

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

*На правах рукопису*

**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)

Дисертація  
на здобуття наукового степеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:  
доктор фізико-математичних наук,  
Кладько Василь Петрович

Київ - 2006

## ЗМІСТ

|                                                                                                                                     |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ВСТУП</b>                                                                                                                        | <b>5</b>  |
| <b>РОЗДІЛ 1. ТОНКОПЛІВКОВІ ДИФУЗІЙНІ БАР'ЄРИ</b>                                                                                    |           |
| <b>В КОНТАКТАХ МЕТАЛ-НАПІВПРОВІДНИК (Огляд)</b>                                                                                     | <b>12</b> |
| Вступ                                                                                                                               | 12        |
| 1.1. Критерії застосування тонких плівок<br>в якості дифузійних бар'єрів                                                            | 13        |
| 1.2. Класифікація дифузійних бар'єрів                                                                                               | 22        |
| 1.3. Обговорення та узагальнення результатів                                                                                        | 28        |
| Висновки та постановки задачі                                                                                                       | 33        |
| <b>РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ<br/>    ДОСЛІДЖЕНЬ</b>                                                              | <b>34</b> |
| Вступ                                                                                                                               | 34        |
| 2.1. Технологія та підготовка експериментальних зразків                                                                             | 35        |
| 2.1.1. Підготовка напівпровідникових підкладок                                                                                      | 35        |
| 2.1.2. Магнетронне розпилення тонких плівок                                                                                         | 36        |
| 2.1.3. Термічна обробка контактних структур                                                                                         | 47        |
| 2.2. Методи характеристики дифузійних бар'єрів<br>та контактних структур на їх основі                                               | 49        |
| 2.2.1. Профілометр. Чотирьохзондовий метод                                                                                          | 49        |
| 2.2.2. Оптичний метод розрахунку напруг                                                                                             | 52        |
| 2.2.3. Метод резерфордівського оберненого розсіяння                                                                                 | 53        |
| 2.2.4. Метод мас-спектрометрії вторинних іонів                                                                                      | 56        |
| 2.2.5. Рентгенодифракційний метод                                                                                                   | 58        |
| 2.2.6. Оптична, просвічуюча та атомно-силова мікроскопія                                                                            | 59        |
| Короткі висновки                                                                                                                    | 60        |
| <b>РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ МЕХАНІЗМІВ ФОРМУВАННЯ НА СТРУКТУРУ,<br/>    ФІЗИЧНІ ТА АНТИДИФУЗІЙНІ ВЛАСИВОСТІ<br/>    ТОНКИХ ПЛІВОК W-Ti-N</b> | <b>61</b> |

|                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                                                                                                      | 3   |
| Вступ                                                                                                | 61  |
| 3.1. Формування та дослідження структури, фізичних та електричних властивостей тонких плівок W-Ti-N  | 63  |
| 3.1.1. Фазовий склад та морфологія поверхні плівок W-Ti-N, в залежності від парціального тиску азоту | 70  |
| 3.1.2. Взаємозв'язок хімічного та фазового складу з величиною питомого опору тонких плівок W-Ti-N    | 79  |
| 3.2. W-Ti-N дифузійні бар'єри в системі металізації на базі Au до GaAs                               | 81  |
| 3.3. Обговорення результатів                                                                         | 87  |
| Короткі висновки                                                                                     | 90  |
| <b>РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ</b>                                                    |     |
| <b>ТОНКОПЛІВКОВИХ ДИФУЗІЙНИХ БАР'ЄРІВ Ta-Si-N</b>                                                    | 92  |
| Вступ                                                                                                | 92  |
| 4.1. Ta-Si-N плівки: синтез та фізичні властивості                                                   | 94  |
| 4.1.1. Вплив вмісту азоту в розпилювальній плазмі на мікроструктуру тонких плівок Ta-Si-N            | 97  |
| 4.1.2. Питомий опір в залежності від структури плівок Ta-Si-N                                        | 101 |
| 4.2. Термічна стабільність плівок Ta-Si-N на підкладках GaAs                                         | 103 |
| 4.3. Дифузійні бар'єри Ta-Si-N в системах металізації до GaAs                                        | 110 |
| 4.3.1. Au/бар'єр/GaAs                                                                                | 111 |
| 4.3.2. Ag/бар'єр/GaAs                                                                                | 114 |
| 4.4. Дифузійні бар'єри Ta-Si-N в системі металізації на базі Au до GaN                               | 119 |
| 4.5. Обговорення результатів                                                                         | 122 |
| Короткі висновки                                                                                     | 125 |
| <b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ</b>                                                                | 126 |
| <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>                                                                    | 128 |
| <b>СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ</b>                                                                             | 140 |

## Перелік умовних позначень

|                  |                                    |
|------------------|------------------------------------|
| $\rho$           | питомий опір                       |
| $R_s$            | поверхневий опір                   |
| $p_{N_2}$        | парціальний тиск азоту             |
| $p_{Ar}$         | парціальний тиск аргону            |
| $p_{Ar+N_2}$     | сумарний тиск аргону та азоту      |
| $f_{N_2}$        | потік азоту                        |
| $f_{Ar}$         | потік аргону                       |
| $a_{\text{ОЦК}}$ | параметр ОЦК ґратки                |
| $a_{\text{ГЦК}}$ | параметр ГЦК ґратки                |
| ДБ               | дифузійні бар'єри                  |
| КМН              | контакт метал-напівпровідник       |
| СКМ              | система контактної металізації     |
| МРС              | магнетронна розпилювальна система  |
| РОР              | резерфордівське обернене розсіяння |
| ВІМС             | вторинна іонна мас – спектрометрія |
| РД               | рентгенівська дифракція            |
| ПЕМ              | просвічуюча електронна мікроскопія |
| АСМ              | атомно-силова мікроскопія          |
| RMS              | середньоквадратична шорсткість     |
| Me               | метал                              |
| ТМ               | тугоплавкий метал                  |
| ГЦК              | гранецентрована кубічна            |
| ОЦК              | об'ємно центрована кубічна         |
| ВЧ               | високочастотне                     |
| НП               | напівпровідник                     |

## ВСТУП

### 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, борида), 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 металоподібних потрібних 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 потрібних 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 розсіяння; 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 → аморфна плівка, який пояснюється „пасивацією” нанозерен  $Ta_{1-x}Si_x$  атомами азоту, а також до переходу металоподібна плівка → 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 Шотткі, омичні контакти, між - компоненти 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 плівок, вимірюванні механічних напруг, швидкості осадження. Здобувач також приймав участь у дослідженнях фазового аналізу, хімічного складу, 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 дисертації.

### **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.

# **РОЗДІЛ 1**

## **ТОНКОПЛІВКОВІ ДИФУЗІЙНІ БАР'ЄРИ**

### **В КОНТАКТАХ МЕТАЛ-НАПІВПРОВІДНИК (Огляд)**

#### **Вступ**

Тонкі плівки – мають дуже широкий спектр застосувань, та різноманітні функції як в фундаментальному, так і практичного аспектах, які постійно розширюється [1-3]. Найбільш важливі функції, з „точки зору” промисловості, металоподібні тонкі плівки виконують в техніці [3-6]. Область техніки, яка зв'язана з автоматизацією, розробкою та удосконалення електронно-обчислювальних машин тощо, представляє мікроелектроніка і, зокрема напрямок, який пов'язаний з проектуванням великомасштабних інтегральних схем – ВІС (Very Large Scale Integration Circuit – VLSI). По-перше, дизайн та технологія приладів на базі контакту метал-напівпровідник (КМН), а також металізації для між-компонентних з'єднувальних ліній, зовнішніх виводів напівпровідникових приладів та мікросхем, вимагає мініатюризації, яка приводить до зменшення компонент ВІС, розмірів мікросхем та монтажних ліній [4, 7-9]. Така тенденція приводить до вагомого значення металічних плівок в конструкції ВІС. По-друге, проблема деградації напівпровідникових приладів при їх експлуатації в екстремальній електроніці [8-11]. Основним механізмом деградації приладних структур з КМН є взаємодифузія контактуючих матеріалів. В цьому випадку, без використання антидифузійних металоподібних плівок (дифузійних бар'єрів - ДБ) в багатошаровій системі контактної металізації (СКМ) напівпровідникових приладів взагалі неможливо обійтися. По-третє, інтенсивні дослідження та успіхи в нанoeлектроніці, вимагають нових підходів в нанотехнології, що в свою чергу відображається на вимогах щодо контактних структур метал-напівпровідник.

Для використання тонких плівок в якості дифузійних бар'єрів в електроніці, вони повинні характеризуватися наперед заданими властивостями, мати просту та дешеву технологію, сумісну з процесами виготовлення ВІС. Новий підхід до вирішення цих проблеми з'явився з появою нових технологій, автоматизацією та покращенням експериментально-аналітичних методів дослідження.

Аналіз літератури та значна кількість публікацій в провідних наукових журналах світу свідчить про значну увагу з боку науковців до цієї проблеми, про різноманітність технологій отримання та різні категорії ДБ, про величезний спектр властивостей та потенціал використання цих матеріалів в техніці. Отже, в цьому розділі буде розглянуто класифікацію та критерії застосування тонких плівок в якості дифузійних бар'єрів, а на закінчення підсумовано літературні данні по застосуванню різного роду ДБ в СКМ до напівпровідників  $A^{III}-B^V$ .

### 1.1. Критерії застосування тонких плівок в якості дифузійних бар'єрів

До електричного контакту до напівпровідникових приладів ставляться дві основні вимоги [12]:

1. задовольнити заданим електричним характеристикам;
2. стабільність в часі заданих характеристик.

Решта вимог, від яких залежить якість контакту, пов'язані з особливістю конструкції приладу та його функціональним призначенням.

Для простого КМН (рис.1.1, а), характерним є нестабільність та швидка деградація, тому, впровадження проміжної плівки - X (рис.1.1, б), повинно призвести до більшої стабільності з уповільненою деградацією, в залежності від властивостей X шару. Отже, концепція використання бар'єрних плівок в СКМ напівпровідникових приладів проста: два матеріали із сильною хімічною взаємодією повинні розділятися за допомогою проміжної плівки – *дифузійного бар'єра*. Це ілюструє схеми на рис.1.1 (а, б).

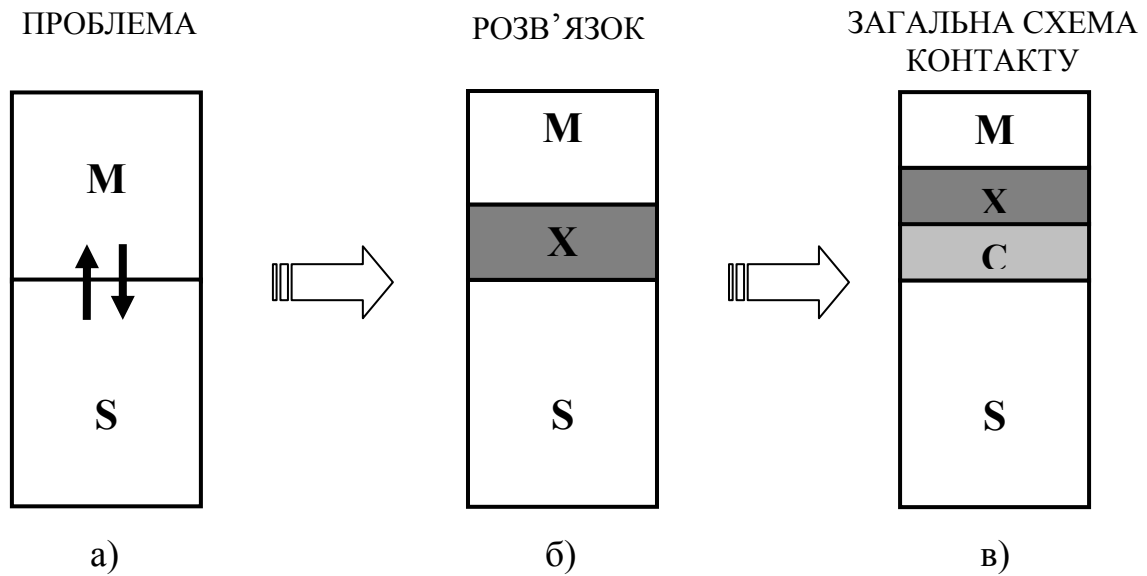


Рис.1.1 Схеми електричного контакту до напівпровідників: а) простий контакт метал - напівпровідник; б) контакт метал - напівпровідник з проміжним дифузійним бар'єром; в) контакт метал - дифузійний бар'єр - напівпровідник з контактним шаром. На рисунку: М - метал; S - напівпровідник; X - дифузійний бар'єр; С - контактний шар.

Наведений вище інженерний підхід, звичайно призводить до загальної схеми електричного КМН, яка представлена на рис.1.1 (в). Контактний шар – С, визначає електричні характеристики КМН (омічний чи випрямляючий). Тому, матеріал для цього шару, метод осадження та післяростові обробки вибираються таким чином, щоб реалізувати належний інтерфейс з напівпровідником, для забезпечення електричного контакту, який вимагається функціональністю приладу.

Для GaAs та інших напівпровідників  $A^{III}-B^V$ , на даний час немає задовільних контактуючих шарів як наприклад для кремнієвої технології, де в якості С - шару виступають здебільше силіциди тугоплавких металів [3, 13]. Тому, ведуться інтенсивні дослідження в цьому напрямку, про що свідчить велика кількість публікацій, але з впевненістю можна сказати що золото є основним складником СКМ до напівпровідників  $A^{III}-B^V$  [4, 10, 11,

14-16]. Для прикладу, в підрозділі 1.3 наведено таблиця СКМ на базі Au до напівпровідників  $A^{III}-B^V$  з літературних джерел.

В деяких випадках, функції контактуючого шару С можуть виконувати самі дифузійні бар'єри - Х. Тому, в залежності від схеми контакту, представлених на рис.1.1 (б) чи рис.1.1 (в), ДБ відіграють різні ролі: 1) для схеми що на рис.1.1 (б), вони повинні забезпечувати обидві вимоги які ставляться до електричного контакту; 2) для схеми що на рис.1.1 (в), тільки другу вимогу, оскільки першу забезпечує С - шар. Виходячи з вищесказаного, хороший ДБ може бути придатний до будь якого приладу, незалежно від напівпровідника та металу. С – шар, навпаки, має специфічну залежність від типу напівпровідника.

Незалежно від типу схем, для виконання двох умов які ставляться до електричного контакту напівпровідникових приладів, ідеальні ДБ повинні задовольняти низці специфічних фізико-технологічних вимог (табл.1.1).

Таблиця 1.1

Вимоги які ставляться до тонкоплівкових ДБ та відповідні обґрунтування

|                                                                           |                                                                                                                                                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Швидкість транспорту атомів М крізь Х, та С(S) крізь Х повинна бути малою | Необхідно для запобігання взаємодифузії контактуючих матеріалів і забезпечення часової та температурної стабільності праці СКМ при експлуатації. Передбачає „атомну непроникність” |
| Швидкість penetraції Х до М та Х до С(S) повинна бути малою               |                                                                                                                                                                                    |
| Х повинен бути термодинамічно стабільним відносно М та С(S)               | Для запобігання реакції з контактуючими матеріалами. Передбачає хімічну інертність Х                                                                                               |
| Х повинен мати близький електрохімічний потенціал до М та С(S)            | Для запобігання утворення корозійних гальванічних елементів з металічними плівками                                                                                                 |

|                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Х повинен бути однорідним за структурою та товщиною       | Для забезпечення однорідності СКМ субмікронного масштабу і вимог фотолітографії. Впливає на фізико-механічні властивості та процеси старіння. Передбачає низьку шорсткість, хвилястість та площинність поверхні                                                      |
| Х повинен мати високу теплопровідність                    | Для забезпечення контролю температури в процесі експлуатації й можливості відводу тепла при високій щільності компонентів                                                                                                                                            |
| Низький опір контактів Х/М та Х/С(S)                      | Для запобігання спаду напруги на СМ, для малого значення джоулівського тепла. Передбачає „електронну прозорість”                                                                                                                                                     |
| Х повинен мати високу електропровідність                  |                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Х повинен бути стійким до термічних обробок               | Для запобігання структурно-поверхневих змін, а також взаємодифузії контактуючих матеріалів. Передбачає високу стійкість до термоударів                                                                                                                               |
| Х повинен бути стійким до механічних напруг               | Для попередження великих механічних напруг, які мають значний вплив на процеси тонкоплівкової дифузії та запобігання механічних пошкоджень під час обробки та зборці приладів. Передбачає узгодження коефіцієнтів термічного розширення та високу механічну міцність |
| Х повинен характеризуватися хорошою адгезією до М та С(S) | Для протидії механічним напругам, передбачає чистоту поверхонь та деяку реактивність контактуючих матеріалів                                                                                                                                                         |



Найбільш критичні та складні до виконання вимоги до ДБ, це „електронна прозорість” та „атомна непроникність”:

„Електронна прозорість” - складається з двох компонентів: 1) питомий опір плівки; 2) контактний опір плівки з матеріалами. Якщо припустити, що допустимий спад напруги на ДБ не повинен перевищувати  $kT/q = 25$  мВ ( $k$  – константа Больцмана,  $T$  – кімнатна температура,  $q$  – заряд електрона), і густина струму який протікає перпендикулярно до площини ДБ товщиною 100 нм складає  $\approx 10^6$  А/см<sup>2</sup>, то питомий опір  $\rho$  тонкоплівкового ДБ не повинен перевищувати  $\leq 1000$  мкОм·см. Опір контактів Х/М та Х/С(S), також повинен бути дуже низьким,  $\leq 10^{-9}$  Ом·см<sup>2</sup> [17-19], що передбачає процеси пошарової металізації в одному вакуумному циклі для усунення процесів утворення оксидів на поверхні металів. Задовольняти ці електричні вимоги є відносно легкою матеріалознавчою задачею.

„Атомна непроникність” – навпаки, є більш трудною для виконання задачею. Розуміння, коли і як, атоми дифундують крізь тонку плівку має важливе значення при виборі та дизайні ефективного тонкоплівкового дифузійного бар’єра, тому розглянемо більш детально механізми дифузії в твердому тілі.

Реакція в/між твердими тілами викликає дифузію в твердому тілі чи крізь інтерфейс. Рух атомів вимагає рушійної сили, яка може бути за походженням: термічною, хімічною, електричною, механічною тощо. Хімічна дифузія в матеріалах описується законами Фіка, де в якості рушійної сили виступає градієнт концентрації [20]. В загальному, процеси дифузії в твердому тілі діляться на дві категорії: 1) об’ємна; 2) по „шляхах” вільної дифузії (протяжні дефекти). Об’ємна дифузія, в свою чергу ділиться на: 1) між-вузлова дифузія; 2) дифузія по вакансіях. Між-вузлова дифузія відбувається шляхом переміщення атома від одного між-вузлового положення до сусіднього, без зміщення атомів матриці. За таким механізмом дифундують атоми з малим атомним діаметром: Н, С, О, N і т.д.

На рис.1.2 представлено взаємозв'язок механізмів дифузії атомів в твердому тілі в функції температури. Видно, що при високих температурах домінує об'ємний механізм дифузії, при низьких температурах, дифузія

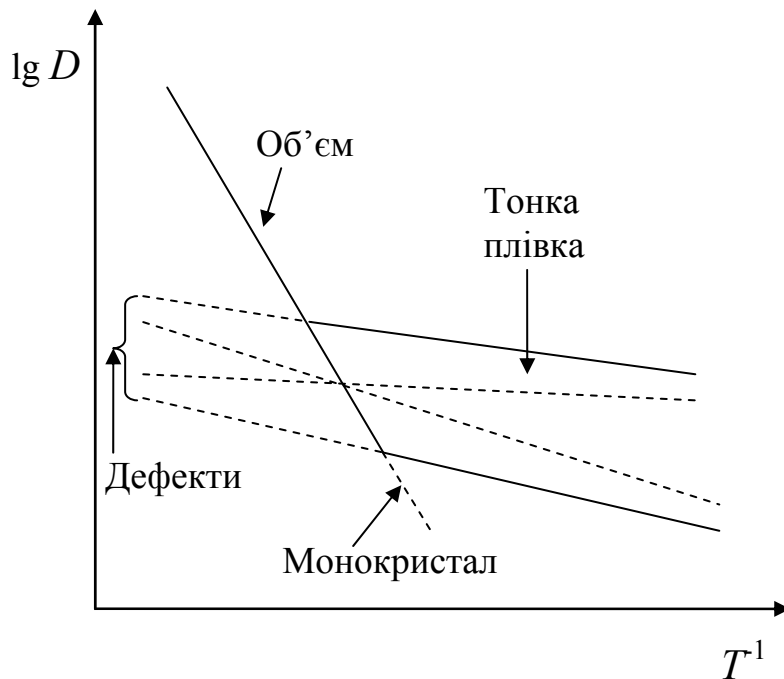


Рис.1.2 Типова залежність дифузії атомів в твердому тілі в функції температури [12, 21].

уздовж протяжних дефектів (таких як границі зерен чи дислокації) набагато перевищує об'ємну. При високих температурах, об'ємний механізм дифузії домінує в металах. Однак, при умовно низьких температурах відносно температури плавлення матеріалу ( $0.3-0.5 T_{пл}$  [22]) дифузія вільними шляхами на 5-6 порядків перевищує об'ємну.

Дифузія атомів характеризується коефіцієнтом дифузії  $D$ , який описується формулою:  $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$  [8], де:  $E_a$  - енергія активації,  $D_0$  - перед-експоненціальний коефіцієнт. Величина коефіцієнта дифузії  $D$ , має велике значення при знаходженні „довжини” дифузії  $d$  за деякий час  $t$ , яка описується формулою:  $d = (D t)^{1/2}$  [3, 21].

Розглянемо деякі особливості та значення коефіцієнтів дифузії атомів в чистому металі [22]:

1. Коефіцієнт дифузії при температурі плавлення  $D_{T_{пл}}$  порядку  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/сек. ( $0,5 \cdot 10^{-8}$  для гранецентрованої кубічної (ГЦК) та  $3 \cdot 10^{-8}$  для об'ємно центрованої кубічної (ОЦК) ґраток);

2. Енергія активації ( $E_a$ ) співрозмірна з температурою плавлення  $T_{пл.}$ :  
 $E_a/RT_{пл.} \approx 17$ , ( $R$  – газова стала);
3. Перед-експоненціальний коефіцієнт  $D_0$  близько  $1 \text{ см}^2/\text{сек.}$  ( $0,3$  для ГЦК та  $1,6$  для ОЦК ґраток);
4. Відношення енергії активації дифузії по дефектах та об'єму ( $E_a^{def.}/E_a^{об.}$ ) варіює між  $0,5-0,7$  при  $0,5 T_{пл.}$ .

З вищесказаного випливає, що коефіцієнт дифузії в твердому тілі має експоненціальний характер з температурою ( тобто згідно закону Арреніуса). Крім цього, коефіцієнт дифузії в металах анізотропний і залежить від кристалографічного напрямку, а величина  $(Dt)^{1/2}$  кількісно описує протяжність дифузії атомів. Дефектність структури матеріалу обумовлює низькотемпературну дифузію атомів, яка перевищує об'ємну на декілька порядків.

Оскільки, для контактів субмікронних розмірів товщина ДБ не перевищує  $100 \text{ нм}$  [17-19], та враховуючи той факт, що час дифузії крізь бар'єр є функцією квадрату товщини, легко порахувати, що якщо плівка товщиною  $1 \text{ мм}$  деградує за  $10$  років, то таж плівка товщиною  $100 \text{ нм}$  деградує за  $3 \text{ сек.}$  Тому дуже низький коефіцієнт дифузії атомів відіграє важливу роль при виборі плівки в якості ДБ.

Перехід від одного механізму дифузії до другого залежить в першу чергу від густини протяжних дефектів, і як зазначено вище відбувається при температурі  $0,5-0,7$  температури плавлення елементів яка зазвичай порівнянна з енергією активації цих процесів. Важливішим від знаходження температури переходу від одного механізму дифузії до іншого є усвідомлення, що дефекти обумовлюють дифузію і що дифузія є функцією методу та режимів осадження, оскільки процеси осадження визначають дефектність структури матеріалів. З цього випливає, що дуже важливе значення при дослідженні ДБ з метою їх впровадження в електроніку має вибір матеріалу, метод осадження та його оптимізація.

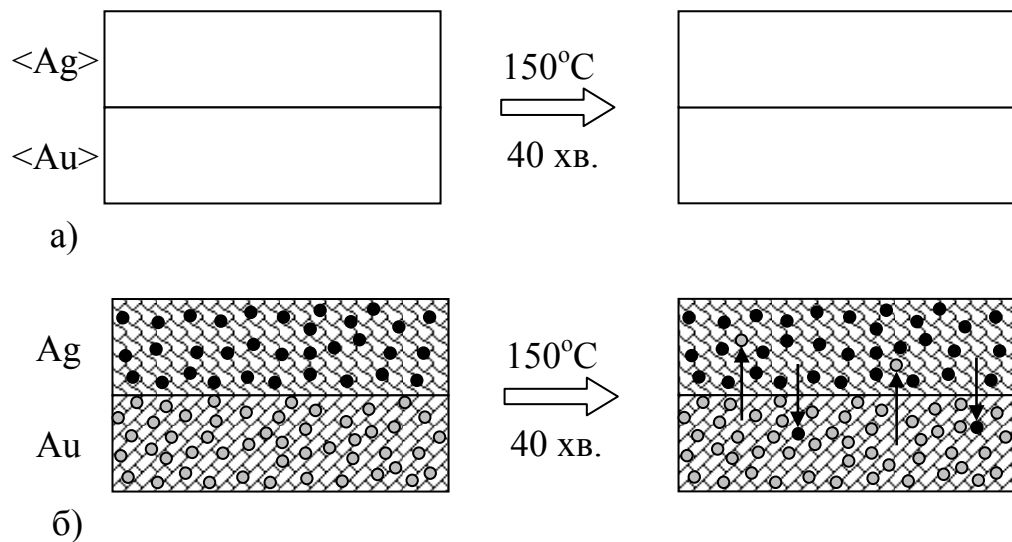


Рис.1.3 Тонкоплівкова структура Au/Ag до та після температурного відпалу при 150°C на протязі 40 хв.: а) монокристалічна - не спостерігається взаємодифузія незважаючи на факт що золото та срібло формують тверді розчини; б) полікристалічна - спостерігається взаємодифузія аж до взаємного розчинення компонент структури [23].

Прикладом, який ілюструє роль дефектів (в даному випадку границь зерен) в процесах дифузії в тонких плівках, може бути дослідження взаємодифузії в тонких плівках Au/Ag (основні метали в СКМ для напівпровідників  $A^{III}-B^V$ ) описане у роботі Кірша [23]. Як видно з рис.1.3, незважаючи на те, що Ag та Au формують тверді розчини, при монокристалічній структурі плівок не спостерігається взаємодифузія компонент після температурного відпалу, в той час коли аналогічний відпал полікристалічної структури Au/Ag приводить до значної взаємодифузії. Треба зауважити що розмір зерен (фактично це густина міжзеренних дефектів), має значний вплив на процеси дифузії в полікристалічних тонкоплівкових структурах. Розмір зерен, дефектність структури, текстура та напруги залежать від методу та режимів отримання плівок, які в свою чергу грають ключову роль в стабільності чи деградації ДБ під час експлуатації.

Для тонких плівок металу осаджених на підкладках відносно низької температури існує таке правило, чим вища температура плавлення осадженого металу, тим менше розмір зерен в плівці [3]. Приклад який ілюструє це правило може бути СКМ Ti/Mo/Au, яка має дуже широке застосування в контактній металізації до напівпровідників  $A^{III}-B^V$ , описаний в роботі Харриса [24]. Розчинення в твердій фазі Mo в Au нижче 1 ат.% до температури аж 800°C. Розчинення Au в Mo також невелике і ці два метали не формують (перехідних) проміжних фаз. Однак встановлено, що в тонкоплівковій структурі Mo/Au, плівка молібдену містить приблизно 2-3 ат.% золота. Оскільки температура плавлення Mo (2620°C) дуже перевищує температуру плавлення Au (1063°C), золото преференційно дифундує до молібдену, який має більш дрібнозернисту структуру. Отже, тонка плівка молібдену не може бути ДБ для золота, однак, успішне використання плівок Mo в якості ДБ для Au визначають інші причини, які будуть обговорені нижче.

На металургійні процеси в багатошарових полікристалічних структурах істотно впливає також ефект гетерування, який може бути зв'язаний зокрема з специфікою атмосфери відпалу, наявністю деформаційних полів та особливістю контактуючих матеріалів. Вплив гетерування на дифузійні процеси в СКМ можна показати на прикладі структури Au/Ag з додатково осадженою плівкою Pb [25]. Як показано на рис.1.3, полікристалічні Ag та Au взаємодіють між собою і формують тверді розчини. Крім того, Au формує тверді розчини з Pb в той час як Ag не реагує з Pb і має в ньому малу розчинність. Після температурного відпалу при 200°C на протязі 24 год., металургія структури Au/Ag/Pb істотно відрізнялася від бінарної структури Au/Ag. Взаємодифузії золота із сріблом не спостерігається, однак на інтерфейсі Ag-Pb звилася сполука Pb з Au. Це можна пояснити таким чином: присутність плівки Pb на поверхні структури Au/Ag приводить до того, що атоми Au які мігрують до Ag абсорбовані на границі розділу Ag-Pb з утворенням нової фази  $Pb_2Au$ . Ця реакція звільнює золото з границь зерен Ag

з більшою швидкістю, ніж процеси дифузії в зернах Ag, таким чином залишивши плівку срібла чистою незважаючи на більшу температуру та час відпалу відносно експериментах Кірша (див. рис.1.3). Отже, при виборі того чи іншого матеріалу який би характеризувався добрими антидифузійними властивостями, всі вище перераховані особливості повинні братися до уваги.

Як випливає з рис.1.2, низьким коефіцієнтом дифузії характеризуються монокристалічні та позбавлених власних структурних дефектів плівки, тому здавалося б що вони є найбільш перспективними для використання в якості ДБ. Однак, по-скільки власні дефекти (границі зерен, дислокації) збільшують коефіцієнт дифузії атомів в тонкоплівковій структурі, то дефекти типу „домішковий атом” можуть радикально поліпшувати антидифузійні властивості плівок. Цей момент та особливості використання в якості ДБ монокристалічних і позбавлених власних структурних дефектів плівок, розглянуто в наступному підрозділі.

## 1.2. Класифікація дифузійних бар'єрів

В літературі [3, 5, 12, 17, 19, 21], дифузійні бар'єри класифікують по різному, в залежності від структури, хімічного складу, фізичних та антидифузійних властивостей, тощо. Найбільш відповідною, на нашу думку, є класифікація представлена на рис.1.4, де ДБ поділені на три великі групи: 1) монокристалічні; 2) полікристалічні; 3) аморфні. Як видно з рис.1.4, полікристалічні ДБ в свою чергу поділені на дві підгрупи: а) “збиткові” чи елементарні (*“sacrificial” or elemental*); б) інертні чи/та “набиті” (*inert and/or “stuffed”*).

Деякі особливості взаємодифузії в монокристалічних та полікристалічних плівках були розглянуті в підрозділі 1.1, тому, в цьому підрозділі зупинимось більш детально на антидифузійних та електрофізичних властивостях ДБ кожної групи, а також фізико-технологічних аспектах їх отримання, з наведенням конкретних прикладів.

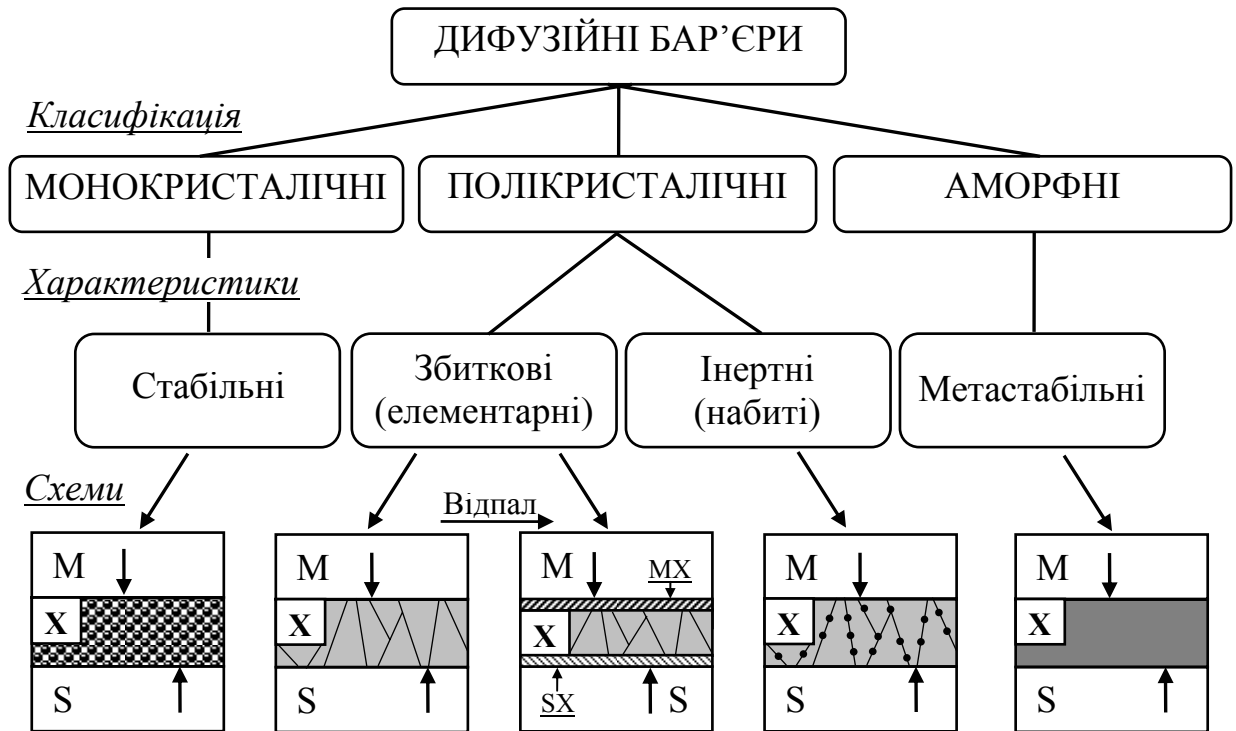


Рис.1.4. Схематичне представлення класифікації дифузійних бар'єрів. На рисунку: М - метал; S - напівпровідник (в деяких випадках може бути і С - контактний шар); X - дифузійний бар'єр; MX та SX - сполуки які утворилися на інтерфейсах М/Х та S/Х, відповідно.

Використання в якості ДБ першої групи, тобто **монокристалічних** плівок – це один із способів елімінації шляхів вільної дифузії (границь зерен, дислокацій, тощо). Як зазначено вище, для монокристалічної структури характерним є малий коефіцієнт низькотемпературної дифузії (див. рис.1.2), що зв'язано з відсутністю структурних протяжних дефектів і добре ілюструє приклад на рис.1.3. Здавалося б, що використання монокристалічних шарів вирішує проблеми пов'язані з взаємодифузією контактуючих матеріалів, і металічні плівки можуть виконувати роль пасивних ДБ. Однак, це рішення не має практичного використання, що зв'язано з труднощами осадження монокристалічних плівок металу на напівпровідникових підкладках [3].

