

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ім. В.Є. ЛАШКАРЬОВА**

**Кучук Андріан Володимирович**

УДК: 539.213; 539.23+621.793.79; 539.26

**СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ТОНКОПЛІВКОВИХ ДИФУЗІЙНИХ БАР'ЄРІВ W-Ti-N ТА Ta-Si-N  
НА ПІДКЛАДКАХ АРСЕНІДУ ТА НІТРИДУ ГАЛІЮ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2006

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова  
Національної академії наук України

<b>Науковий керівник:</b>	доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, <b>Кладько Василь Петрович</b> , Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ), завідувач відділом
<b>Офіційні опоненти:</b>	доктор фізико-математичних наук, професор, <b>Григор'єв Олег Миколайович</b> , Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України (м. Київ), завідувач відділом  доктор фізико-математичних наук, професор, <b>Клюй Микола Іванович</b> , Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ), провідний науковий співробітник
<b>Провідна установа:</b>	Національний технічний університет „ХПІ” МОН України (м. Харків) кафедра фізики металів і напівпровідників

Захист відбудеться ” 19 ” травня 2006 р. о 14<sup>15</sup> годині на засіданні спеціалізованої  
вченої ради К 26.199.01 при Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова  
НАН України за адресою: 03028, м. Київ, пр. Науки, 45.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (м. Київ, пр. Науки, 45).

Автореферат розісланий ” \_\_\_\_ ” квітня 2006 р.

Вчений секретар

Спеціалізованої вченої ради К 26.199.01

кандидат фізико-математичних наук

О.Б. Охріменко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність теми.

В напівпровідниковому приладобудуванні була і залишається актуальною проблема підвищення стабільності приладів для високо – температурної, – потужної, – частотної електроніки. Ріст потреб в останні роки в таких приладах, пов'язаний в першу чергу з бурхливим розвитком таких галузей науки і техніки, як: енергетика, авіаційно-космічний, автомобільний, індустріально-промисловий комплекси, тощо. Збільшення екологічних й економічних вимог до них, прагнення підвищити корисну дію та знизити собівартість, призвели до пошуку нових матеріалів, перспективних для створення приладів на їх основі, які здатні працювати в екстремальних умовах.

Донедавна основним матеріалом високопотужної електроніки був кремній, але використання напівпровідників з більшою шириною забороненої зони (вища робоча температура) та напругою пробою (більша робоча напруга), великим значенням рухливості носіїв заряду (більші робочі струми і частоти) та кращою теплопровідністю (вища густина потужності), дозволяють підвищити поріг стабільності напівпровідникових приладів. Такими напівпровідниками є GaAs, з найбільш розвинутою технологією після Si, а також нові перспективні напівпровідникові сполуки, технологія яких швидко розвивається: широко-зонні напівпровідники на основі GaN, SiC та алмазу.

Разом з тим, аналіз літератури свідчить про те, що незалежно від прогресу в технології виготовлення цих напівпровідників, обмеженість застосування їх унікальних можливостей пов'язана в першу чергу з відсутністю матеріалів для контактної металізації, яка б характеризувалася надійністю та часовою стабільністю роботи під час експлуатації приладів на їх основі. Одна з основних причин деградації приладів на основі контакту метал-напівпровідник, який може бути основним (бар'єр Шотткі) чи другорядним (омічний контакт) елементом приладу, є взаємодифузія контактуючих матеріалів. Тому, впровадження проміжного шару (дифузійного бар'єра – ДБ) в системах контактної металізації напівпровідників, сприяє підвищенню ефективності роботи приладів на їх основі.

Дифузійні бар'єри на основі чистих тугоплавких металів та їх бінарних сполук (нітриди, силіциди, оксиди, бориди), маючи полікристалічну структуру, по границях зерен якої відбувається низькотемпературна взаємодифузія контактуючих матеріалів, неефективно використовувати в приладах екстремальної електроніки. Тому, отримання дифузійних бар'єрів з металоподібних, хімічно інертних та термостабільних шарів, що характеризуються аморфною структурою, позбавленою структурних дефектів, і зокрема, границь зерен, а також високою температурою кристалізації є актуальною й у той же час непростою із практичної точки зору задачею в напівпровідниковому приладобудуванні.

Таким чином, дослідження фізико-технологічних факторів які впливають на структуру, фізичні та антидифузійні властивості металопоподібних потрійних сполук, зокрема тонких плівок W-Ti-N та Ta-Si-N, з метою отримання плівок з наперед заданими властивостями, спрямоване на вирішенні зазначених проблем.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам наукової діяльності Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, і виконана у відповідності до тем:

1. „Комплексні структурні та морфологічні дослідження гетероепітаксійних (у тому числі нанорозмірних) систем на основі напівпровідників IV групи та сполук  $A^3B^5$  і  $A^2B^6$ ” (№ державної реєстрації 0103U000380).
2. Науково-технічна програма “Розробка науково-технічних методів, засобів і автоматизованих систем контролю параметрів напівпровідникових матеріалів, структур і приладів”. Тема „Сертифікація”, проект „Рентгеноспектральна методика і апаратура для контролю хімічного складу в ході технологічного процесу” (№ державної реєстрації 0197U008669).
3. Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень „Наносистеми, наноматеріали та нанотехнології” (№ державної реєстрації 0103U006315).

Робота виконувалась також в рамках міжнародного гранту НАТО (NUKR.RIG.981275) „*Preparation and investigations on ternary films for applications to semiconductors devices*”, та V науково-технічного проекту „Інтелектуальний потенціал молодих вчених – місту Києву”.

Роль автора у виконанні науково-дослідних робіт полягала у отриманні потрійних тонких плівок W-Ti-N та Ta-Si-N різного складу, та дослідженні їх структури, фізичних та антидифузійних властивостей.

### **Мета і завдання дослідження.**

**Мета** дисертаційної роботи полягала у визначенні фізичних факторів, які впливають на структуру та основні фізичні властивості тонких плівок W-Ti-N та Ta-Si-N, отриманих реактивним магнетронним розпиленням, а також дослідженні їх антидифузійних властивостей, з метою оптимізації фізико-технологічних основ отримання плівок з наперед заданими властивостями, для застосування їх в якості дифузійних бар'єрів в системах металізації до напівпровідникових сполук арсеніду та нітриду галію.

Для досягнення поставленої мети, вирішувалися наступні **наукові завдання**:

- проведення комплексу досліджень структурних (фазовий склад, механічні напруги, морфологія поверхні тощо) та фізичних (хімічний склад, питомий опір, атомна густина, термічна стабільність тощо) властивостей реактивно -

магнетронно розпилених плівок W-Ti-N та Ta-Si-N, в залежності від вмісту азоту в розпилювальній плазмі;

- дослідження антидифузійних властивостей тонких плівок, в створених контактних структурах типу метал (Au, Ag) – бар'єр (W-Ti-N, Ta-Si-N) – напівпровідник (GaAs, GaN), у широкому температурному інтервалі;
- встановлення взаємозв'язку між фізико-технологічними параметрами розпилення та властивостями тонких плівок, для оптимізації процесу осадження стабільних дифузійних бар'єрів;
- визначення меж можливих областей практичного використання об'єктів досліджень.

**Об'єкт дослідження** – тонкі плівки W-Ti-N та Ta-Si-N різного складу, та контактні структури з дифузійними бар'єрами на їх основі, типу: W-Ti-N(Ta-Si-N)/GaAs, Au/W-Ti-N(Ta-Si-N)/GaAs, Ag/Ta-Si-N/GaAs, Au/Ta-Si-N/GaN.

**Предмет дослідження** – механізм формування, структура, фізичні та антидифузійні властивості тонких плівок W-Ti-N та Ta-Si-N, в системах металізації на основі Au-, Ag до GaAs та GaN, та їх кореляція.

