

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЕВ
НИТРИДА ТИТАНА ПРИ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ
ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ АЗОТА В ТИТАН

А.С. И г н а т ь е в, А.Г. П е т р о в а, Ю.Э. Р я б о в

Исследование взаимодействия имплантированных ионов азота с титаном представляет как научный интерес выяснения механизма физико-химических процессов и управления свойствами металлических слоев, так и практическую значимость в связи с возможностью создания „скрытых“ слоев с новыми свойствами в физических структурах БИС и СБИС. Детальное исследования фазовых диаграмм систем, полученных традиционными способами с использованием современных методов контроля (резерфордовского обратного рассеяния, рентгеновской дифракции и др.), проведены в работах [1-7]. Однако проблеме синтеза однородных фаз в системе $Ti-N$ при низких температурах в тонких слоях в литературе уделялось недостаточно внимания. Важная роль в решении этой проблемы принадлежит методам ионной имплантации, позволяющим синтезировать стехиометрические фазы на заданной глубине структур. При этом состав атомной смеси вследствие высокой кинетической энергии имплантируемых ионов не лимитируется такими термодинамическими параметрами, как растворимость.

В исследовании использовались монокристаллические подложки кремния p - и n -типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100), на которые напылялись в вакууме пленки титана толщиной 30-50 нм. Процесс нитридизации пленок титана проводился в высоковакуумной камере при давлении остаточных газов 10^7 Па, давлении азота 10^{-5} Па. Высоковакуумные условия для синтетизирования тонких пленок исключали, с одной стороны, сорбированные примеси в составе пленок, с другой стороны, эти условия исключали эффекты влияния примесей, в частности, кислорода, на интерпретацию результатов количественного анализа. Указанные эффекты будут рассмотрены ниже.

Энергия ионов азота составляла 5 кэВ. Изменение состава компонентов системы $Ti-N$ достигалось путем имплантации различных доз ионов азота, достигаемых варьированием времени имплантации ионов азота в пленки титана при фиксированной плотности тока ионов j ($j_{max} \approx 1$ мА/см²).

Изучение химического состояния атомов и определение элементного состава структур Ti_xN_y-Ti проводилось методами электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) и рентгеновской фото-электронной спектроскопии (РФЭС) на установках комплексного анализа

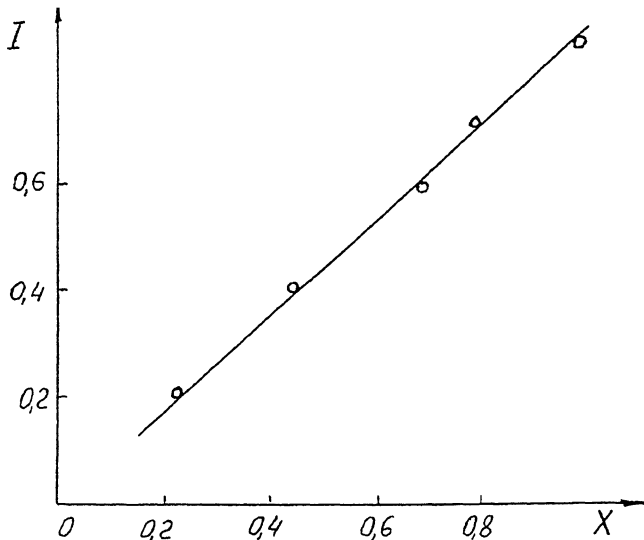


Рис. 1. Зависимость интенсивности пика I_{N+Ti}^+ от величины x в TiN_x .

поверхности твердых тел (ЭОС-РФЭС) и Оже-спектрометра с анализаторами типа „цилиндрическое зеркало“ с встроенной коаксиально электронной пушкой; анализатор установки ЭОС-РФЭС — двухступенчатый с предгорможением. В исследованиях методом ЭОС энергия первичных электронов составляла 3 кэВ, ток — 8×10^{-9} — $2 \cdot 10^{-8}$ А. Проводилась регистрация дифференцированных Оже-спектров.

В методе РФЭС использовалось характеристическое рентгеновское излучение $Al-K_{\alpha 1,2}$ с энергией рентгеновских квантов $\eta\nu = 1486.6$ эВ при мощности источника 11 кВ \times 20 мА.