В якості *елементарних* ДБ, які належать до групи *полікристалічних* ДБ, здебільше виступають плівки чистих металів. „Збитковими” їх називають з причини реакції чи/та взаємодифузії з контактуючими матеріалами, тому ефективність їх роботи залежить від швидкості цих реакцій. Отже, час функціонування елементарних бар’єрів обмежений: до тих пір як бар’єр не буде повністю „витрачений” в реакціях. Для більш стабільного функціонування, такі ДБ повинні бути термодинамічно стабільні з контактуючими матеріалами. Перевагою цих ДБ є низький питомий опір та контактний опір плівок з контактуючими матеріалами, в залежності від способу обробки інтерфейсів. Але, незважаючи на всі переваги, а також припустивши термодинамічну стабільність з контактуючими матеріалами та низьку розчинність в них, границі зерен в цих плівках служать шляхами вільної дифузії для атомів контактуючих матеріалів. Такі процеси низькотемпературної дифузії особливо прискорюються при зменшенні товщини тонкоплівкових бар’єрів і приводять до деградації напівпровідникових структур. Елементарні бар’єри такі як Cr та Mo [11], Ni та Zn [26] між верхнім шаром Au та GaAs - підкладкою, демонструють зазначені особливості. Для прикладу, Au дифундує крізь плівку W товщиною 100 нм при температурі меншій 550°C, при цьому, взаємодіючи з підкладкою GaAs, приводить до деградації приладу [27]. Крім цього, деякі особливості дифузії в елементарних ДБ наведені в підрозділах 1.1 (див. рис.1.3) та 1.3 (див. табл.1.1).

Вирішити проблеми елементарних ДБ можна двояко: 1) елімінувати дороги вільної дифузії; 2) заповнювати ці дороги чужорідними атомами/молекулами, які б блокували шляхи вільної дифузії. Останній підхід приводить до концепції „*набитих*” ДБ, які також належать до групи *полікристалічних* ДБ, ідеєю яких є декорування границь зерен полікристалічних матеріалів легкими домішковими атомами таких як O, C чи N. Ці домішки сильно перешкоджають дифузії атомів по границях зерен чи протяжних дефектів. Прикладом, який ілюструє ефект впливу домішок, може



бути СКМ на базі Ti/Mo/Au, яка розглянута в підрозділі 1.1. Встановлено [24], що коли титан і молібден осадженні в умовах високого вакууму, швидко настає процес взаємодифузії по границях зерен між металами. При осадженні верхнього шару Au на Mo, незважаючи на їх нерозчинність, при температурі 600°C золото реагує з титаном завдяки зерно-граничній дифузії крізь плівку молібдену. Однак, якщо перед нанесенням шару Mo плівка титану піддана атмосферному впливу (чи осаджена в умовах низького вакууму), не спостерігається перемішування титану з молібденом. В результаті, спостерігаються термічна стабільність СКМ Ti/Mo/Au, що ймовірно зв'язано з присутністю кисню (можливо і інші неконтрольовані домішки, спричиняють цей ефект). В своїй роботі, автори не дали інтерпретації цим результатам, однак встановили що, у випадку чистих плівок титану та молібдену бар'єр деградує. Займаючись цією проблемою, Новіцкі [28], отримував плівки молібдену за допомогою реактивного височастотного (ВЧ) розпилювання при контрольованій кількості азоту в плівці. Дослідження показали, що антидифузійні властивості молібдену покращуються завдяки утворення сполук нитриду молібдену на границях зерен Mo, чим можна пояснити і попередні результати.

Здавалося б що, реактивне (ВЧ) магнетронне розпилювання це один можливий метод „набиття” бар'єрів. Однак цей процес, тісно зв'язаний ще і з ефектом електро-міграції, який в свою чергу теж залежить від зерно-граничної дифузії. Мала добавка танталу до золота значно редукує електро-міграцію, тим самим продовжуючи ефективний час роботи бар'єру, що пов'язане з тим, що при низькій температурі тантал сегрегує на границях зерен золота [3]. Отже, електро-міграція це ще один спосіб утворення чи модифікації характеристик „набитих” бар'єрів.

Проблемою „набитих” ДБ є погані механічні властивості такі як: великі механічні напруги та крихкість.

*Інертні* ДБ – це тугоплавкі сполуки, які теж належать до групи *полікристалічних* ДБ завдяки їх полікристалічній структурі. Незважаючи на

присутність границь зерен в таких матеріалах, для них є характерними твердість, стабільність проти корозії, хімічна пасивність та високі температури плавлення, чим вони і відрізняються від чистих металів. Як зазначено вище, енергія активації дифузії по протяжних дефектах співрозмірна з температурою плавлення, тому, полікристалічні тугоплавкі сполуки можуть ефективно виконувати роль стабільних ДБ в певному інтервалі температур. Крім цього, в деяких випадках, вони мають менший питомий опір ніж чисті метали [3].

Бінарні сплави втілення, такі як тугоплавкий метал - ТМ (IV група – Zr, Ti, Hf; V група – V, Nb, Ta; VI група – W, Cr, Mo) з металоїдом (N, O, C, B), які мають металоподібні властивості, досить високі енергії утворення та температури плавлення, належать до інертних ДБ, ефективних до певної температури. Завдяки високій енергії утворення, ці сплави синтезуються в процесі осадження ДБ, тому, найчастіше використовують хімічне осадження з парової фази та реактивне магнетронне розпилення.

Найбільш досліджені серед інертних ДБ, є плівки TiN, які вже мають комерційні застосування в напівпровідникових лазерах  $A^{III}-B^V$ , високочастотних приладах на базі GaAs, приладах на базі Si та елементів BIC [29]. Бар'єри TiN, ZrB<sub>2</sub> та WB, в структурах типу Au/бар'єр/Au-Zn/GaAs, запобігають металургійним реакціям і ефективні при відпалі 300°C до 10 год. [30].

Крім вказаних вище методів отримання інертних ДБ, плівки TiN можна також отримати температурним відпалом шарів Ti в атмосфері азоту без присутності кисню, що має технологічні переваги при виготовленні приладів. Одна з найвагоміших проблем TiN ДБ реактивно розпилених в аргон/азот газовій суміші це великі механічні напружки стискання (порядку ГПа).

Концентрацію домішкових атомів можна контролювати варіюючи швидкість, парціальний тиск чи атмосферу осадження в системі [31]. Часто, вплив остаточних газів чи/та відступ від стехіометрії приводять до ефектів

сегрегації на границях зерен, тому іноді важко прецизійно відрізнити механізм функціонування інертних та „набитих” бар’єрів.

Альтернативою монокристалічних ДБ є **аморфні** бар’єри, які на відміну від двох попередніх груп є найбільш перспективними на даний час. Це зв’язано з аморфною структурою плівок, яка позбавлена протяжних дефектів, що зумовлюють низькотемпературну дифузію. Особливістю аморфних ДБ є їх метастабільність, котра пов’язана з кристалізацією. Кристалізація аморфного матеріалу приводить до утворення полікристалічних зерен, границі яких є дорогами вільної дифузії. Тому, температура кристалізації аморфної плівки грає вирішальну роль в застосуванні її в якості ДБ.

Одна з груп аморфних ДБ, це комбінація двох тугоплавких металів з різною кристалічною структурою. Перешкодою для використання цього типу бар’єрів (таких як  $Zr_{60}W_{40}$ ,  $Ir_{45}Ta_{55}$ , тощо) є: термодинамічна нестабільність і реактивність з контактуючими матеріалами, температура кристалізації нижче  $900^{\circ}C$  [5].

Другу групу аморфних ДБ представляють тонкі плівки типу ТМ-Si-N, де ТМ - тугоплавкі метали Ti, Ta, W та ін. Найбільш досліджені серед цього типу ДБ є  $Ti_{34}Si_{23}N_{43}$  та  $Ta_{36}Si_{24}N_{50}$ , осаджені методом реактивного магнетронного розпилення силіцидів металів в атмосфері  $N_2/Ar$  [5, 6, 17-19]. Ці плівки мають аморфну структуру, хімічно інертні та термодинамічно стабільні, про що свідчить висока температура кристалізації  $\sim 1000^{\circ}C$ . Крім цього, вони мають відносно низький питомий опір, низькі напруги та шорсткість поверхні, що має важливе значення для практичного використання. Плівки  $Ta_{36}Si_{24}N_{50}$  виконують функції ефективних ДБ між Al та Si до  $700^{\circ}C$  (що вище температури плавлення Al), між Cu та Si до  $950^{\circ}C$ , що свідчить про їх хороші антидифузійні властивості [17, 18].

Існують багато комбінацій утворення такого типу бар’єрів, які загалом можна написати таким чином: ТМ - (Si, B, C) - (B, C, N). Виходячи з цього,

дев'ять елементів з групи Ti, V та Cr утворюють 56 потрібних можливих сполук, що є напрямком наступних досліджень цієї тематики.

### 1.3. Обговорення та узагальнення результатів

Формування задовільних електричних контактів є одною з найважливіших задач створення напівпровідникових приладів та ВІС на їх основі. Як зазначено в підрозділі 1.1, для напівпровідникових структур типу метал –  $A^{III}-B^V$ , золото є основним складником СКМ (див. табл.1.2), завдяки таким властивостям як [26, 30]:

- низький контактний опір омичних контактів ( $10^{-6}$  Ом·см<sup>2</sup> для концентрації домішок в напівпровіднику менше  $10^{-18}$  см<sup>-3</sup>);
- низький поверхневий опір металічної плівки ( $\approx 1$  Ом/□);
- висока теплопровідність (3.15 Вт/см<sup>0</sup>С);
- висока стійкість до електро-міграції та корозії;
- сумісність з стандартними техніками розпилення та фотолітографії;
- висока надійність праці при кімнатних температурах ( $10^9$  год.).

На даний час встановлено, що деградація структур на основі КМН, особливо у випадку металізації на базі Au, яке характеризується високою реактивністю з напівпровідниками  $A^{III}-B^V$ , обумовлена особливостями взаємодифузії та твердо-фазними реакціями в контактуючих матеріалах. Більш того, при експлуатації твердо-тільних електронних приладів на основі КМН в екстремальних умовах, підсилюється структурно-фазова неоднорідність границі розділу, ступінь проникнення металізації в напівпровідник, декомпозиція при-поверхневого шару напівпровідника, формування неоднорідних полів механічних деформацій на інтерфейсі та ін., що в свою чергу приводить до прискореної зміни (деградації) електрофізичних характеристик контактів. Ці процеси мають особливе значення і приводять до прискореної деградації особливо у випадку гетеро-

структур, де глибина проникнення металізації в напівпровідник та мікро-неоднорідності співрозмірні з розмірами самих структур.

Впровадження проміжного шару (дифузійного бар'єра) у системах металізації, може частково вирішити проблеми деградації напівпровідникових приладів. Однак, підвищення ефективності роботи структур на основі КМН, особливо в екстремальних умовах, залежить в першу чергу від властивостей самих ДБ.

Як видно з табл.1.2, найбільш вживані на сьогоднішній день ДБ для СКМ на базі Au до напівпровідників GaAs та GaN, це: тугоплавкі метали та нітриди, силіциди, бориди на їх основі.

Таблиця 1.2

Короткий опис результатів досліджень СКМ до GaAs та GaN

| Металізація                                                 | Відпал<br>T(°C)/атмосфера/час  | Тип<br>контакту | Температура<br>стабільності | Літ. |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------------|------|
| <b><u>n-GaAs</u></b>                                        |                                |                 |                             |      |
| Au/TiB <sub>x</sub> ; -TiN <sub>x</sub>                     | 400-800/H <sub>2</sub> /1 хв.  | Шотткі          | < 600°C                     | [32] |
| Au/Mo/TiB <sub>x</sub> /AuGe                                | 400-800/Ar/60 с.               | омічний         | 500°C                       | [33] |
| Au/WSiN/(Au,Ge,Ni)                                          | 400-600/N <sub>2</sub> /7 с.   | омічний         | 350°C/120 год.              | [34] |
| SiO <sub>2</sub> /TaSi <sub>2</sub>                         | 400-900/N <sub>2</sub> /30 хв. | Шотткі          | < 600°C                     | [35] |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /W                           | ≤ 900/15 хв., ≤ 1075/15 с.     | Шотткі          | ~ 800°C/15 хв.              | [36] |
| WN <sub>0.04</sub> , WSi <sub>0.2</sub> , TaSi <sub>x</sub> | ≤ 900/20 хв., ≤ 1000/15 с.     | —               | < 800°C/20 хв.              | —    |
| Au/TiB <sub>x</sub> /NiGeAu                                 | 400-455/H <sub>2</sub> /2 хв.  | омічний         | 500°C/3 год.                | [37] |
| Au/ZrB <sub>x</sub> /NiGeAu                                 | —                              | —               | 450°C/2 хв.                 | —    |
| <b><u>p-GaAs</u></b>                                        |                                |                 |                             |      |
| Au/Zn/Au                                                    | 420/H <sub>2</sub> /3 хв.      | омічний         | деградує                    | [30] |
| Au/TiN/Au/Zn/Au                                             | 320/H <sub>2</sub> /3 хв.      | омічний         | 300°C/10 год.               | [38] |
| Au/ZrB <sub>2</sub> /Au/Zn/Au                               | —                              | омічний         | 320°C/2 год.                | —    |
| Au/W <sub>2</sub> B/Au/Zn/Au                                | 440/H <sub>2</sub> /15 с.      | омічний         | 300°C/2 год.                | —    |

|                                                                    |                                                 |          |                |      |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------|----------------|------|
| <b><u>GaAs (HI<sup>1</sup>)</u></b>                                |                                                 |          |                |      |
| Au                                                                 | 400-600/30 хв.                                  | герметик | < 400°C        | [27] |
| Au/W-N                                                             | —                                               | —        | 550°C          | —    |
| Ag                                                                 | —                                               | —        | ≈ 500°C        | —    |
| Ag/W-N                                                             | —                                               | —        | 600°C          | —    |
| Al                                                                 | —                                               | —        | 600°C          | —    |
| Al/W-N                                                             | —                                               | —        | ≈ 600°C        | —    |
| SiO <sub>2</sub> /W <sub>59</sub> Si <sub>21</sub> N <sub>20</sub> | 800/N <sub>2</sub> /20 хв.                      | герметик | 800°C          | [39] |
| Hf                                                                 | 600-700/Ar/15 хв.                               | герметик | ≤ 600°C        | [40] |
| W                                                                  | 700-800/Ar/15 хв.                               | —        | ≤ 700°C        | —    |
| HfN                                                                | 700-800/Ar/15 хв.                               | —        | ≤ 750°C        | —    |
| Pd                                                                 | 200-600/Ar/30 хв.                               | —        | ≤ 300°C        | —    |
| TaN/Pd                                                             | 550/Ar/30 хв.                                   | —        | ≤ 550°C        | —    |
| Ta                                                                 | 550-900/Ar/15 хв.                               | герметик | ≤ 600°C        | [41] |
| Ta <sub>40</sub> N <sub>55</sub>                                   | —                                               | —        | ≤ 700°C        | —    |
| Ta <sub>76</sub> Si <sub>24</sub>                                  | —                                               | —        | ≤ 800°C        | —    |
| <b><u>n-GaN</u></b>                                                |                                                 |          |                |      |
| Au/Pt/Ti/WSiN/Ti                                                   | 950/N <sub>2</sub> /60 сек.                     | омічний  | 500°C/17 год.  | [15] |
| NbN                                                                | 500-1150/N <sub>2</sub> /30 сек.                | омічний  | 1000°C         | [42] |
| NbN/Nb                                                             | —                                               | —        | —              | —    |
| Ru                                                                 | 800/N <sub>2</sub> /1 хв.                       | Шотткі   | стабільний     | [43] |
| RuO <sub>2</sub>                                                   | —                                               | —        | —              | —    |
| RuSiO <sub>4</sub>                                                 | 900/N <sub>2</sub> /1 хв.                       | —        | —              | —    |
| <b><u>p-GaN</u></b>                                                |                                                 |          |                |      |
| Ag/ZrN/ZrB <sub>2</sub>                                            | 800/N <sub>2</sub> /30 сек.                     | омічний  | 150°C/300 год. | [44] |
| Ru, Ir                                                             | 300-600/N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> /15 хв. | омічний  | 600°C          | [45] |
| Ru/Ni                                                              | 500/O <sub>2</sub> /1 хв. +                     | —        | 500/24 год.    | —    |
| Ir/Ni                                                              | 500/повітря/1000 хв.                            | —        | 500/24 год.    | —    |
| Ni/Au                                                              | —                                               | —        | 500°C/< 10 хв. | —    |

<sup>1</sup>HI – напівізолюючий

Використання в СКМ наведених в табл.1.2 ДБ (особливо без верхніх герметичних шарів  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ), приводить до обмеженої температури експлуатації ( $\leq 600^\circ\text{C}$ ) напівпровідникових приладів на їх основі, що пов'язано з деградацією структур КМН, причини якої детально розглянуті в підрозділі 1.2.

В сучасному напівпровідниковому приладобудуванні, після осадження СКМ температура не перевищує  $700^\circ\text{C}$ , тому, використані ДБ повинні забезпечувати стабільність СКМ на протязі 30-60 хв. при цій температурі [46]. У випадку експлуатації приладів в екстремальних умовах, температура в деяких випадках може перевищувати  $800^\circ\text{C}$ . Отже, використання ДБ які б підвищили стабільність СКМ в структурах типу КМН, є необхідною умовою в електроніці. Успішне використання потрібних ДБ типу ТМ-Si-N в СКМ напівпровідникових приладів на базі Si, здається мало би успіх і в СКМ на базі Au до напівпровідників  $\text{A}^{\text{III}}\text{-B}^{\text{V}}$ .

Загалом, для використання тонких плівок як дифузійний бар'єр, вони повинні характеризуватися наступними властивостями:

- металоподібними властивостями (низький питомий опір, гарна адгезія, висока теплопровідність);
- хімічною інертністю (термодинамічна стабільність);
- стійкістю до термічно-механічних взаємодій;
- низьким рівнем власних механічних напруг;
- аморфною структурою (відсутність границь зерен, які є шляхами низькотемпературної вільної дифузії).

Основні технологічні операції при виготовленні ВІС, формуючі інтегральний елемент, зв'язані з напівпровідниковою структурою. Їх можна звести до наступних: підготовка напівпровідникової підкладки, окислення, фотолітографія, дифузія, епітаксія, іонне легування, металізація [47]. В деяких випадках, металізацію можна провести відразу після підготовки напівпровідникової підкладки, що має наступні переваги: 1) зменшення кількості операцій при виготовленні елементів ВІС; 2) СКМ може

виконувати функції маски при проведенні локальної дифузії та фотолітографії; 3) СКМ може виконувати роль герметика при температурному відпалі, для активації легуючих домішок; 4) СКМ може бути надійним захисним покриттям, тощо. Отже, без використання ефективних ДБ в таких СКМ, неможливо обійтися. Тому, крім вказаних вище фізико-хімічних вимог до ДБ, додаються ще вимоги зв'язані із сумісністю з процесами виготовлення приладів (селективність хімічного травлення, репродуктивність та простота осадження і т.д.), без істотною деградацією. Кожна вимога змінюється від одного приладу до другого чи між процесами виготовлення, але факт великої значимості ДБ в напівпровідниковій електроніці встановлений.

Одержання плівок що володіють перерахованими вище властивостями є непростю й актуальною із практичної точки зору задачею. Але, як видно з цього списку, одночасно виконати всі вимоги неможливо, тому, виникненні протиріччя потребують компромісу. На жаль, ідеальних матеріалів для тонкопліткових ДБ не існує, тому, в залежності від вимог до СКМ в якості ДБ застосовують різні матеріали, які задовольняють компромісним потребам. Корисність та вибір того чи іншого ДБ, залежить від економічних припущень.

Тенденція до все більшого ускладнення та зменшення розмірів мікросхем, сприяє подальшому вдосконаленню методів осадження, і в результаті були досягнуті успіхи в отриманні плівок с наперед заданими властивостями. Отже, використання тонких плівок в якості ДБ в електроніці ґрунтується на методах осадження та контролю фізичних властивостей цих плівок. Тому, дослідження фізико-технологічних факторів впливу на структуру, електрофізичних та антидифузійних властивостей тонких плівок, з метою оптимізації технологічних процесів їх отримання, є вирішальним чинником впровадження цих плівок в якості ДБ в СКМ.



## Висновки та постановка задачі

Використання дифузійних бар'єрів в СМ уможлиблює підвищення стабільності приладів на основі КМН для експлуатації в екстремальних умовах, тому, одним із завдань сучасного матеріалознавства твердо-тілної електроніки є пошук нових матеріалів для контактної металізації, яка б характеризувалася надійністю та часовою стабільністю праці під час експлуатації. Як показано, найбільш перспективними на даний час є аморфні матеріали з високою електропровідністю. Це і визначило мету роботи: вивчення механізму формування, його впливу на основні електрофізичні, структурні та антидифузійні властивості плівок на основі W-Ti-N та Ta-Si-N шарів, з широким спектром зміни складу. Оптимізація фізико-технологічних основ отримання плівок з наперед заданими властивостями (аморфна структура та низький питомий опір), з метою застосування їх в якості ДБ в системах металізації на базі Au до напівпровідників GaAs та GaN.

Досягнення мети передбачає розв'язання наступних задач:

- Реактивне магнетронне розпилення тонких W-Ti-N та Ta-Si-N плівок, з широким спектром зміни режимів осадження, з метою варіації фізичних, електричних, структурних і т.д., властивостей.
- Проведення комплексних досліджень електрофізичних (склад, питомий опір, атомна густина, термічна стабільність, тощо) та структурних (фазовий склад, механічні напружки, морфологія поверхні, температура кристалізації, тощо) властивостей отриманих плівок W-Ti-N та Ta-Si-N, в залежності від параметрів розпилення.
- Створення контактних структур, з тонкими плівками W-Ti-N та Ta-Si-N в якості дифузійного бар'єра, типу ДБ/НП, Au(Ag)/ДБ/НП, та вивчення антидифузійних властивостей досліджуваних плівок та механізмів деградації контактних структур.
- Оптимізація режимів розпилення тонких плівок (ДБ), та визначення меж та можливих областей їх практичного використання.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### Вступ

Встановлення взаємозв'язку між структурою, фізичними і антидифузійними властивостями, а також технологічними параметрами отримання об'єктів досліджень, з метою розв'язку поставлених в роботі задач, вимагає системного підходу з застосуванням комплексу методик.

В даному розділі описані основні технологічні етапи та методи виготовлення експериментальних зразків, їх термічна обробка, та особливості методів експериментальних досліджень, які використовувались для вимірів їх фізичних, структурних та антидифузійні властивостей.

Фізико - технологічні основи виготовлення об'єктів досліджень, полягали в: підготовці підкладок (різка та очищення поверхні зразків), виготовлення контактних структур (нанесення плівок) та їх обробки (термічний відпал). Для характеристики властивостей досліджуваних плівок, дифузійних бар'єрів в контактних структурах на їх основі, використовувався комплекс методів: профілометр (визначення товщини осаджених плівок), чотирьохзондовий метод (визначення питомого опору), оптичний метод визначення механічних напруг (визначення кривизни зразків), метод резерфордівського оберненого розсіяння (визначення елементного складу плівок та профілів розподілу елементів), метод мас-спектрометрії вторинних іонів (визначення профілів розподілу елементів), рентгенодифракційний метод (визначення фазового складу, розміру кристалітів, текстури), оптична мікроскопія (візуальне спостереження стану поверхні), просвічуюча електронна мікроскопія (структура плівок, характеристика інтерфейсів метал/плівка/напівпровідник), атомно-силова мікроскопія (вивчення морфології та шорсткості поверхні, розміру зерен).

## 2.1. Технологія та підготовка експериментальних зразків

### 2.1.1. Підготовка напівпровідникових підкладок.

В якості напівпровідникових підкладок, були застосовані монокристалічні сполуки напівпровідників групи A<sup>III</sup>-B<sup>V</sup>: GaAs та GaN.

Об'ємні монокристали GaAs вирощувалися методом витягування з розплаву в вертикальній камері Бріджмена (метод Чохральського), після чого розрізалися на пластини (товщина  $\approx 450$  мкм) з послідовним механічним поліруванням. Застосовувалися, леговані хромом (Cr) орієнтації (100), напівізольуючі підкладки GaAs двох типів: 1) питомий опір  $\rho = 4.48-7.18 \cdot 10^8$  Ом·см, густина дислокацій  $N_D = 1.5-8.0 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup>; 2)  $\rho = 1.86-1.99 \cdot 10^7$  Ом·см,  $N_D = 0.99-1.08 \cdot 10^4$  см<sup>-2</sup>. Для досліджень, пластини вирізалися на квадрати розміром  $1 \times 1$  см<sup>2</sup>, після чого піддавалися хімічній обробці.

Епітаксціальні шари GaN (леговані Mg), з концентрацією носіїв  $p \sim 1 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, вирощені методом хімічного осадження із газової фази металоорганічних сполук (MOCVD) на сапфірі (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Зразки, представляли собою квадрати розміром  $0.5 \times 0.5$  см<sup>2</sup>, поверхня яких перед нанесенням тонких плівок, піддавалася хімічній обробці.

Перед завантаженням підкладок в вакуумну камеру, їх поверхня знежирювалась в гарячих органічних розчинниках (трихлоретилен - C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>; ацетон - CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>; 2-пропанол - CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>), після чого піддавалася послідовному травленню.

Знежирення поверхні підкладок, проводилося в поетапній послідовності:

- кип'ятіння в розчині: трихлоретилен : ацетон : 2-пропанол = (1 : 1 : 1) – 5 хв. ( $T \approx 75^\circ\text{C}$ );
- кип'ятіння в 2-пропанолі – 5 хв. ( $T \approx 85^\circ\text{C}$ );
- холодне полоскання в 2-пропанолі – 5 хв. (під впливом ультразвуку);
- промивка в деіонізованій воді – 5 хв.;
- сушка в потоці азоту.

Процедура послідовного травлення поверхні напівпровідникових підкладок GaAs, була наступною:

- $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O = (20 : 7 : 973) - 2$  хв.;
- промивка в деіонізованій воді – 2 хв.;
- $NH_4OH : H_2O = (1 : 10) - 15$  сек.;
- сушка в потоці азоту.

У випадку шарів GaN, травлення поверхні проводилося наступним чином:

- $10\% (NH_2)_2CS : HCl : 15\% H_2O_2 = 20 : 1 : 1$ ;
- *in-situ* травлення іонами  $Ar^+$  ( $U = 300$  В,  $t = 60$  сек.).

Після травлення, підкладки відразу загрузалися в вакуумній камері, де на них проводилося осадження досліджуваних плівок.

### 2.1.2. Магнетронне розпилення тонких плівок.

Тонкі плівки, осаджувалися методом іонного розпилювання на попередньо очищені підкладки. Загальна схема магнетронної розпилювальної системи (MPC), представлена на рис.2.1.

MPC мають ряд переваг в порівнянні з іншими методами осадження, завдяки чому і знаходять широке використання в різних областях науки, техніки та промисловості. По-перше, це пов'язано з необхідністю економії енергії та реагентів, що змушує технологів приділяти більше уваги процесам, які проходять в низькотемпературній газорозрядній плазмі, де температура атомів та молекул, близька до температури оточуючого середовища, в той час як електрони мають достатню енергію для збудження, дисоціації та іонізації атомів та молекул. Насправді, в цих системах електрони, під час емісії з мішені під дією іонного бомбардування, захоплюються магнітним полем та здійснюють складний циклоїдальний рух по замкненим траєкторіям близько до поверхні мішені (див. рис.2.1). В результаті в MPC співпадають три максимуми: функції розподілу електронів по енергіям, кількість актів іонізації, які здійснює один електрон на одиницю шляху свого направленого

руху, та кількість електронів, вибитих одним електроном з мішені. Це забезпечує високий ступінь іонізації газу в МРС (густина іонного струму на 2 порядки вища, ніж в звичайних розпилювальних системах), та більшу питому потужність, яка розсіюється на мішені, що сприяє підвищенню (у 50-100 разів) швидкості осадження матеріалів в магнетронній системі.

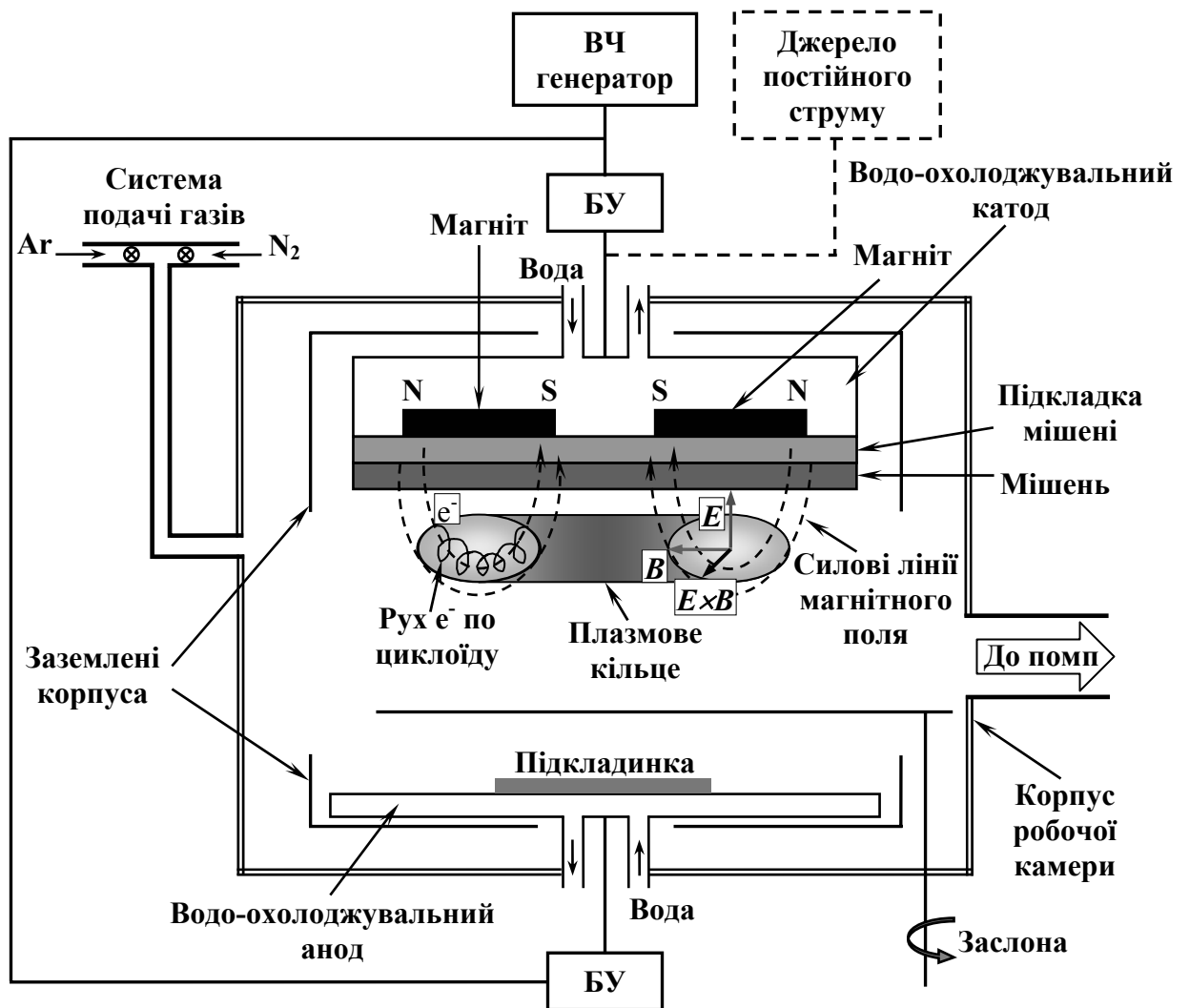


Рис.2.1 Схема магнетронної розпилювальної системи (МРС). На рисунку: БУ - блок узгодження високочастотного (ВЧ) - генератора з навантаженням;  
 $E$  - напруженість електричного поля;  $B$  - індукція магнітного поля.

Характеристики та області застосування МРС приведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Характерні особливості та можливі області застосування МРС [48]

|                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Висока швидкість осадження з<br>можливістю її регуляції в широких<br>інтервалах                                                                                                     | Резистивні плівки для планарних<br>та дискретних резисторів                                                                    |
| Можливість проведення процесів<br>реактивного розпилення                                                                                                                            |                                                                                                                                |
| Можливість зміни структури та<br>властивостей плівок за рахунок<br>потенціалу зміщення на підкладинці,<br>тиску та складу газів, одночасного<br>розпилення декількох мішеней і т.д. | Можливість отримання плівок<br>нітридів, карбідів, оксидів,<br>сульфідів та інших сполук                                       |
| Низька пористість плівок, навіть при їх<br>малій товщині                                                                                                                            | Надтонкі плівки, виготовлення<br>фото - та рентгено - шаблонів                                                                 |
| Висока чистота та адгезія плівок до<br>підкладок                                                                                                                                    | Антикорозійні, термічно стабільні,<br>захисні, декоративні покриття та<br>ін.                                                  |
| Розпилення тугоплавких матеріалів                                                                                                                                                   |                                                                                                                                |
| Розпилення металів та складних сплавів                                                                                                                                              | Металізація приладів, монтажних<br>та між-компонентних<br>з'єднувальних ліній ВІС                                              |
| Низький рівень радіаційних дефектів                                                                                                                                                 | Оптичні покриття, прозорі<br>електропровідні електроди<br>Нанесення плівок на термічно<br>нестійкі матеріали (полімери і т.д.) |
| Низька температура підкладок                                                                                                                                                        |                                                                                                                                |
| Розпилення магнітних та надпровідних<br>матеріалів                                                                                                                                  | Магнітні та надпровідні плівки для<br>елементів пам'яті                                                                        |

Оскільки в МРС висока ефективність процесу плазмо-утворення (в 5-6 разів вища ніж в системах без магнітного поля) асоціює з високою ефективністю процесу розпилення, тоді МРС характеризується максимальним значенням енергетичної ефективності в порівнянні з іншими видами розпилювальних систем. По-друге, в результаті локалізації електронів близько до мішені, вдається запобігти небажаного бомбардування ними підкладок, в результаті чого знижується температура та зменшуються радіаційні дефекти в осаджених структурах. Збільшення швидкості осадження з одночасним зниженням тиску робочого газу, приводить до вагомого зниження ступеня забруднення плівок іншими газовими включеннями. По-третє, універсальність процесу, яка дозволяє отримати плівки металів, сплавів, напівпровідників та діелектриків.