**Методи дослідження** – комплекс експериментальних та аналітичних методів, якій включає метод резерфордівського оберненого розсіювання; рентгенодифракційний метод; профілометрія та чотирьохзондовий метод; оптичний метод визначення напруг; оптична, атомно-силова та просвічуюча мікроскопія; метод мас-спектрометрії вторинних іонів.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

В результаті дослідження впливу вмісту азоту в розпилювальній плазмі на формування тонких плівок W-Ti-N та Ta-Si-N, отримані та узагальненні наступні наукові результати:

- вперше виділені три особливі зони розпилення плівок W-Ti-N, в яких спостерігаються три відмінні механізми їх формування: 1) МР – металічний режим, 2) ПР – перехідний режим, 3) НР – нітридний режим. З'ясовано, що в МР, плівки формуються переважно атомами металів W та Ti, для ПР, переважними є нітридні молекули W-N та Ti-N, а в НР, синтез плівок відбувається завдяки реакціям  $Me + N = MeN$  (Me: W, Ti) на зростаючій поверхні;
- вперше експериментально встановлено еволюцію фазового складу плівок W-Ti-N, із збільшенням в них концентрації азоту (полікристал (металічна) → квазі-аморфна → полікристал (нітридна), відповідно до режимів металічний → перехідний → нітридний), на підставі чого пояснюється збільшення атомної густини та питомого опору плівок;

- виявлено, що вбудовування атомів азоту в плівках Ta-Si-N, приводить до структурно-фазового переходу нанокристалічна  $\rightarrow$  аморфна плівка, який пояснюється „пасивацією” нанозерен  $Ta_{1-x}Si_x$  атомами азоту, а також до переходу металоподобна плівка  $\rightarrow$  ізолятор, що приводить до збільшення питомого опору плівок;
- запропоновано модель формування структури плівок Ta-Si-N, яка полягає на вбудовуванні в нітрид кремнієву аморфну матрицю суміші нітриду танталу, на основі якої пояснюється аморфна структура, збільшення питомого опору, атомної густини та термостабільності плівок;
- з’ясовано роль атомів кремнію в модифікації властивостей плівок нітридів тугоплавких металів, яка полягає в утворенні аморфної матриці завдяки міцного зв’язку Si-N, на підставі якої пояснюється більша ефективність ДБ Ta-Si-N, по відношенню до W-Ti-N.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Отримання плівок з наперед заданими властивостями є однією з важливих завдань сучасного матеріалознавства. Отриманні результати по оптимізації фізико-технологічних основ та властивостей тонких плівок W-Ti-N та Ta-Si-N, вказують на перспективність їх використання в якості ДБ в системах металізації (бар’єри Шоттки, омичні контакти, між - компоненті з’єднання) напівпровідникових приладах високо - температурної, - потужної, - частотної електроніки. Описані в роботі моделі, дозволяють прогнозувати властивості інших нітридних плівок.

### **Особистий внесок здобувача.**

У всіх опублікованих працях [1-20], особливий внесок дисертанта полягає у виготовленні експериментальних зразків, вимірюванні питомого опору, розрахунку атомної густини, вимірюванні механічних напруг, швидкості осадження плівок. Здобувач також приймав участь у дослідженнях хімічного складу, фазового аналізу, морфології поверхні плівок та профілів розподілу елементів в контактних структурах в роботах [1-5, 7-11, 13, 14, 16, 18, 19]. Крім обробки отриманих результатів, в усіх роботах дисертант приймав активну участь у аналізі та інтерпретації результатів досліджень та написанні статей.

### **Апробація результатів дисертації.**

Основні результати досліджень, що викладені у дисертацій роботі, доповідались та обговорювались на наукових конференціях: IX Міжнародна Конференція „Фізика і Технологія Тонких Плівки” - МКФТТП-IX (Івано-Франківськ, Україна, 19-24.05.2003); 2<sup>nd</sup> Annual Conference of the German Vacuum Society and 8<sup>th</sup> European Vacuum Congress - EVC-8 (Berlin, Germany, 23-26.06.2003);

European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes - EUROMAT 2003 (Lausanne, Switzerland, 1-5.09.2003); International Workshop on Surface Physics 2003: Metals on Surfaces – IWSP-2003 (Polanica Zdroj, Poland, 13-15.09.2003); 16<sup>th</sup> International Vacuum Congress, 12<sup>th</sup> International Conference on Solid Surface, 8<sup>th</sup> International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology, 17<sup>th</sup> Vacuum National Symposium - IVC-16/ICSS-12/NANO-8/AIV-17 (Venice, Italy, 28.06.–2.07.2004); European Materials Conference - E-MRS 2004 Fall Meeting (Warsaw, Poland, 6-10.09.2004); II Українська наукова конференція з фізики напівпровідників - УНКФН-II (Чернівці - Вижниця, Україна, 20-24.09.2004); X International Conference on Physics and Technology of Thin Films - ICPTTF-X (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 16-21.05.2005); European Materials Conference - E-MRS 2005 Fall Meeting (Warsaw, Poland, 5-9.09.2005); International Workshop on Surface Physics 2005: Advanced and Bio-Materials – IWSP-2005 (Polanica Zdrój, Poland, 10-13.09.2005); International Conference “Modern Materials Science: Achievements and Problems” - MMS-2005 (Kiev, Ukraine, 26-30.09.2005).

### **Публікації.**

За матеріалами дисертації опубліковано 20 наукових праць, з яких 6 статей та 14 тез доповідей на конференціях. Список публікацій наведено в кінці автореферату.

### **Структура дисертації.**

Дисертаційна робота складається із вступу, літературного огляду з теми дослідження (розділ 1), трьох оригінальних розділів, які присвячені основним результатам роботи, висновків та списку цитованої літератури з 125 найменувань. Дисертація викладена на 142 сторінках тексту, і містить 45 рисунків та 6 таблиць.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок з науковими програмами і темами, сформульовані мета та основні завдання роботи, її наукову новизну, практичне значення отриманих результатів, наведено данні про особистий внесок дисертанта, а також відомості про апробацію роботи та публікації.

У **першому розділі** представлено аналітичний огляд праць, за темою дисертаційної роботи. Розглянуто критерії застосування тонких плівок в якості дифузійних бар'єрів, а також основні вимоги які до них ставляться. Серед головних вимог до ДБ треба зазначити „електронну прозорість” і „атомну непроникність”, які є найскладнішими до виконання, з причини відсутності належних матеріалів. Наведено також класифікацію ДБ (монокристалічні, полікристалічні, аморфні), їх характеристики та приклади. Проаналізовано також результати досліджень

термостабільності систем металізації на базі Au-, Ag з дифузійними бар'єрами, до напівпровідників GaAs та GaN. На основі приведених даних, сформульовані переваги вибору дослідження потрібних тонких плівок W-Ti-N та Ta-Si-N, мета та основні задачі досліджень.

**Другий розділ** присвячений об'єктам та методам експериментальних досліджень. Описано технологію та підготовку експериментальних зразків: 1) методи отримання напівпровідникових сполук та попередня хімічна обробка поверхні напівпровідникових підкладок арсеніду та нітриду галію (знежирення поверхні в гарячих органічних розчинниках, хімічне травлення поверхні підкладок); 2) детальний опис магнетронного розпилення тонких плівок, особливості реактивного магнетронного розпилення плівок W-Ti-N та Ta-Si-N, параметри розпилення тонких плівок Au та Ag (табл. 1); 3) специфіка термічної обробки контактних структур в діапазоні температур від 400 до 1000°C.

Наведено комплекс методів характеристики дифузійних бар'єрів та контактних структур на їх основі: профілометр (визначення товщини осаджених плівок), чотирьохзондовий метод (визначення питомого опору тонких плівок), оптичний метод визначення механічних напруг (визначення кривизни зразків), метод резерфордівського оберненого розсіяння - РОР (визначення елементного складу плівок та профілів розподілу елементів в контактних структурах), метод вторинної іонної мас-спектрометрії - ВІМС (визначення профілів розподілу елементів по глибині), рентгенодифракційний метод - РД (визначення фазового складу, параметра ґратки, розміру кристалітів та текстури), оптична мікроскопія – ОМ (візуальне спостереження стану поверхні), просвічуюча електронна мікроскопія – ПЕМ (структура плівок, характеристика інтерфейсів структури метал/бар'єр/напівпровідник), атомно-силова мікроскопія – АСМ (вивчення, морфології, шорсткості та розміру зерен поверхні тонких плівок).

Таблиця 1. Параметри магнетронного розпилення плівок W-Ti-N, Ta-Si-N, Au та Ag.

Плівка	Мішень (чистота - %, діаметр - мм, товщина - мм)	Потужність (Вт)	Вміст азоту (%)	Сумарний тиск газів (Па)
W-Ti-N	W-30ат.%Ti (99,95 %, Ø - 150 мм, t - 5 мм)	300	0 ÷ 70	0.5
Ta-Si-N	Ta <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> (99,95 %, Ø - 75 мм, t - 3 мм)	200	0 ÷ 20	0.36 ÷ 0.5
Au	Au (99,995 %, Ø - 75 мм, t - 3 мм)	70	0	0.5
Ag	Ag (99,995 %, Ø - 75 мм, t - 3 мм)	100	0	0.5

**Третій розділ** присвячено дослідженню впливу механізму формування на структуру, фізичні та антидифузійні властивості тонких плівок W-Ti-N.



Швидкість осадження тонких плівок W-Ti-N (рис.1), радикально змінюється в залежності від парціального тиску реактивного газу  $P_{N_2}$ , тому, в залежності від цих змін, виділено три особливі області розпилення: 1) МР – металічний режим; 2) ПР – перехідний режим; 3) НР – нітридний режим.