Расчет концентрации элементов проводился с использованием стандартных образцов TiN_x , $x = 0.45$; 0.65 и 1 по измерениям интенсивности фотоэлектронных линий и Оже-сигналов, соответствующих следующим энергетическим переходам и электронным уровням: $NKL_{23}L_{23}$ (379 эВ), $TiL_3M_{23}M_{23}$ (387 эВ), $TiL_3M_{23}M_{45}$ (418 эВ), $OKL_{23}L_{23}$ (503 эВ), $N1s$, $Ti2p_{3/2}$. Величина определялась по установленной в данной работе формуле с учетом наложения Оже-сигналов $NKL_{23}L_{23}$ и $TiL_3M_{23}M_{23}$:

$$x = \frac{I_{N+Ti}^+ - 0.1 \cdot I_{Ti}}{k \cdot I_{Ti}}, \quad (1)$$

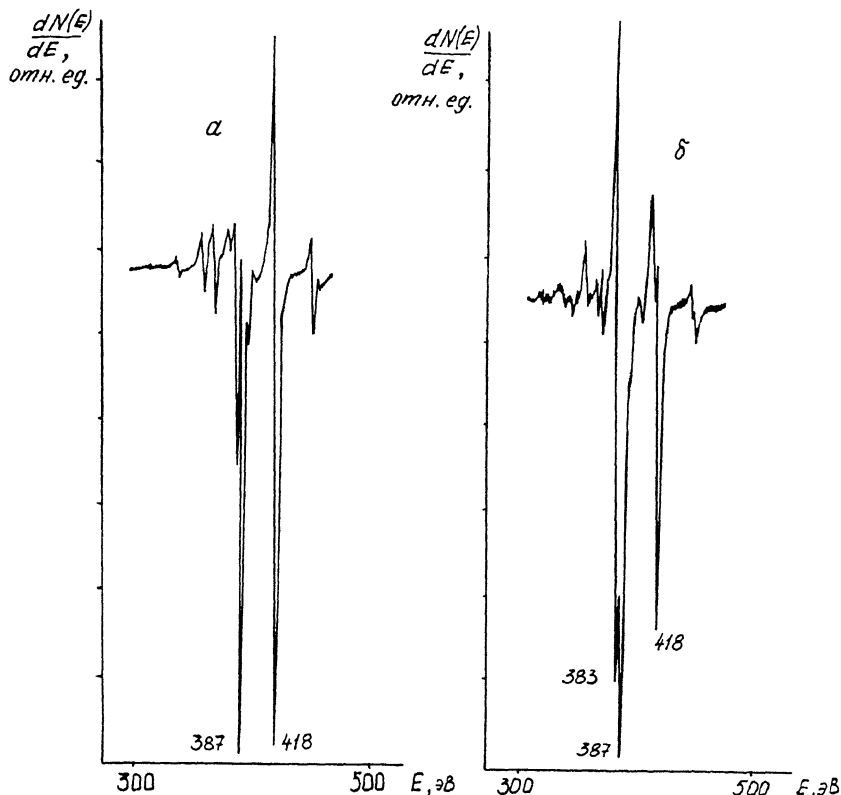


Рис. 2. Оже-спектры Ti (а) и $TiN_{0.65}$ (б).

где k - тангенс угла наклона зависимости I_{N+Ti}^+ / I_{Ti} (x), равный 0.84 (рис. 1).

I_{Ti} - интенсивность Оже-пика $Ti L_3 M_{23} M_{45}$,

I_{N+Ti}^+ - интенсивность положительной части Оже-пика в интервале энергий 363-365 эВ.

На рис. 2, а, б приведены Оже-спектры нитрида титана $TiN_{0.65}$ и, для сравнения, образца титана в диапазоне энергий 300-500 В, иллюстрирующие проблему количественного анализа нитридов титана. Видно, что Оже-линия азота $N KL_{23} L_{23}$ (379 эВ) практически перекрывает Оже-сигнал титана $Ti L_3 M_{23} M_{23}$ (383 эВ), значительно усложняя интерпретацию спектра.

В работах [5, 7] предприняты попытки решения этой проблемы с помощью методики моделирования Оже-спектра. Авторы работ [5, 7] провели дополнительно анализ матричных эффектов и их изменения с концентрацией азота.