Аналітичний опис явищ, які проходять в розряді магнетронної системи практично неможливий по ряду причин, серед яких головні це: використання неоднорідних схрещених електричних та магнітних полів, залежність параметрів плазми від робочого тиску та складу газів, величини та конфігурації магнітного поля, особливості конструкції розпилювальної системи тощо. Однак, процеси які проходять в системах магнетронного розпилювання можна поділити на три етапи:

1. Розпилення мішені – яке відбувається за рахунок пружних зіткнень іонів інертного газу з атомами матеріалу мішені, що приводить до прямого вибивання атомів з рівноважних положень. Процес розпилення матеріалів кількісно характеризується коефіцієнтом розпилення (КР), який визначається як середня кількість атомів, вибитих з поверхні мішені однією падаючою частинкою (іони, атоми, нейтрони, електрони і т.д.). КР ( $K$ ) залежить прямо пропорційно від енергії падаючої частинки, і у випадку нормального падіння бомбардуючих іонів, його можна виразити співвідношенням [49]:

$$K = \frac{N_a}{N_i} = \frac{3\beta m_i m_a E_i}{\pi^2 (m_i + m_a)^2 2E_s} = K(E_i) \quad (2.1)$$

де  $N_a$  - число розпиленних атомів матеріалу;  $N_i$  - число іонів, які бомбардують матеріал;  $m_i$ ;  $m_a$  - маси іонів та атомів, відповідно;  $\beta$  - безрозмірний параметр, якій залежить від  $m_a/m_i$ ;  $E_i$  - енергія падаючих іонів;  $E_s$  - енергія сублімації атома мішені. Ця формула справедлива для області енергій де  $E_s \ll E_i < E_i^*$ , і згідно [49]:

$$E_i^* = \frac{515a^2 Z_i Z_a (m_i + m_a)}{m_a} \quad (2.2)$$

де  $a = 0.8853 a_o (Z_i^{2/3} + Z_a^{2/3})^{-1/2}$  - характерний радіус екранування електронної хмари по моделі Томаса-Фермі;  $a_o = 5.29 \cdot 10^{-11}$  м - радіус атома водню по Бору;  $Z_i$ ,  $Z_a$  - відповідні атомні номери бомбардуючого іона та матеріалу мішені.

Енергетична ефективність процесу іонного розпилення ( $n_p$ ) визначається масою матеріалу ( $m$ ), яка розпилюється за одиницю часу з одиниці поверхні, віднесеної до густини потужності  $W_i = j_i U_i$  (де  $j_i$ ,  $U_i$  - густина іонного струму та напруга яка прискорює іони, відповідно), витраченої на реалізацію процесу розпилення. Величина  $E_i = eU_i$ , відповідає енергії бомбардуючих іонів. У випадку розпилення матеріалів однозарядними іонами  $m = K(E_i) A j_i / (N_A e)$  [48], де  $A$  - атомна маса розпиленого матеріалу;  $N_A$  - число Авогадро, згідно визначенню:

$$n_p = \frac{K(E_i)}{E_i} \frac{A}{N_A} \quad (2.3)$$

З цього виразу видно, що енергетична ефективність процесу розпилення теж залежить від енергії іонів. Крім цього, величина енергії іонів  $E_i^*$ , визначена згідно формули (2.2), відповідає максимальній енергетичній ефективності процесу розпилення матеріалів. Це фактично означає, що максимальна частина енергії іонів витрачається на процес розпилення. В області енергій  $E_i > E_i^*$ , ріст КР з енергією іонів зменшується, і визначається іншими виразами [49].



При падінні іонів на поверхню матеріалу під кутом  $\alpha$  до її нормалі, залежність КР від кута падіння в першому наближенні можна оцінити за формулою:

$$K(\alpha) = K(0)/\cos \alpha \quad (2.4)$$

де  $K(0)$  - КР при нормальному падінні іонів.

Ще однією кількісною характеристикою процесу іонного розпилення є швидкість розпилення ( $v_s$ ), яка визначається товщиною поверхневого шару матеріалу, видаленого за одиницю часу. Згідно [50], при падінні іонів по нормальній до поверхні мішені, швидкість розпилення визначається виразом:

$$v_s = 6.25 \cdot 10^{25} \frac{j_i K A}{N_A \rho_t} \quad (2.5)$$

де  $\rho_t$  - густина матеріалу мішені.

При похилому падінні іонів на поверхню розпиленого матеріалу, швидкість розпилення визначається як:

$$v_s(\alpha) = 6.25 \cdot 10^{25} \left[ K(\alpha) \frac{A}{N_A \rho_t} \right] j_i \cos \alpha \quad (2.6)$$

де  $K_\alpha$  - КР матеріалу при куті падіння іонів  $\alpha$  (див. формулу (2.4)).

Отже, як випливає з вищесказаного, коефіцієнт та швидкість розпилення матеріалу, залежить від: а) енергії, заряду, маси, кута падіння іонів, та їх дози; б) заряду ядра, маси, енергії зв'язку атома мішені; в) кристалічної будови, ступеня чистоти, температури, шорсткості поверхні мішені та ін. Все це вказує на складність процесу розпилення матеріалів за допомогою МРС, та необхідності врахування цих особливостей. Однак, треба зазначити, що в системах типу МРС неможливо незалежно регулювати енергію, струм, кут падіння іонів і т.д., тому, швидкість розпилення зазвичай відносять до густини потужності на мішені чи катоді.

2. Перенос розпиленого матеріалу від мішені до поверхні конденсації – характеризує проміжок між розпилювальною та приймальною поверхнями,

від якого залежить рух іонізованих атомів розпилювального матеріалу. Встановлено [48], що вагомий вплив на КР має тиск робочого газу (він зменшується коли тиск перевищує деяке критичне значення, залежне від маси та енергії атомів та іонів), а також геометрія розпилювальної системи (в основному це відстань мішень – підкладка). Це пов'язано із збільшенням ймовірності повернення розпиленних атомів на мішень внаслідок процесів оберненої дифузії та оберненого розсіювання (відбивання). Під оберненою дифузією слід розуміти повернення на мішень розпиленних атомів, середня кінетична енергія яких рівна середній кінетичній енергії атомів інертного газу (очевидно, цей процес може відбуватись з віддалей, які значно перевищують їх довжину вільного пробігу  $\lambda_a$ ). Обернене розсіювання представляє собою повернення на мішень розпиленних атомів, в результаті розсіювання на атомах робочого газу (цей процес відбувається на віддаль менше  $\lambda_a$  від мішені, і характеризується різними кінетичними енергіями та масами частинок співударяння). Отже, якщо маса атома розпиленого матеріалу більша маси атома робочого газу ( $m_a > m_g$ ), тоді основним процесом повернення розпиленних атомів на мішень є обернена дифузія.

Оцінити вплив цього процесу на КР можна за допомогою виразу:

$$K(p) = K(E_i) \frac{2.3\lambda_{ao}}{2.3\lambda_{ao} + p_o d - L_a} \quad (2.7)$$

де  $K(E_i)$  - КР без врахування оберненої дифузії;  $\lambda_{ao}$  - довжина вільного пробігу розпиленних атомів при одиничному тиску та температурі 273 К;  $p_o = 273p/T$  - тиск газу, приведений до  $T = 273$  К;  $L_a$  - середня довжина направленої руху розпиленних атомів при одиничному тиску газу;  $d$  - відстань мішень – підкладка.

Ця формула має фізичний зміст при  $p_o d > L_a$ . Коли  $p_o d \leq L_a$ , розпилені атоми досягають поверхні конденсації, і формула (2.7) приймає вигляд  $K(p) = K(E_i)$ . Якщо  $m_a < m_g$ , основним процесом

повернення розпиленних атомів на мішень, в області  $p_o d \leq L_a$ , є обернене розсіяння. В цьому випадку, залежність КР від тиску газу при умові ізотропності розсіяння, представлена у вигляді:

$$K(p) = 0.5K(E_i)[1 + \exp(-p_o d / \lambda_{aT})] \quad (2.8)$$

де  $\lambda_{aT}$  - середня довжина вільного пробігу розпиленних атомів при одиничному тиску та температурі.

В області  $p_o d > L_a$ , розпилені частинки повертаються до мішені як за рахунок оберненого розсіяння, так і за рахунок оберненої дифузії. Тоді, залежність КР від тиску газу має вигляд:

$$K(p) = 0.5K(E_i) \frac{2.3\lambda_{ao}[1 + \exp(-p_o d / \lambda_{aT})]}{2.3\lambda_{ao} + p_o d} \quad (2.9)$$

Отже, треба зауважити, що процес переносу розпиленних атомів від мішені до поверхні конденсації залежить від енергії розпиленних частинок, їх кутового розподілу (параметри, які неможливо незалежно регулювати), а також від тиску робочого газу та відстані між розпиленою та приймальною поверхнею (параметри, які можуть бути незалежно встановлені). Тому, оцінку КР за формулами (2.1) чи/та (2.4), від якого залежить швидкість розпилення (див. формули (2.5), (2.6)), треба проводити з врахуванням оберненого розсіяння та дифузії розпиленних частинок, які в свою чергу залежать від тиску робочого газу та відстані мішень – підкладка (див. формули (2.7)-(2.9)).

3. Формування плівки на приймальній поверхні – характеризує процес росту плівок. Основними факторами, що визначають процес формування плівки, є форми та взаємне просторове розміщення розпиленої та приймальної поверхонь, а також коефіцієнт конденсації на різних ділянках приймальної поверхні. Кількісною характеристикою процесу формування плівки є швидкість осадження ( $v_d$ ), яка залежить від швидкості розпилення та її розподілу по поверхні мішені, форми мішені та закону кутового розподілу розпиленних частинок, механізму переносу розпиленних частинок, форми приймальної поверхні та розподілу

коефіцієнту конденсації по неї, тощо. Розрахунок швидкості осадження, і відповідно товщини плівки на приймальній поверхні, з врахуванням всіх вище перерахованих факторів, неможливий, тому необхідно зробити деякі спрощення: 1) коефіцієнт конденсації рівний одиниці і однаковий по всій приймальній поверхні; 2) швидкість розпилення вважається постійною по всій поверхні мішені; тощо. Отже, з врахуванням цих спрощень, при розпиленні з однаковою густиною іонного струму по всій поверхні дискової мішені, швидкість осадження в точці, яка заходиться на відстані  $r$  від проекції центру мішені на площині осадження, визначається виразом:

$$v_d(r) = \frac{v_s}{2} \left( 1 + \frac{R^2 - r^2 - D^2}{[(D_2 + R^2 - r^2) + (lrD)^2]^{1/2}} \right) \quad (2.10)$$

де  $v_s$  - швидкість розпилення з одиниці площі мішені;  $R$  - радіус мішені;  $D$  - відстань між мішенню та площиною осадження, паралельної до поверхні мішені.

Якщо враховувати той факт, що швидкість розпилення мішені залежить прямо пропорційно від коефіцієнту розпилення (див. формулу (2.5)), який, як зазначено вище, в свою чергу залежить від умов розпилення та переносу розпилених частинок до поверхні конденсації, то можна впевнено зробити висновок, що швидкість осадження, яка враховує взаємозв'язок всіх цих параметрів, є одним із головних параметрів розпилення.

Етапи процесів які відбуваються в МРС, сильно взаємозв'язані між собою, тому треба зазначити, що найбільш важливими параметрами процесу осадження, які мають значний вплив на властивості отриманих плівок, є: потужність на мішені, тиск газу, час осадження, температура підкладки, напруга зміщення, тощо. Від величини та стабільності цих параметрів, які взаємозв'язані між собою, залежить стабільність заряду та відтворення процесу нанесення плівок.

Слід зазначити, що ще однією перевагою MPC, яка використана в наших експериментах, є можливість розпилення матеріалів в хімічно активному газовому середовищі (реактивне розпилення). Це дозволяє отримати плівки різного хімічного складу, шляхом розпилення в середовищі хімічно активного газу (чи суміші інертного та активного газів).

Для керування стехіометрією осаджених плівок, необхідно регулювати відносні швидкості потоків до підкладки атомів розпиленого матеріалу та частинок активного газу. Перша швидкість – визначається інтенсивністю розпилення мішені, друга – парціальним тиском (чи потоком) хімічно активного газу. Ясно, що при постійному тиску хімічно активного газу, стехіометрія залежить від швидкості притоку атомів мішені до підкладки, тобто фактично від швидкості осадження (формула (2.10)). Отже, і у випадку реактивного розпилення плівок, швидкість осадження відіграє важливе значення. Тому, при зміні параметрів розпилення матеріалів, зміну швидкості осадження, яка в свою чергу впливає на фізичні властивості нанесених плівок, потрібно детально контролювати.

Тонкі плівки W-Ti та W-Ti-N, розпиленні в чистому *Ar*, та при різних співвідношеннях газової суміші *Ar/N<sub>2</sub>*, відповідно, на постійному струмі (*d.c.*), магнетроном типу *Leybold L550 Sputtering System* Основні параметри розпилення, наведені в таблиці 2.2. Відстань мішень – підкладка, в цьому випадку складала 70 мм. Перед розпиленням, рівень вакууму в камері сягав близько  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. Також треба зазначити, що перед кожним процесом, мішень розпилювалась (потужність 350 Вт) в чистому *Ar* на протязі 1-2 хв., в той час коли підкладка була прикрита заслоною, з метою попередньої очистки мішені. Підкладки під час, та після розпилення, спеціально не охолоджувались.

Бінарні Ta-Si та потрійні Ta-Si-N тонкі плівки, осаджувалися шляхом високочастотного (*r.f.*, 13.56 МГц) магнетронного розпилення в *Ar* та *Ar/N<sub>2</sub>* газовій суміші, з використанням MPC типу *Leybold L560 Universal Coating System*.

Основні параметри магнетроном розпилення тонких плівок  
W-Ti-N, Ta-Si-N, Au та Ag

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

Тип мішені, потужність на катоді, сумарний тиск газів ( $Ar+N_2$ ), зміна вмісту азоту в розпилювальній плазмі, для оптимізації властивостей плівок Ta-Si-N, наведені в таблиці 2.2. Відстань мішень – підкладка не змінювалась, і складала 65 мм. Перед розпиленням, вакуум в системі досягав близько  $10^{-4}$  Па. Підкладки охолоджувалась як під час процесу розпилення, так і після його закінчення.

Монтажні плівки Au, Ag, Pd, були осаджені магнетроном *Leybold Z400 Sputtering System* на постійному струмі (*d.c.*), в плазмі чистого *Ar*. Проводилося розпилення чистих мішеней, параметрами якого наведені в таблиці 2.2, з відповідними швидкостями осадження ( $v_{Au} \approx 2.25$  нм/сек.;  $v_{Ag} \approx 5.8$  нм/сек.;  $v_{Pd} \approx 5.8$  нм/сек.). Підкладки під час, та після розпилення, спеціально не охолоджувалися.

Використані в процесах магнетронного розпилення газу *Ar* та *N<sub>2</sub>*, мали ступінь чистоти  $5N$ , тобто 99.999%.

### 2.1.3. Термічна обробка контактних структур.

Після нанесення плівок, для дослідження їх термічної стабільності, антидифузійних властивостей а також структурно-морфологічних змін, внаслідок термічної обробки, контактні структури відпалювались в діапазоні температур від 400 до 1000°C.

Термічна обробка проводилася на установці *Mattson 100 RTP System* фірми *Mattson Thermal Products GmbH (Germany)*, в якій максимальна температура процесів - 1200°C, з екстремальними малими часами нагрівання та охолодження. На рис.2.2, представлена загальна схема камери відпалу, та графіки залежності температури, потужності ламп та потоку аргону від часу термообробки.

Система включає кварцову камеру (260×270 мм), з кремнієвою пластиною в якості підкладки для розташування зразків. Нагрів забезпечується 34 галогенними лампами, які розташовані в двох лініях з загальною потужністю 43 кВт. Максимальна швидкість нагрівання становить близько 150°C/сек.

Контроль температури проводиться термопарою, яка підключена до кремнієвої пластини, та пірометром з внутрішнім охолодженням. Термопара типу *Pt - PtRh 10* використовується для низькотемпературних процесів та калібрації пірометра, який вимірює температуру в діапазоні від 450 до 1200°C. Система має можливість контролювати температури з точністю  $\pm 1^\circ\text{C}$ , для заданого значення температури. Гази, використанні у процесах термообробки, мали чистоту 99.9999%, а їх потоки контролювалися масовими вимірювачами витрат.

Параметри процесу (час процесу, температура, час нагрівання та охолодження, потоки газів) вписуються в рецепти процесу, які контролюються комп'ютерною програмою під керуванням операційної системи *Microsoft Windows - NT*.

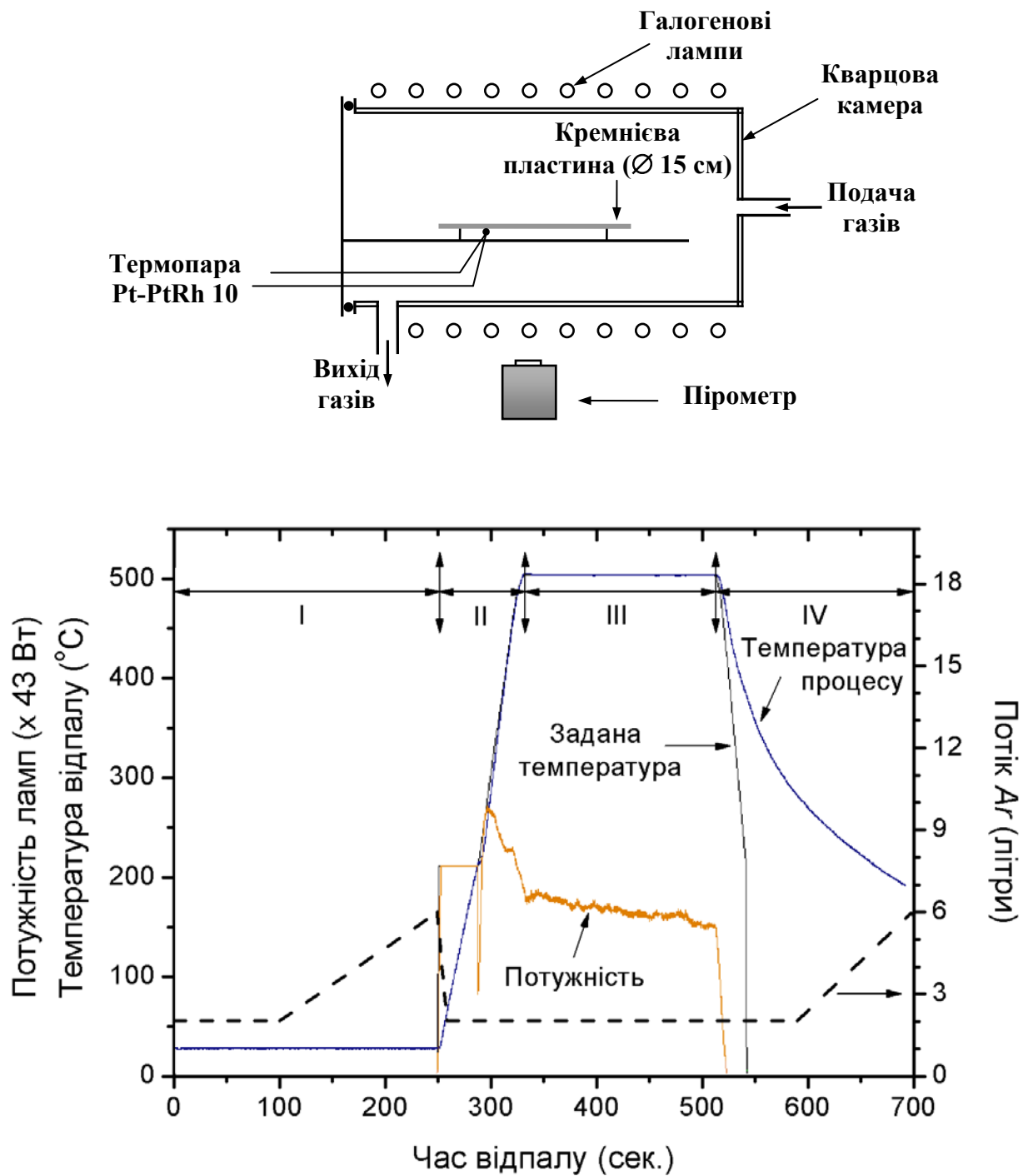


Рис.2.2 Схема камери температурного відпалу та графік залежності температури, потужності ламп та потоку аргону від часу термообробки. На рисунку: I - очищення камери відпалу від залишкових газів; II - нагрівання; III - відпал; IV - охолодження.



## 2.2. Методи характеристики дифузійних бар'єрів та контактних структур на їх основі

### 2.2.1. Профілометр та чотирьохзондовий метод.

Товщина плівок вимірювалась за допомогою профілометра *TENCOR<sup>®</sup>  $\alpha$ -Step Profiler*. Для визначення товщини осадженого матеріалу, перед розпиленням, на поверхні підкладки наносяться масковані ділянки, які представляють собою певної форми рельєф з фоторезисту, сформований за

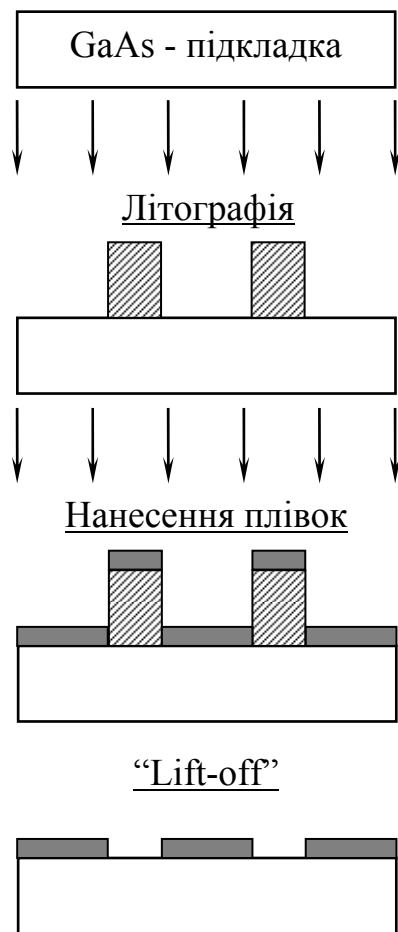


Рис.2.3 Технологія формування рисунку в тонких плівках з використанням маскованого покриття фоторезистом.

допомогою оберненої фотолітографії [31]. Після цього, плівка розпилюється на профільований рельєф фоторезисту, в результаті чого, на підкладку осаджується матеріал тільки в незахищених маскою місцях. Послідовність операцій приведені на рис.2.3. Останньою операцією є усунення „Lift-off” (вибухова літографія) рельєфу фоторезисту розчином (в нашому випадку ацетон), якій взаємодіє виключно тільки з матеріалом маски (фоторезист набухає і усувається під впливом ультразвуку). Для проникнення розчинника до захисного рельєфу під плівкою та легшого його усунення, для надання правильної форми бокових ділянок плівки, товщина захисного рельєфу повинно бути набагато більша від товщини плівки.

Отже, після всіх операцій, на поверхні підкладки залишається рисунок (канавки) з розпиленого матеріалу, після чого і проводяться виміри товщини.

Профілометр, порівнює вертикальне переміщення зонда, який рухається вздовж поверхні підкладки. Різниця чи/та вертикальне переміщення зонда, перетворюється в електричний сигнал і після підсилення подається на монітор, який збільшує горизонтальне переміщення зонда відносно поверхні зразка. З приводу широкого інтервалу змін вертикальних переміщень доступних для виміру цим методом, можливо визначення товщини плівок від 20 до 10000 нм, з точністю в декілька процентів.

Питомий опір плівок вимірювався за допомогою чотирьохзондового методу (*Veeco FPP-100* фірми *VEECO instruments INC, USA*), який не потребує спеціального виготовлення зразка для кожного виміру, та перевагою якого є проста конструкція вимірювальних засобів. На плоскій поверхні плівки, встановлюють чотири точкових зондів (рис.2.4), розміщених достатньо близько один від одного і відносно далеко від границь зразка, щоб останні не впливали на електричне поле поблизу контактів. Через зовнішні зонди (1, 4) пропускають струм  $I$  (А), а на внутрішніх зондах (2, 3) вимірюють спад напруги  $U$  (В).

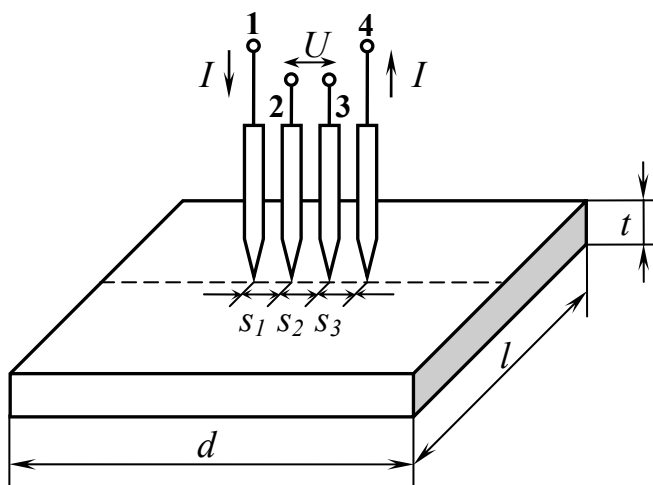


Рис.2.4 Схематичне зображення чотирьохзондового методу для виміру питомого опору тонких плівок.

У випадку малої товщини плівки, порівняно з відстанню між зондами ( $t \ll s_1, s_2, s_3$ ), та напівнескінченного латерального розміру ( $l, d \gg s_1, s_2, s_3$ ), поширення струму в плівці має циліндричну симетрію [51], тому, закон Ома та вираз для густини струму  $J$  мають вид:  $d\varphi/dx = -J\rho$ ;  $J = I/2\pi xt$ , де  $\rho$  – питомий опір плівки,  $x$  – відстань від точкового контакту,  $\varphi$  – потенціал,  $I$  – струм через зонди. При розміщенні зондів в лінію, густина струму в точці  $x$ , яка розміщена на лінії зондів, та різниця потенціалів між зондами 2 та 3, визначаються як:  $J = I/2\pi xt - I/2\pi t(s_1 + s_2 + s_3 - x)$ ,  $U = - \int_{s_1+s_2}^{s_1} \rho J dx$ .

Інтегрування приводить до наступної формули чотирьохзондового методу, для визначення питомого опору тонких плівок:

$$\rho = - \frac{U}{I} \frac{2\pi t}{\ln[s_1 s_3 / (s_1 + s_2)(s_2 + s_3)]} \quad (2.11)$$

Враховуючи розташування на однакових відстанях зондів ( $s_1 = s_2 = s_3 = s$ ), скінчені латеральний розмір та товщина плівок, співвідношення (2.2) спрощується:

$$\rho = \frac{U}{I} \frac{\pi t}{\ln(2)} f_1 f_2 = 4.5324 t \frac{U}{I} f_1 f_2 \quad (2.12)$$

де  $f_1 = f_1(t/s)$  - поправочний коефіцієнт на товщину плівки, осадженій на ізолюючий підкладці;  $f_2 = f_2(d/l, l/s)$  - поправочний коефіцієнт на латеральний розмір зразка (ширини  $d$ , довжини  $l$ ), табличні значення яких відомі [52].

Для  $t \ll s$  (в нашому випадку  $s = 1 \cdot 10^{-3}$  м, а товщина досліджуваних плівок  $t \approx 1-2 \cdot 10^{-7}$  м),  $f_1 = 1$ . Для  $l/s \gg 1$ ,  $f_2 \approx 1$ . Оскільки в нашому випадку, плівки осаджувалися на підкладках розміром  $1 \times 1$  см<sup>2</sup>, то  $l/s = 10$ , і тоді поправочний коефіцієнт в формулі (2.12) буде рівним:  $f_2 \approx 0.9$  [52].

Отже, опір тонкої плівки прямокутного розрізу (виміряний в напрямку, паралельно до поверхні плівки), можна виразити формулою:

$$R = \rho \frac{l}{td} \quad (2.13)$$

У випадку  $l = d$ , опір плівки можна виразити співвідношенням  $R = \rho/t = R_s$ . Величина  $R_s$  – називається поверхневим опором, вимірюється в омах на квадрат (Ом/▽), і не залежить від розміру квадрату а тільки від питомого опору і товщини плівки.  $R_s$  – має велике значення та широко використовується для порівняння плівок, здебільше із одного матеріалу, осаджених при ідентичних умовах чи/та підданих різному роду післяростових обробок.

### 2.2.2. Оптичний метод розрахунку напруг.

Для визначення механічних напруги в структурах плівка-підкладка, проводилися вимірювання радіусу кривизни зразків, до та після осадження тонкої плівки, за допомогою приладу *Thin Film Stress Measurement System TENCOR® FLX 2320*. Схема вимірювання радіусу кривизни зразків, представлена на рис.2.5. Вимірюючи радіус кривизни підкладки, та системи плівка-підкладка, можна знайти величину механічної напруги, яка виникла під час охолодження системи після осадження плівки, внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення або параметрів ґраток плівки та підкладки.

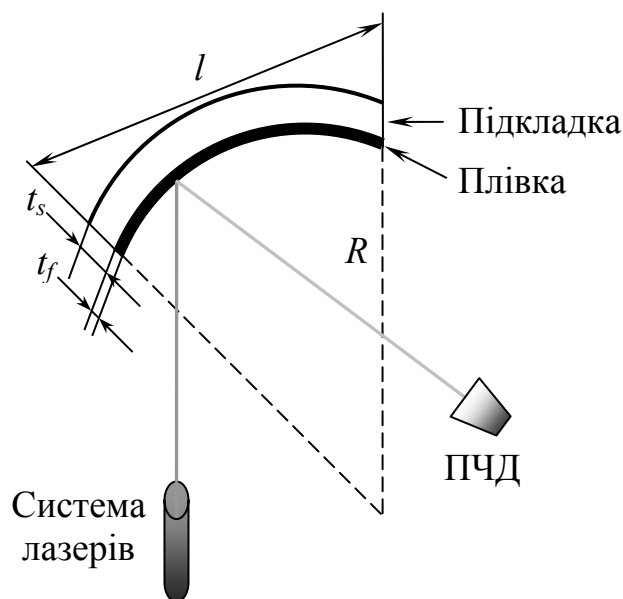


Рис.2.5 Схема методу вимірювання радіусу кривизни зразка. На рисунку: ПЧД – позиційно - чутливий детектор;  $R$  – радіус кривизни;  $l$  – довжина зразка;  $t_s$ ,  $t_f$  – товщини підкладки та плівки, відповідно.

Рівень механічної напруги, визначався за допомогою формули Стоуні [53]:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left( \frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \right) \frac{E_s}{(1-\nu)} \frac{t_s^2}{t_f} \quad (2.14)$$

де  $\sigma$  - напруга в плівці після осадження;  $R_f$  - радіус кривизни підкладки перед осадженням;  $R_s$  - радіус кривизни зразка після нанесення плівки;  $E_s$  - модуль Юнга матеріалу підкладки;  $\nu$  - коефіцієнт Пуассона для матеріалу підкладки,  $t_s$  - товщина підкладки;  $t_f$  - товщина плівки.

Для визначення механічних напруг, використовувалися попередньо оброблені (пункт 2.1.1.) підкладки GaAs ( $E_s/(1-\nu) = 124$  ГПа), товщиною  $t_s \sim 200 \pm 50$  мкм, на яких розпилювались плівки товщиною  $t_f \sim 100 \pm 20$  нм.

### 2.2.3. Метод резерфордівського оберненого розсіяння.

Хімічний склад і атомна густина плівок, та профілі розподілу елементів в структурах, визначалися за допомогою резерфордівського оберненого розсіяння (ROP), іонів  $\text{He}^+$  з енергією 2 МеВ, та модуляцією ROP спектрів програмою RUMP [54]. Принципи методу ROP схематично представлені на рис.2.6, разом з теоретичним ROP спектром від плівки  $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}$  товщиною  $d$ .

ROP є не-деструктивним методом, які полягає на пружне розсіяння частинок масою  $m$ , атомними ядрами масою  $M$ . У випадку  $M \gg m$ , ймовірність розсіяння під кутом  $\Theta$ , характеризується диференціальним поперечним перерізом, які описується формулою [55]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E_o} \right)^2 (\sin^4(\Theta/2))^{-1} \quad (2.15)$$

де  $\Theta$  – кут розсіяння,  $d\Omega$  – просторовий кут з центром в  $\Theta$ ,  $e$  – заряд електрона,  $Z_1$ ,  $Z_2$  – атомні номери падаючих іонів з енергією  $E_o$ , та атомів зразка, відповідно. З цієї формули видно, що поперечний переріз пропорціональний  $Z^2$  зразка, що вказує на більшу інтенсивність оберненого розсіяння ядрами з більшою масою, та обернено пропорційно  $E_o^2$ . Різниця в поперечних перерізах, визначає чутливість цього методу.

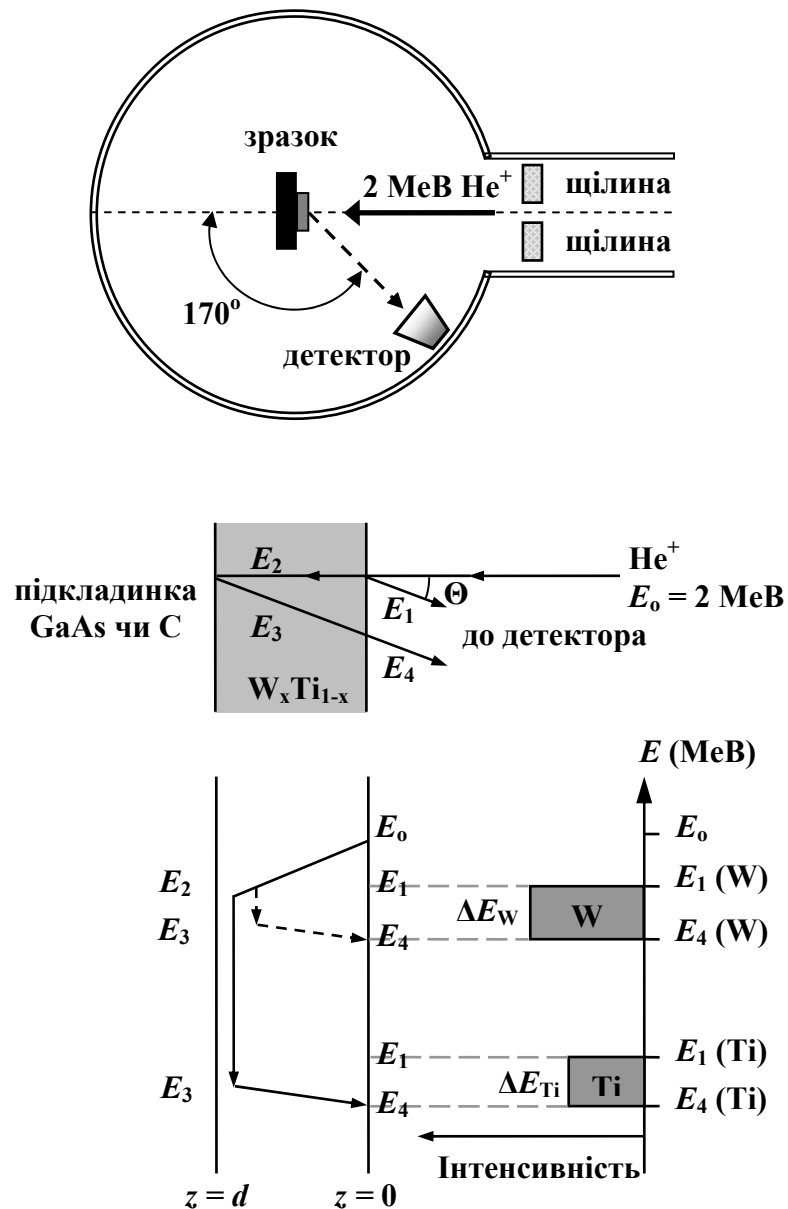


Рис.2.6 Геометрія (верхній рисунок) резерфордівського оберненого розсіяння (POP) від тонкої плівки  $\text{W}_x\text{Ti}_{1-x}$ , осадженій на підкладках GaAs чи C, та діаграмна схема (нижній рисунок), пояснююча як формується POP спектр. На рисунку:  $E_0$  - початкова енергія падаючих іонів  $\text{He}^+$ ;  $E_1$  -,  $E_2$  -,  $E_3$  -,  $E_4$  - представляють енергії іонів, після розсіяння атомами W та Ti, на різних глибинах  $z$ . Для реєстрації енергії обернено розсіяних іонів, використовувався кремнієвий поверхнево-бар'єрний детектор, розташований на куті розсіяння  $\Theta = 170^\circ$ .