В металічному режимі ( $0 < P_{N_2} < 0.01$  Па), потік плівко-утворюючих часток,

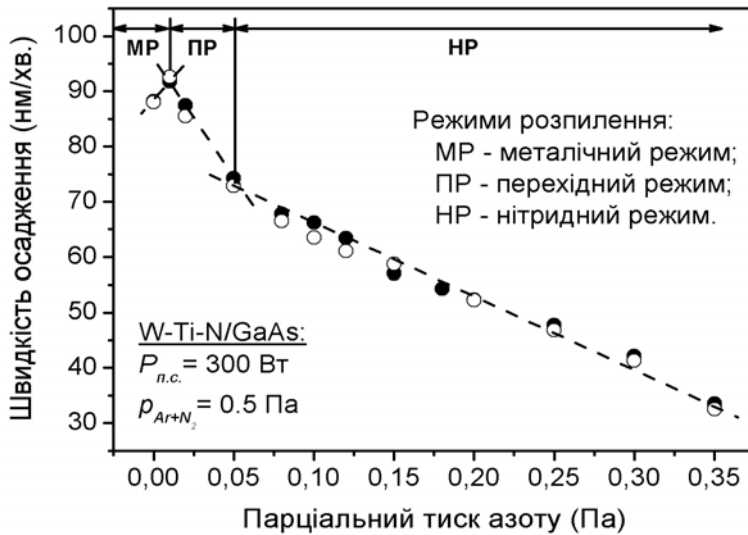


Рис.1. Швидкість осадження реактивно розпилених тонких плівок W-Ti-N на монокристалічній підкладці GaAs (100), в залежності від парціального тиску азоту  $P_{N_2}$ , при сталому сумарному тиску суміші газів  $P_{N_2} + P_{Ar} = 0.5$  Па.

Вибитих з мішені в напрямку підкладки, переважно складається з атомів металів Me (W, Ti), а отже, плівка формується переважно з цих металічних атомів. Цим, пояснюється моно-фазовий склад, збільшення швидкості осадження, постійної ґратки, питомого опору та концентрації азоту в плівках, завдяки вбудовуванню атомів N з робочого газу в зростаючу плівку. Дійсно, для без-азотної плівки  $W_{78}Ti_{22}$ , як слідує з аналізу дифрактограми (рис.2), максимум при  $2\theta \sim 39.796^\circ$ , відповідає рефлексу (110) від ОЦК (об'ємно-центрована кубічна) – структури з параметром ґратки  $a_{ОЦК} \sim 0.3204$  нм. Ця величина перевищує  $a_{ОЦК} = 0.3165$  нм для W, та менше  $a_{ОЦК} = 0.3306$  нм для Ti [1]. Це дозволяє стверджувати, що трохи більші іони Ti ( $r_{Ti} = 0.147$  нм [2]) заміщують в ґратках  $\alpha$ -W іони W ( $r_W = 0.139$  нм [2]), формуючи твердий розчин заміщення  $\alpha$ -W(Ti). Плівки розпилені в азотовмісній плазмі ( $P_{N_2} = 0.01$  Па), завдяки вбудовуванню атомів N (12 ат.%) в міжвузлових положеннях ґратки  $\alpha$ -W, характеризуються ОЦК - структурою з більшим  $a_{ОЦК} \sim 0.3241$  нм. Зростання питомого опору плівок W-Ti-N розпилених в МР, пояснюється розсіюванням електронів на вбудованих атомів Ti та N в ґратці  $\alpha$ -W, де вони грають роль домішок.

Дослідження термічної стабільності дифузійних бар'єрів W-Ti-N ( $N \leq 12$  ат.%), в системі Au/бар'єр/GaAs, виявили їх катастрофічну деградацію при термообробках  $\geq 600^\circ\text{C}$ . Це пов'язано з металоподібною полікристалічною структурою тонких плівок W-Ti-N, розпилених в МР, коли відбувається низькотемпературна взаємодифузія компонент структури по границях зерен.

потік плівко-утворюючих часток, вибитих з мішені в напрямку підкладки, переважно складається з атомів металів Me (W, Ti), а отже, плівка формується переважно з цих металічних атомів. Цим, пояснюється моно-фазовий склад, збільшення швидкості осадження, постійної ґратки, питомого опору та концентрації азоту в плівках, завдяки вбудовуванню атомів N з робочого газу в зростаючу плівку. Дійсно, для без-азотної плівки  $W_{78}Ti_{22}$ , як слідує з аналізу дифрактограми (рис.2), максимум при  $2\theta \sim 39.796^\circ$ , відповідає рефлексу (110) від ОЦК (об'ємно-центрована кубічна) – структури з параметром ґратки  $a_{ОЦК} \sim 0.3204$  нм. Ця величина перевищує  $a_{ОЦК} = 0.3165$  нм для W, та менше  $a_{ОЦК} = 0.3306$  нм для Ti [1]. Це дозволяє стверджувати, що трохи більші іони Ti ( $r_{Ti} = 0.147$  нм [2]) заміщують в ґратках  $\alpha$ -W іони W ( $r_W = 0.139$  нм [2]), формуючи твердий розчин заміщення  $\alpha$ -W(Ti). Плівки розпилені в азотовмісній плазмі ( $P_{N_2} = 0.01$  Па), завдяки вбудовуванню атомів N (12 ат.%) в міжвузлових положеннях ґратки  $\alpha$ -W, характеризуються ОЦК - структурою з більшим  $a_{ОЦК} \sim 0.3241$  нм. Зростання питомого опору плівок W-Ti-N розпилених в МР, пояснюється розсіюванням електронів на вбудованих атомів Ti та N в ґратці  $\alpha$ -W, де вони грають роль домішок.

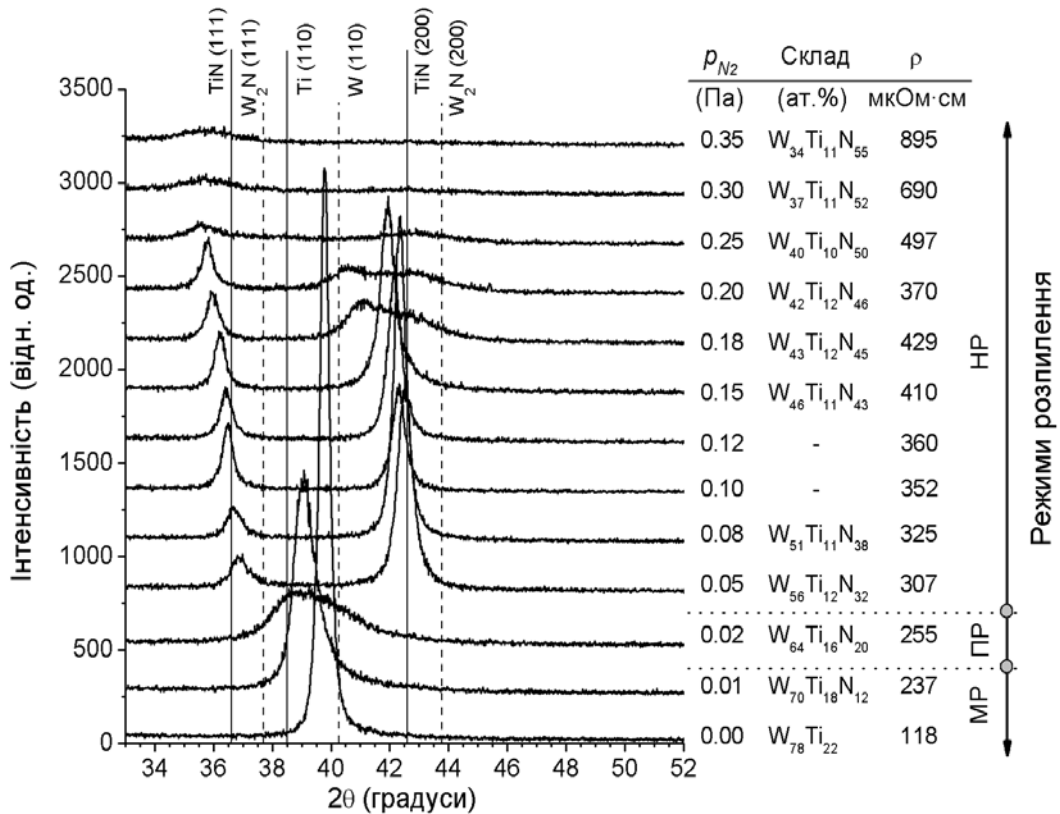


Рис.2. Рентгенівські дифрактограми, хімічний склад та питомий опір для плівок W-Ti-N, в залежності від величини парціального тиску азоту  $P_{N_2}$ . На рисунку також показані режими розпилення: МР – металічний режим; ПР – перехідний режим; НР – нітридний режим.

В перехідному режимі ( $0.01 < P_{N_2} < 0.05$  Па), завдяки формуванню на поверхні мішені тонкого нітридного шару  $Me_{1-x}N_x$ , потік плівко-утворюючих часток окрім W та Ti атомів, складається ще й з вибитих з поверхні мішені нітридних кластерів  $W_{1-x}N_x$  та  $Ti_{1-x}N_x$ , що переважають над потоком атомів N. Отже, структура плівок в ПР, формується переважно з молекул W-N та Ti-N, а також W та Ti атомів.

Цим пояснюється формування псевдо аморфної фази, збільшення питомого опору плівок, та різке зменшення швидкості осадження (формування щільно-запакованої нітридної плівки на поверхні мішені з меншим коефіцієнтом розпилення порівняно з чистими металами Me).