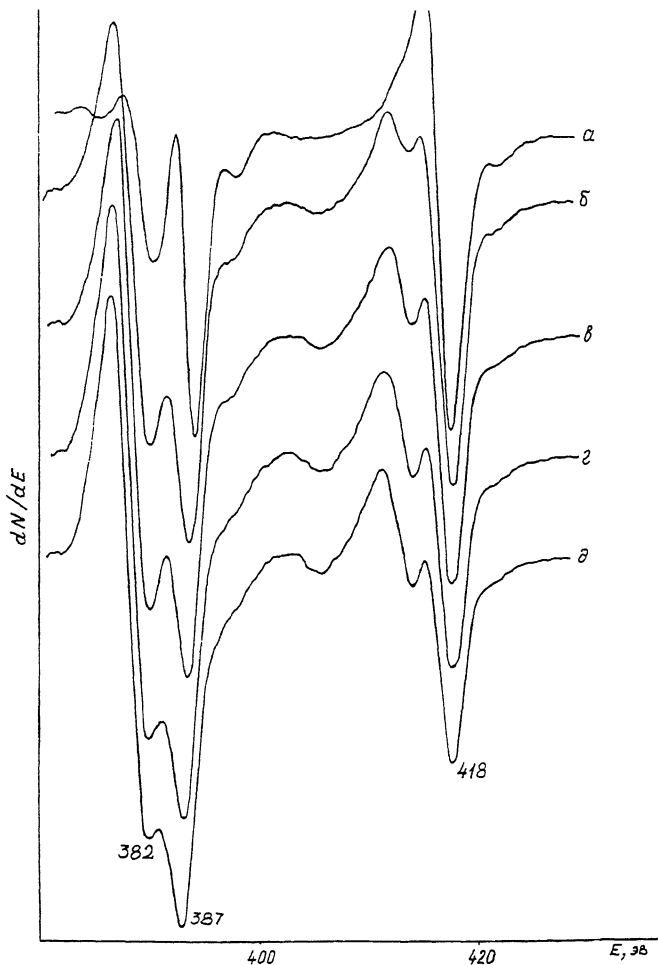


Рис. 3. Оже-спектры TiN_x , полученные ионным легированием азота в титан: а - $x = 0$, б - $x = 0.45$, в - $x = 0.67$, г - $x = 0.83$, д - $x = 0.9$.

В расчетах [5, 7] использована суммарная интенсивность Оже-сигнала, которая измерялась от положительного отклонения при $E = 385$ эВ до отрицательного при $E = 387$ эВ с учетом вклада интенсивности Оже-сигнала титана. Этот вклад оценивался по интенсивности перехода $Ti L_3 M_{23} M_{45}$ (418 эВ). Заметим, что при недостаточно высоком энергетическом разрешении такая методика не вполне корректна.

На рис. 3 представлена полученная нами серия Оже-спектров с высоким энергетическим разрешением ($\frac{\Delta E}{E} \approx 0.3\%$), характеризующую

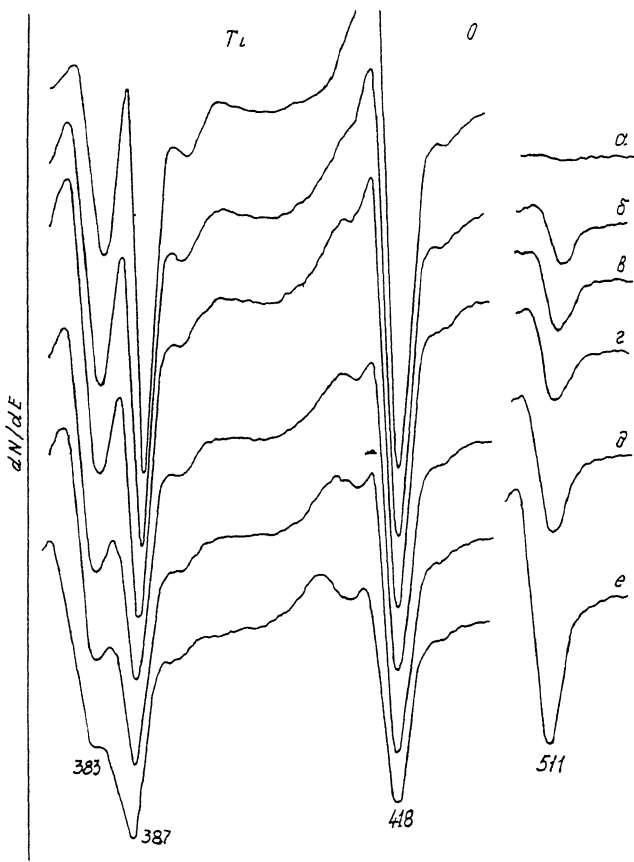


Рис. 4. Трансформация Оже-сигналов $Ti\ LMM$ при изменении содержания кислорода в пленках титана, % ат.: а - 0, б - 1.6, в - 2.3, г - 3.7, д - 5.3, е - 13.