Падаючи іони ( $\text{He}^+$  на рис.2.6), з початковою енергією  $E_o$  та масою  $m$ , розсіюються атомами (W та Ti) масою  $M$  аналізованого матеріалу. Енергія  $E_1$ , розсіяних іонів з поверхні зразка ( $z = 0$ ), описується формулою:

$$E_1 = K_M E_o \quad (2.16)$$

де  $K_M$  – кінематичний коефіцієнт,  $K_M = [(m \cos \Theta + (M^2 - m^2 \sin^2 \Theta)^{1/2}) / (m + M)]^2$ .

Отже, для заданої геометрії ROP, енергія розсіяних іонів з поверхні, є функцією маси  $M$  атомів матеріалу. Цими співвідношеннями, визначається позиція високо-енергетичних країв ROP спектрів, які позначені на рис.2.6 як  $E_1(\text{W})$  та  $E_1(\text{Ti})$ , які ідентифікують елементи досліджених плівок.

Енергія падаючих іонів зменшується, по мірі penetрації в глибину плівок, завдяки взаємодії з електронною підсистемою атомів (іонізація), в результаті чого, утворюється низько-енергетичний край ROP спектрів ( $E_4(\text{W})$ ,  $E_4(\text{Ti})$  на рис.2.6). Страта енергії  $\Delta E$ , пропорціональна товщині плівок  $d$ :

$$\Delta E = [S]d \quad (2.17)$$

де  $[S]$  – параметр втрат енергії оберненого розсіяння, якій залежить від  $K_M$ , та від втрат енергій на одиницю довжини ( $dE/dz$ ) матеріалу. В деяких випадках, ця формула використовується для визначення товщини плівок.

Однак, якщо товщина плівок відома, а  $\Delta E$  визначається з ROP спектрів,  $[S]$  можна використати для визначення  $dE/dz$ :

$$[S]_W^{WTi} = K_W \left. \frac{dE}{dz} \right|_{\text{ex.}}^{WTi} + \frac{1}{|\cos \Theta|} \left. \frac{dE}{dz} \right|_{\text{ex.}}^{WTi} \quad (2.18)$$

Втрата енергії на одиницю довжини ( $dE/dz$ ), пов'язана з густиною матеріалу  $\rho_{\text{мат.}}$ , через поперечний переріз затримки  $\varepsilon_{\text{затр.}}$ :

$$\varepsilon_{\text{затр.}} = \frac{M}{N_A} \frac{1}{\rho_{\text{мат.}}} \frac{dE}{dz} \quad (2.19)$$

де  $N_A$  – число Авогадро. З цієї формули, можна знайти густину матеріалу  $\rho_{\text{мат.}}$ , оскільки  $\varepsilon_{\text{затр.}}$  відоме з табличних значень [56], а ( $dE/dz$ ) можна знайти з формули (2.18).

Кількісний ROP аналіз числа атомів на квадратний сантиметр плівки ( $N_s$ ), визначається з висоти або площі відповідного піку.

Площа піка ( $A$ ), визначається наступною формулою:

$$A = \sigma \Omega Q N_s \quad (2.20)$$

де  $\sigma$  – середній поперечний переріз з формули (2.15),  $\Omega$  - просторовий кут детектора,  $Q$  – сумарна кількість падаючих іонів,  $N_s$  – концентрація атомів/см<sup>2</sup>. Для тонких плівок  $N_s = Nd$ , де  $N$  – концентрація атомів/см<sup>3</sup>.

Для визначення хімічного складу тонких плівок W-Ti-N, за допомогою ROP, плівки осаджувались на підкладках GaAs та C. Використовувались графітові підкладки, щоб зменшити фон для сигналу більш легких атомів азоту. Модуляція експериментальних спектрів програмою RUMP, для плівок осаджених як на GaAs, так і на C, дозволило отримати порівняльні результати складу та атомної густини досліджених плівок.

У випадку ROP – досліджень тонких плівок Ta-Si-N, в якості підкладок використовувались тільки GaAs. Для визначення концентрації азоту, застосовувались ядерні реакції типу  $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$  [57]. Дейтрони, з енергією 1.3 MeV, використовувались в якості падаючих частинок. Ядра гелію, один з продуктів реакції, реєструвались поверхнево-бар'єрним детектором, розташований при  $\Theta_{\text{реакц.}} = 150^\circ$ . Тонка фольга Al (13.6 мкм), прикривала детектор, затримуючи обернено розсіянні дейтрони. Знайдена концентрація азоту, використовувалась при модуляції ROP спектрів, програмою RUMP.

Помилка у визначених ROP методом характеристик, складала  $\sim 10\%$ .

#### 2.2.4. Метод мас-спектрометрії вторинних іонів.

Аналіз профілів розподілу елементів по глибині, в вихідних та термічно відпалених контактних структурах, проводився з використанням вторинно-іонного мас-спектрометра *Cameca IMS 6F*, діаграмна схема якого представлена на рис.2.7. ВІМС [58], є деструктивним методом, якій полягає на бомбардування первинними іонами (в нашому випадку  $\text{Cs}^+$ ) поверхні, розпилюючи з неї іони, атоми та молекули, що приводить до формування глибинного кратеру. Непереривне детектування розпилених часток, дозволяє ВІМС методу, визначити профілі розподілу елементів по глибині.



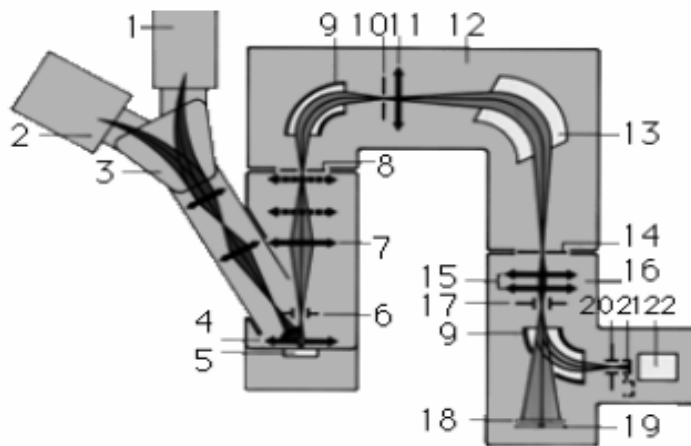


Рис.2.7 Діаграмна схема мас-спектрометра вторинних іонів *Camesa IMS 6F*.

- |                                      |                                                 |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1. Джерело іонів цезію               | 12. Спектрометр                                 |
| 2. Дуоплазматронне джерело іонів     | 13. Електромагніт                               |
| 3. Мас-фільтр первинного пучка       | 14. Вихідна щілина                              |
| 4. Імерсійна лінза                   | 15. Проекційний об'єктив                        |
| 5. Зразок                            | 16. Проекційний дисплей та система детектування |
| 6. Динамічна система транспортування | 17. Дефлектор                                   |
| 7. Оптична система транспортування   | 18. Канальна пластина                           |
| 8. Вхідна щілина                     | 19. Просвічуючий екран                          |
| 9. Електростатична система           | 20. Дефлектор                                   |
| 10. Щілина енергій                   | 21. Дистанційно керуючий циліндр Фарадея        |
| 11. Спектрометрична лінза            | 22. Вторинно-електронний помножувач             |

Первинні іони, які утворюються в джерелах цезію (1) або кисню (2), прискорюючись вздовж головної колони (3-4), фокусуються на поверхні зразка (5). Розпиленні вторинні іони, які проходять через другорядну колону (6-8), збираються та сепаруються зарядовим (9), та масовим (13) аналізаторами. В кінцевій стадії, вторинно-електронний помножувач підсилює надходженні сигнали від кожного елементу, щоб був достатній для вимірювань, і за допомогою комп'ютера, будується залежність елементного профілю розподілу, від часу розпилення.

### 2.2.5. Рентгенодифракційний метод.

Фазовий склад, постійні ґраток та розмір кристалітів тонких плівок, досліджувались (*ex-situ*) з використанням рентгенівського дифрактометра *Philips X'Pert – MPD* ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 0.15418$  нм), в геометрії Бреґга-Брентано, схема якого представлена на рис.2.8. В цій геометрії, рентгенівська дифракція (РД), відбувається від площин паралельних до поверхні плівок. Позицію піків та їх напівширину, було визначено, для ідентифікації фази, і визначенні постійних ґраток та розміру областей когерентного розсіяння.

Дифракція рентгенівських променів від кристалічної ґратки, описує відомим законом Вульфа-Бреґга [59]:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.21)$$

де  $\theta$  – кут між падаючим (чи відбитим) променем та площинами ( $h, k, l$ ),  $d$  – міжплощинна відстань,  $\lambda$  – довжина хвилі дифрагованого випромінювання.

Набір експериментально визначених міжплощинних відстаней та інтенсивностей, співставляється з табличними даними, для визначення фазового складу досліджених плівок. Нами використовувалась база даних *PDF-2*, міжнародного центру *ICDD* (*International Centre for Diffraction Data*) [60].

Постійна ґратки  $a$ , визначалась з відомої міжплощинної відстані  $d$ , і випадку кубічної ґратки:  $a^2 = d^2 (h^2 + k^2 + l^2)$  [59].

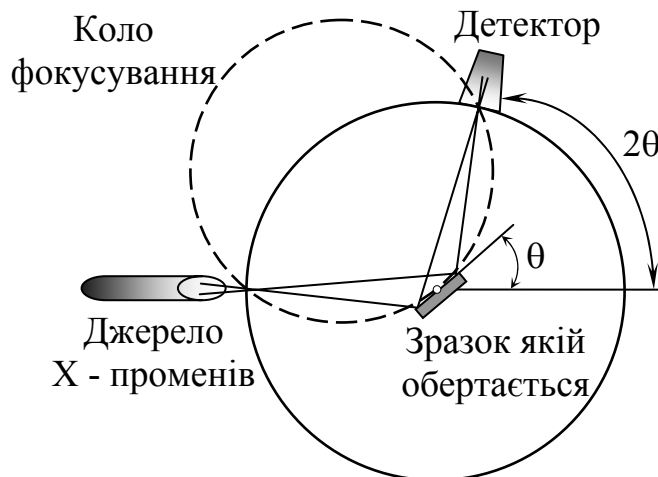


Рис.2.8 Схема методу рентгенодифракційних вимірювань в геометрії Бреґга - Брентано.

Розмір областей когерентного розсіяння (розмір кристалітів), визначався за допомогою формули [59]:

$$\Delta(2\theta) = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (2.22)$$

де  $\Delta(2\theta)$  – напівширина лінії,  $D$  – розмір кристалітів,  $k$  – константа Шерерра. Оскільки  $k$  змінюється від 0.87 до 1, в залежності від способу визначення  $\Delta(2\theta)$ , від характеру розподілу інтенсивності крізь дифракційний профіль, зв'язаного з розподілом блоків, ми приймали  $k = 1$ , тому середній розмір кристалітів є умовним.

#### 2.2.6. Оптична, просвічуюча та атомно-силова мікроскопія.

Візуальне спостереження поверхні досліджуваних плівок, зроблено за допомогою оптичного мікроскопу *BX-51 System Optical Microscope*. Мікроскоп також був застосований для процесів фотолітографії (за допомогою жовтих фільтрів контролювався процес літографії). Він має декілька режимів формування зображення (на відбиття): світле та темне поле, режим Номарського для спостереження дефектів та особливостей поверхні. Можлива кратність збільшення від 50х до 1000х. Обладнання для виміру відстані, дозволяє виміри максимум 1500 мкм, при 50х кратному збільшенні.

Мікроскоп підключений до камери *Microscope Digital Camera DP11* (2.5 мільйонна пікселей), комп'ютера з спеціальним програмним забезпеченням *Olympus DP-Soft* для аналізу зображень, та високо роздільним монітором. Отже, можлива автоматична та ручна регуляція експозиції, а також комп'ютерна обробка зображень.

Для характеристики мікроструктури плівок, та інтерфейсів структур метал/плівка/напівпровідник, використовувалась просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ). Для цього, ПЕМ зразки поперечного–перерізу, були виготовлені по процедурі описаній в [61], і досліджувались електронним мікроскопом *JEM-200CX*, якій працює в режимі 200 кеВ.

Дослідження морфології, шорсткості, розміру зерен поверхні тонких плівок, та структур на їх основі, проводилось атомно-силовим мікроскопом (АСМ) *NanoScope IIIa Dimension 3000<sup>TM</sup>* (фірми *Digital Instruments, USA*). Вимірювання (*ex-situ*), проводились в режимі періодичного контакту (*Tapping Mode*), кремнієвим зондом з радіусом заокруглення голки  $\sim 10$  нм.

Програмне забезпечення АСМ *NanoScope IIIa*, та додаткові програми аналізу АСМ - зображень, використовувалися для одержання інтегральних та локальних характеристик поверхні. Середньо квадратична шорсткість (*Root-Mean-Square*), що визначається середнім відхиленням профілю поверхні від деякої середньої, можна отримати розділенням піків та впадин на сегменти  $y$ , сумування по всім  $y^2$  з послідуочим усередненням:  $\sigma(RMS) = \sqrt{(y_1^2 + \dots y_n^2) / n}$ .

### Короткі висновки

Аналіз процесів які проходять в МРС, при розпиленні тонких плівок, приводить до висновку про складність та важливість дослідження варіації режимів розпилення, з метою їх оптимізації, для отримання плівок з наперед заданими властивостями. Все це неможливо, без системного підходу до фізико-технологічних основ виготовлення об'єктів досліджень, які відіграють ключову роль в перспективність їх практичного використання, та всебічній характеристизації їх властивостей.

Комплекс методів дослідження структури та фізичних властивостей, дають можливість отримати широкий спектр характеристик тонких плівок, таких як: хімічний та фазовий склад, атомна густина, питомий опір, морфологія поверхні, термічна стабільність, антидифузійні властивості, тощо. Все це вказує на те, що використання такого комплексу методів, дає можливість оптимізації властивостей плівок взаємодоповнюючими методами, що разом з оптимізацією їх фізико-технологічних основ отримання, визначають області та межі їх практичного використання.

### РОЗДІЛ 3

## ВПЛИВ МЕХАНІЗМІВ ФОРМУВАННЯ НА СТРУКТУРУ, ФІЗИЧНІ ТА АНТИДИФУЗІЙНІ ВЛАСИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК W-Ti-N

### Вступ

Виготовлення термічно стабільної контактної металізації є невід’ємною частиною для успішного функціонування напівпровідникових приладів. У випадку напівпровідників  $A^{III}-B^V$ , зокрема GaAs та GaN, СКМ на базі Au залишається перспективною, завдяки малому питомому опору, хімічній інертності та високій стійкості електроміграції золота. Однак, металізація на базі Au деградує при експлуатації в інтервалі температур від 400 до 500°C [26, 27, 62], оскільки напівпровідник реагує з золотом. Тому, розробка ефективного бар’єрного матеріалу, який би запобіг реакції на інтерфейсі між Au – монтажною плівкою та напівпровідниковою підкладкою, є важливою для реалізації на базі Au стабільних контактів до напівпровідників  $A^{III}-B^V$ .

Виняткова комбінація властивостей нітридів перехідних металів, таких як висока температура плавлення, хімічна стабільність, низький питомий опір, твердість, корозійна стійкість [63], та хороші антидифузійні властивості, спонукають вибір цих матеріалів для різноманітних застосувань, включаючи високотемпературну електроніку, мікро-електро-механіку, авіакосмічну та інші області промисловості та техніки. Тому, дослідження нітридів перехідних металів має не тільки науковий інтерес, але й практичне застосування.

Багато бінарних сплавів типу метал-азот, особливо W-N та Ti-N, були попередньо досліджені в якості дифузійних бар’єрів в системах металізації до напівпровідникових приладів [64-67]. Незважаючи на це, приймаються зусилля в напрямку формування та характеристики потрібних метал-метал-азот сплавів, оскільки, наприклад, додавання невеликої кількості домішки Ti

(10-30 ат.%) до плівок W-N, підвищує адгезію та корозійну стійкість останніх [3, 68, 69]. Це пов'язано з відносно високим ступенем взаємодії Ti з іонами азоту, що приводить до більшої розчинності атомів N в плівках W-Ti-N, та модифікації їх фізико-хімічних властивостей.

На сьогоднішній день, реактивне магнетронне розпилення є найбільш практичною технікою синтезу тонких плівок W-Ti-N, завдяки простоті та відтворюваності їх формування реактивним розпиленням  $W_{1-x}Ti_x$  мішеней в газовій суміші  $Ar-N_2$  [69-74]. Властивості, синтезованих реактивним розпилення плівок W-Ti-N, переважно залежать від умов осадження. Крім цього, як було описано в роботах [75, 76], процес реактивного розпилення, в залежності від умов розпилення, може бути розділений на три режими: 1) металічний; 2) перехідний; 3) реактивний. Застосовуючи різні режими (змінюючи параметри розпилення), можна отримати тонкі плівки W-Ti-N, які б характеризувалися різною кристалографічною структурою, і як наслідок, різноманітними електрофізичними властивостями. Тому, для оптимізації властивостей синтезованих плівок, дуже важливим є контроль параметрів під час розпилення, та диференціація режимів розпилення.

В цьому розділі, викладено результати дослідження швидкості осадження, хімічного та фазового складу, атомної густини, механічних напруг, питомого опору та морфології поверхні реактивно *d.c.* – магнетронно розпилених тонких плівок W-Ti-N, в функції параметрів осадження (головним чином, від величини парціального тиску азоту  $p_{N_2}$ ). Значна увага приділялася механізму формування плівок, в залежності від вмісту реактивного газу ( $N_2$ ) в газовій суміші ( $Ar-N_2$ ). Також було досліджено температурну залежність антидифузійних властивостей плівок W-Ti-N, від структури та концентрації азоту в плівках. Для цього, сформовані структури типу Au/W-Ti-N/GaAs, піддавались обробці при різних температурах. Обговорюється кореляція параметрів розпилення з механізмом формування плівок, їх структурою, величиною питомого опору та антидифузійними властивостями.

### 3.1. Формування та дослідження структури, фізичних та електричних властивостей тонких плівок W-Ti-N

Для дослідження структури та електрофізичних властивостей тонких плівок W-Ti-N, в якості підкладок були застосовані напівізолюючі пластини монокристалічного GaAs, орієнтовані в кристалографічному напрямку [100]. Детальний опис попередньої хімічної обробки поверхні підкладок, фізико-технологічних параметрів осадження плівок, а також методів їх характеристики, наведені в Розділі 2.

На залежності швидкості осадження тонких плівок W-Ti-N, від парціального тиску азоту  $p_{N_2}$ , представлена на рис.3.1, спостерігаються три особливі області, які розділені на відповідні режими розпилення: 1) МР – металічний режим; 2) ПР – перехідний режим; 3) НР – нітридний режим.

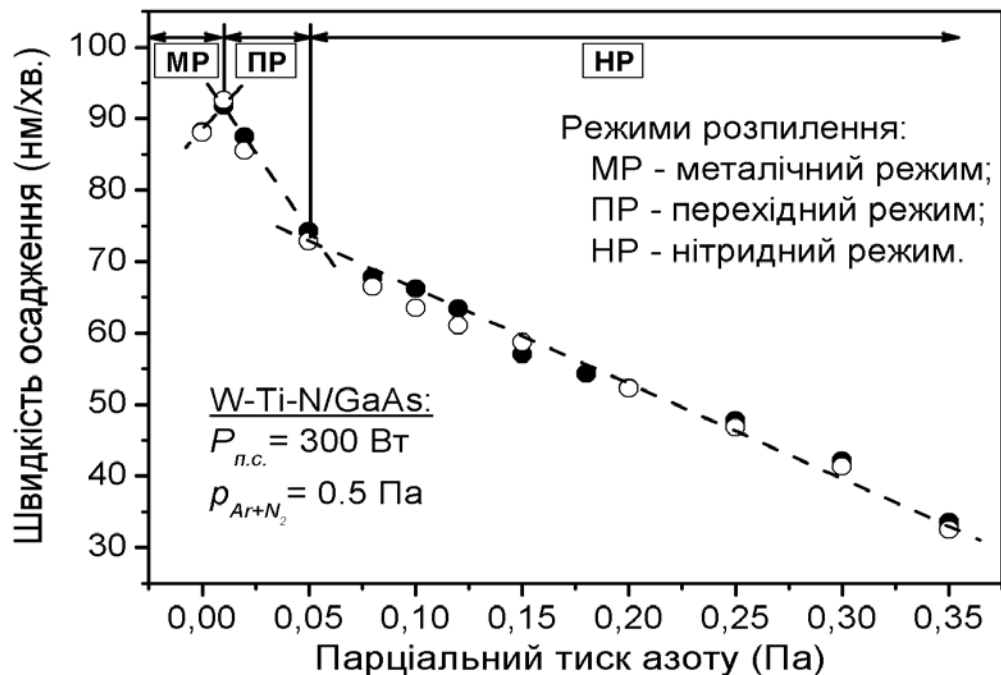


Рис.3.1 Швидкість осадження реактивно розпилених плівок W-Ti-N на монокристалічні підкладки GaAs, в залежності від парціального тиску азоту  $p_{N_2}$ . Заповненими та незаповненими символами, зазначені дані повторного осадження плівок, при ідентичних умовах, які вказують на повторювальність отриманих результатів.

Швидкість осадження плівок W-Ti-N, розпилених в металічному режимі (МР:  $0 \text{ Па} < p_{N_2} < 0.01 \text{ Па}$ ), незначно збільшується із збільшенням  $p_{N_2}$ , що правдоподібно пов'язано з вбудовуванням реактивних атомів азоту в зростаючу плівку. Різке зменшення швидкості осадження із збільшенням  $p_{N_2}$ , для плівок розпилених в перехідному режимі (ПР:  $0.01 \text{ Па} < p_{N_2} < 0.05 \text{ Па}$ ), спричинене „пасивацією” поверхні мішені (формування щільно-запакованої нітридної плівки на поверхні мішені), і пояснюється набагато меншим коефіцієнт розпилення нітридів металів порівняно з чистими металами. В нітридному режимі (НР:  $0.05 \text{ Па} < p_{N_2} < 0.35 \text{ Па}$ ), швидкість осадження зменшується із збільшенням  $p_{N_2}$ , переважно завдяки зміні розпилювальних частинок від  $Ar^+$  до суміші  $Ar^+$ ,  $N_2^+$ ,  $N^+$  [73], а також низькій ефективності іонів азоту порівняно з іонами аргону, в процесі розпилення мішені.

Як було показано в Розділі 2, на швидкість осадження впливають всі фізико-технологічні параметри магнетронного розпилення тонких плівок. Тому, оскільки в залежності швидкості осадження від  $p_{N_2}$  маємо різні області розпилення, властивості тонких плівок W-Ti-N змінюються в залежності від конкретного режиму розпилення.

На рис.3.2, представлені типові спектри резерфордівського оберненого розсіяння (ROP) від плівок  $W_{78}Ti_{22}$  ( $p_{N_2} = 0 \text{ Па}$ ),  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$  ( $p_{N_2} = 0.02 \text{ Па}$ ) та  $W_{40}Ti_{10}N_{50}$  ( $p_{N_2} = 0.25 \text{ Па}$ ), осаджених на графітових підкладках, при трьох різних режимах розпилення (МР, ПР, НР). На рисунку також подані відповідні спектри RUMP модуляції експериментальних даних. Помилка у визначенні концентрації елементів в плівках складає  $\pm 5\%$ , завдяки обмеженості роздільної здатності ROP методу та статистичним помилкам.

З рисунків 3.2 (а-в) видно, що збільшення  $p_{N_2}$  приводить до збільшення сигналу від N, та зменшення сигналів від W та Ti, що свідчить про зміну концентрації елементів в реактивно розпилювальних плівках, при зміні  $p_{N_2}$ . Також треба зауважити, що плівки містять від 3 до 5% забруднень (Ar, O<sub>2</sub>, тощо), які вбудовуються ймовірно із залишкових газів.



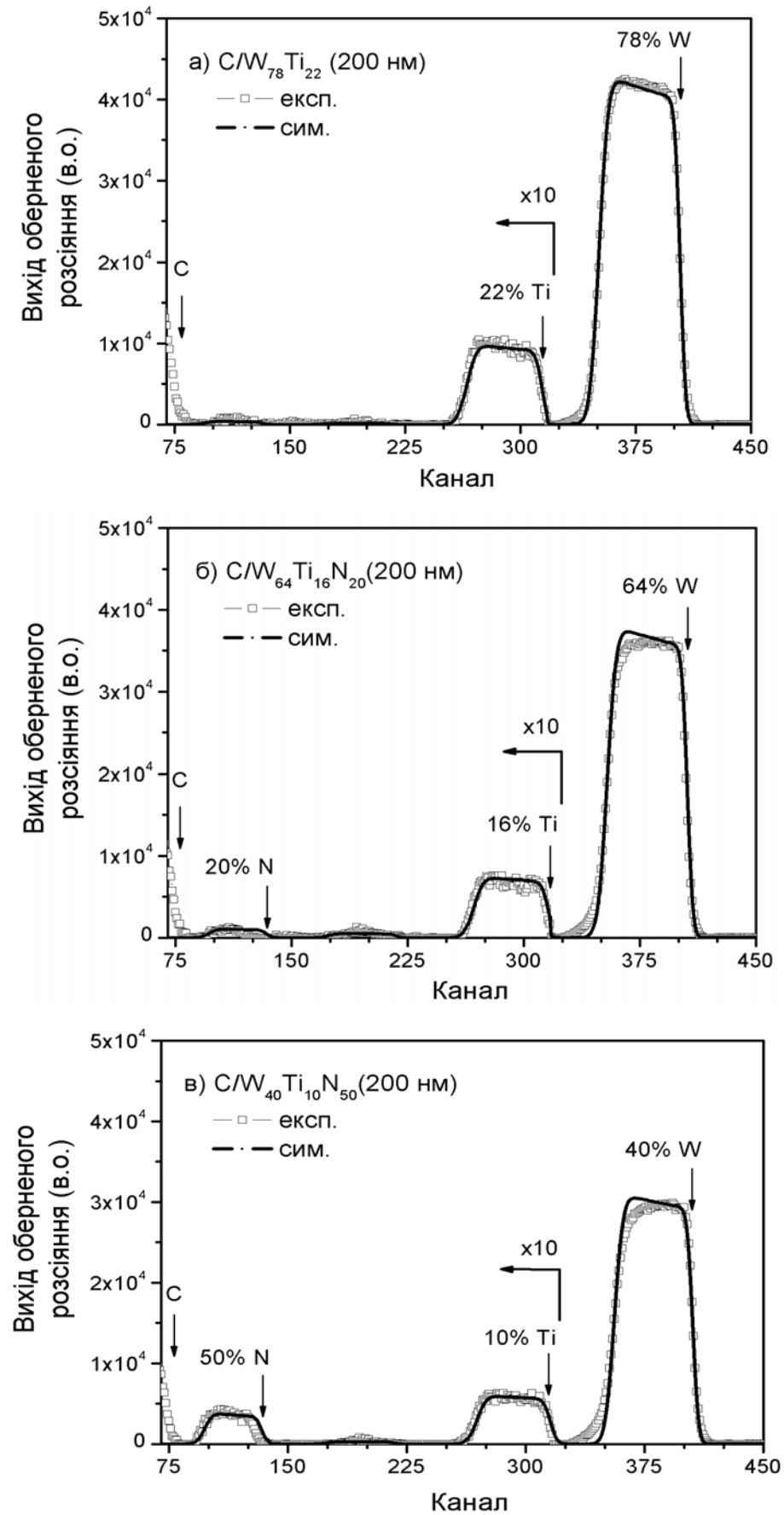


Рис.3.2 Спектри РОР іонів 2 МеВ  $He^+$  від плівок  $W_{78}Ti_{22}$  (а),  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$  (б) та  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$  (в), осаджених на графітових підкладках.

RUMP модуляція експериментальних даних, для всіх розпиленних плівок при  $p_{N_2} = 0 \div 0.35$  Па, на підкладках GaAs та C, дало змогу отримати залежність елементного складу плівок W-Ti-N, в функції величини парціального тиску азоту  $p_{N_2}$ , яка представлена на рис.3.3.

Збільшення парціального тиску азоту  $p_{N_2}$  в розпилювальній камері, приводить до збільшення концентрації азоту в плівках W-Ti-N, водночас із зменшення концентрації атомів W та Ti (рис.3.3). Цей процес, пов'язаний з інтенсивним вбудовуванням атомів реактивного азоту в плівках, під час процесу їх осадження, із збільшенням вмісту атомів азоту в розпилювальній плазмі (фактично при збільшенні  $p_{N_2}$ ).

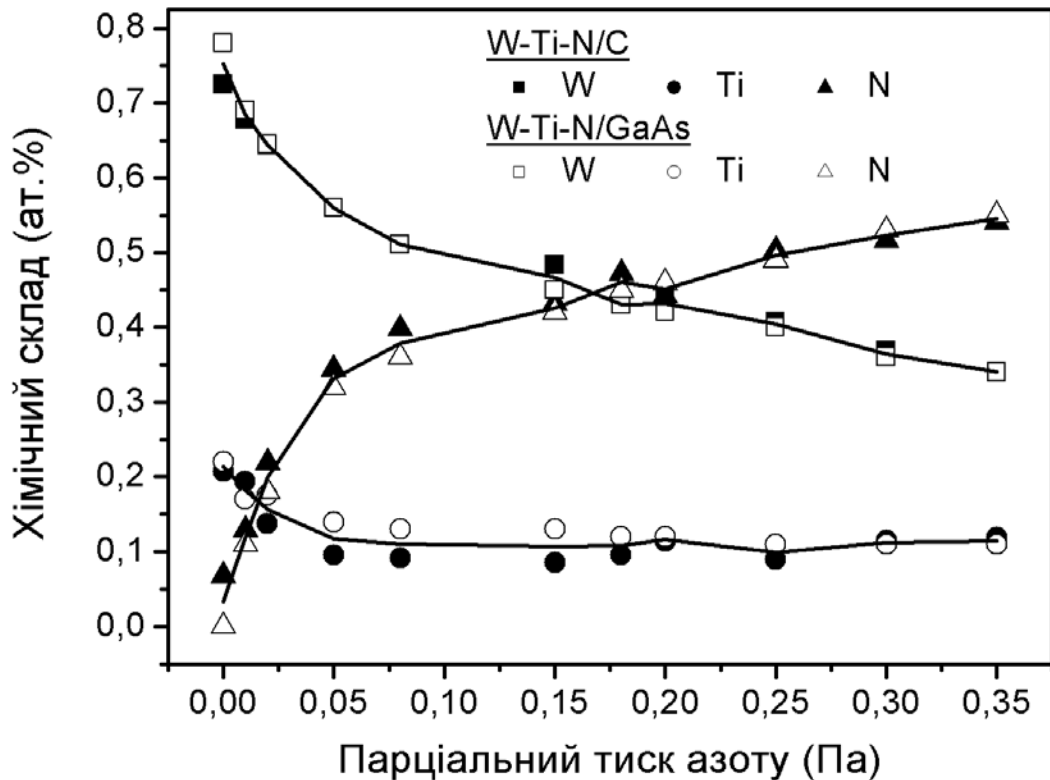


Рис.3.3 Хімічний склад реактивно розпиленних плівок W-Ti-N, в функції парціального тиску азоту  $p_{N_2}$  в камері розпилення. Заповненими та незаповненими символами, позначені елементи плівок осаджених на підкладках з графіту та арсеніду галію, відповідно. Суцільною лінією – середнє значення концентрації елементів плівки.

В металічному та перехідному режимах ( $p_{N_2} \leq 0.05$  Па), концентрація атомів N в плівках різко зростає від 0 до 32 ат.%. В нітридному режимі ( $p_{N_2} > 0.05$  Па), ріст концентрації азоту уповільнюється виходячи на насиченість, що пов'язано із зменшенням швидкості осадження плівок, коли атоми азоту мають більше часу для реакцій і вбудовування в плівку. Справді, для W-Ti-N плівок, реактивно розпиленних при  $p_{N_2} = 0.25$  Па, швидкість осадження менше приблизно на 50% порівняно з плівками осадженими в чистому Ar. В той же час, концентрація азоту в плівках розпиленних при  $p_{N_2} = 0.25$  Па, різко зростає від 0 до 50 ат.%, і виходить на насиченість.

В плівці, розпиленій в чистому Ar, відношення концентрації атомів Ti/W  $\sim 0.28$ , що вказує на те, що плівка містить меншу концентрацію атомів титану по відношенню до його концентрації в мішені Ti/W = 0.43. Крім цього, для плівок, реактивно розпиленних в металічному та перехідному режимах, пропорція Ti/W зменшується, після чого, в нітридному режимі, починає зростати.

З рис.3.3 також видно, що незалежно від поруватості графітових підкладок, дані по концентрації елементів в плівках осаджених на C, дуже добре збігаються з тими, що були отримані на підкладках GaAs. Це свідчить про незалежність складу від типу підкладки, та повторюваність експериментальних результатів.

На рис.3.4, представлені залежності атомної густини реактивно розпиленних плівок W-Ti-N, від парціального тиску азоту  $p_{N_2}$ , та концентрації азоту в плівках. Помилка у визначенні густини атомів в плівках, складала  $\pm 10\%$ , що пов'язано з незначною варіацією складу плівок, осаджених на GaAs та C підкладках, та статистичним помилкам. Для порівняння та зручності, на правій вісі рис.3.4 (а), позначені атомні густини об'ємних металів W та Ti, а також їх нітридів ( $W_{1-x}N_x$  та  $Ti_{1-x}N_x$ ), з різною концентрацією N. Атомну густину, розраховано з відомих значень масової густини відповідних елементів та сполук.