На рентгенограмі (рис.2), від плівки синтезований в ПР (20 ат.% N), спостерігається широке гало в діапазоні  $2\theta$  кутів від 36 до 43°. Оскільки дифузним галом, характеризується розсіяння рентгенівських промінів від аморфних матеріалів, широкий, несиметричний пік від трикомпонентної плівки  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$ , вказує на комплексний характер структури, яка ймовірно складається з маленьких кристалітів Me та аморфної матриці нітридів металів  $Me_{1-x}N_x$ . Варто зауважити, що формування нанокompозитних чи/та аморфних плівок, є типовою для перехідного режиму реактивного магнетронного розпилення [3].

Спектри РОР, для вихідної та відпаленої при  $750^{\circ}\text{C}$  структури  $\text{Au}/\text{W}_{64}\text{Ti}_{16}\text{N}_{20}/\text{GaAs}$  збігаються (рис.3.), що вказує на запобігання фізико-хімічних взаємодій між  $\text{Au}$  та  $\text{GaAs}$  до відпалів при  $750^{\circ}\text{C}$  включно, вставленням проміжного тонкого дифузійного бар'єру  $\text{W}_{64}\text{Ti}_{16}\text{N}_{20}$  ( $\sim 100$  нм).

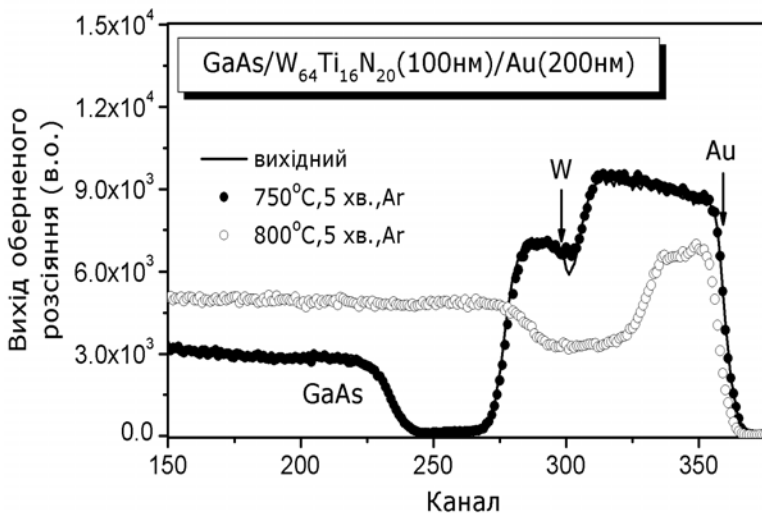


Рис.3. Спектри РОР іонів  $2 \text{ MeV He}^+$  від вихідних, та термічно відпалених при температурах  $750$  та  $800^{\circ}\text{C}$  в потоці  $\text{Ar}$  протягом  $5$  хв., контактних структур  $\text{Au}/\text{W}_{64}\text{Ti}_{16}\text{N}_{20}/\text{GaAs}$ .

Ефективність бар'єрів  $\text{W}_{64}\text{Ti}_{16}\text{N}_{20}$  в металізації  $\text{Au} - \text{GaAs}$  до термообробок при  $750^{\circ}\text{C}$ , пояснюється аморфною структурою плівок  $\text{W}_{64}\text{Ti}_{16}\text{N}_{20}$ , розпилених в перехідному режимі, вільною від шляхів низькотемпературної дифузії, таких як границі зерен.

В нітридному режимі ( $0.05 < P_{\text{N}_2} < 0.35$  Па), потік нітридних кластерів зменшується, тому, потік плівко-утворюючих часток переважно складається з  $\text{W}$ ,  $\text{Ti}$  та  $\text{N}$  атомів, причому концентрація остатніх збільшується із збільшенням

величини парціального тиску азоту  $P_{\text{N}_2}$ .

Отже, в НР, плівки переважно формуються з  $\text{W}$ ,  $\text{Ti}$  та  $\text{N}$  атомів, завдяки реакції  $\text{Me} + \text{N} = \text{MeN}$  на поверхні росту. Цим пояснюється формування бінарної нітридної фази, збільшення концентрації азоту та питомого опору в плівках, а також зменшення швидкості осадження плівок в НР (завдяки зміні розпилювальних частинок від  $\text{Ar}^+$ , до суміші  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  та  $\text{N}^+$ , де іони азоту мають меншу ефективність розпилювання [4]).

На рентгенограмах плівок розпилених в НР (рис.2), спостерігаються два максимуми поблизу положень, які відповідають рефлексам (111) та (200) від ГЦК (грані - центрована кубічна) - фази. Аналіз рентгенівських спектрів свідчить про характерну ГЦК - фазу, з переважною орієнтацією кристалітів в напрямку  $[100]$ , плівок  $\text{W-Ti-N}$ , з концентрацією  $\text{N} = 32 \div 43$  ат.%. При  $\text{N} \geq 45$  ат.%, природа орієнтації  $[100]$  ГЦК - фази радикально змінюється та зникає, і переважною стає орієнтація в напрямку  $[111]$ , що ймовірно зв'язано із спотворенням ґратки ГЦК - фази, надлишковими атомами азоту.

Для плівки  $\text{W}_{56}\text{Ti}_{12}\text{N}_{32}$ , параметр ґратки  $a_{\text{ГЦК}} \sim 0.4235$  нм, і збільшується із збільшенням вмісту азоту в плівках. ГЦК - фаза, яка спостерігається в спектрах РД,

можна інтерпретувати як суміш фаз  $W_2N/TiN$  (твердий розчин), з уваги ізоморфних фази нітридів  $TiN$  та  $W_2N$  ( $a_{ГЦК}^{TiN} = 0.4243$  нм,  $a_{ГЦК}^{W_2N} = 0.4118$  нм [1]), що вказує на їхню екстенсивну змішувальність. Зсув кутового положення дифракційних рефлексів, та монотонне зростання постійної ґратки завдяки вбудовуванню атомів  $Ti$  чи/та надмірної кількості  $N$ , свідчить про утворення гомогенних твердих розчинів  $W_xTi_yN_z$ .

Формування нітридних фаз, сатурація матриці атомами  $N$  та зменшення розміру кристалітів (збільшення напівширини та послідовне зміщення ліній (111) та (200) ГЦК - фази в бік менших кутів дифракції), приводить до збільшення питомого опору плівок  $W-Ti-N$ , розпилених в НР.

Дослідження антидифузійних властивостей плівок  $W-Ti-N$  (НР:  $32 \leq N \leq 55$  ат.%), показали їхню ефективність в якості дифузійних бар'єрів в системі  $Au/\text{бар'єр}/GaAs$ , до термообробок  $\leq 700^\circ C$ . Наявність зернистої структури, приводить до низькотемпературної дифузії по границях зерен, причому, чим менші розміри зерен, тим більша інтенсивність взаємодифузії. Це зв'язано із збільшення густини границь зерен, по яких переважно проходить дифузія атомів. Більша ефективність полікристалічних дифузійних бар'єрів розпилених в НР від МР, пояснюється покращенням антидифузійних властивостей плівок з вбудовуванням азоту, завдяки блокуванню границь зерен атомами азоту.

**Четвертий розділ** присвячений дослідженню впливу вмісту азоту в розпилювальній плазмі  $Ar-N_2$  на формування структури, складу, термічної стабільності, питомого опору та антидифузійних властивостей плівок  $Ta-Si-N$ .

Збільшення вмісту азоту в розпилювальній плазмі, приводить до збільшення концентрації азоту  $N$  в плівках, водночас із зменшенням співвідношення атомних концентрацій  $Ta/Si$ , з тенденцією насичення при більших потоках азоту  $f_{N_2}$  (рис.4). Вміст азоту в плівках  $Ta-Si-N$  збільшується від 0 до 50 ат.% при збільшенні співвідношення потоків  $f_{N_2}/f_{Ar}$  від 0 до 20%, оскільки все більша кількість атомів реактивного азоту вбудовується в зростаючу плівку під час процесу осадження, середня швидкість якого  $\sim 35$  нм/хв. Для без-азотних плівок  $Ta-Si$ , співвідношення атомних концентрацій  $Ta/Si \sim 2$ , в той час як для мішені  $Ta_5Si_3$  це співвідношення складає  $\sim 1.67$ , що вказує на розпилення із збагаченням  $Ta$ . Ефект збагачення і зміна співвідношень атомних концентрацій  $Ta/Si$  із збільшенням вмісту азоту в розпилювальній плазмі, пов'язані із різницею в коефіцієнтах розпилення чи/та розсіянням більш легких атомів  $Si$  порівняно з  $Ta$ , при зміні умов розпилення.