процесс образования нитридов титана при ионной имплантации азота в пленки титана. Кинетика процесса формирования слоев TiN_x исследовалась при различных дозах облучения поверхности титана ионами азота, варьируемых длительностью облучения. Данные исследования структур TiN_x-Ti , проведенные методом ЭОС в сочетании с травлением образцов ионами Ar^+ с энергией 500 эВ в растре $2 \times 2\text{ мкм}^2$ показали, что профиль распределения азота в титане имел форму, близкую к гауссовой с величиной пробега $R_p \approx 0.01\text{ мкм}$ и $\Delta R_p \approx 0.006\text{ мкм}$. Величина x в области R_p на

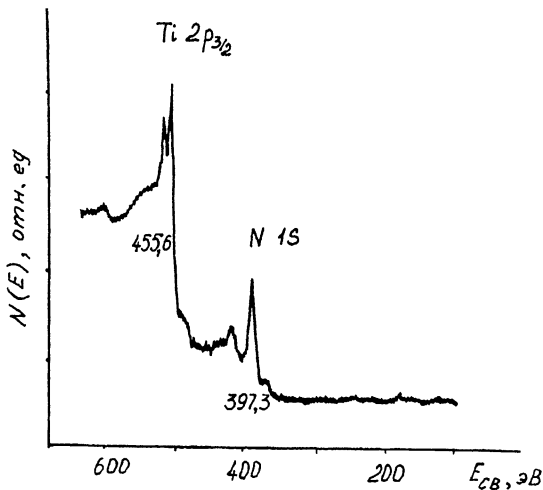


Рис. 5. Фотоэлектронный спектр TiN .

рис. 3 составила 0; 0.45; 0.67; 0.91 и 0.95 для Оже-спектров а, б, в, г, и д соответственно. Из рис. 3 видно, что процесс образования нитридов титана сопровождается наряду с перекачкой интенсивности Оже-сигналов $NK_{L_{23}}L_{23}$, $TiL_{3}M_{23}M_{23}$ также изменением формы этих сигналов и появлением дополнительного Оже-сигнала в области энергий ≈ 414 эВ. Энергетические изменения в Оже-спектрах связаны с перестройкой зонной структуры вещества и указывают на образование химических связей между титаном и азотом. Результаты настоящих исследований показали, что максимальное соотношение атомных концентраций N/Ti при различных условиях ионного внедрения азота не превышает 1.

Следует отметить, что с целью повышения точности определения количественный анализ нитридов титана целесообразно проводить с использованием стандартных образцов. При этом важно учитывать наличие кислорода в спектрах, влияние которого на Оже-сигналы $TiL_{3}MM$ показано на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что с увеличением концентрации кислорода происходит значительное изменение формы титановых Оже-линий. Оже-сигнал $TiL_{3}M_{23}M_{45}$ (413 эВ) разлагается на два и заметно уменьшается в амплитуде, что характеризует наличие химической связи между титаном и кислородом. При концентрации кислорода 13 ат.% форма Оже-сигналов $TiL_{3}M_{23}M_{23}$ и $L_{3}M_{23}M_{45}$ на рис. 4 приобретает сходство с формой этих сигналов на рис. 3, усложняя количественную интерпретацию результатов.

Состав получаемых слоев контролировался также методом РФЭС в условиях, описанных ранее. Обзорный спектр нитрида титана, соответствующий стехиометрии TiN ($x = 1$), полученный методом РФЭС, приведен на рис. 5. Рассчитанная энергия связи для переход

$Ti\ 2p_{3/2}$, равная 455.6 эВ, указывает на образование химической связи титана с азотом с соотношением атомных концентраций $N/Ti \approx 1$ и согласуется с данными метода ЭОС.

В заключение отметим, что в технологии изготовления БИС и СВИС в настоящее время остро стоит проблема создания высококачественных стабильных контактов, в формировании которых важное значение имеют нитриды титана [7]. Полученные в данной работе результаты показали возможность создания однородных субтонких слоев нитридов титана, практически не содержащих примеси кислорода, которые перспективно использовать в современных микроэлектронных устройствах.

Предварительные исследования показали, что такие пленки являются надежными металлургическими барьерами в структурах $Al-TiN-TiW-PtSi-Si$ при температурах вплоть до 550 °С.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] W o l f f L., B a s t i h G., H e i j l i g e r s H. // Solid State Electronics. 1985. V. 16. P. 105.
- [2] T o t h L.E. Transition Metal Carbides and Nitrides. Acad. N.Y. Press.: 1971.
- [3] H a n s e n M., A n d e r k o K. Constitution of binary alloys. N.Y.: McGraw-Hill. 1958.
- [4] M a r t e v I.N., G r i g o r o v G.J., P e t r o v I.G., D y n o w s k a E. // Thin Solid Films 1985. V. 131. P. 303.
- [5] D a w s o n P.T., T z a t z o v K.K. // Surface Science. 1985. V. 149. P. 105.
- [6] K a n a m o r i S. // Thin Solid Films. 1986. V. 136. P. 195.
- [7] W e n d l e r B., R y l s k i A. // Matematyka, Fizyka, Astronomia. XLVI Proc. 8th Seminar of Physics. Wroclaw, 1985. P. 163.

Институт радиотехники
и электроники РАН,
Москва

Поступило в Редакцию
1 апреля 1992 г.