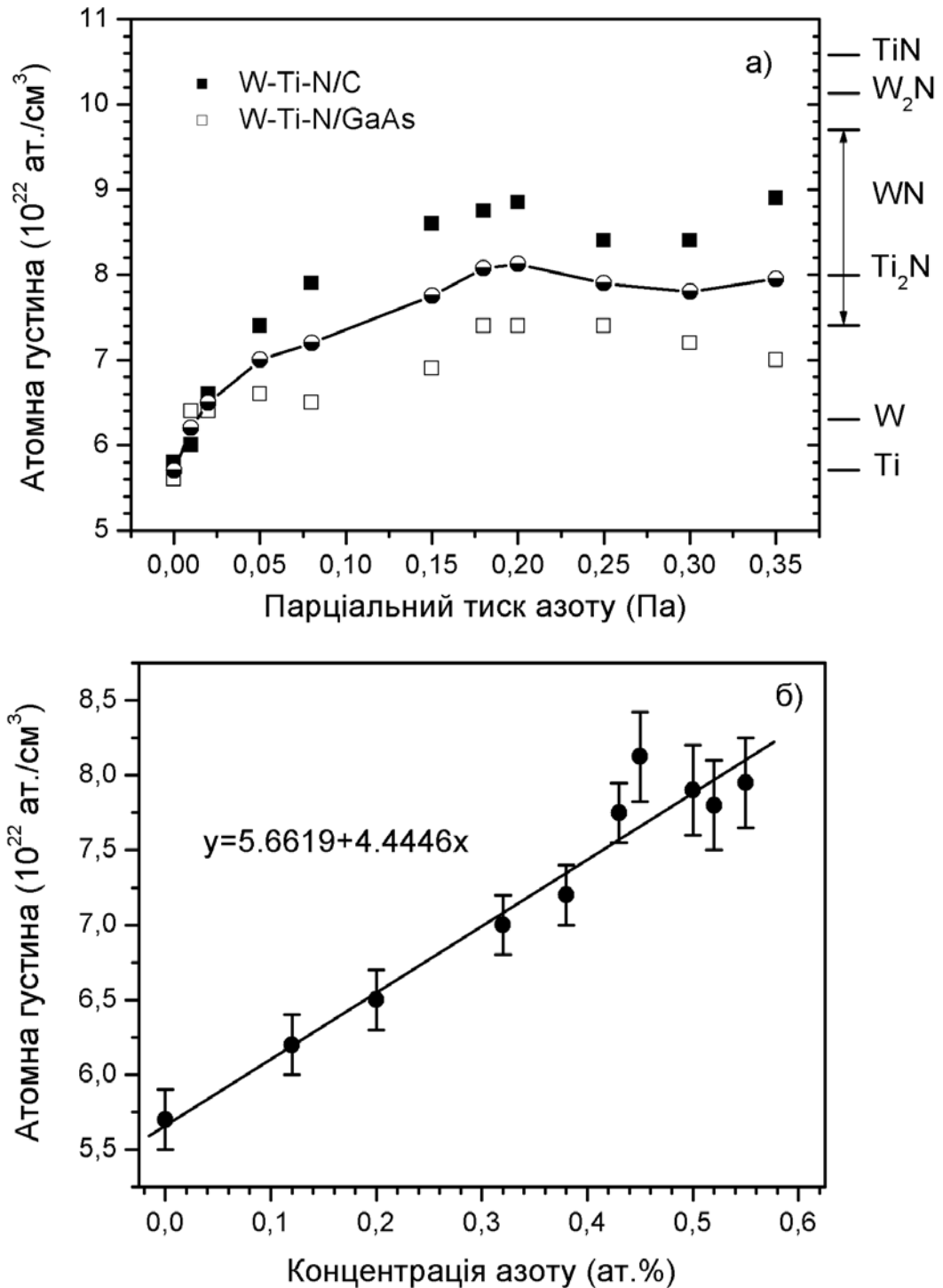


Рис.3.4 Атомна густина реактивно розпиленних плівок W-Ti-N в залежності від парціального тиску азоту (а) та концентрації азоту в плівках (б). Заповненими квадратними символами зазначені величини густини плівок осаджених на графітових підкладках, незаповненими символами - величини густини плівок осаджених на підкладці арсеніду галію.

З рис.3.4 (а) видно, що збільшення  $p_{N_2}$ , а отже і концентрації азоту в плівках, приводить до збільшення атомної густини плівок, що пояснюється інтенсивним вбудовуванням в них атомів N, із збільшенням їх концентрації в розпилювальній камері. Як і для залежності елементного складу плівок від  $p_{N_2}$  (рис.3.2), атомна густина теж виходить на насиченість при  $p_{N_2} \geq 0.2$  Па.

Для не-реактивно розпиленої тонкої плівки  $W_{78}Ti_{22}$ , атомна густина  $\sim 5.7 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>, що на 10% менше атомної густини об'ємного чистого W ( $6.3 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>), та близько атомної густини об'ємного чистого Ti ( $5.65 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>), які розраховані з відомих значень масових густин [77].

При додаванні 45÷55 ат.% атомів азоту, густина трикомпонентних плівок W-Ti-N, досягає максимального значення  $\sim 8 \pm 0.1 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>. Нітриди металів, зазвичай більш густі ніж самі метали, що корелює із збільшенням густини плівок, з ростом вмісту азоту в них. Однак, максимальна густина плівок W-Ti-N, менша густини стехіометричних об'ємних нітридів Ti-N ( $10.57 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>), W-N ( $9.7 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>),  $W_2N$  ( $10.14 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>), розрахованої з відомих значень масових густин [63], та  $Ti_{1-x}N_x$  ( $x = 0.55$ ,  $10.5 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>), розрахованої з даних постійної ґратки [78]. Різниця між густиною досліджених плівок W-Ti-N, та стехіометричними нітридами металів  $W_{1-x}N_x$  та  $Ti_{1-x}N_x$ , пояснюється щільно запакованою структурою останніх.

Об'ємні густини „нижчих” нітридів  $Ti_2N$  ( $8 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>) [63], та  $Ti_{1-x}N_x$  ( $0.32 \leq x \leq 0.55$ ,  $7.6 - 10.5 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>) [78], близькі до максимальної атомної густини досліджуваних тонких плівок W-Ti-N.

Лінійна апроксимація експериментальної залежності атомної густини плівок W-Ti-N, від вмісту азоту в них, виявила монотонне зростання атомної густини, із збільшенням концентрації азоту (рис.3.4, в). Ця залежність описується формулою:  $y = 5.6619 + 4.4446x$  (де  $y$  – атомна густина (ат./см<sup>3</sup>), а  $x$  – концентрація азоту в плівках (ат.%)).

### 3.1.1. Фазовий склад та морфологія поверхні плівок W-Ti-N, в залежності від парціального тиску азоту.

Еволюція фазового складу тонких плівок W-Ti-N, синтезованих в плазмі газової суміші  $Ar-N_2$ , при різних величинах парціального тиску азоту ( $p_{N_2} = 0 \div 0.35$  Па), представлена на рис.3.5. На кристалографічну структуру досліджених плівок W-Ti-N, як видно з рисунку, впливає співвідношення компонент що її формують (контролюється величиною  $p_{N_2}$ ), та режим розпилення, де спостерігаються три відмінні структурні перетворення, що відповідають металічному – , перехідному, нітридному – режимам.

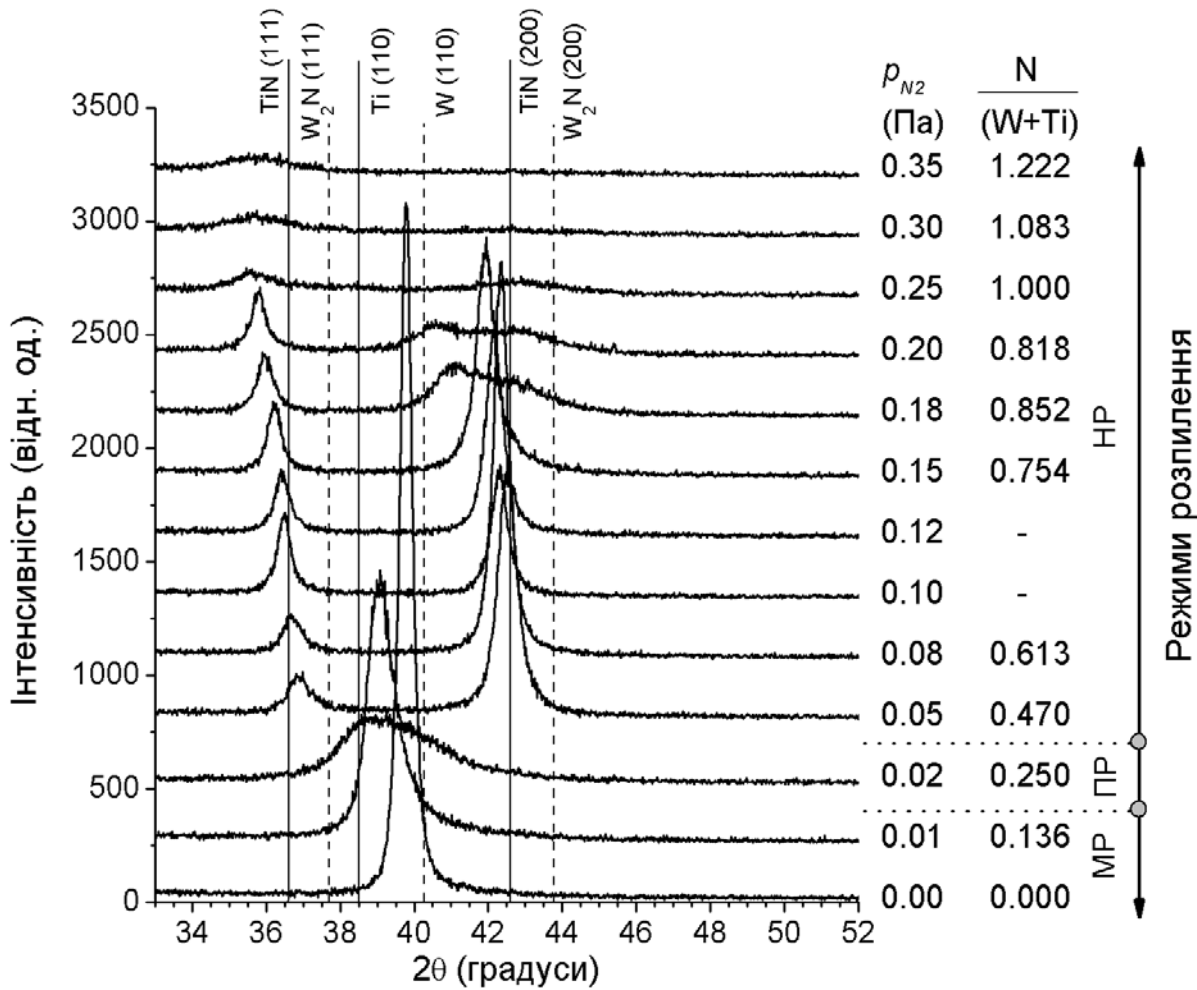


Рис.3.5 Рентгенівські дифрактограми від вихідних плівок W-Ti-N, в залежності від величини парціального тиску азоту  $p_{N_2}$  в камері розпилення. На рисунку також показані режими розпилення (МР – металічний режим; ПР – перехідний режим; НР – нітридний режим), та подані величини співвідношення концентрації атомів N/(W+Ti).

Для без-азотних плівок  $W_{78}Ti_{22}$ , як слідує з аналізу дифрактограми, спостерігається максимум при  $2\theta \sim 39.796^\circ$ , що відповідає рефлексу (110) від ОЦК (об'ємно - центрована кубічна) – структури, з параметром ґратки  $a_{\text{ОЦК}} \sim 0.3204$  нм. Ця величина перевищує параметр ґратки W ( $a_{\text{ОЦК}} = 0.3165$  нм, ОЦК – типу W(42)), та менше параметра ґратки Ti ( $a_{\text{ОЦК}} = 0.3306$  нм, ОЦК – типу W(42)) [79]. Ймовірно, що трохи більші іони Ti (радіус атома  $r_{Ti} = 0.147$  нм [63]) заміщують в ґратках  $\alpha$  – W іони W ( $r_W = 0.139$  нм [63]), збільшуючи її, та формують твердий розчин заміщення  $\alpha$ -W(Ti).

Тонкі плівки розпилені в азотовмісній плазмі ( $p_{N_2} = 0.01$  Па), характеризуються ОЦК – структурою з параметром ґратки  $a_{\text{ОЦК}} \sim 0.3241$  нм. Збільшення параметра ґратки при додаванні 12 ат.% азоту, пояснюється вбудовуванням атомів N ( $r_N = 0.07$  нм [63]) в між-вузлових положеннях ґратки  $\alpha$ -W, с послідовним її розширенням. Цей результат, вказує на індуковане збільшення деформації кристалічної ґратки  $\alpha$ -W, що спільно із зменшенням розміру кристалітів, пояснюють: 1) збільшення напівширини дифракційного максимуму; 2) зменшення його інтенсивності; 3) зміщення лінії (110) в бік менших кутів дифракції.

Отже, структуру плівок W-Ti-N, розпилених в металічному режимі (МР:  $0 \text{ Па} \leq p_{N_2} \leq 0.01 \text{ Па}$ ), можна інтерпретувати як метастабільні тверді розчини заміщення  $\alpha$ -W( $Ti_x, N_y$ ), з ОЦК – ґраткою, при  $x \leq 22$  ат.% і  $y \leq 12$  ат.%.

Для плівки яка містить 20 ат.% N, і синтезована в перехідному режимі (ПР:  $0.01 \text{ Па} < p_{N_2} < 0.05 \text{ Па}$ ), на рентгенограмі спостерігається широке гало в діапазоні  $2\theta$  кутів від  $37$  до  $43^\circ$ . Дифузним галом, характеризується розсіяння рентгенівських промінів від аморфних матеріалів. Тому, широкий, несиметричний пік від трикомпонентної плівки  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$ , вказує на комплексний характер структури, яка ймовірно складається з маленьких кристалітів  $\alpha$ -W, та нітридів металів  $Me_{1-x}N_x$  (Me: W, Ti), вбудованих в аморфну матрицю. На базі результатів ПЕМ-досліджень мікроструктури плівок W-Ti-N, Діркс та ін. [70, 71], розглядали плівки з 25 ат.% N як суміш

ультра - малих кристалітів TiN, W, W<sub>2</sub>N чи/та Ti<sub>2</sub>N і WN. Варто зауважити, що формування нанокompозитних чи/та аморфних плівок, є типовою для перехідного режиму реактивного магнетронного розпилення [75, 76].

На рентгенограмах плівок, розпилених в реактивному режимі ( $p_{N_2} \geq 0.05$  Па), спостерігаються тільки два максимуми поблизу положень, які відповідають рефлексам (111) та (200) від ГЦК (грані - центрована кубічна) – фази. Параметр ґратки кристалічної структури плівки W<sub>56</sub>Ti<sub>12</sub>N<sub>32</sub> ( $p_{N_2} = 0.05$  Па), розрахований з положень (111) та (200) дифракційних піків, складає  $a_{ГЦК} \sim 0.4235$  нм. Ця величина, менша постійної ґратки стехіометричного нітриду TiN ( $a_{ГЦК} = 0.4243$  нм, ГЦК – типу NaCl(B1)), та більша від постійної ґратки W<sub>2</sub>N ( $a_{ГЦК} = 0.4118$  нм, ГЦК – типу NaCl(B1)) [79]. Як показано на рис.3.6, збільшення парціального тиску азоту, приводить до монотонного зростання постійної ґратки ГЦК – фази, до максимального значення  $a_{ГЦК} \sim 0.4368$  нм, після чого виходить на насиченість при  $p_{N_2} > 0.2$  Па. Це корелює із насиченістю концентрації компонент плівок, коли  $N/(W+Ti) \geq 1$ . Лінійно апроксимуючи експериментальну залежність постійної ґратки, від величини  $p_{N_2}$ , отримаємо вираз:  $y = 0.4198 + 0.069x$  (де  $y$  – постійна ґратки (нм), а  $x$  – парціальний тиск азоту  $p_{N_2}$  (Па)), яким описується монотонне зростання постійної ґратки ГЦК – фази, до концентрації  $N \leq 50$  ат. %.

Аналіз рентгенівських спектрів, вказує на ГЦК – фазу, з переважною орієнтацією кристалітів в напрямку [100], для  $0.470 \leq N/(W+Ti) \leq 0.754$ . При  $0.754 < N/(W+Ti) \leq 1.222$ , природа орієнтації [100] ГЦК – фази радикально змінюється до зникнення, і переважною стає орієнтація в напрямку [111]. Це ймовірно пов'язано із утворенням суміші близьких до стехіометричних нітрідів TiN та W<sub>2</sub>N (розщеплення лінії (200)), і спотворенням надлишковими атомами азоту ґратки ГЦК – фази. Крім цього, збільшення кількості вбудовуваних атомів N, спричинює збільшення напівширини та послідовне зміщення ліній (111) та (200) ГЦК – фази, в бік менших кутів дифракції, вказуючи на індуковане збільшення деформації кристалічної ґратки, та зменшення розміру кристалітів.



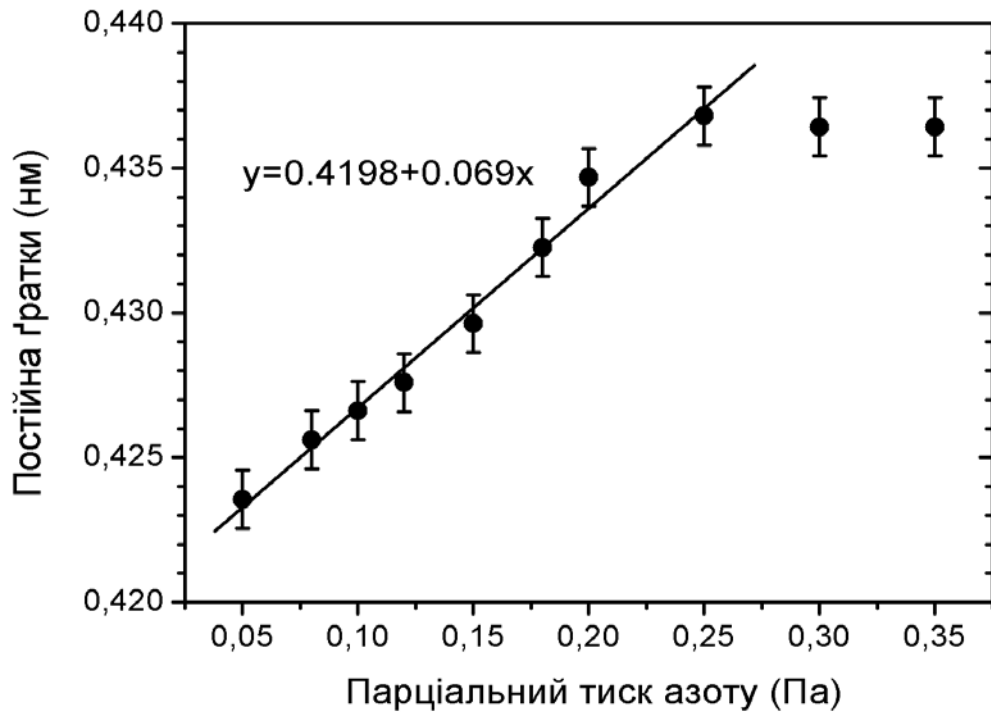


Рис.3.6 Постійна ґратки для вихідних W-Ti-N плівок, розпилених в нітридному режимі (НР), в залежності від величини парціального тиску азоту  $p_{N_2}$ . Величини постійних ґраток розраховані з даних рентгенівської дифрактометрії.

Нітриди TiN та  $W_2N$ , мають ізоморфні фази з близьким періодом ґраток ( $a_{ГЦК}^{TiN}/a_{ГЦК}^{W_2N} \sim 1.03$ ), що вказує на їхню екстенсивну змішуваність. Тому, ГЦК – фазу, яка спостерігається в наших спектрах РД, для плівок W-Ti-N ( $N/(W+Ti) \geq 0.47$ ), можна інтерпретувати як суміш фаз  $W_2N/TiN$  ( $W_xTi_yN_z$  – твердий розчин). Зсув кутового положення дифракційних рефлексів, та монотонне зростання постійної ґратки в залежності від складу розчину, свідчить про утворення гомогенних твердих розчинів  $W_xTi_yN_z$ . Більша величина постійної ґратки  $W_xTi_yN_z$  фази, по відношенню до  $W_2N$  фази, пов'язано з вбудовуванням атомів Ti чи/та надмірної кількості атомів N.

Отже, структуру плівок W-Ti-N, розпилених в перехідному режимі (ПР:  $0.05 \text{ Па} \leq p_{N_2} \leq 0.35 \text{ Па}$ ), можна інтерпретувати як твердий розчин  $W_xTi_yN_z$ , з ГЦК – ґраткою, при  $34 \leq x \leq 56 \text{ ат.}\%$ ,  $10 \leq y \leq 12 \text{ ат.}\%$ ,  $32 \leq z \leq 55 \text{ ат.}\%$ .

Вплив парціального тиску азоту  $p_{N_2}$ , на морфологію, шорсткість (RMS) та розподіл розміру зерен поверхні, реактивно розпиленних плівок W-Ti-N, представлено на рис.3.7.

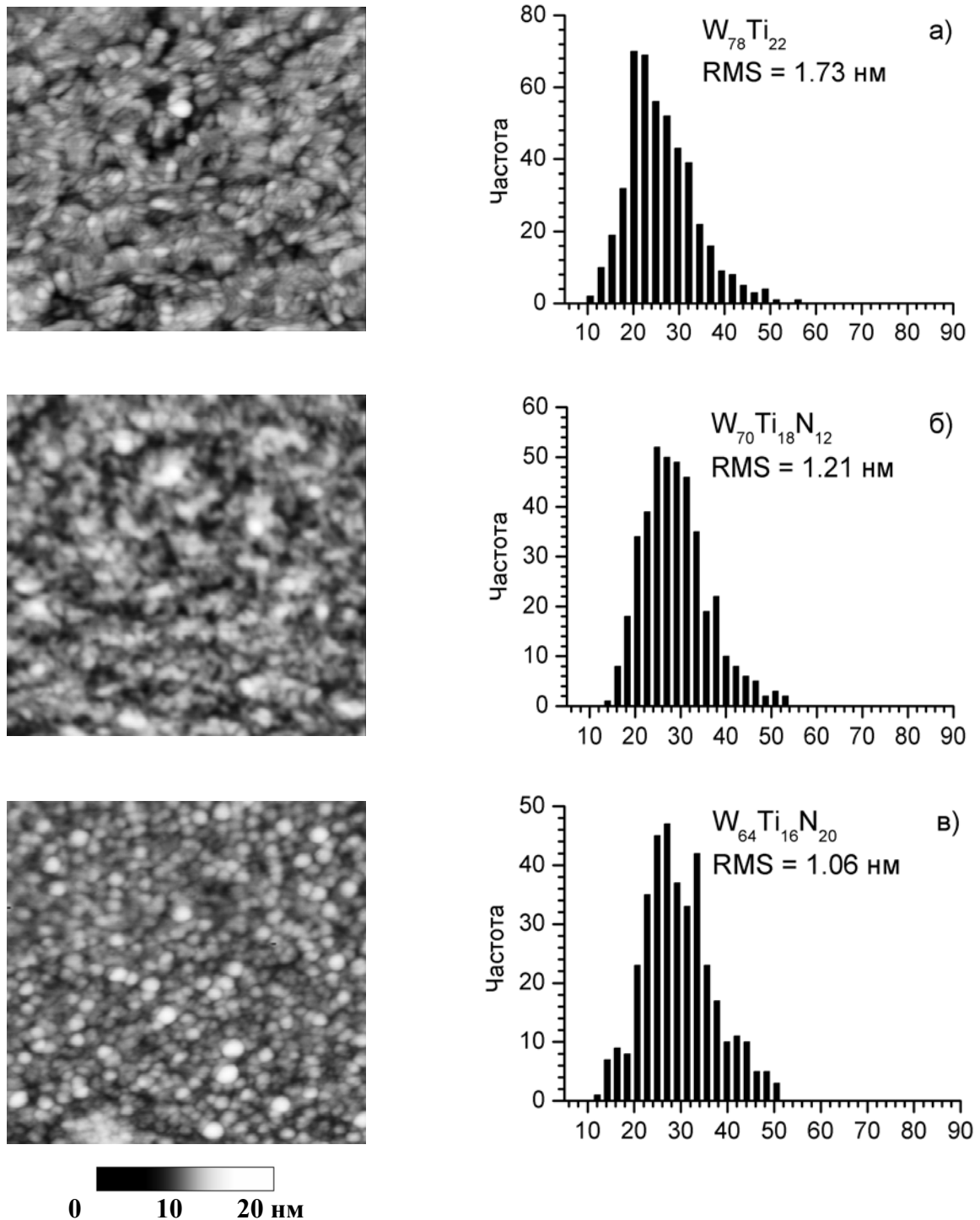
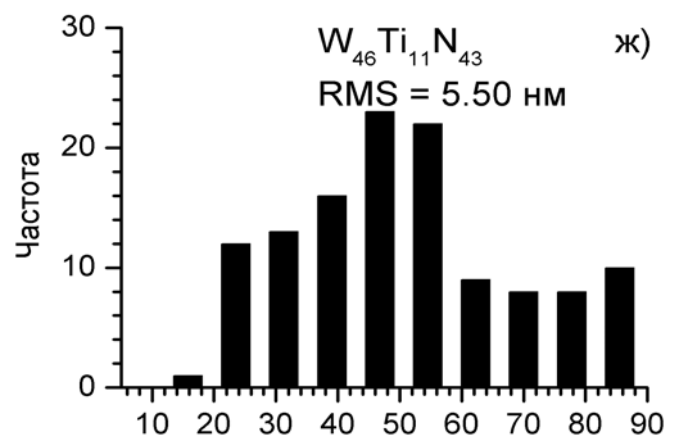
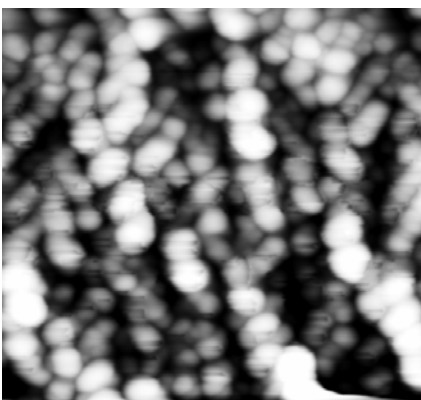
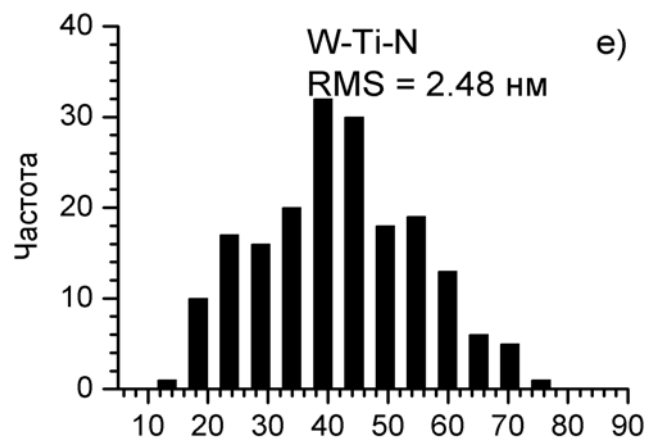
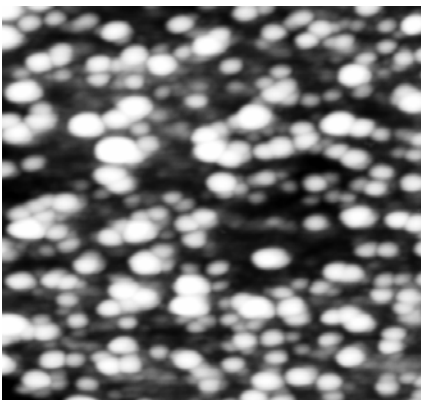
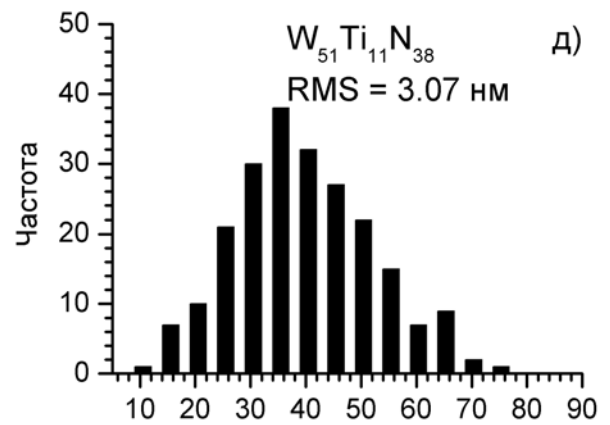
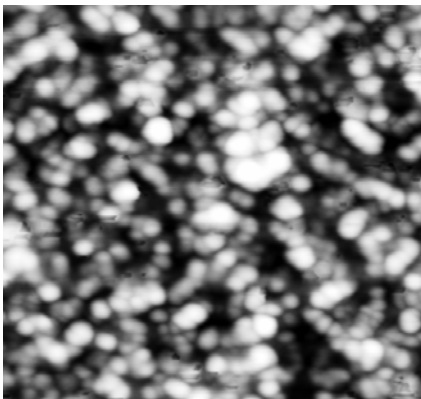
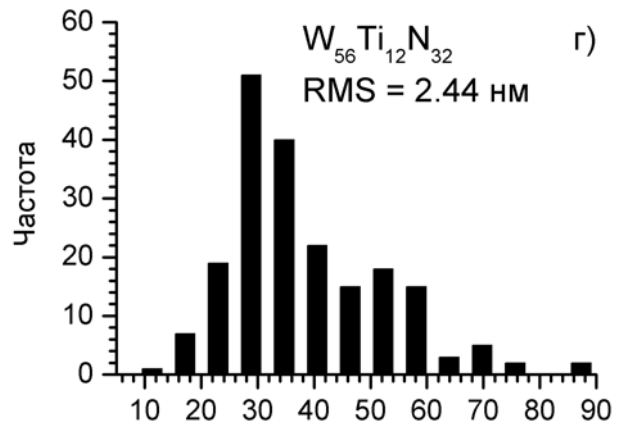
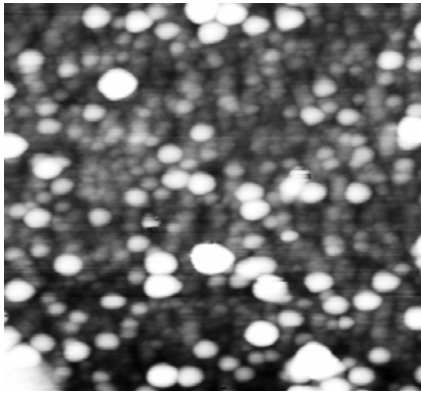
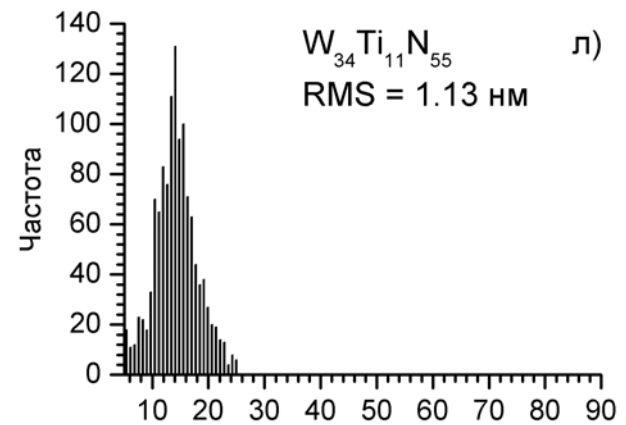
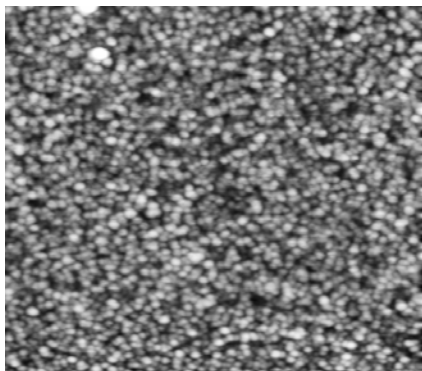
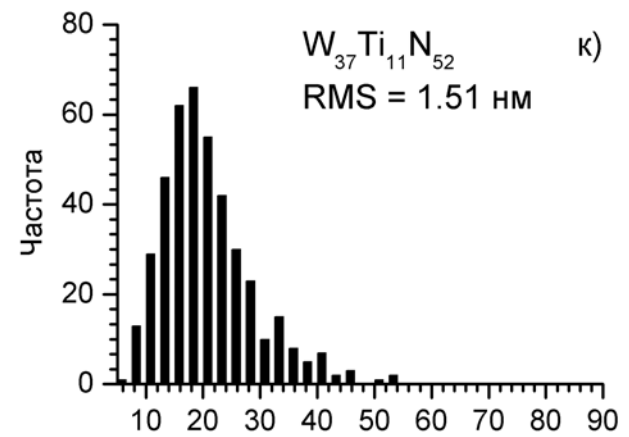
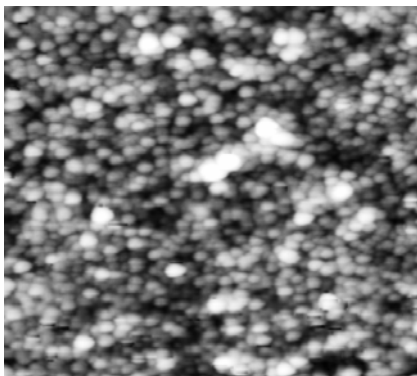
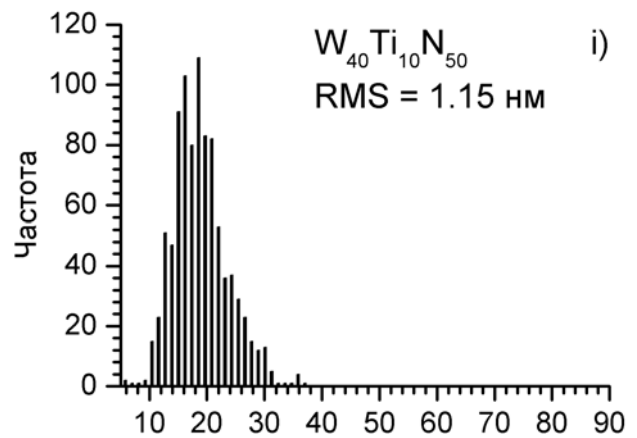
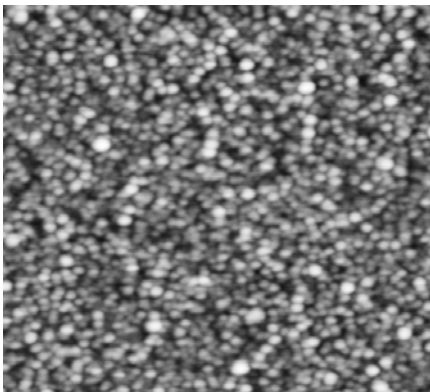
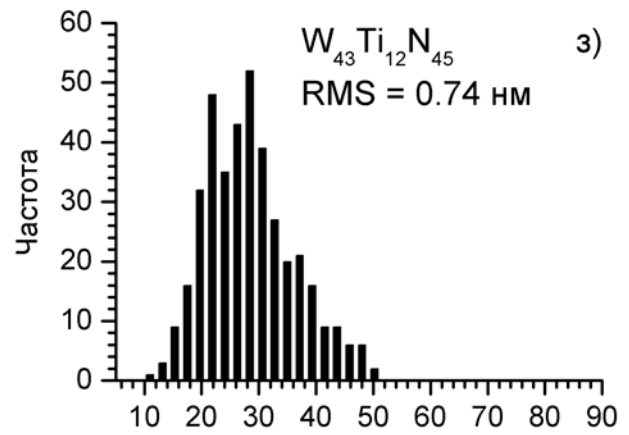
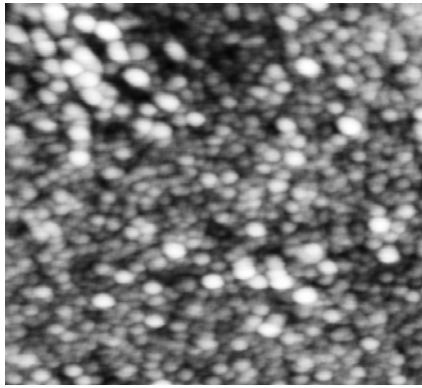


Рис.3.7 АСМ зображення та гістограми розподілу розміру зерен поверхні тонких плівок  $W_{78}Ti_{22}$ (а),  $W_{70}Ti_{18}N_{12}$ (б),  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$ (в),  $W_{56}Ti_{12}N_{32}$ (г),  $W_{51}Ti_{11}N_{38}$ (д),  $p_{N_2} = 0.12 \text{ Па}$ ,  $W_{46}Ti_{11}N_{43}$ (ж),  $W_{43}Ti_{12}N_{45}$ (з),  $W_{40}Ti_{10}N_{50}$ (і),  $W_{37}Ti_{11}N_{52}$ (к),  $W_{34}Ti_{11}N_{55}$ (л). Розмір АСМ зображень  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ .



Продовж. рис. 3.7.



Продовж. рис. 3.7.

Як видно з рис.3.7 (а-л)., плівки W-Ti-N характеризуються зернистою морфологією поверхні, яка змінюється в залежності від величини  $p_{N_2}$ . Латеральний розмір зерен поверхні плівок W-Ti-N, змінюється в діапазоні від 5 до 90 нм.

АСМ є поверхневою діагностичною технікою, і отримані зображення дають інформацію тільки про латеральні розміри зерен поверхні, що відрізняється від розміру кристалітів (областей когерентного розсіювання за результатами РД). Тому, спостережувані на АСМ зображення агломерати, з різними латеральними розмірами зерен поверхні, складаються з кристалітів, розмір яких за даними РД змінюються від 6 до 15 нм. Крім цього, спостерігається залежність: чим менше розмір кристалів тим більше розмір агломератів, що пов'язано з особливістю зародкоутворення та їх коалесценції при різних умовах розпилення. Цікаво зауважити, що границі зерен в плівках, розпиленних при  $p_{N_2} = 0$  Па, виглядають (рис.3.7, а) більш чіткішими, порівняно з спостережуваними в плівках розпиленних при  $p_{N_2} = 0.01$  Па (рис.3.7, б). Це можна пояснити тим, що додавання невеликої кількості атомів N в процесі розпилення, приводить до зменшення кристалізації зерен  $\alpha$ -W, що корелює з результатами РД, і пояснюється зменшенням внутрішньої дифузії атомів вольфраму на границях цих гранул.

Шорсткість поверхні плівок W-Ti-N, визначена за даними АСМ, з поверхні розміром  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>, змінюється від 0.7 до 5.5 нм, в залежності від розміру агломератів.

Залежність механічних напруг в тонких плівках W-Ti-N ( $100 \pm 20$  нм), осаджених на попередньо оброблених підкладках GaAs ( $225 \pm 25$  мкм), від величини парціального тиску  $p_{N_2}$ , представлена на рис.3.8 (а). Для всіх W-Ti-N плівок, характерною є напруга стиску, величина якої залежить від умов осадження. Відомо, що в плівках, які адсорбують газ та інші домішки в процесі росту, характерною є поява внутрішніх напруг стиску.

Як показано на рис.3.8, із збільшенням парціального тиску азоту  $p_{N_2}$  (збільшення концентрації N в плівках): а) ( $p_{N_2} \leq 0.15$  Па) напруга стиску

зростає до максимального значення  $\sim 5$  ГПа, і корелює із зростанням середнього розміру агломератів; б) ( $p_{N_2} \geq 0.15$  Па) напруга стиску та середній розмір агломератів зменшуються, і виходять на насиченість. З цього можна зробити висновок, що головними причинами внутрішніх напруг стиснення в тонких плівках W-Ti-N є атоми N, які вбудовуються в ґратку в процесі росту та деформують її. Кореляція зміни внутрішніх механічних напруг, та середнього розміру зерен, вказують на тому, що внутрішні механічні напруги релаксують головним чином, на наявних прошарках границь зерен.

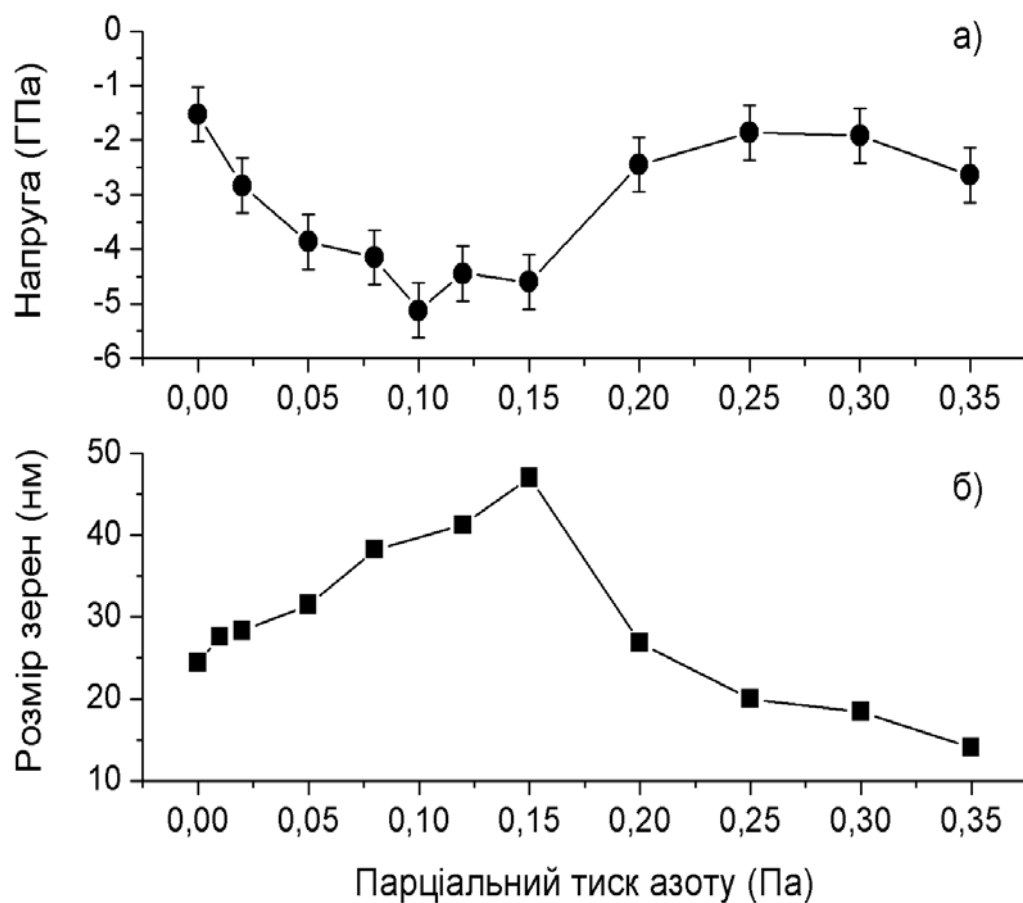


Рис.3.8 Залежність внутрішніх механічних напруг стиску, та середнього розміру зерен поверхні, для реактивно розпилених W-Ti-N тонких плівок, від парціального тиску азоту  $p_{N_2}$ . Середні розміри агломератів, визначені апроксимацією (функцією Гауса) експериментальних залежностей частоти від розміру зерен поверхні (рис.3.7).

### 3.1.2. Взаємозв'язок хімічного та фазового складу з величиною питомого опору тонких плівок W-Ti-N.

Питомий електроопір  $\rho$  вихідних тонких плівок W-Ti-N ( $100 \pm 20$  нм), визначений за допомогою чотирьохзондового методу, як видно з рис.3.9, зростає із ростом  $p_{N_2}$ . Отже, поступове вбудовування атомів N в зростаючих плівках, крім зміни хімічного та фазового складу, впливає і на величину питомого опору плівок. Варіація вимірювальних значень опору (різні символи на рис.3.9), є результатом коливання величини парціального тиску азоту (завдяки скінченій чутливості манометра), в комбінації з статистичними помилками при вимірюванні опору та товщини.

Для бінарних тонких плівок  $W_{78}Ti_{22}$  (сформовані в чистому аргоні), питомий опір дорівнює приблизно  $\sim 120$  мкОм·см. Ця величина, перевищує питомий опір для об'ємних чистих металів W (5 мкОм·см) та Ti (40 мкОм·см) [77], і пояснюється спотворенням кристалічної ґратки домішковими атомами Ti, що корелює з результатами РД.

При збільшенні концентрації азоту в плівках (збільшенням  $p_{N_2}$ ),  $\rho$  плівок повільно зростає до  $\sim 430$  мкОм·см для  $W_{43}Ti_{11}N_{46}$ . Як тільки концентрація азоту в плівках перевищує 45 ат.%, і виходить на насиченість, питомий опір починає стрімко зростати. Тонкі плівки W-Ti-N, мають питомий опір набагато більший від об'ємних нітридів WN (50 мкОм·см) та  $Ti_{1-x}N_x$  ( $0.97 \geq x \geq 0.79$ , 40 - 85 мкОм·см) [63], що пов'язано з структурно-фазовими перетворенням в плівках W-Ti-N, внаслідок збільшення вмісту азоту в них, згідно даних РОР та РД. Дійсно, утворення при  $p_{N_2} = 0.2$  Па, суміші близьких до стехіометричних нітридів TiN та  $W_2N$  (розщеплення лінії (200) на спектрах РД), призвело до зменшення  $\rho$  на 15%.

Загалом, зростання питомого опору плівок W-Ti-N, із збільшенням  $p_{N_2}$ , можна пояснити наступними міркуваннями:

1. розсіювання електронів на вбудованих Ti та N атомів в ґратці W, де вони грають роль домішок;

2. сатурація матриці атомами азоту (зменшення концентрації атомів металів та збільшення відстані між ними);
3. формування нітридних фаз.

Круте зростання питомого опору плівок, які мають приблизно однакову концентрацію атомів азоту (від 50 до 55 ат.%), пов'язано із зменшенням розміру зерен (див. рис.3.7 (і-л)):  $\sim 20$  нм для  $W_{40}Ti_{10}N_{50}$  ( $\sim 500$  мкОм·см),  $\sim 18$  нм для  $W_{37}Ti_{11}N_{52}$  ( $\sim 690$  мкОм·см) та близько 14 нм для  $W_{34}Ti_{11}N_{55}$  ( $\sim 900$  мкОм·см), та колосальною деформацією кристалічної ґратки надлишковими атомами азоту. Фактично, зменшення розміру зерен, означає збільшення густини границь зерен, яке приводить до збільшення центрів розсіювання електронів провідності, чим і пояснюється різке зростання питомого опору.

Оскільки питомий опір для всіх досліджених W-Ti-N плівок менший 1000 мкОм·см, вони можуть виконувати функцію дифузійних бар'єрів.

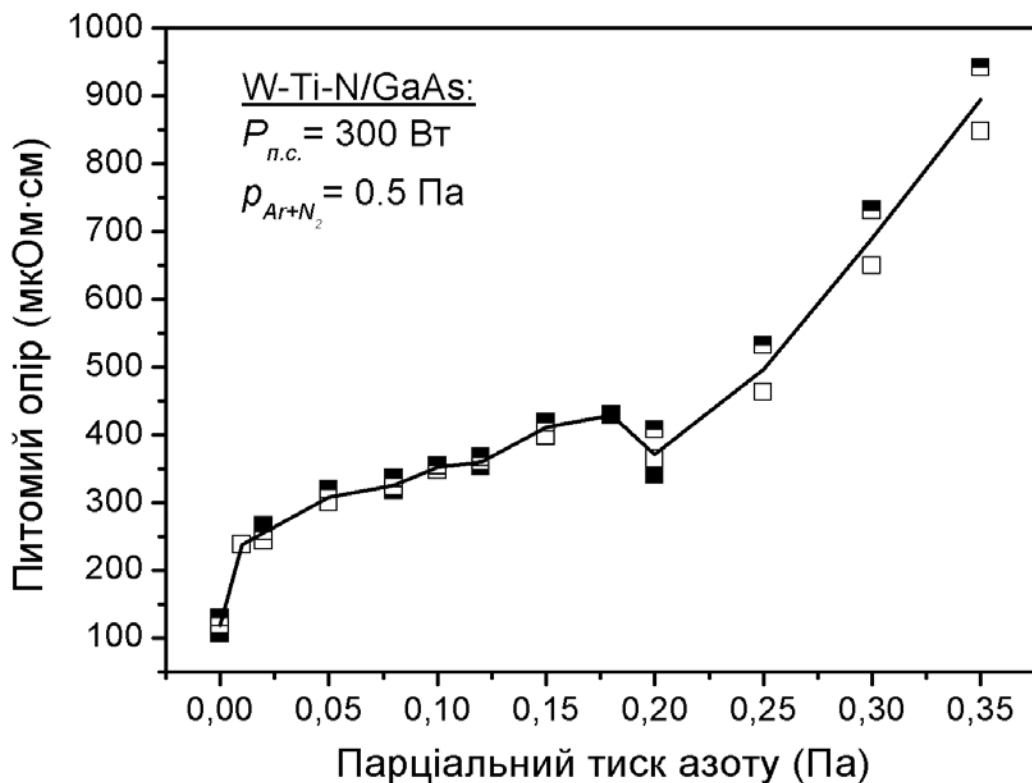


Рис.3.9 Залежність питомого опору тонких плівок W-Ti-N, осаджених на підкладках GaAs, від парціального тиску азоту. Різними символами позначені результати вимірювання опору, для повторно осаджених плівок, при тих самих параметрах магнетронного розпилення.



### 3.2. W-Ti-N дифузійні бар'єри в системі металізації на базі Au до GaAs

Для вивчення антидифузійних властивостей тонких плівок W-Ti-N, були виготовлені структури типу Au/бар'єрна-плівка/GaAs ( $1 \times 1 \text{ см}^2$ ), послідовним нанесенням плівок W-Ti-N (різного складу та товщини  $\sim 100$  нм), та верхнього шару Au ( $\sim 200$  нм), на напівізольюючих підкладках галій арсеніду. Вихідні, та термооброблені протягом 5 хв. в потоці Ar до температури  $800^\circ\text{C}$ , контактні структури, досліджувались методом резерфордівського оберненого розсіяння (ROP), вимірюванням поверхневого опору ( $R_s$ ) чотирьохзондовим методом, та спостереженням за модифікацією поверхні за допомогою оптичної мікроскопії.

Стабільність поверхневого опору схеми металізації, є важливою властивістю та чутливим фактором, якій вказує на металургійні взаємодії, хімічні реакції та зміну густини границь зерен [80]. Наприклад, розчинення 25 ат.% Ag в золоті, підвищує питомий опір Au в чотири рази [81]. Для чіткого розуміння отриманих результатів, були необхідні додаткові дані, отримані аналітичною технікою. Тому, після вимірювання термостабільності поверхневого опору контактних структур, результати порівнювалися з профілями розподілу елементів отримані методом ROP, та станом поверхні з оптичної мікроскопії.

На рис.3.10, представлено зміну величини поверхневого опору ( $R_s^T$ ) контактних структур Au/W-Ti-N/GaAs, з різними дифузійними бар'єрами, термічно відпалені до  $800^\circ\text{C}$  (5 хв., Ar), нормованого до поверхневого опору ( $R_s$ ) вихідних структур. Для порівняння, на рисунку також представлено, особливості зміни поверхневого опору контакту з чистим Au до GaAs, викликані температурними обробками.

Золото, має малий об'ємний питомий опір  $\rho_{\text{Au}} \sim 2.3 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$  [77]. Тому, плівка Au (200 нм), має поверхневий опір  $R_s \sim 0.1 \text{ Ом}/\forall$ . Досліджені нітридні плівки W-Ti-N, мають  $R_s > 100 \text{ мкОм}\cdot\text{см}/100 \text{ нм} = 10 \text{ Ом}/\forall$ , що на два порядки перевищує поверхневий опір верхніх шарів золота.

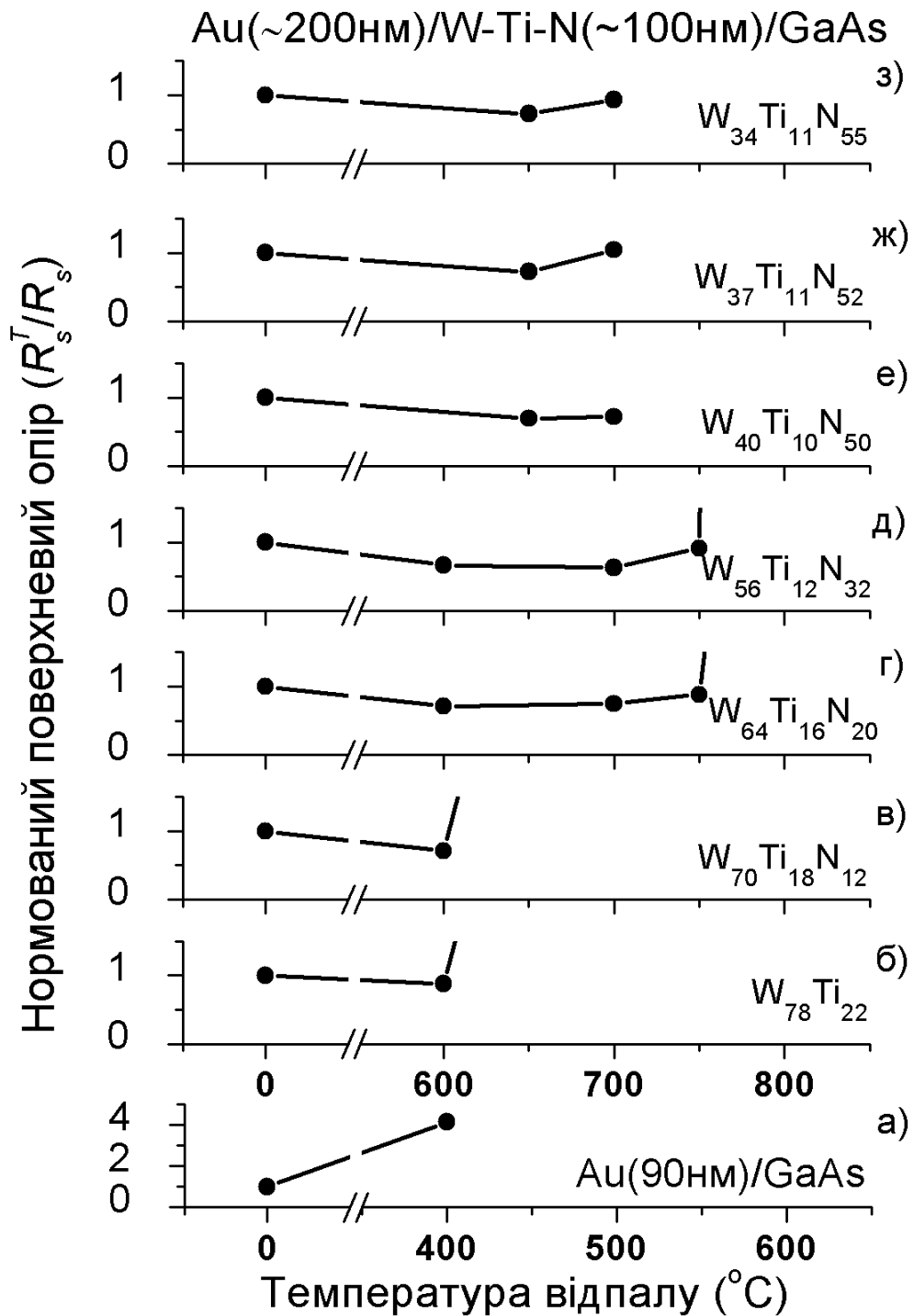


Рис.3.10 Нормований поверхневий опір контактних структур Au/W-Ti-N/GaAs, з різними дифузійними бар'єрами, в функції температури їх відпалу (5 хв., Ar): а) без бар'єра; б)  $W_{78}Ti_{22}$ ; в)  $W_{70}Ti_{18}N_{12}$ ; г)  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$ ; д)  $W_{56}Ti_{12}N_{32}$ ; е)  $W_{40}Ti_{10}N_{50}$ ; ж)  $W_{37}Ti_{11}N_{52}$ ; з)  $W_{34}Ti_{11}N_{55}$ .  $R_s$  – поверхневий опір вихідних структур.  $R_s^T$  – поверхневий опір термічно відпалених структур.

Отже, оскільки напівізолююча підкладка GaAs має достатньо високий питомий опір ( $> 10^7$  Ом·см), поверхневий опір контактних структур Au/W-Ti-N/GaAs, визначається верхньою плівкою золота. Справді, поверхневий опір  $R_s \sim 0.2$  Ом/□, для всіх вихідних контактних структур, відповідає питомому опору  $\rho \sim 4$  мкОм·см плівки Au, що добре узгоджується з об'ємним питомим електроопором золота. Крім цього, треба зауважити, що питомий опір  $\rho$ , розрахований з поверхневого опору  $R_s$ , співпадає для вихідних Au(~ 90 нм)/GaAs та Au(~ 200 нм)/W-Ti-N/GaAs структур, вказуючи, що дифузійні бар'єри W-Ti-N не впливають на поверхневий опір контактних структур.

Термічний відпал контактної структури Au/GaAs при 400°C, приводить до чотирикратного збільшення поверхневого опору (рис.3.10, а). Низька температура евтектики Au-GaAs (340°C [27]), та спостережуване проникнення золота до арсеніду галію, в результаті чого формуються Au-GaAs тверді розчини на поверхні структури, пояснює швидке зростання поверхневого опору структури Au/GaAs після термовідпалу.

На відміну, після термічного відпалу при 600°C, поверхневий опір  $R_s$  зменшується приблизно на 10% для Au/W-Ti/GaAs та на 30% для Au/W-Ti-N/GaAs структур (рис.3.10, б-з), що пояснюється термічною анігіляцією дефектів та збільшенням розміру зерен в плівках Au. Однак, зменшення  $R_s$  лише на 10% при 600°C, для структури Au/W<sub>78</sub>Ti<sub>22</sub>/GaAs, можна пояснити початком деградації дифузійного бар'єра. Різке збільшення  $R_s$  в десять разів, внаслідок відпалу при 700°C, вказує на катастрофічну деградацію контактної структури Au/W<sub>78</sub>Ti<sub>22</sub>/GaAs. Це підтверджується даними РОР аналізу (рис.3.11, а), де видно, що РОР спектри від вихідної та відпаленої при 600°C структурах збігаються, на відміну від РОР спектру для структури відпаленої при 700°C. Це вказує на значну взаємодифузію, та деградацію контактної структури Au/W<sub>78</sub>Ti<sub>22</sub>/GaAs, після відпалів при температурах  $\geq 600^\circ\text{C}$ .

Для структури з нітридним бар'єром Au/W<sub>70</sub>Ti<sub>18</sub>N<sub>12</sub>/GaAs, відпал при 700°C, приводить до збільшення  $R_s$  в п'ятнадцять разів (рис.3.10, в), вказуючи на деградацію контактної структури внаслідок термообробок вище 600°C.

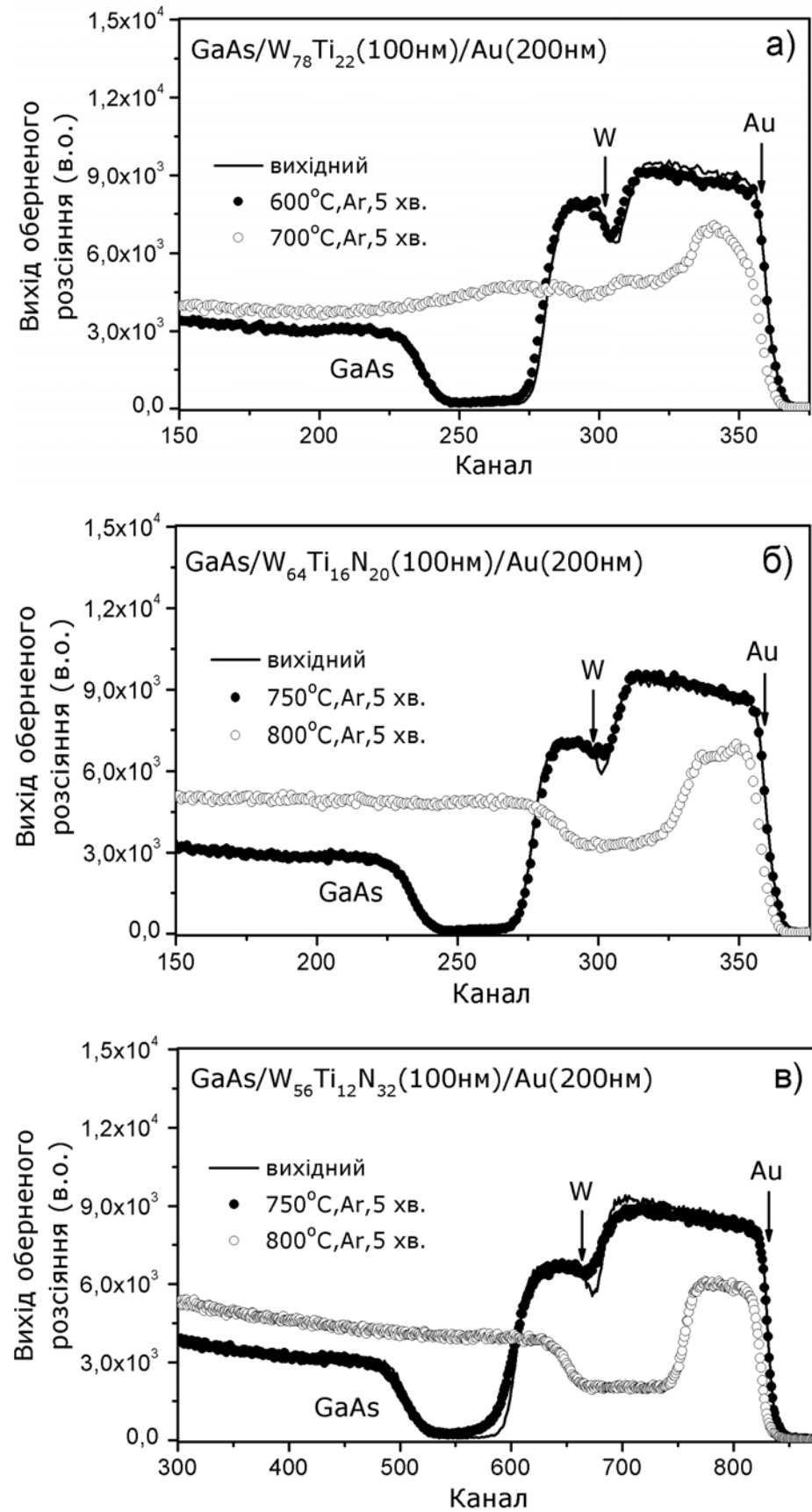


Рис.3.11 Спектри РОР іонів 2 МеВ  $\text{He}^+$  від вихідних, та термічно відпалених до 800°C (Ar, 5 хв.), контактних структур: а) GaAs/W<sub>78</sub>Ti<sub>22</sub>/Au; б) GaAs/W<sub>64</sub>Ti<sub>16</sub>N<sub>20</sub>/Au; в) GaAs/W<sub>56</sub>Ti<sub>12</sub>N<sub>32</sub>/Au.

Поверхневий опір  $R_s$  залишається незмінним, до відпалу при  $750^\circ\text{C}$ , для структури  $\text{Au}/\text{W}_{64}\text{Ti}_{16}\text{N}_{20}/\text{GaAs}$ , після чого різко збільшується (порядку 15 разів), внаслідок термічної обробки при  $800^\circ\text{C}$  (рис.3.10, г), що вказує на деградацію дифузійного бар'єра. 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.3.11, б), вказуючи на запобігання фізико-хімічних взаємодій між  $\text{Au}$  та  $\text{GaAs}$ , вставленням проміжного бар'єру  $\text{W}_{64}\text{Ti}_{16}\text{N}_{20}$ . Очевидно, що цей бар'єр деградує, внаслідок термічного відпалу при  $800^\circ\text{C}$ , що підтверджується даними РОР.

Величина поверхневого опору  $R_s$  (рис.3.10, д,е), а також спектри РОР (рис.3.11, в та рис.3.12, а), від контактних структур  $\text{Au}/\text{W}_{56}\text{Ti}_{12}\text{N}_{32}/\text{GaAs}$  та  $\text{Au}/\text{W}_{40}\text{Ti}_{10}\text{N}_{50}/\text{GaAs}$ , залишаються незмінними до термообробки при  $700^\circ\text{C}$ , що вказує на відсутність взаємодифузії в контактних структурах. Для структури  $\text{Au}/\text{W}_{56}\text{Ti}_{12}\text{N}_{32}/\text{GaAs}$ ,  $R_s$  починає повільно зростати після відпалу при  $750^\circ\text{C}$ , та різко зростає (збільшення в 100 разів), внаслідок термообробки при  $800^\circ\text{C}$ . На РОР спектрах (рис.3.11, в) видно, що взаємодифузія починається вже при  $750^\circ\text{C}$ , і прискорюється при  $800^\circ\text{C}$ , що приводить до катастрофічної деградації контактної структури.

Незмінна величина поверхневого опору (рис.3.10, ж,з), та аналіз РОР спектрів (рис.3.12, б,в), вказують на термічну стабільність контактних структур  $\text{Au}/\text{W}_{37}\text{Ti}_{11}\text{N}_{52}/\text{GaAs}$  та  $\text{Au}/\text{W}_{34}\text{Ti}_{11}\text{N}_{55}/\text{GaAs}$ , після термообробок при  $650^\circ\text{C}$ . Внаслідок відпалу при  $700^\circ\text{C}$ ,  $R_s$  збільшується (приблизно в півтора рази) для кожної із структур, вказуючи на початок деградації дифузійних бар'єрів, що підтверджується результатами РОР, які показують початок взаємодифузії на інтерфейсах  $\text{Au}/\text{бар'єр}$  та  $\text{бар'єр}/\text{GaAs}$  контактних структур.

Варто зауважити, що на відміну від структури відпаленої при  $700^\circ\text{C}$ , з без-азотним дифузійним бар'єром ( $\text{W}_{78}\text{Ti}_{22}$ ), де з РОР спектрів можна помітити (рис.3.11, а), що відбувається дифузія як атомів  $\text{Au}$  в глибину крізь бар'єр, так і атомів  $\text{Ga}$  та  $\text{As}$  до поверхні, для структур з нітридними дифузійними бар'єрами ( $\text{W}_{37}\text{Ti}_{11}\text{N}_{52}$  та  $\text{W}_{34}\text{Ti}_{11}\text{N}_{55}$ ), після відпалу при тій ж самій температурі, взаємодифузія лише починається (рис.3.12, б,в).

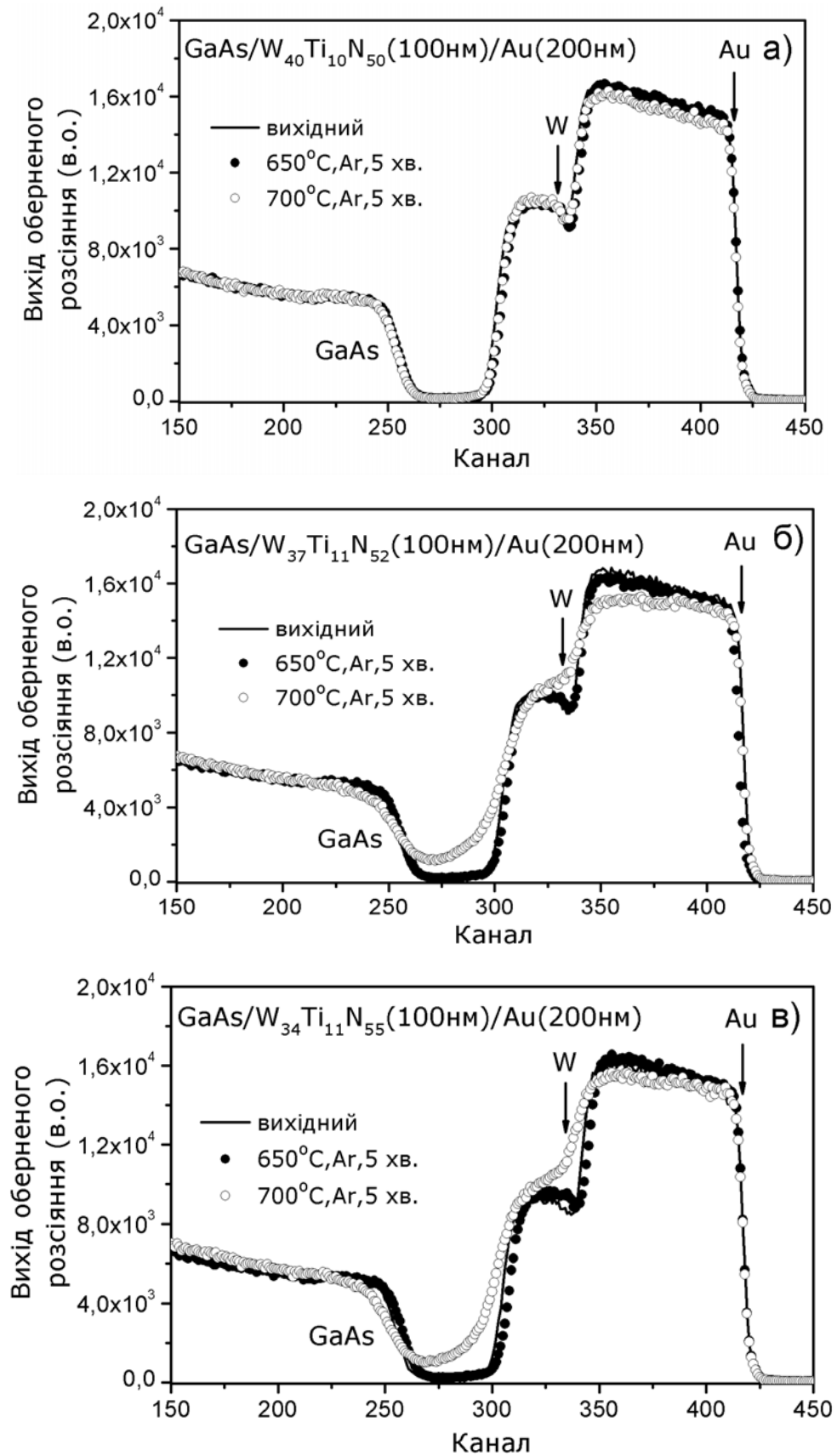


Рис.3.12 Спектри ROP іонів 2 MeV He<sup>+</sup> від вихідних, та термічно відпалених до 800°C (Ar, 5 хв.), контактних структур: а) GaAs/W<sub>40</sub>Ti<sub>10</sub>N<sub>50</sub>/Au; б) GaAs/W<sub>37</sub>Ti<sub>11</sub>N<sub>52</sub>/Au; в) GaAs/W<sub>34</sub>Ti<sub>11</sub>N<sub>55</sub>/Au.