Рентгенівські дослідження (рис.4), показали наявність широкого дифракційного „гало” на дифрактограмах плівок розпилених в без-азотній плазмі. Це свідчить про формування на підкладці квазі-аморфної плівки, яка складається з нанорозмірних зерен ( $\sim 4$  нм)  $Ta_{1-x}Si_x$  фази. Із збільшенням концентрації азоту в плівках  $Ta-Si-N$ , позиція дифракційних піків зміщується в сторону менших кутів, напівширина піків

збільшується та інтенсивність зменшується, вказуючи на аморфізацію плівок, що

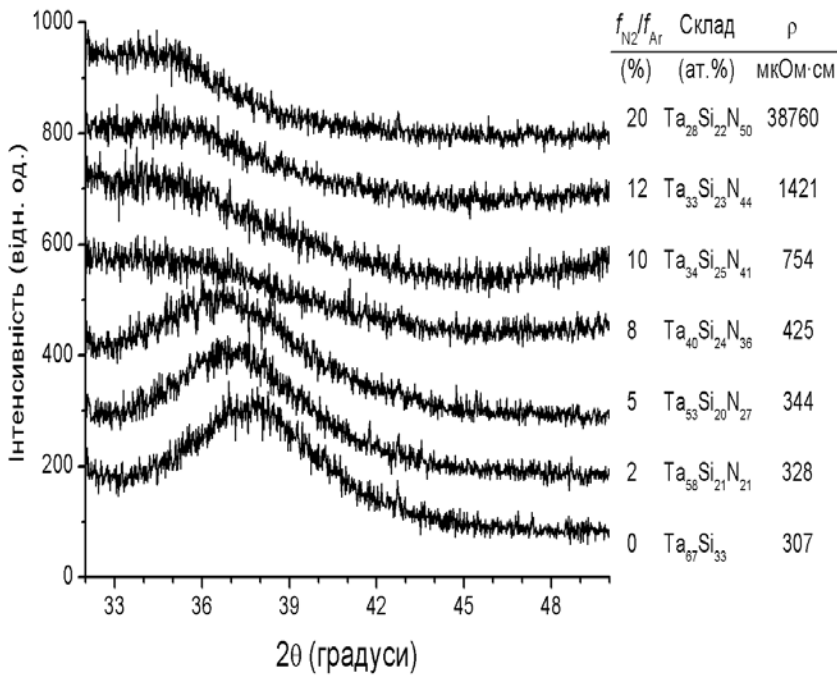


Рис.4. Рентгенодифракційні спектри, хімічний склад та питомий опір плівок Ta-Si-N, розпиленіх при різних співвідношеннях газових потоків  $f_{N_2}/f_{Ar}$ , потужності на мішені (200 Вт) та сталому тиску суміші газів  $P_{N_2} + P_{Ar} = 0.5$  Па.

фотоелектронною спектроскопією і показано, що плівки які містять більшу концентрацією азоту складаються з комбінації зв'язків Ta-Si, Ta-N та Si-N.

Збільшення „ступеня аморфізму” та зміна хімічного складу плівок, корелюють із поступовим зростання питомого електроопору від 300 мкОм·см для Ta<sub>67</sub>Si<sub>33</sub> до 425 мкОм·см для Ta<sub>40</sub>Si<sub>24</sub>N<sub>36</sub>, та його стрімким зростанням при N > 40 ат.%. Різке збільшення питомого опору та аморфність плівок з високою концентрацією N, пояснюється збільшенням в них вмісту фракції нітриду кремнію Si-N (діелектрик/аморфний), та зменшенням фракції нітриду танталу Ta-N (провідник/полікристалічний).

Оскільки для тонкоплівкових ДБ  $\rho < 1000$  мкОм·см, для дослідження термостабільності та антидифузійних властивостей плівок Ta-Si-N, були вибрані плівки які відповідають цьому критерію [6].

Дослідження термічної стабільності тонких плівок Ta<sub>67</sub>Si<sub>33</sub> та Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub> на підкладках GaAs, показали, що потрійні плівки які містять концентрацію азоту  $\geq 40$  ат.%, мають температуру кристалізації більшу від бінарних без-азотних плівок. Дійсно, крім двох піків від підкладки GaAs, на рентгенівських спектрах вихідної, та

фактично означає зміну близького порядку атомів Ta та Si (відстань між атомами збільшується).

Зміни (рис.4), що спостерігаються в аморфному стані тонких плівок Ta-Si-N, пояснюються „пасивацією” нанозерен Ta<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> атомами азоту, кількість яких збільшується при збільшенні потоку  $f_{N_2}$ , що перешкоджає коалесценції кластерів Ta<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>, та формуванню плівок з полікристалічною структурою.

Ці міркування корелюють з результатами роботи [5], де проводилися дослідження тонких плівок Ta-Si-N рентгенівською

відпаленої при 900°C структури Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>/GaAs (рис.5), не спостерігаються дифракційні максимуми, вказуючи що аморфна структура Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub> зберігається.

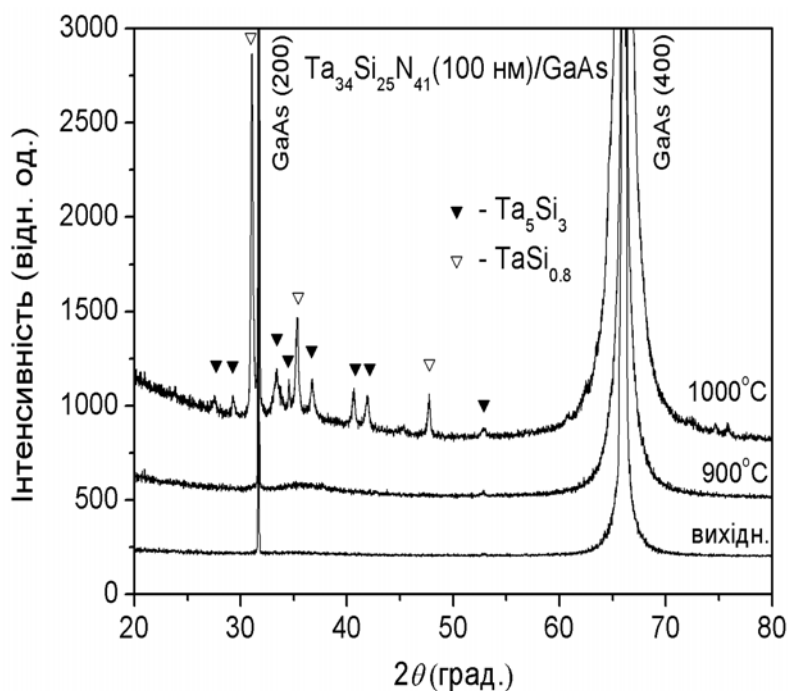


Рис.5. Спектри рентгенівської дифракції від вихідних, та відпалених при температурах 900 та 1000°C в потоці Ar протягом 5 хв., контактних структур Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>/GaAs.

було досліджено їх антидифузійні властивості в структурах Au-,Ag/бар'єр/GaAs та Au/бар'єр/GaN.

Показано, що вставлення проміжного аморфного дифузійного бар'єру Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>, запобігає металургійним взаємодіям в контакті Au - GaAs до відпалів при 800°C, про що свідчить збіжність POP спектрів від вихідної та відпаленої при 800°C контактної структури Au/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>/GaAs (рис.6, а).

Для контактної структури Ag/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>/GaAs, спектри POP для вихідної та відпаленої при 700°C збігаються (рис.6, б), що вказує на термічну стабільність дифузійного бар'єру. На спектрах POP від цієї структури, відпаленої при 800°C, не спостерігається різниця на двох інтерфейсах бар'єрної плівки, а зменшення інтенсивності піка від срібла, пов'язане з структурно-морфологічними перетвореннями у верхньому шарі Ag, внаслідок термічного відпалу, які впливають на особливості оберненого розсіяння іонів He<sup>+</sup>.

Для підтвердження термічної стабільності контактної структури Au/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>/GaN, за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу (ПЕМ), зроблені мікрознімки поперечного перерізу вихідної, та відпаленої при температурі 800°C (Ar, 5 хв.), контактної структури.

Однак, відпал при температурі 1000°C (Ar, 5 хв.), приводить кристалізації тонкої плівки Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>, і до формуванні двох полікристалічних фаз Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> та TaN<sub>0.8</sub>. Отже, аморфізація при додаванні або/та збільшенні концентрації азоту в плівках Ta-Si-N, приводить до збільшення температури її кристалізації, а також до збільшення термічної стабільності контактних структур на їх основі.

