN методом реактивного магнетронного осаждения // Микроэлектроника. 1996. Т. 25. № 1. С. 354–362.
9. Иевлев В.М. Компактные пленочные наноструктуры: структурный аспект проблемы // Харьковская науч. ассамблея ISTFE-15. 2002. С. 82–96.
10. Shaginyan L.R., Misina M., Zemek J. et al. Composition, Structure, Microhardness and Residual Stress of W-Ti-N Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering // Thin Solid Films. 2002. V. 408. P. 136–147.
11. Коротаев А.Д., Овчинников С.В., Тюменцев А.Н. и др. О влиянии условий ионной имплантации на природу структурно-фазового состояния ионно-легированного слоя в металлах и сплавах // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 1. С. 46–55.
12. Андреев А.А., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Осаждение PVD-методами наноструктурных покрытий с высокими механическими параметрами // Матер. Междунар. конф. ОТГОМ-6. Харьков, 2005. С. 144–153.
13. Соболев О.В. Влияние радиационного фактора на формирование структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов // Матер. Междунар. конф. ОТГОМ-6. Харьков, 2005. С. 209–212.
14. Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Петухов В.В., Гончаров А.А. Влияние режима ВЧ-магнетронного распыления мишени VВ₂ на состав и структуру напыляемых пленок // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 10. С. 1201–1204.
15. Игнатенко П.И., Кляхина Н.А., Бадекин М.Ю. Структура и свойства пленок нитридов различных металлов, полученных методом ионной имплантации // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 1. С. 40–45.
16. Игнатенко П.И., Гончаров А.А., Примин С.С. Структура и свойства тонких покрытий Si₃N₄, Ni₂Si // Металлофизика и новейших технологии. 1998. Т. 20. № 6. С. 70–73.
17. Игнатенко П.И., Муза М.А., Гончаров А.А. Пленки силицида CrSi₂, полученные при распылении мишеней разного состава // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 8. С. 1628–1631.
18. Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Гончаров А.А. Фазовый состав пленок, полученных ВЧ-магнетронным распылением ZrB₂ // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 5. С. 560–565.
19. Гончаров А.А., Петухов В.В., Терпий Д.Н. и др. Наноструктурные пленки боридов ванадия // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 7. С. 799–802.