Виявленні відмінності, окрім блокуванням границь зерен атомами азоту для нітридних плівок, які зменшують інтенсивність дифузій по границям зерен. пояснюються ще й меншим коефіцієнтом дифузій для ГЦК – структури в порівнянні з ОЦК – структурою. А як було показано в пункті 3.1.1.,  $W_{78}Ti_{22}$  характеризується ОЦК – фазою, а  $W_{37}Ti_{11}N_{52}$  та  $W_{34}Ti_{11}N_{55}$ , ГЦК – фазою.

Для контактних структур  $Au/W_{40}Ti_{10}N_{50}/GaAs$ ,  $Au/W_{37}Ti_{11}N_{52}/GaAs$  та  $Au/W_{34}Ti_{11}N_{55}/GaAs$ , верхня плівка  $Au$  зникає після термообробок при  $800^{\circ}C$ , що пов'язано з повною дифузією золота, в глибину контактної структури.

### 3.3. Обговорення результатів

Базовий фізичний фактор що визначає мікроструктуру плівок, є мобільність (рухливість) адсорбованих атомів на поверхні зростаючої плівки. Остання, залежить від двох фізико-хімічних факторів: 1) від енергії плівко-утворюючих часток, поданих до поверхні конденсації; 2) від хімічного складу часток, поданих до зростаючій поверхні. Обидва фактори, залежать від таких параметрів осадження як температура підкладки, бомбардування зростаючої плівки високо енергетичними частинками, складу остаточної атмосфери та робочого газу. Крім цього, мобільність адсорбованих атомів, а отже і мікроструктура, залежатимуть ще й від типу (атоми, молекули, кластери) плівко-утворюючих часток.

В нашому випадку, проводилися дослідження реактивно розпиленних тонких плівок  $W-Ti-N$ , в залежності від вмісту реактивного газу ( $N_2$ ) в плазмі газової суміші ( $Ar-N_2$ ). Як показали мас-спектрометричні дослідження в роботах [74, 82], потік плівко-утворюючих часток, під час реактивного магнетронного розпилення мішені  $W-30at.\% Ti$ , в суміші  $Ar-N_2$ , складається з атомів ( $W$ ,  $Ti$ ,  $N$ ), та молекул ( $WN$ ,  $TiN$ ). Склад потоку часток (атоми/молекули), залежить від парціального тиску азоту в робочому газі.

В залежності від величини  $p_{N_2}$ , процес *d.c.* – магнетронного розпилення тонких плівок W-Ti-N розділений на три області (режими): 1) МР – металічний режим; 2) ПР – перехідний режим; 3) НР – нітридний режим [83].

В металічному режимі ( $0 \text{ Па} < p_{N_2} < 0.01 \text{ Па}$ ), 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 (тверді розчини  $\alpha$ -W(Ti<sub>x</sub>, N<sub>y</sub>) з ОЦК – граткою), та близька до металів W, Ti атомна густина тонких плівок W-Ti-N, розпилених в МР. Збільшення постійної гратки ОЦК – фази, та концентрації азоту в плівках, завдяки вбудовуванню атомів N з робочого газу в зростаючу плівку, пояснює невелике збільшення швидкості осадження, та дещо більший питомий опір плівок W-Ti-N, відносно чистих металів W та Ti [83].

Дослідження температурної залежності антидифузійних властивостей плівок W-Ti-N (МР, N ≤ 12.ат.%), в системі Au/плівка/GaAs [84], виявили катастрофічну деградацію дифузійних бар'єрів цього типу, при термообробках > 600°C. Це пов'язано з металоподібною полікристалічною структурою плівок W-Ti-N, розпилених в МР, коли відбувається низькотемпературна взаємодифузія компонент структури по границях зерен.

В перехідному режимі ( $0.01 \text{ Па} < p_{N_2} < 0.05 \text{ Па}$ ) [83], завдяки формуванню на поверхні мішені тонкого шару нітриду Me<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (Me: W, Ti), потік плівко-утворюючих часток окрім W, Ti та N атомів, складається ще й з вибитих з поверхні мішені нітридних кластерів W<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> та Ti<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>, що переважають над потоком атомів N. Отже, структура плівок в ПР, переважно формується з молекул WN та TiN, а також W, Ti та N атомів. Це пояснює формування псевдо аморфної фази, та збільшення питомого опору і густини плівок, розпилених в ПР. Різке зменшення швидкості осадження в ПР, пов'язане з меншим коефіцієнтом розпилення тонкого шару нітриду Me<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> з поверхні мішені, порівняно з чистими металами Me (Me: W, Ti), та зменшенням частки більш ефективних в процесі розпилення, іонів аргону.



Дифузійні бар'єри  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$ , розпилені в перехідному режимі, запобігають взаємодифузії між Au та GaAs, до термообробки при  $750^{\circ}C$  [84]. Ця виняткова антидифузійна стабільність, пояснюється аморфною структурою плівок  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$ , вільною від шляхів низькотемпературної дифузії, таких як границі зерен.

В нітридному режимі ( $0.05 \text{ Па} < p_{N_2} < 0.35 \text{ Па}$ ) [83], потік нітридних кластерів зменшується, тому, потік плівко-утворюючих часток переважно складається з W, Ti та N атомів, причому концентрація остатніх збільшується із збільшенням величини парціального тиску азоту  $p_{N_2}$ . Отже, в НР, плівки переважно формуються з W, Ti та N атомів, завдяки реакціям  $Me + N = MeN$  (Me: W, Ti), на поверхні росту. Цим пояснюється формування бінарної фази  $W_2N/TiN$  (твердий розчин  $W_xTi_yN_z$  з ГЦК – граткою), для плівок, розпиленних в НР. Зменшення швидкості осадження плівок в НР, відбувається завдяки зміні розпилювальних частинок від  $Ar^+$ , до суміші  $Ar^+$ ,  $N_2^+$  та  $N^+$ , де іони азоту мають меншу ефективність в розпилюванні мішені. Це приводить до збільшення концентрації азоту в плівках, завдяки інтенсивному вбудовуванню атомів N, збільшення атомної густини плівок (яка наближується до атомної густини нітридів металів Ti та W), та збільшення питомого опору плівок.

Дослідження антидифузійних властивостей тонких плівок W-Ti-N (НР,  $32 \leq N \leq 55 \text{ ат.}\%$ ), показали їхню ефективність в якості дифузійних бар'єрів в системі Au/плівка/GaAs, до термообробок  $\leq 700^{\circ}C$  [84]. Наявність зернистої структури, приводить до низькотемпературної дифузії по границях зерен, причому, чим менші розміри зерен, тим більша інтенсивність взаємодифузії. Це пов'язано із збільшенням густини границь зерен, по яких переважно проходить дифузія, чим і пояснюється різке збільшення питомого опору для плівок з близькою концентрацією компонент (збільшення розсіяння границями зерен, електронів провідності). Більша ефективність полікристалічних дифузійних бар'єрів розпиленних в НР від МР, пояснюється покращенням антидифузійних властивостей плівок з додаванням азоту,

завдяки блокуванню границь зерен атомами азоту, та структурному переходу від ОЦК до ГЦК – фази.

Аналіз атомної пропорції Ti/W, вказує на меншу концентрацію атомів титану в тонких плівках W-Ti-N, по відношенню до його концентрації в мішені  $Ti/W = 0.43$ . Причому, в металічному та перехідному режимах, пропорція Ti/W зменшується, після чого в нітридному режимі починає зростати. В МР та ПР, більш легкі атоми Ti ( $m_{Ti} = 47.9$  а.о.м. [77]), по відношенню до маси атомів W ( $m_W = 183.8$  а.о.м. [77]), крім розсіяння на атоми робочого газу Ar ( $m_{Ar} = 39.9$  а.о.м. [77]), переважно повторно розпилюються з поверхні зростаючої плівки іонами плазми, та швидкими нейтральними атомами аргону, відбитими мішенню [85]. В нітридному режимі НР, крім того, що зменшується концентрація атомів аргону, додавання азоту приводить до утворення міцного зв'язку Ti-N, якій перешкоджає повторному розпиленню атомів титану.

### Короткі висновки

Проведено дослідження по реактивному *d.c.* - магнетронному розпиленню W-Ti (30 ат.%) мішені, в чистому аргоні та газовій суміші Ar-N<sub>2</sub>, із збільшенням парціальний тиск азоту  $p_{N_2}$  від 0 до 0.35 Па, при сталому парціальному тиску  $p_{Ar+N_2} = 0.5$  Па, та постійній потужності на катоді  $P_{n.c.} = 300$  Вт. Показано, що фізико-технічні та хімічні властивості досліджуваних плівок W-Ti-N, залежать від величини  $p_{N_2}$ . Виділені три особливі зони розпилення, в яких спостерігаються три відмінні механізми їх формування: 1) МР – металічний режим ( $0 \text{ Па} < p_{N_2} < 0.01 \text{ Па}$ ); 2) ПР – перехідний режим ( $0.01 \text{ Па} < p_{N_2} < 0.05 \text{ Па}$ ); 3) НР – нітридний режим ( $0.05 \text{ Па} < p_{N_2} < 0.35 \text{ Па}$ ). В МР, плівки формуються переважно атомами металів W та Ti, для ПР, переважними є нітридні молекули WN та TiN, в НР, синтез відбувається завдяки реакціям  $Me + N = MeN$  (Me: W, Ti), на поверхні росту.

Показано, що збільшення парціального тиску азоту  $p_{N_2}$  в камері розпилення, проводить до:

1. зменшення швидкості осадження та концентрації атомів W та Ti, водночас із збільшення концентрації атомів N в плівках;
2. збільшення атомної густини, та питомого опору плівок;
3. еволюції фазового складу, полікристал (металічна)  $\rightarrow$  квазі-аморфна  $\rightarrow$  полікристал (нітридна), відповідно до режимів металічний  $\rightarrow$  перехідний  $\rightarrow$  нітридний;
4. збільшення розміру зерен поверхні та механічних напруг для металічного та перехідного режимах, та їх зменшення в нітридному режимі.

Дослідження антидифузійних властивостей плівок W-Ti-N, в структурах типу Au/W-Ti-N/GaAs, показали, що оптимальними дифузійними бар'єрами є плівки отримані в ПР ( $p_{N_2} = 0.02$  Па). Тонкі плівки  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$  (100 нм), які характеризуються аморфною структурою та низьким питомим електроопором  $\rho \sim 255$  мкОм·см, запобігають металургійним взаємодіям в контакті Au – бар'єр – GaAs, до термічних відпалів при 750°C.

## РОЗДІЛ 4

### СТРУКТУРА ТА ОСНОВНІ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКОПЛІВКОВИХ ДИФУЗІЙНИХ БАР'ЄРІВ Ta-Si-N

#### Вступ

Довготривала стабільність тонких плівок, використаних як дифузійні бар'єри (ДБ) в високотемпературних системах металізації напівпровідників, грає важливу роль для успішного функціонування приладів на їх основі. Ефективний дифузійний бар'єр, характеризується низькою дифузією металів, малим питомим опором, високою хімічною стабільністю тонкої плівки, тощо. Тому, для використання тонких плівок в якості ДБ, необхідним є отримання таких плівок, які володіли б комплексом зазначених вище властивостей.

Різноманітні тонкі плівки на основі танталу, такі як Ta і Ta-Si [41, 86, 87], Ta і Ta-N [41, 87-89], Ta-C [90], Ta-B [91], які володіли як полікристалічною так і квазіаморфною структурою, були досліджені в якості дифузійних бар'єрів, в системах контактної металізації напівпровідникових структур. Однак, з уваги на їх полікристалічну структуру, по границям зерен якої відбувається низькотемпературна взаємодифузія контактуючих матеріалів, неможливо їх використати в приладах, призначених працювати при високих температурах, потужностях, частотах, радіації, тощо.

Загалом, дифузійні бар'єри на основі чистих металів Me (де Me: Ta, Ti, W, Zr), та бінарних сполук на їх основі (Me-N, Me-Si, Me-B, Me-C), деградують в системах металізації напівпровідникових приладів, при термообробках  $\sim 600^{\circ}\text{C}$  [8, 41, 86-95].

Аморфні тонкі плівки, є більш перспективними кандидатами на використання в якості ДБ, з уваги на їх аморфну структуру, яка позбавлена границь зерен, що елімінує шляхи низькотемпературної вільної дифузії. Значний внесок в дослідження аморфних та квазіаморфних сполук, високо

метастабільних до кристалізації, для використання їх в якості ДБ в СКМ, зробив М.-А. Николет з співробітниками [5, 6, 18, 96, 97]. Ці матеріали складаються з трьох елементів: 1) тугоплавкий метал (ТМ), такий як Та, Ті, Мо, W та ін.; 2) кремній (бор чи вуглець); 3) азот (вуглець чи бор). Вони можуть бути хімічно інертними, мати аморфну структури та низький питомий опір, в залежності від умов осадження, від їх складу, а також від післяростових активних обробок [98-104]. Комплекс властивостей (аморфна структура, термодинамічна стабільність, низький питомий опір) цих трикомпонентних матеріалів, які дістали назву “*mictamict alloys*” [105], вказує на перспективність їх використання як дифузійні бар’єри в системах контактної металізації напівпровідникових приладів.

Виняткові властивості трикомпонентних сплавів (зокрема Та-Si-N), вже знайшли практичне використання:

1. дифузійні бар’єри (Al-, Cu/бар’єр/Si [106-110]);
2. тверді та антикорозійні покриття [111, 112];
3. мікро - електро - механічні елементи [113, 114];
4. маски для Х-променевої літографії [115].

В цьому розділі, викладено результати дослідження швидкості осадження, хімічного та фазового складу, атомної густини, механічних напруг, питомого опору та морфології поверхні реактивно В.Ч. – магнетронно розпилених тонких плівок Та-Si-N, в функції параметрів осадження (головним чином, від величини потоку азоту  $f_{N_2}$ ). Також було досліджено термічну стабільність плівок, залежність антидифузійних властивостей плівок від їх складу, та від температури відпалу. Для цього, сформовані структури типу Au-, Ag/бар’єр/GaAs та Au/бар’єр/GaN, були відпалені в інтервалі температур від 400 до 800°C. Обговорюється кореляція параметрів розпилення з структурою, фізичними та антидифузійними властивостями тонких плівок Та-Si-N, а також їх взаємозв’язок.

#### 4.1. Ta-Si-N плівки: синтез та фізичні властивості

Плівки Ta-Si-N були синтезовані на напівізолюючих монокристалічних підкладках GaAs (100), для дослідження їх структури та фізичних властивостей. Детальний опис хімічної обробки поверхні підкладок, технології осадження та методів характеристики плівок, наведені в Розділі 2.

Як показано на рис.4.1, швидкість осадження плівок Ta-Si-N, в інтервалі  $f_{N_2}$  від 0 до 5% зменшується, після чого зростає і виходить на насиченість при  $f_{N_2} = 12\%$ . Така залежність швидкості осадження від  $f_{N_2}$ , ймовірно пов'язана з зміною тиску робочих газів  $p_{Ar+N_2}$ . При зменшенні останнього, в розпилювальній системі концентрація іонів, а також густина струму зменшується [31], що приводить до зменшення швидкості осадження. При збільшенні концентрації іонів ( $> p_{Ar+N_2}$ ), інтенсивність розпилення мішені збільшується, що приводить й до збільшення швидкості осадження.

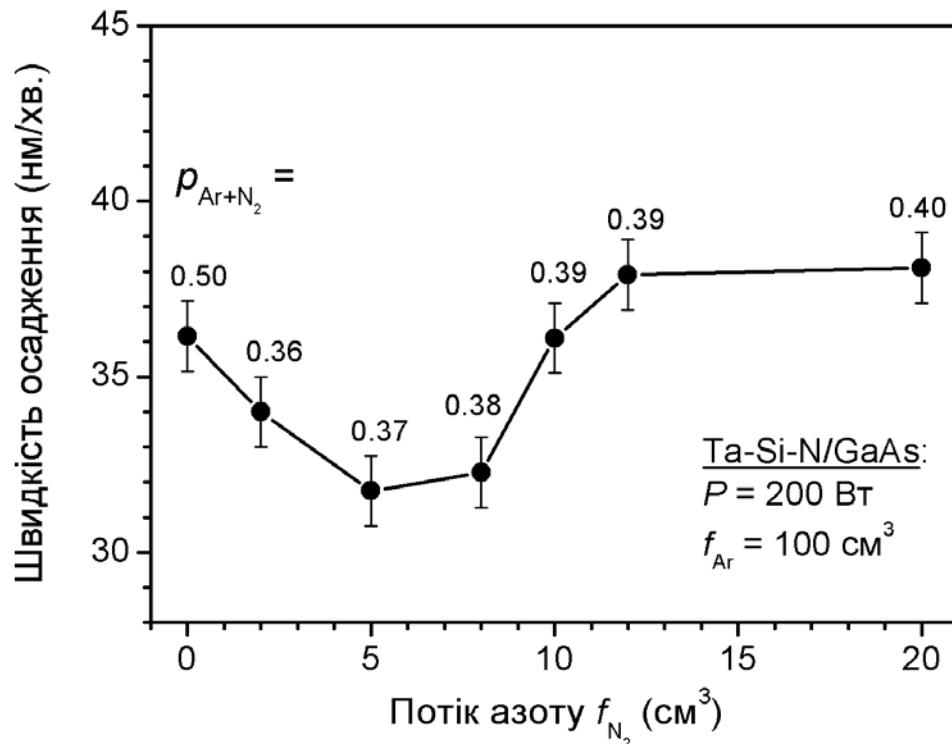


Рис.4.1 Швидкість осадження реактивно розпилених тонких плівок Ta-Si-N, на монокристалічні підкладки GaAs, в залежності від потоку азоту  $f_{N_2}$ . На рисунку також подані величини сумарного тиску газів ( $Ar + N_2$ ).

Залежність елементного складу плівок Ta-Si-N, від величини потоку азоту  $f_{N_2}$ , отримана за допомогою POP від структур типу Ta-Si-N(100 нм)/GaAs, представлена на рис.4.2. Як видно з рисунку, із збільшенням величини  $f_{N_2}$ , при сталій потужності на мішені (200 Вт) та потоці аргону ( $100 \text{ см}^3$ ), концентрація азоту N (ат.%) в плівках збільшується, водночас із зменшенням співвідношення атомних концентрацій Ta/Si, з тенденцією насичення при більших потоках азоту.

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 розпилення. Як буде показано нижче, точка насичення вмісту азоту в плівках Ta-Si-N, співпадає з умовами процесу фазового переходу метал-ізолятор, коли питомий опір плівок Ta-Si-N стрімко зростає.

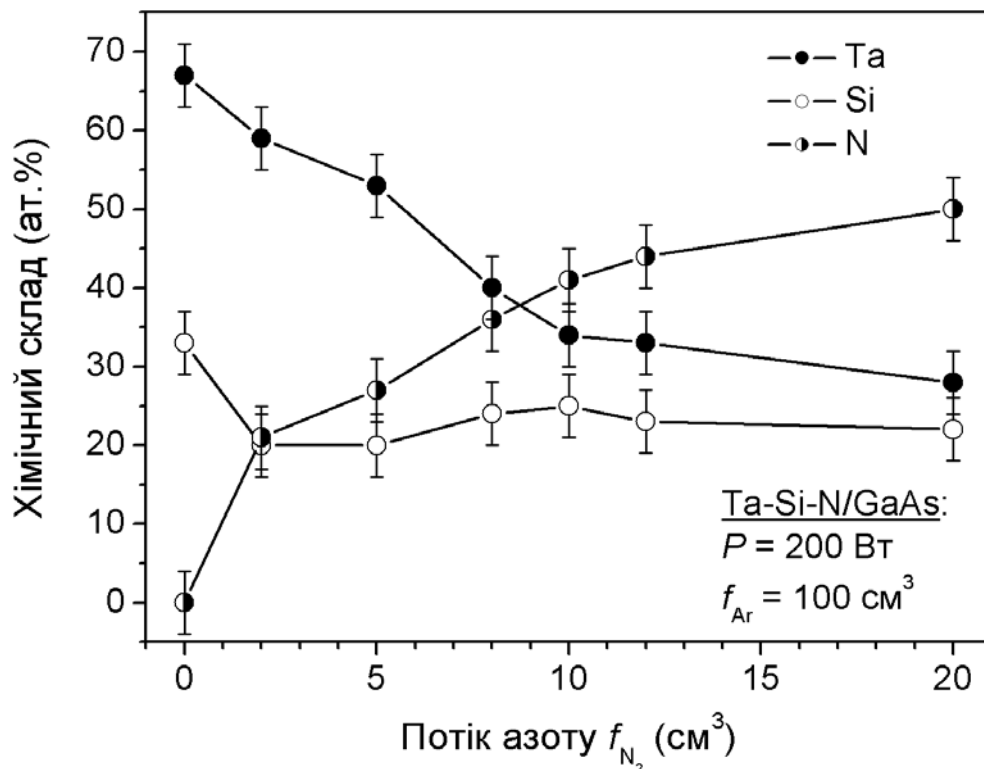


Рис.4.2 Залежність елементного складу реактивно В.Ч. – магнетронно розпилених тонких плівок Ta-Si-N, від потоку азоту  $f_{N_2}$ .

Для без-азотних плівок Ta-Si, співвідношення атомних концентрацій Ta/Si  $\sim 2$ , в той час коли це співвідношення для мішені Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> складає  $\sim 1.67$ , що вказує на розпилення з збагаченням Ta. При збільшенні вмісту азоту в розпилювальній плазмі до 5%, це співвідношення досягає максимального значення ( $\sim 2.95$ ). Для більшого вмісту азоту ( $> 5\%$ ), спостерігається зменшення концентрації Ta в плівках Ta-Si-N, причому при  $f_{N2}/f_{Ar} = 8\%$ , співвідношення Ta/Si для плівки та мішені співпадають. Зміна співвідношень атомних концентрацій Ta/Si, із збільшенням вмісту азоту в розпилювальній плазмі, ймовірно пов'язана із різницею в коефіцієнтах розпилення атомів Ta та Si, при змінах умов розпилення [116]. Це результати протилежні реактивному магнетронному розпиленню плівок Ti-Si-N, де співвідношення Ti/Si залишається відносно константою із змінами умов розпилення [17, 19, 117]. Це вказує, що для оптимізації процесу розпилення плівок Ta-Si-N, контроль складу при змінах параметрів осадження, грає дуже важливу роль.

Як видно з залежності атомної густини тонких плівок Ta-Si-N, від концентрації в них азоту, представлений на рис.4.3, для не-реактивно розпиленої плівці Ta<sub>67</sub>Si<sub>33</sub>, атомна густина  $\sim 6.3 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>, що близько атомної густини ( $\sim 6 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>) об'ємних силіцидів танталу (Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>Si, TaSi<sub>2</sub>), розрахованої з відомих значень масових густин [63].

Збільшення концентрації азоту (збільшення  $f_{N2}$ ), приводить до збільшення атомної густини плівок Ta-Si-N, причому трикомпонентні плівки Ta-Si-N, мають атомну густина  $> 8 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>, для концентрації N  $\geq 40$  ат.%. При концентрації азоту 50 ат.%, атомна густина плівок Ta-Si-N досягає максимального значення  $\approx 8.9 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>, яке перевищує на 3% атомну густина стехіометричного об'ємного нітриду TaN ( $\sim 8.7 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>), та менше на 7% від атомної густини об'ємної фази  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $\sim 9.5 \cdot 10^{22}$  ат./см<sup>3</sup>), розраховані з відомих значень масових густин [63]. Рівноважні нітриди металів, а також нітрид кремнію, зазвичай більш густі ніж силіциди металів, що добре узгоджується із отриманим збільшенням густини плівок, при збільшенні в них концентрації азоту.



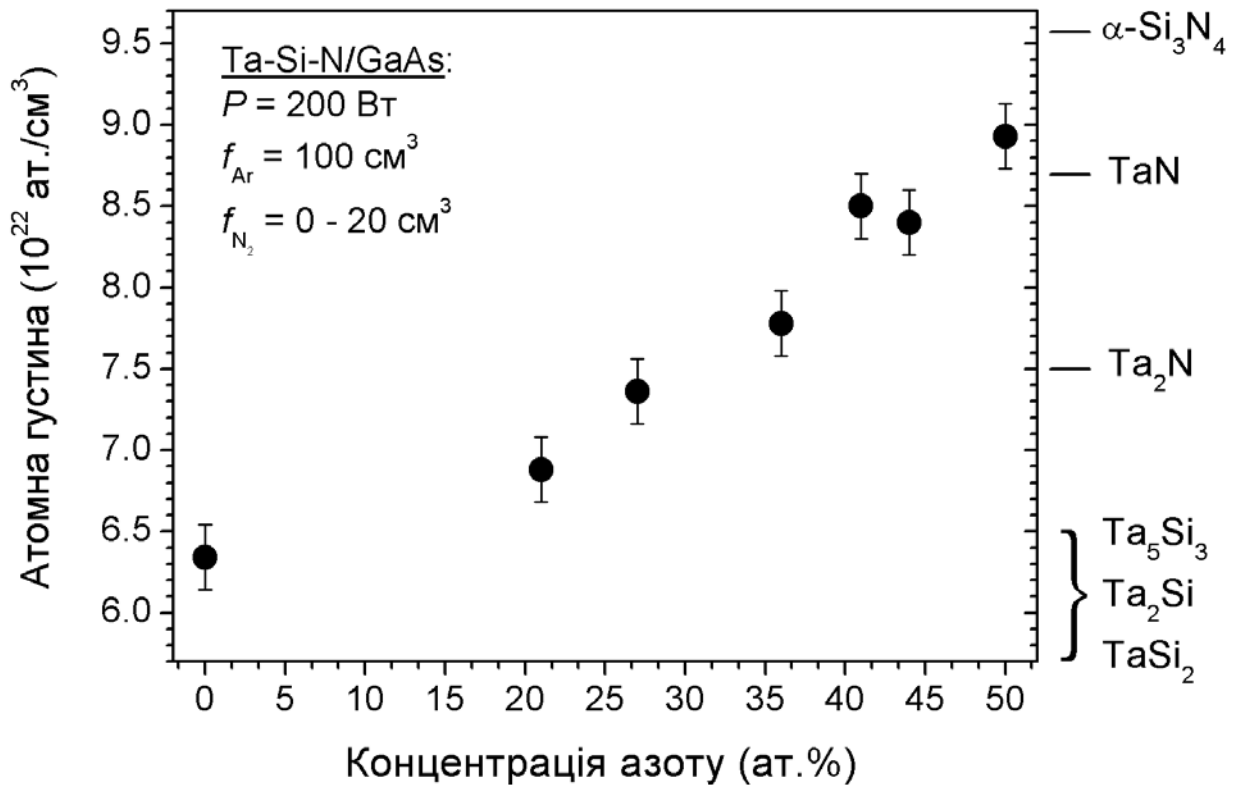


Рис.4.3 Атомна густина в залежності від концентрації азоту, для реактивно розпиливаних плівок Ta-Si-N. Атомні густини об'ємних матеріалів, для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і силіцидів та нітридів танталу, подані на правому боці рисунку.

#### 4.1.1. Вплив вмісту азоту в розпилювальній плазмі на мікроструктуру тонких плівок Ta-Si-N.

Спектри рентгенівської дифракції від плівок Ta-Si-N, розпиливаних на підкладках GaAs (100), при різних потоках  $f_{\text{N}_2}/f_{\text{Ar}}$ , представлені на рис.4.4. З рисунку, для всіх складів плівок спостерігаються широкі максимуми, в діапазоні  $2\theta \sim 35\text{-}38^\circ$ , але зміна концентрації азоту в них (зміна величини потоку азоту  $f_{\text{N}_2}$ ), приводить до зміни спектрів рентгенівської дифракції (РД).

Для без-азотної плівки  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$ , спостерігається широкий пік в інтервалі  $2\theta \sim 38\text{-}39^\circ$ , що раніше також було висвітлено в літературі [118, 119]. Позиція піка, близька до рефлексу (213) інтерметалічної фази  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  ( $2\theta = 38.4$ ). Однак, спостережене дифузне гало (мала інтенсивність та велика напівширина

піку), вказує на нанокристалічну структуру бінарної плівки  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$ , з локальною міжатомною відстанню, близької до тетрагонального  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$ .

Додавання азоту N в плівках Ta-Si, приводить до зміщення дифракційного максимуму від  $2\theta \sim 38^\circ$  для плівки  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$  до  $2\theta \sim 35^\circ$  для плівки  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ . Зміщення дифракційних піків в сторону менших кутів, зменшення їх інтенсивності та збільшення напівширини, вказує на структурні відмінності в аморфному стані реактивно розпиленних плівок Ta-Si-N. Розрахувавши середні розміри областей когерентного розсіяння (розмір кристалітів), отримали величини  $\sim 4$  та  $\sim 3$  нм, для плівок  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$  та  $\text{Ta}_{53}\text{Si}_{20}\text{N}_{27}$ , відповідно. Отже, збільшення вмісту азоту в розпилювальній плазмі, перешкоджає росту нанокристалічних зерен  $\text{TaSi}_x$ , що пояснюється пасивацією зерен атомами азоту. Це узгоджується з результатами, описані в літературних джерелах [120, 121].

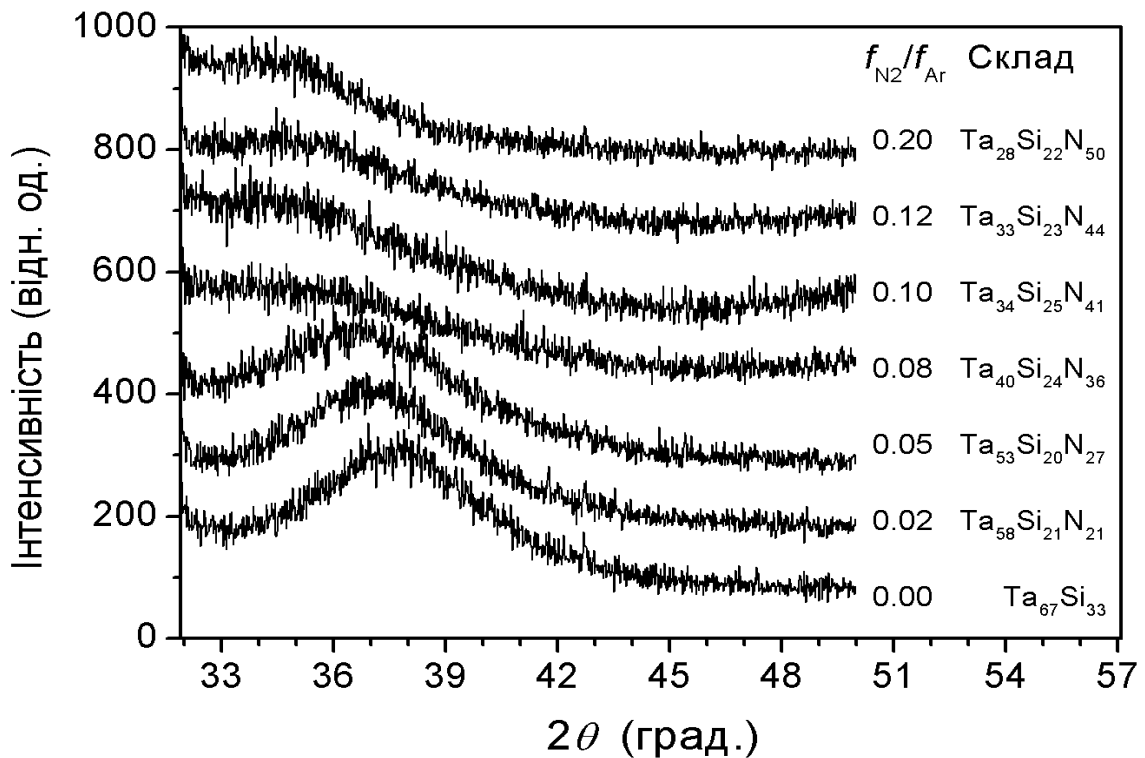


Рис.4.4 Спектри рентгенівської дифракції від вихідних плівок Ta-Si-N розпиленних при різних співвідношеннях газових потоків  $f_{\text{N}_2}/f_{\text{Ar}}$ . На рисунку також подана концентрація елементів в плівках.

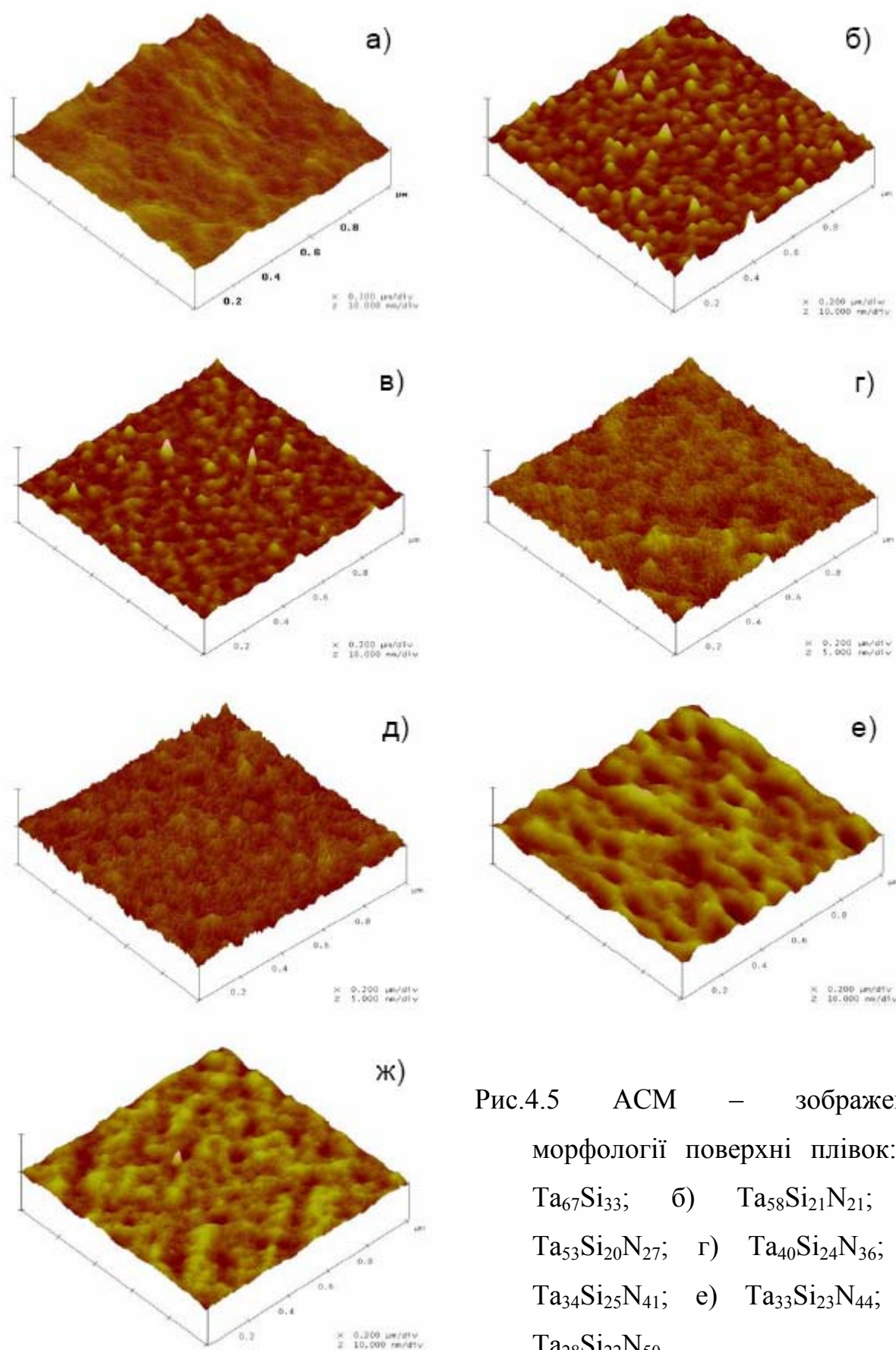
В таблиці 4.1 наведена шорсткість, та на рис.4.5 представлені зображення морфології поверхні тонких плівок Ta-Si-N, отримані за допомогою атомного силового мікроскопу (АСМ). Як видно з рисунку, поверхня розпилених плівок майже позбавлена протяжних дефектів, неструктурована, з досить однорідним рельєфом. Крім цього, як показано в табл.4.1, поверхня плівок Ta-Si-N країно гладка, маючи середньоквадратичну шорсткість (RMS) в межах  $0.3 \div 0.7$  нм (площа аналізованого фрагменту поверхні -  $1 \times 1$  мкм<sup>2</sup>). Мала шорсткість, має дуже важливе значення в наноелектроніці, при виготовленні мікро-електромеханічних приладів [113, 114], та масок для X-променевої літографії [115]. АСМ – дослідження, не виявили кореляції між RMS плівок, їх складом, та параметрами їх осадження.