З уваги на високо метастабільну аморфну структуру та відносно низький питомий електроопір (750 мкОм·см) плівок Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>,

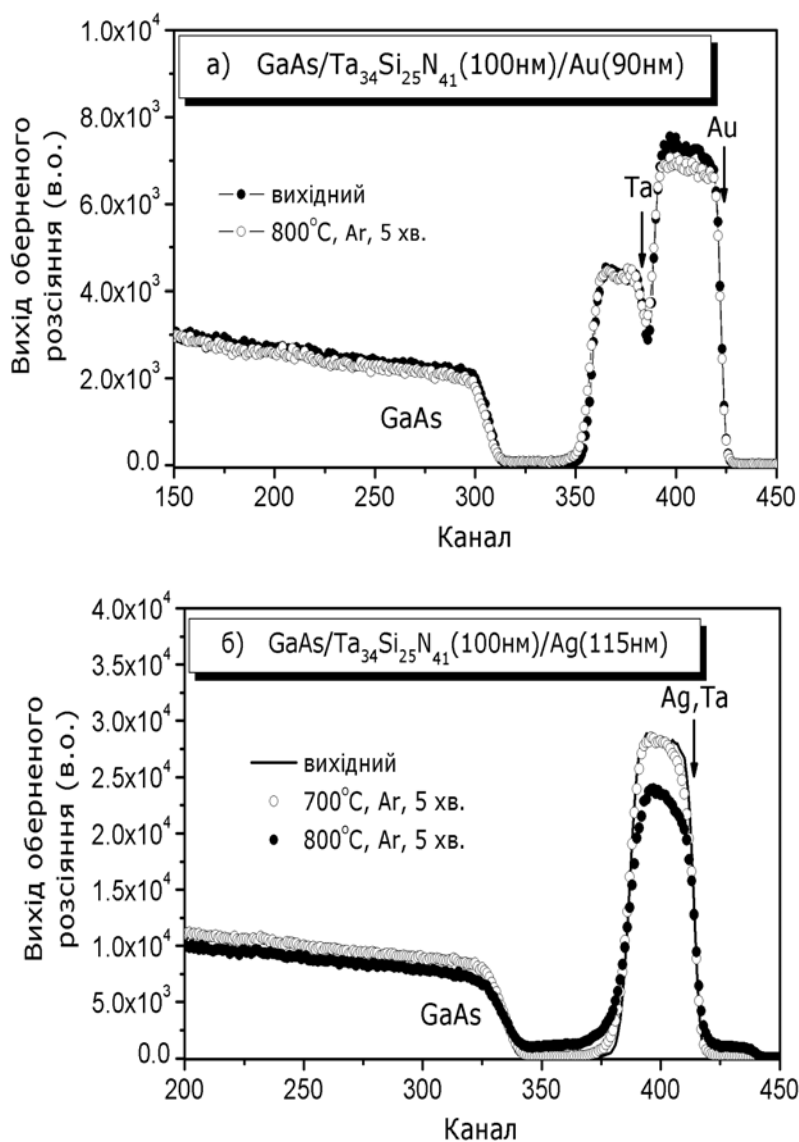


Рис.6. Спектри RPO іонів 2 MeV He<sup>+</sup> від вихідних, та термічно відпалених при 700 (для Ag) та 800°C (Ar, 5 хв.) контактних структур: а) Au/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>/GaAs; б) Ag/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>/GaAs.

в системі Au-GaAs, ці бар'єри деградують при температурах < 600°C). Плівки Ta-Si-N, з малою концентрацією азоту (N < 40 ат.%), не можуть бути ефективними ДБ, оскільки мають низьку температуру кристалізації (< 800°C). Плівки з N >> 40 ат.%, не можна використати в якості ДБ, оскільки вони мають дуже великий питомий опір (>> 1000 мкОм см). Тому, плівки з концентрацією азоту N ≅ 40 ат.%, володіючи оптимальними властивостями, можуть бути ефективними ДБ в системах металізації напівпровідникових приладах.

З рис.7 (а, б) видно, що ніяких змін не спостерігається на мікроснімку відпаленої структури, по відношенню до вихідної, вказуючи на те що границі розділу золото-плівка-підкладка залишаються різкими.

Мала шорсткість інтерфейсів Au/бар'єр та бар'єр/GaN, на вихідних та термооброблених зразках, свідчить про те, що не відбувається перерозподіл елементів в контактній структурі, та відповідно не формуються інтерметалічні фази. ПЕМ – мікроснімки також демонструють що плівки Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub> ізотропні та аморфні (на відміну від тонких плівок Au, які мають колонкову мікроструктуру), та відпал при 800°C не привів до кристалізації плівки, що корелює з результатами РД досліджень (рис.5).

Отже, без-азотні плівки Ta-Si, володіючи полікристалічною структурою, не можуть бути ефективними ДБ, завдяки зернограничній дифузії атомів (в

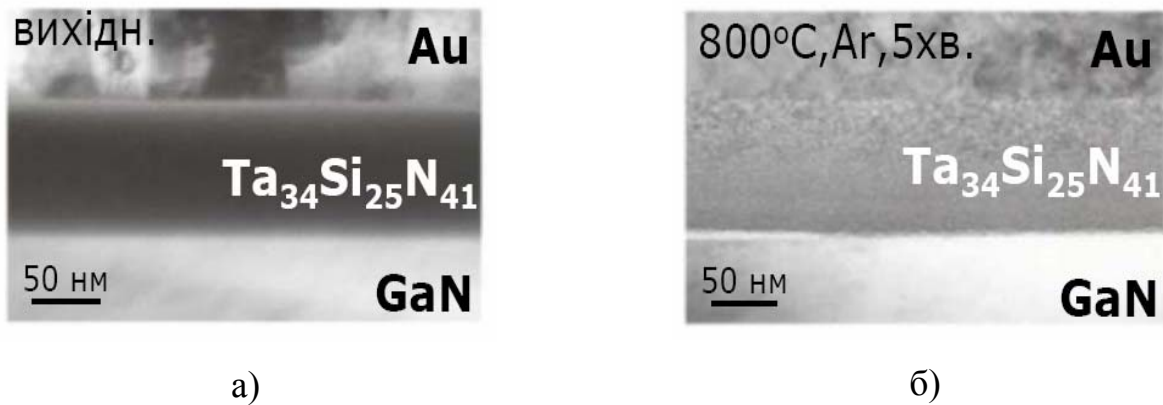


Рис.7. ПЕМ - мікроснімки поперечного перерізу контактних структур з дифузійним бар'єром Au (~ 100 нм)/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub> (~ 100 нм)/GaN: а) вихідна; б) відпалена в потоці Ar при 800°C протягом 5 хв.

Виходячи з результатів проведених досліджень, запропоновано модель, яка узгоджується з роботами [7, 8], де дослідженні тонкі плівки Ta-Si-N розглядаються як суміш нітриду танталу вбудованого в нітрид кремнієву аморфну матрицю. На основі цієї моделі описується еволюція фазового складу, зміна питомого опору, термічна стабільність та антидифузійні властивості тонких плівок Ta-Si-N.

### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Вперше виділені три особливі зони розпилення плівок W-Ti-N, в яких спостерігаються три відмінні механізми їх формування: 1) МР – металічний режим; 2) ПР – перехідний режим; 3) НР – нітридний режим. Встановлено, що в МР, плівки формуються переважно атомами металів W та Ti, для ПР, переважними є нітридні молекули WN та TiN, і в НР, синтез відбувається завдяки реакції  $Me + N = MeN$  (Me: W, Ti), на зростаючий поверхні.
2. Встановлено еволюцію фазового складу тонких плівок W-Ti-N, полікристал (металічна) → квазі-аморфна → полікристал (нітридна), відповідно до режимів металічний → перехідний → нітридний, на підставі якої пояснюється збільшення атомної густини та питомого опору плівок. Експериментально показано, що оптимальним дифузійним бар'єром в структурах Au/W-Ti-N/GaAs, до термообробок при 750°C є плівка W<sub>64</sub>Ti<sub>16</sub>N<sub>20</sub>, з псевдо аморфною структурою, та низьким питомим електроопором (~ 255 мкОм·см).
3. Виявлено, що вбудовуванням атомів азоту в плівках Ta-Si-N, приводить до структурного переходу нанокристалічна → аморфна плівка, якій пояснюється „пасивацією” нанозерен TaSi<sub>x</sub> атомами азоту, а також до збільшення їх питомого опору та атомної густини. Експериментально встановлено, що тонкі плівки Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>, які мають аморфну структуру, питомий опір 750 мкОм·см, та



температуру кристалізації 1000°C, є оптимальними дифузійними бар'єрами між Au-, Ag – GaAs, та Au – GaN, до термообробок при 800°C.

4. Запропоновано модель структури плівок Ta-Si-N, яка полягає на вбудовуванні в нітрид кремнієву аморфну матрицю суміші нітриду танталу, на основі якої пояснюється збільшення „ступеня аморфізму”, питомого опору та термічної стабільності тонких плівок Ta-Si-N. Різке збільшення питомого опору та аморфність плівок з високою концентрацією N, пояснюється збільшенням в них вмісту фракції нітриду кремнію SiN<sub>x</sub> (діелектрик/аморфний), та зменшенням фракції нітриду танталу TaN<sub>x</sub> (провідник/полікристалічний).
5. На потрійній фазовій діаграмі Ta-Si-N, встановлена і обґрунтована оптимальна область хімічного складу для вибору ефективних дифузійних бар'єрів з аморфною структурою, відносно низьким питомим опором, та температурою кристалізації більше 900°C.
6. З'ясовано, що плівки Ta-Si-N, по відношенню до плівок W-Ti-N, є більш ефективними дифузійними бар'єрами. Це пояснюється високо-метастабільною аморфною структурою плівок Ta-Si-N, завдяки утворенню високо-термічно стабільної матриці SiN<sub>x</sub> (зв'язок Si-N), що пояснює її більшу термічну стабільність на відміну від плівок W-Ti-N, де існує тільки W-N та Ti-N зв'язки.

#### Список цитованої літератури

1. Структура и свойства металлов и сплавов (справочник) / Под ред. О.М. Барабаша, Ю.Н. Коваля: - Киев.: Наукова думка, 1986. - 598 с.
2. Тугоплавкие соединения (справочник) / Под ред. Г.В. Самсонова, И.М. Виницкого: - 2-е изд. Москва.: Металлургия, 1976. - 560 с.
3. Musil J., Varoch P., Vlcek J., Nam K.N., Han J.G. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends // Thin Solid Films. - 2005. - Vol. 475. - P. 208-218.
4. Shaginyan L.R., Misina M., Zemek J., Musil J., Regent F., Britun V.F. Composition, structure, microhardness and residual stress of W-Ti-N films deposited by reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films. - 2002. - Vol. 408. - P. 136-147.
5. Suh Y.S., Heuss G., Misra V. Characteristics of TaSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films as gate electrodes for dual gate Si-complementary metal-oxide-semiconductor devices // J. Vac. Sci. Technol. B. - 2004. - Vol. 22. N. 1. - P. 175-179.
6. Nicolet M.-A. Ternary amorphous metallic thin films as diffusion barriers for Cu metallization // Applied Surface Science. - 1995. - Vol. 91. - P. 269-276.
7. Nicolet M.-A. High metastable amorphous or near-amorphous ternary films (mictamict alloys) // Microelectronic Engineering. - 2001. - Vol. 55. - P. 357-367.
8. Nicolet M.-A. Reactively sputtered ternary films of the type TM-Si-N and their properties (TM = early transition metal) // Vacuum. - 2000. - Vol. 59. - P. 716-720.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- 1\*. Кучук А.В., Піотровська А., Голашевська К., Якела Р., Литвин О.С., Кладько В.П., Корчовий А.А., Осадча Н.В. Дослідження термічної стабільності плівок Ta-Si на підкладках GaAs. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5. № 1. - С. 85-90.
- 2\*. Kuchuk A.V., Ciosek J., Piotrowska A., Kaminska E., Wawro A., Lytvyn O.S., Nowicki L., Ratajczak R. Barrier properties of Ta-Si-N films in Au- and Ag-containing metallization. // Vacuum. – 2004. - V. 74. № 2. - P. 195-199.
- 3\*. Kuchuk A.V., Kaminska E., Piotrowska A., Golaszewska K., Dynowska E., Lytvyn O.S., Nowicki L., Ratajczak R. Amorphous Ta-Si-N diffusion barriers on GaAs. // Thin Solid Films. – 2004. - V. 459. № 1. – P. 292-296.
- 4\*. Kuchuk A.V., Kladko V.P., Machulin V.F., Piotrowska A., Kaminska E., Golaszewska K., Ratajczak R., Minikayev R. Diffusion barrier properties of reactively sputtered W-Ti-N thin films. // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2004. – V. 8. № 1. - P. 22-26.
- 5\*. Kuchuk A.V., Kladko V.P., Machulin V.F., Lytvyn O.S., Piotrowska A., Minikayev R., Jakiela R. Effect of nitrogen in Ta-Si-N thin films on properties and diffusion barrier performances. // Met. Phys. Adv. Technol. - 2005. - V. 27. № 5. - P. 625-634.
- 6\*. Kuchuk A.V., Kladko V.P., Lytvyn O.S., Piotrowska A., Minikayev R.A., Ratajczak R. Relationship between condition of deposition and properties of W-Ti-N thin films prepared by reactive magnetron sputtering. // Advanced Engineering Materials. – 2006. – V. 8. № 3. – P. 209-212.
- 7\*. Кучук А.В., Піотровська А., Голасшевська К., Якієла Р., Литвин О.С., Корчевой А.А. Исследование термической стабильности пленок TaSi<sub>x</sub> на подложках GaAs. // Матеріали ІХ Міжнародної Конференції „Фізика і Технологія Тонких Плівки” (Івано-Франківськ, Україна). – 2003. – Т. 1. – С. 143-144.
- 8\*. Kuchuk A., Ciosek J., Kaminska E., Piotrowska A., Dynowska E., Barcz A., Jakiela R., Wawro A., Turos A. Amorphous Ta-Si-N Diffusion Barriers on GaAs. // Abstracts of 2<sup>nd</sup> Annual Conference of the German Vacuum Society and 8<sup>th</sup> European Vacuum Congress (Berlin, Germany). – 2003. - P. 217.
- 9\*. Kuchuk A., Ciosek J., Piotrowska A., Kamińska E., Dynowska E., Lytvyn O.S. Amorphous sputtered Ta-Si-N films: process parameter and post-deposition annealing influence on electrical feature. // European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (Lausanne, Switzerland). - 2003.
- 10\*. Ciosek J., Kuchuk A., Piotrowska A., Paszkowicz W., Pankowski P., Kamińska E. Study of Ta-Si-N films for use as barrier layer in gold and silver metallizations. // Intern. Workshop on Surface Physics 2003: Metals on Surfaces (Polanica Zdroj, Poland). - 2003.
- 11\*. Kuchuk A.V., Piotrowska A., Kaminska E., Golaszewska K., Piotrowski T.T., Kruszka R., Minikayev R., Lytvyn O.S., Turos A. Barrier properties of reactively sputter-deposited W-Ti-N thin films on GaAs. // Abstracts of 16<sup>th</sup> International Vacuum Congress -IVC-16, 12<sup>th</sup> International Conference on Solid Surface -ICSS-12, 8<sup>th</sup>

- International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology -NANO-8, 17<sup>th</sup> Vacuum National Symposium -AIV-17 (Venice, Italy). – 2004. – P. 711.
- 12\*. Piotrowska A., Kaminska E., Golaszewska K., Wiatroszak M., Kuchuk A.V., Piotrowski T., Barcz A., Turos A., Dennemarck J., Figge S., Bottcher T., Hommel D. Application of Ta-Si-N thin film diffusion barrier in PdAu metallization to p-type GaN. // Abstracts of IVC-16/ICSS-12/NANO-8/AIV-17 (Venice, Italy). – 2004. - P. 715.
- 13\*. Kuchuk A.V., Kladko V.P., Machulin V.F., Piotrowska A., Minikayev R., Lytvyn O.S. Structural analysis of reactively sputtered W-Ti-N thin. // Abstracts of E-MRS 2004 Fall Meeting (Warsaw, Poland). – 2004. P. 130.
- 14\*. Kuchuk A.V., Kladko V.P., Piotrowska A., Kaminska E., Golaszewska K., Machulin V.F., Minikayev R., Ratajczak R. Diffusion barrier properties of reactively sputtered W-Ti-N thin films. // Abstracts of E-MRS 2004 Fall Meeting (Warsaw, Poland). – 2004. P. 273.
- 15\*. Piotrowska A., Kaminska E., Kuchuk A.V., Golaszewska K., Wiatroszak R., Lukasiewicz R., Piotrowski T., Katcki J., Ratajczak J., Barcz A., Jakiela R., Turos A., Stonert A., Dennemarck J., Figge S., Bottcher T., Hommel D. TaSiN, TiSiN and WTiN diffusion barriers for metallization systems to GaN. // Abstracts of E-MRS 2004 Fall Meeting (Warsaw, Poland). – 2004. P. 99.
- 16\*. Кучук А.В., Кладько В.П., Мачулин В.Ф., Литвин О.С., Корчевой А.А., Пиотровска А., Голашевска К. Аморфные Ta-Si-N диффузионные барьеры в системах металлизации полупроводников A<sup>III</sup>-B<sup>V</sup>. // Тези доповідей II Української наукової конференції з фізики напівпровідників (Чернівці-Вижниця, Україна). – 2004. – Т. 2. – С. 142-143.
- 17\*. Kuchuk A.V., Kladko V.P., Machulin V.F. Amorphous diffusion barriers in advanced metallization for microelectronic devices. // Materials of X International Conference on Physics and Technology of Thin Films (Ivano-Frankivsk, Ukraine). – 2005. – V. 2. – P. 142-143.
- 18\*. Kuchuk A.V., Kladko V.P., Lytvyn O.S., Piotrowska A., Minikayev R.A., Ratajczak R. Relationship between condition of deposition and properties of W-Ti-N thin films prepared by reactive magnetron sputtering. // Abstracts of E-MRS 2005 Fall Meeting (Warsaw, Poland). – 2005. – P. 175.
- 19\*. Kuchuk A., Kladko V., Machulin V., Piotrowska A., Kaminska E., Katcki J. Thermal stability of amorphous Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub> thin films in Au/GaN metallization. // International Workshop on Surface Physics 2005: Advanced and Bio-Materials (Polanica Zdrój, Poland). - 2005.
- 20\*. Kuchuk A.V., Kladko V.P., Machulin V.F., Piotrowska A. Mictamict alloys – perspective materials for extremal electronics. // Materials of International Conference “Modern Materials Science: Achievements and Problems” (Kiev, Ukraine). – 2005. – V. 1. – P. 503-504.

## АНОТАЦІЯ

Кучук А.В. Структура та фізичні властивості тонкоплівкових дифузійних бар'єрів W-Ti-N та Ta-Si-N на підкладках арсеніду та нітриду галію. – Рукопис.

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2006.*

Дисертація присвячена дослідженню структури та основних фізичних властивостей плівок W-Ti-N та Ta-Si-N, в залежності від вмісту азоту в процесі їх реактивного магнетронного розпилення.

Процес розпилення плівок W-Ti-N, із збільшенням парціального тиску азоту, розділений на три області: 1) МР – металічний режим; 2) ПР – перехідний режим; 3) НР – нітридний режим. Зміна потоку плівко-утворюючих часток (МР: атоми Me (W, Ti); ПР: кластери  $Me_{1-x}N_x$ ; НР: атоми Me та N) приводить до еволюції фазового складу (МР: тверді розчини  $\alpha$ -W( $Ti_x, N_y$ ) з ОЦК – граткою; ПР: псевдо аморфна фаза; НР: гомогенний твердий розчин  $W_xTi_yN_z$  з ГЦК – граткою), до зростання атомної густини та питомого опору плівок. Оптимальні квазі-аморфні дифузійні бар'єри  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$ , запобігають взаємодифузії між Au та GaAs, до термообробок при 750°C.

Встановлено, що збільшення потоку азоту в розпилювальній плазмі, а отже і концентрації азоту в плівках Ta-Si-N, приводить до збільшення їх атомної густини, питомого опору та їх аморфізації, що пояснюється „пасивацією” нанозерен  $TaSi_x$  атомами азоту, яка перешкоджає їх коалесценцію. Збільшення „ступеня аморфізму”, що корелює із зміною хімічного складу та різким збільшенням питомого опору плівок Ta-Si-N, пояснюється збільшенням в них вмісту фракції нітриду кремнію  $SiN_x$  (діелектрик/аморфний), та зменшенням фракції нітриду танталу  $TaN_x$  (провідник/полікристалічний). На підставі цієї моделі пояснюється також термічна стабільність плівок  $Ta_{34}Si_{25}N_{41}$  в системах Au-, Ag – GaAs та Au – GaN до 800°C.

**Ключові слова:** тонкі плівки, реактивне магнетронне розпилення, структура, питомий опір, металізація, контакт метал-напівпровідник, термічний відпал, W-Ti-N та Ta-Si-N дифузійні бар'єри, термічна стабільність.

## АННОТАЦИЯ

Кучук А.В. Структура и физические свойства тонкопленочных диффузионных барьеров W-Ti-N и Ta-Si-N на подложках арсенида и нитрида галлия. – Рукопись.

*Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарьова НАН Украины, Киев, 2006.*

Диссертация посвящена исследованию структуры и основных физических свойств пленок W-Ti-N и Ta-Si-N, в зависимости от содержания азота в процессе их реактивного магнетронного распыления.

Процесс распыления пленок W-Ti-N, при увеличении парциального давления азота, разделен на три области: 1) МР – металлический режим; 2) ПР – переходной режим; 3) НР – нитридный режим. Изменение потока пленко-формирующих частиц (МР: атомы Me (W, Ti); ПР: кластеры  $Me_{1-x}N_x$ ; НР: атомы Me та N) приводит к эволюции фазового состава (МР: твердые растворы  $\alpha$ -W( $Ti_x, N_y$ ) с ОЦК – решеткой; ПР: псевдо аморфная фаза; НР: гомогенный твердый раствор  $W_xTi_yN_z$  с ГЦК – решеткой), к увеличению атомной плотности и удельного сопротивления пленок. Оптимальные квази-аморфные диффузионные барьеры  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$ , препятствуют взаимодиффузии между Au и GaAs, до термообработок при 750°C.

Установлено, что увеличение потока азота в распылительной плазме, и соответственно концентрации азота в пленках Ta-Si-N, приводит к увеличению их атомной плотности, удельного сопротивления, а также к их аморфизации, что объясняется „пассивацией” нанозерен  $TaSi_x$  атомами азоту, которая препятствует их коалесценцию. Увеличение „степени аморфизма”, что коррелирует с изменением химического состава и резким увеличением удельного сопротивления пленок Ta-Si-N, объясняется увеличением в них содержания фракции нитрида кремния  $SiN_x$  (диэлектрик/аморфный), и уменьшением фракции нитрида тантала  $TaN_x$  (проводник/поликристаллический). Эта модель объясняет также термическую стабильность пленок  $Ta_{34}Si_{25}N_{41}$  в системах Au-, Ag – GaAs та Au – GaN до 800°C.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, реактивное магнетронное распыление, структура, удельное сопротивление, металлизация, контакт металл-полупроводник, термический отжиг, W-Ti-N и Ta-Si-N диффузионные барьеры, термическая стабильность.

## ABSTRACT

Kuchuk A.V. Structure and physical properties of W-Ti-N and Ta-Si-N thin film diffusion barriers on gallium arsenide and gallium nitride substrates. – Manuscript.

*Dissertation for the Ph.D. degree by speciality 01.04.07 – solid state physics. V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2006.*

Thesis is devoted to investigation of dependences of W-Ti-N and Ta-Si-N thin films structure and physical properties, on nitrogen amount in reactive magnetron sputtering processes.

The reactive magnetron sputtering process of W-Ti-N films, with increase of partial pressure of nitrogen, can be deviated into three regions of sputtering: 1) MM – metallic mode; 2) TM – transition mode; 3) NM – nitride mode. Change in type of film-forming species (MM: Me (W, Ti) atoms; TM:  $Me_{1-x}N_x$  clusters; NM: Me and N atoms) result in radical change of structure and properties of W-Ti-N films.

Films with N concentration of 0÷12 at.% sputter-deposited in the MM are formed by an interstitial solid solution of Ti(N) in b.c.c.  $\alpha$ -W phase. In TM amorphous-like structure of  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$  film is observed. Nitrogen contents in the range 32÷55 at.% leads to formation of the single f.c.c.  $W_xTi_yN_z$  phase in the W-Ti-N films produced in NM. The slow increase of films resistivity from 106  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  for binary  $W_{78}Ti_{22}$  to 365  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  for ternary  $W_{44}Ti_{11}N_{45}$ , and steeply resistivity increase if the nitrogen concentration exceeds 45 at.%, can be caused by following reasons: 1) electron scattering by incorporated Ti and N atoms in the W lattice which acts as impurities; 2) the saturation of the matrix with nitrogen atoms (decreasing of metal atoms amount and increasing of correspondent inter-atomic distances); 3) formation of nitride phases.

The complexity of the structure (amorphous and/or nanocomposite), results in a substantial improvement in the barrier properties of  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$  films compared with polycrystalline W-Ti-N films. A 100 nm of  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$  film suppress interdiffusion between Au-overlayer and GaAs substrate under thermal annealing at 750°C.

For reactive sputtering of Ta-Si-N films, increasing of  $N_2/Ar$  flow ratio from 0 to 20%, results in N concentration increase (from 0 to 50 at.%) due to incorporation of reactive nitrogen into the film during the sputtering process, and the atomic ratio Ta/Si decrease, with a tendency to saturation for large flow ratio. The films resistivity rose slowly from 300  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  for  $Ta_{67}Si_{33}$  up to 750  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  for the  $Ta_{34}Si_{25}N_{41}$ , and as nitrogen content in the films exceeds 41 at.% the resistivity increases abruptly to 38  $m\Omega\cdot\text{cm}$  for  $Ta_{28}Si_{22}N_{50}$  film.

All Ta-Si-N films in the as-deposited state, exhibit broad X-ray diffraction “halo” characteristic of an amorphous material. With increasing nitrogen content into the films, the position of the diffraction peak shifts to low angles and peak with at half maximum increase, indicating a structural differences in the amorphous state of the films. These results indicating a change of the short-range order of the Ta and Si atoms (the average distance between atoms increase), due to the N suppression the reaction between Ta and Si atoms, by passivating the Ta silicide grain boundary with N atoms.

Increase of the “degree of amorphism”, which agrees well with change of chemical composition and an increase of Ta-Si-N films resistivity, is result of silicon nitride  $SiN_x$  (nonconducting/amorphous) fraction rises into the films, and of tantalum nitride  $TaN_x$  (conducting/polycrystalline) decreases. Ta-Si-N films may be viewed as a mixture of tantalum nitride imbedded in a silicon nitride amorphous matrix. This model explain the high temperature crystallization (1000°C) and excellent thermal stability (800°C) in Au, Ag – GaAs and Au – GaN systems, of amorphous Ta-Si-N diffusion barrier with N content more than 40 at.%.

**Keywords:** thin films, reactive magnetron sputtering, structure, resistivity, metallization, metal-semiconductor contact, thermal annealing, W-Ti-N and Ta-Si-N diffusion barriers, thermal stability.