Всі дослідженні плівки Ta-Si-N ( $100 \pm 10$  нм), розпилені на попередньо оброблених підкладках GaAs ( $200 \pm 50$  мкм), знаходяться в напруженому стані стиску (див. табл.4.1). Із збільшенням потоку азоту (збільшення концентрації N в плівках), напруга стиску зростає від  $\sim 1$  ГПа для без-азотної плівки до  $\sim 1.6$  ГПа для плівки Ta<sub>53</sub>Si<sub>20</sub>N<sub>27</sub>, розпиленій в плазмі з 5% вмістом азоту. Для більшої концентрації азоту ( $f_{N2}/f_{Ar} > 5\%$ ), спостерігається зменшення внутрішніх механічних напруг до  $\sim 1$  ГПа. Очевидно, що за ідентичних умов осадження плівок Ta-Si-N, головною причиною їх напруженого стану, є атоми азоту, які вбудовуються в зростаючу плівку під час її осадження, та різниця коефіцієнтів термічного розширення плівки та підкладки.

Таблиця 4.1

Середньоквадратична шорсткість (RMS) та рівень механічних напруг в залежності від концентрації азоту в вихідних плівках Ta-Si-N

| N (ат.%)      | 00          | 21          | 27          | 36          | 41          | 44   | 50   |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|------|
| RMS (нм)      | 0.67        | 0.54        | 0.40        | 0.32        | 0.31        | 0.69 | 0.38 |
| Напруга (ГПа) | $\sim 1.05$ | $\sim 1.34$ | $\sim 1.56$ | $\sim 1.14$ | $\sim 1.12$ | -    | -    |



#### 4.1.2. Питомий опір в залежності від структури плівок Ta-Si-N.

Залежність питомого електроопору тонких плівок Ta-Si-N ( $100 \pm 20$  нм), розпилених на напівізолюючих підкладках GaAs, від концентрації N та величини  $f_{N_2}$ , вимірюваного за допомогою чотирьохзондового методу, представлена на рис.4.6. З рисунку видно, збільшення вмісту азоту в плівках Ta-Si-N (збільшенням  $f_{N_2}$ ), приводить до збільшення їх питомого опору, завдяки поступовому вбудовуванню атомів азоту в зростаючих плівках.

Для без-азотних бінарних плівок  $Ta_{67}Si_{33}$  ( $f_{N_2} = 0$ ), питомий опір рівний  $\sim 300$  мкОм·см, якій перевищує питомий опір об'ємних силіцидів танталу  $TaSi_2$  (46 мкОм·см),  $Ta_5Si_3$  (108 мкОм·см) та  $Ta_2Si$  (124 мкОм·см) [63]. Це пояснюється квазіаморфною структурою бінарних плівок  $Ta_{67}Si_{33}$ , яка підтверджується даними РД, та характерним для тонких плівок більшим значення питомого опору, по відношенню до об'ємного.

Збільшення потоку азоту (до  $f_{N_2}/f_{Ar} = 8\%$ ), приводить до поступового зростання питомого електроопору до  $\sim 425$  мкОм·см, для плівки  $Ta_{40}Si_{24}N_{36}$ . Вбудовані в плівку атоми азоту (де вони грають роль домішок), приводять до розсіювання на них електронів провідності, чим і пояснюється повільне зростання питомого опору плівок.

Як показано на вставці рис.4.6, коли концентрація азоту в плівках Ta-Si-N перевищує 40 ат.%, і виходить на насиченість, питомий опір плівок починає стрімко зростати. Для тонкої плівки  $Ta_{34}Si_{25}N_{41}$  ( $f_{N_2}/f_{Ar} = 10\%$ ), питомий опір складає  $\sim 750$  мкОм·см, в той час коли для плівки  $Ta_{28}Si_{22}N_{50}$  ( $f_{N_2}/f_{Ar} = 20\%$ ), він рівний  $\sim 3.8 \cdot 10^4$  мкОм·см. Бінарні нітриди танталу  $Ta_2N$  (263 мкОм·см) та  $TaN$  (198 мкОм·см) [63], мають об'ємний опір набагато менший досліджуваних тонких плівок Ta-Si-N, а силіцид нітридна фаза  $Si_3N_4$ , має питомий опір  $\sim 10^{19}$ - $10^{20}$  мкОм·см [63]. Отже, можна стверджувати, що спостережний перехід від металоподібної плівки до ізолятора, ймовірно пов'язаний з структурними перетвореннями в тонких плівках Ta-Si-N, при збільшенні в них концентрації азоту, що добре узгоджується з результатами РД (рис.4.4).

Зменшення близького порядку в плівках Ta-Si-N, із ростом концентрації азоту в них, означає збільшення відстані між атомами плівки (Ta та Si). Цей факт, а також зменшення концентрації атомів металу, і ймовірне утворення зв'язків Si-N (ізолятор), пояснюють швидке зростання питомого опору плівок Ta-Si-N, при  $f_{N_2}/f_{Ar} \geq 10\%$ .

Оскільки питомий опір тонкоплівкових дифузійних бар'єрів має бути  $< 1000$  мкОм·см, для дослідження термічної стабільності та антидифузійних властивостей, були вибрані тонкі плівки Ta-Si-N, які відповідають цьому критерію (це плівки, з питомим опором з заштрихованої області на вставці рис.4.6).

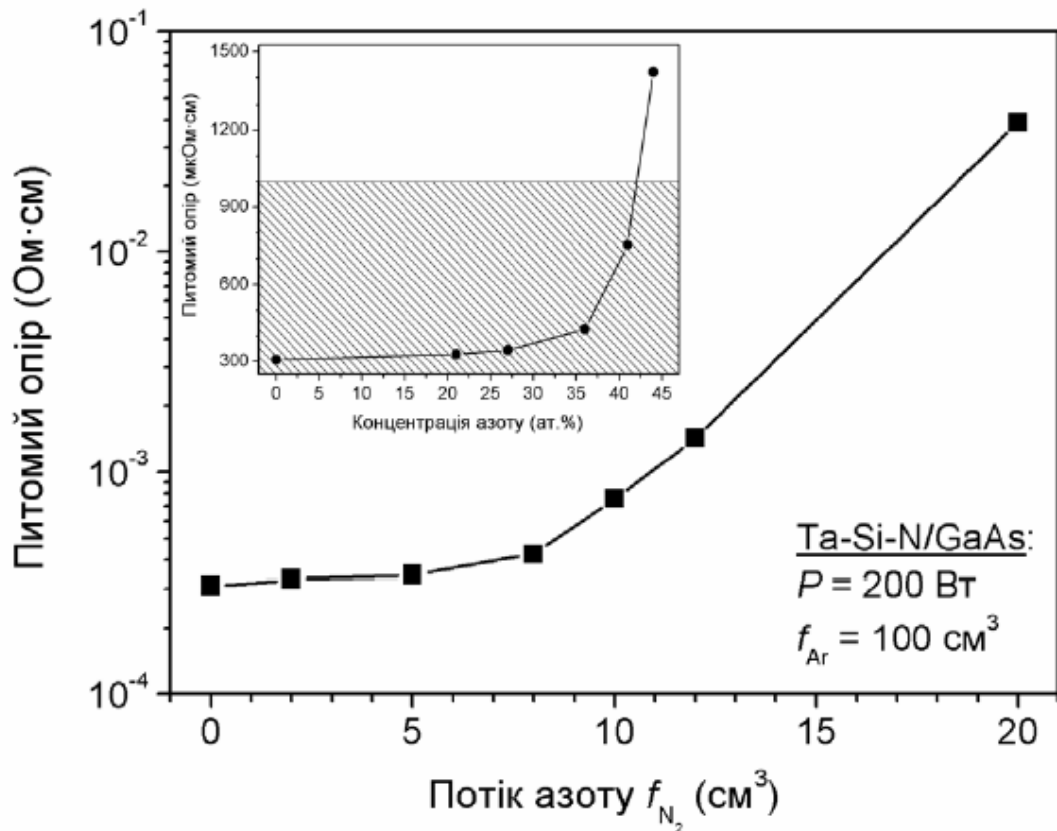


Рис.4.6 Питомий опір реактивно розпилених тонких плівок Ta-Si-N, в функції потоку азоту  $f_{N_2}$ . На вставці, представлена також залежність питомого електроопору, від концентрації азоту в плівках Ta-Si-N. Заштрихована область на вставці – обмеженість питомого опору тонких плівок, використаних в якості дифузійних бар'єрів.

#### 4.2. Термічна стабільність плівок Ta-Si-N на підкладках GaAs

В цьому підрозділі, досліджено ефект азоту на метастабільність аморфного стану тонких плівок Ta-Si-N, та термічну стабільність цих плівок на підкладках GaAs. Для цього, виготовлені контактні структури  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$  (~100 нм)/GaAs та  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$  (~100 нм)/GaAs, термічно відпалювались протягом 5 хв. в потоці  $\text{Ar}$ , в інтервалі температур  $400 \div 1000^\circ\text{C}$ . Методом рентгенівської дифракції (РД), вторинною іонною мас-спектрометрією (BIMC), атомно-силовою мікроскопією (АСМ) та чотирехзондовим методом, були характеризовані вихідні та відпалені контактні структури.

Рентгенівські дифрактограми від вихідних, та відпалених до  $800^\circ\text{C}$  структур  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$ /GaAs, представлені на рис.4.7. З рисунку видно, що окремі два гострі піки, відповідають дифракції рентгенівських променів від підкладки GaAs. Широкий дифракційний максимум для вихідної структури, якій спостерігається між двома піками підкладки, відповідає нанокристалічній фазі плівок  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$ , як вже описано в пункті 4.1.1. Цей квазіаморфний стан без-азотної плівки, зберігається до відпалів при температурі  $600^\circ\text{C}$ . При більш високих температурах відпалу ( $800^\circ\text{C}$ ), спостерігається формування полікристалічних фаз  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  та  $\text{TaSi}_2$ .

Зміна морфології поверхні плівок  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$ , термічно відпалених до  $700^\circ\text{C}$ , представлена на рис.4.8. Поверхня вихідної плівки досить гладка, з середньою шорсткістю  $\sim 0.67$  нм (табл.4.2), та ніяких значних змін не спостерігається до відпалів при  $600^\circ\text{C}$ , включно (рис.4.8, а). Шорсткість поверхні зростає до  $\sim 3.6$  нм, внаслідок термообробки при  $700^\circ\text{C}$ , та співпадає з ростом зерен поверхні з латеральним розміром  $\sim 60$  нм (рис.4.8, б).

Порівнюючи рисунки 4.7 та 4.8, бачимо, що данні РД корелюють з результатами АСМ – досліджень. А саме, збільшення шорсткості та поява зерен поверхні плівок  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$ , відпалених при  $700^\circ\text{C}$ , пояснюється початком формуванням полікристалічних фаз  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  та  $\text{TaSi}_2$ , внаслідок температурної обробки.

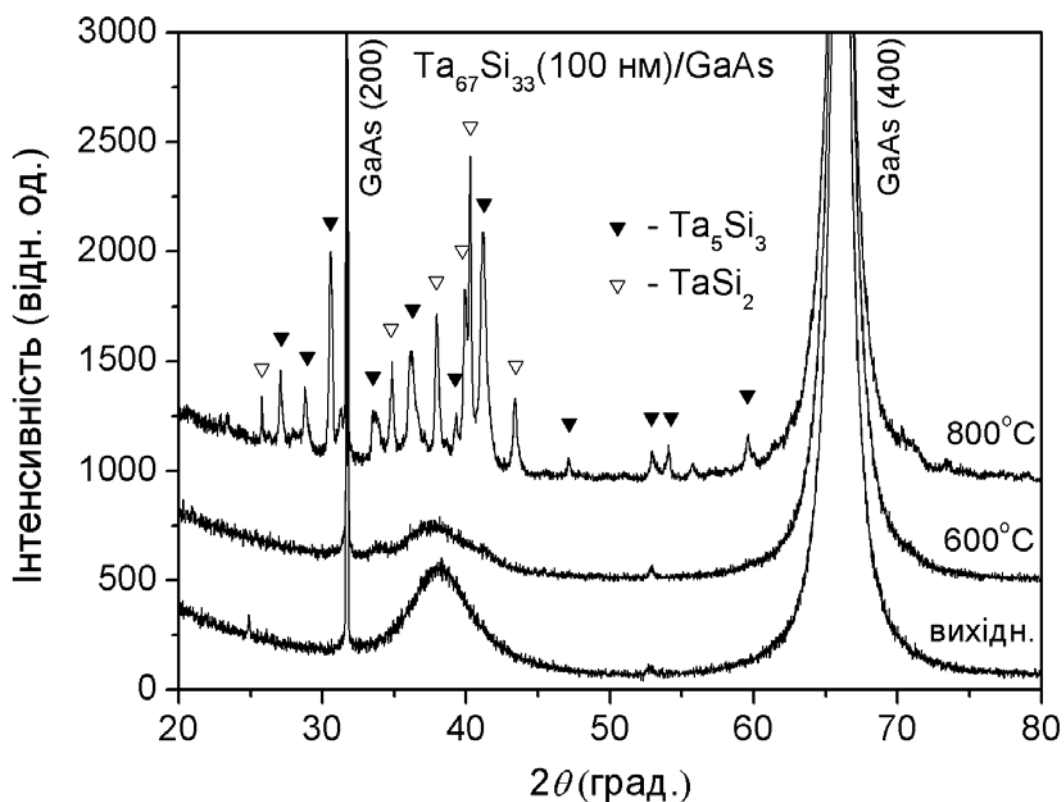


Рис.4.7 Спектри рентгенівської дифракції від вихідних, та відпалених при 700 та 800°C (*Ar*, 5 хв.), контактних структур  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}/\text{GaAs}$ .

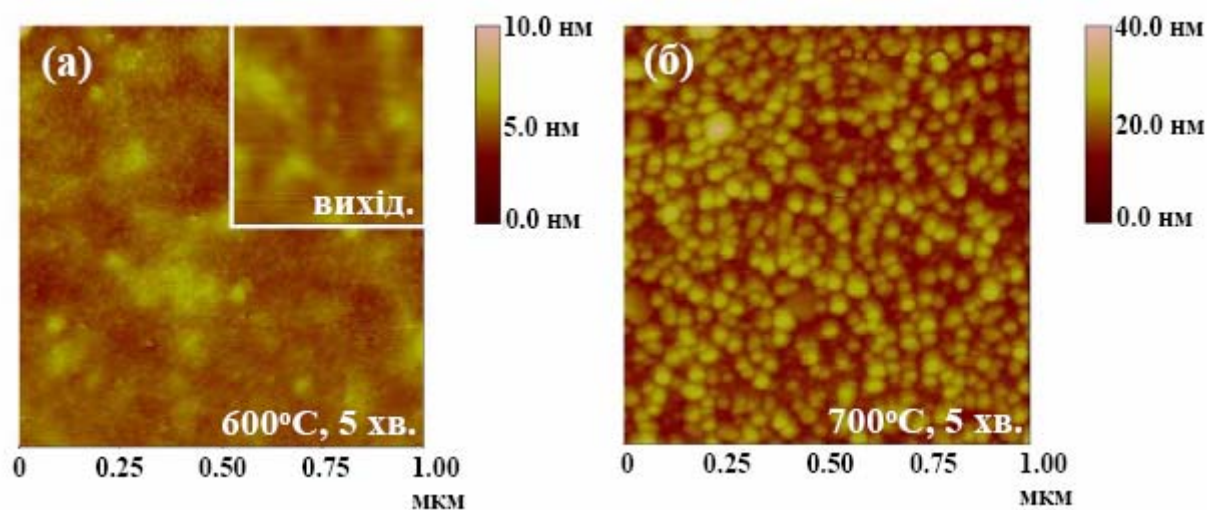


Рис.4.8 АСМ – зображення морфології поверхні структур  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}/\text{GaAs}$ : а) вихідна та відпалена при 600°C протягом 5 хв. (*Ar*); б) відпалена при 700°C протягом 5 хв. (*Ar*).



Вплив термічної обробки, на розподіл елементів по глибині в контактній структурі  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}/\text{GaAs}$ , досліджений за допомогою вторинної іонної мас-спектрометрії (BIMC), представлено на рис. 4.9.

Як видно з рис.4.9 (а), BIMC - спектри вихідної та відпаленої при  $600^\circ\text{C}$  структури збігаються, вказуючи на термічну стабільність інтерфейсу  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}/\text{GaAs}$ . Як показали BIMC – дослідження, відпал при  $700^\circ\text{C}$  привів до початку взаємодифузії компонент в контактній структурі, з виходом атомів Ga та As підкладки, на поверхню, внаслідок відпалу при  $800^\circ\text{C}$  (рис.4.9, б). Отже, як показали наведені вище дослідження, контактна структура  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}/\text{GaAs}$  деградує при температурах відпалу  $> 600^\circ\text{C}$ , що зв'язано з структуро-фазовими перетвореннями в бінарних без - азотних плівках Ta-Si.

Рентгенівські дифрактограми від вихідних, та відпалених при температурах  $900$  та  $1000^\circ\text{C}$ , контактних структур  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}(\sim 100 \text{ нм})/\text{GaAs}$ , представлені на рис.4.10. Окрім двох піків від підкладки GaAs, на рентгенівських спектрах від вихідної, та відпаленої до  $900^\circ\text{C}$ , включно, структури  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$ , додаткових дифракційних рефлексів не спостерігається. Цей факт свідчить про те, що аморфна структура плівок  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$  зберігається. Однак, як видно з рис.4.10, відпал при температурі  $1000^\circ\text{C}$ , приводить до формування двох полікристалічних фаз:  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  та  $\text{TaN}_{0.8}$ .

АСМ – зображення морфологічних змін поверхні плівок  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ , внаслідок термічних відпалів при  $900$  та  $1000^\circ\text{C}$ , представлено на рис.4.11. Як видно з рис.4.11 (а), поверхня плівок залишається однорідною та досить гладкою, з шорсткістю  $\sim 0.45 \text{ нм}$ , до термічних обробок при  $900^\circ\text{C}$ , включно. Однак, як видно з табл.4.2, після відпалу при  $1000^\circ\text{C}$ , шорсткість поверхні зростає до  $\sim 1 \text{ нм}$ , та на поверхні спостерігаються зерна з латеральним розміром приблизно  $20 \text{ нм}$ . Якщо порівнювати данні РД та АСМ, можна зробити висновок, що поява зерен поверхні в плівках  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ , термічно відпалених при  $1000^\circ\text{C}$ , зв'язано з кристалізацією плівки в полікристалічні фази  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  та  $\text{TaN}_{0.8}$ , внаслідок термообробки.

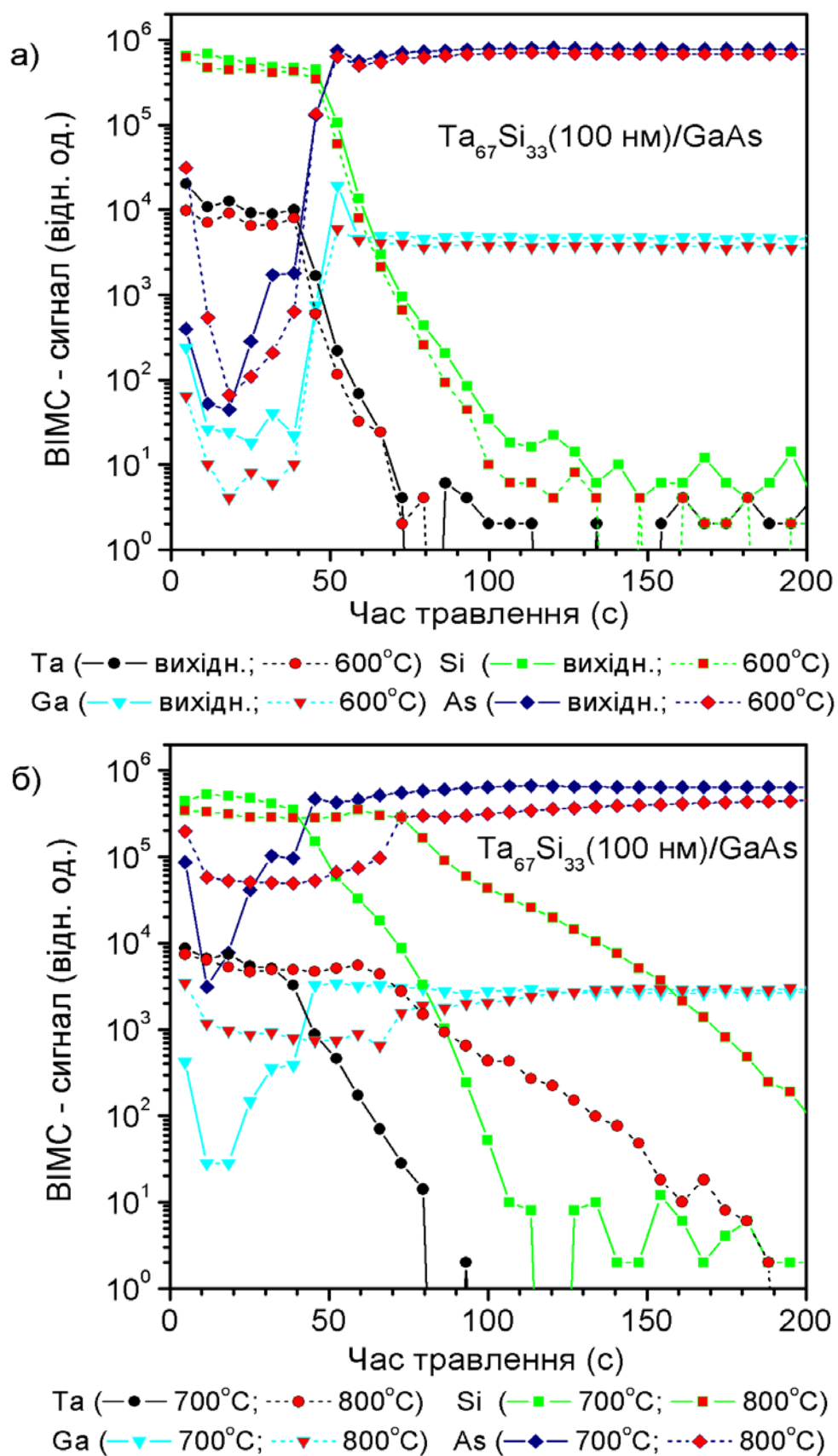


Рис.4.9 ВІМС – профілі розподілу компонент в структурі  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}/\text{GaAs}$ : а) вихідна та відпалена при 600°C протягом 5 хв. (Ar); б) відпалена при 700 та 800°C протягом 5 хв. (Ar).

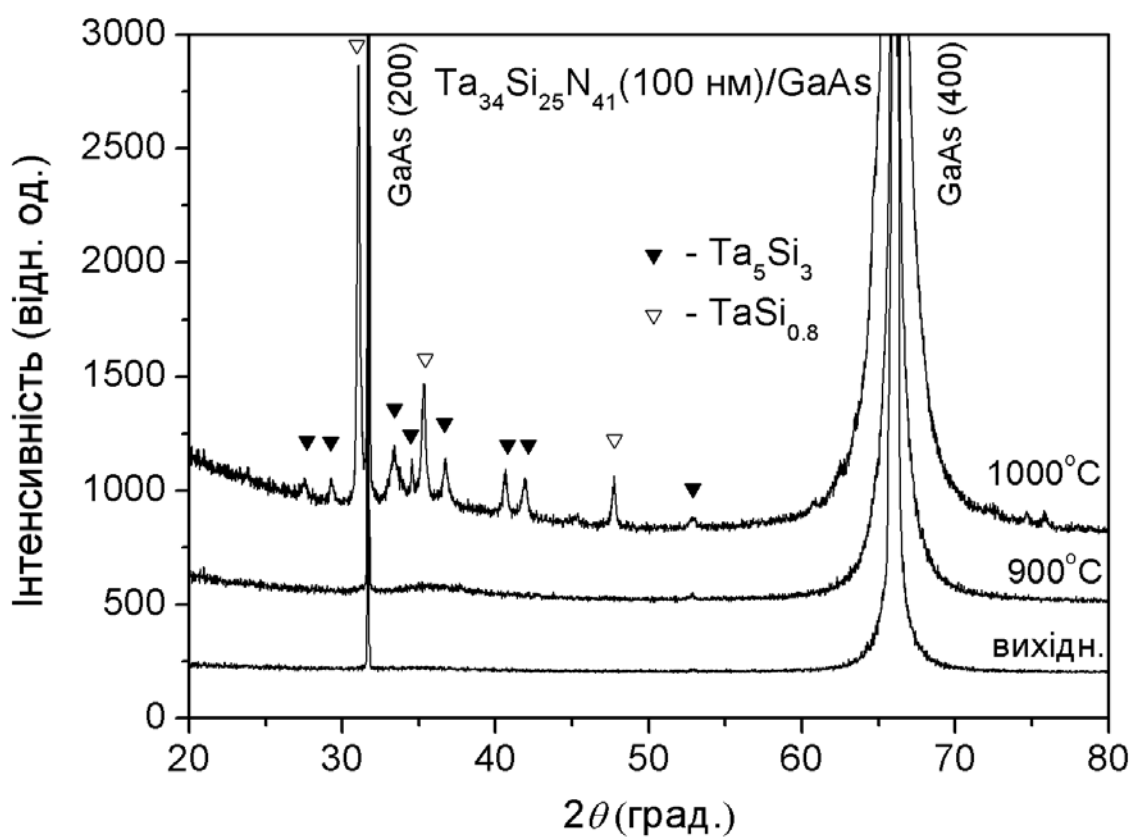


Рис.4.10 Спектри рентгенівської дифракції від вихідних, та відпалених при 900 та 1000°C (*Ar*, 5 хв.), контактних структур  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$ .

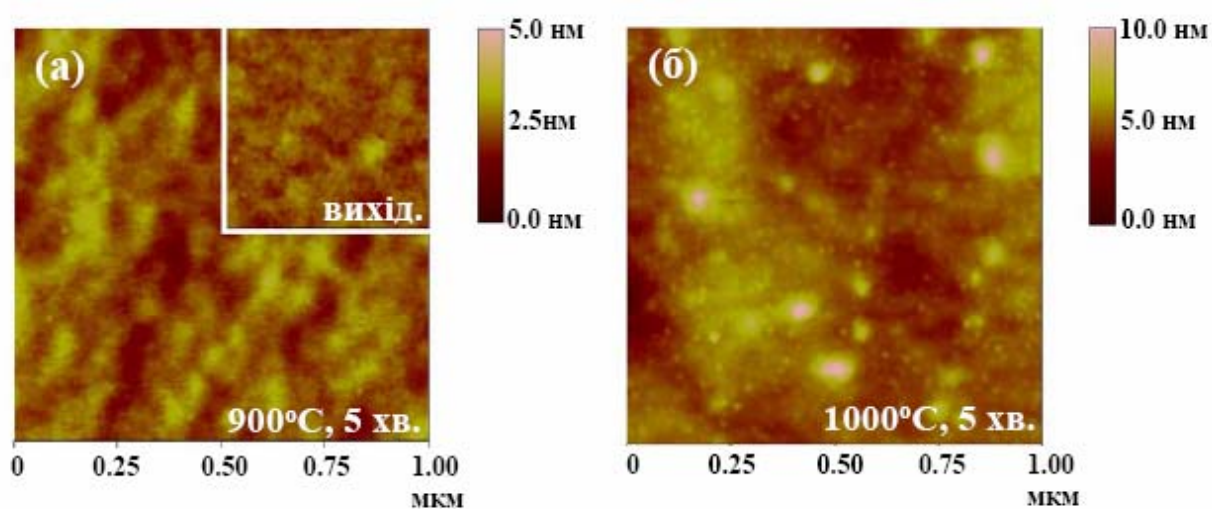


Рис.4.11 АСМ – зображення морфології поверхні структур  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$ : а) вихідна та відпалена при 900°C протягом 5 хв. (*Ar*); б) відпалена при 1000°C протягом 5 хв. (*Ar*).

Результати ВІМС – дослідження профілів розподілу компонент по глибині, в контактних структурах  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$  (вихідних, та відпалених при 800, 900 та 1000°C), представлені на рис.4.12. Показано, що інтерфейс  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$  стабільний, до температури відпалів 800°C, на що вказує збіжність ВІМС – профілів від вихідної та відпаленої при 800°C структур (рис.4.12, а). Також, як показано на рис.4.12 (б), після відпалу при 900°C, різкість інтерфейсу плівка-підкладка зберігається, з незначною дифузією Ga до поверхні структури. Однак, як показали ВІМС – дослідження (рис.4.12, б), відпал при температурі 1000°C, привів до значного розмиття границі розділу плівка – GaAs. Це пов'язано з дифузією атомів Ta та Si в напрямку підкладки, та значною дифузією атомів Ga та As крізь плівку  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ , до поверхні.

Як показали результати РД та АСМ – досліджень, плівки  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$  та  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ , внаслідок відпалів при температурах вище 600°C та 900°C, відповідно, кристалізуються. Це приводить до неоднорідності морфології поверхні відпалених плівок, збільшення шорсткості та появою зерен поверхні, які ймовірно складаються з кристалітів фаз кристалізації. Поява зерен внаслідок термічних відпалів, границі яких служать шляхами вільної дифузії, пояснюють ВІМС – результати: 1) дифузія атомів Ta та Si в напрямку підкладки, та значну дифузію атомів Ga та As до поверхні, в контактній структурі  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}/\text{GaAs}$ , при термообробках  $> 600^\circ\text{C}$ ; 2) взаємодифузія компонент та деградація контактної структури  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$ , при термообробках  $> 900^\circ\text{C}$ .

Термічно індуковані перетворення в структурі тонких плівок  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$  та  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ , також відображаються на зміну їх питомого опору. Як видно з табл.4.2, кристалізація та ріст зерен внаслідок термічних відпалів, привів до зменшення питомого опору плівок: 1) від  $\sim 300$  до  $\sim 170$  мкОм·см для плівки  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$ , відпаленої при 800°C; 2) від  $\sim 750$  до  $\sim 650$  мкОм·см для плівки  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ , відпаленої при 1000°C. Зменшення електроопору від 750 до 685 мкОм·см, для плівки  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$  термообробленої при 900°C, пояснюється релаксацією (змінною) близького порядку атомів в аморфному матеріалі.

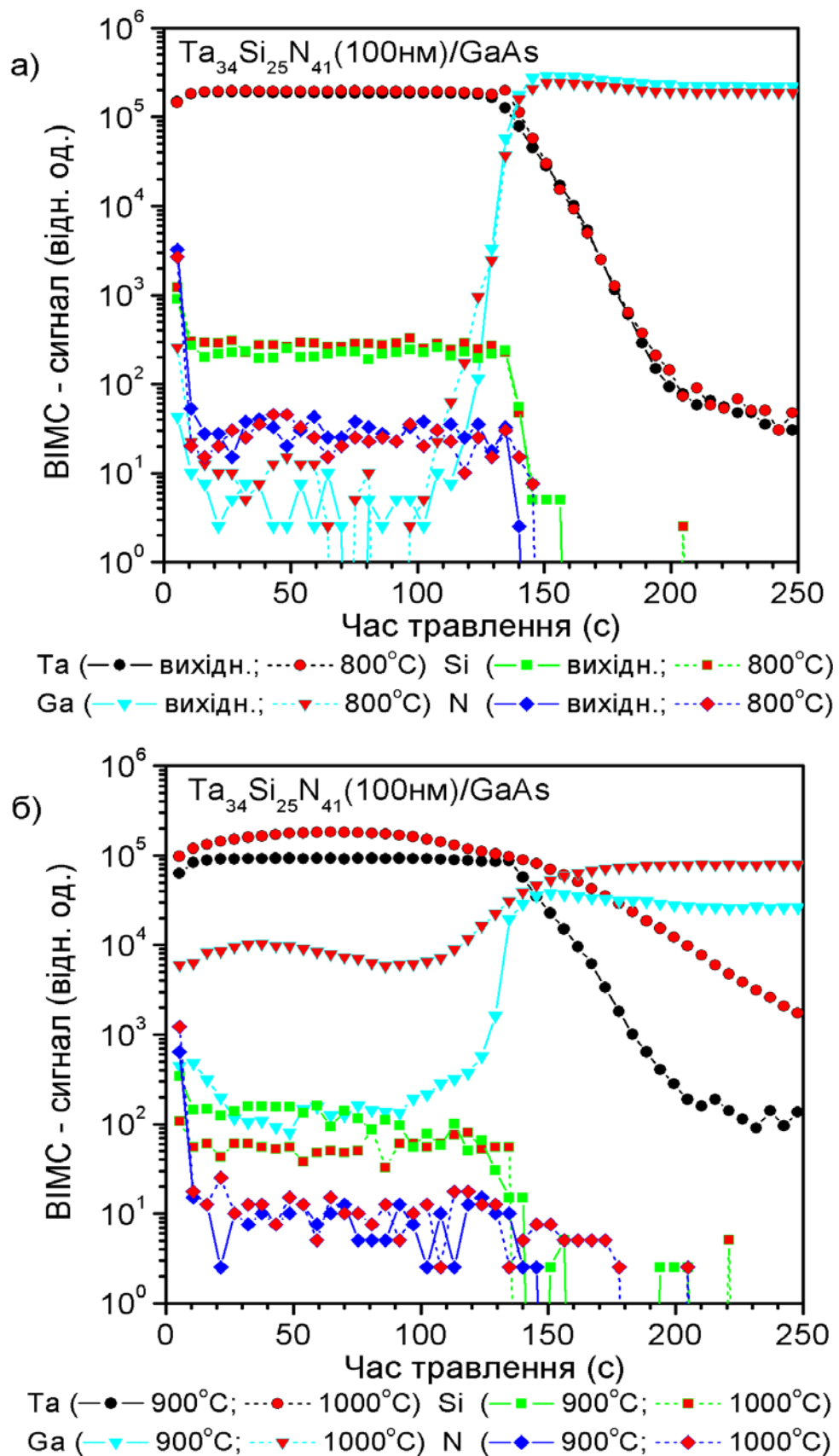


Рис.4.12 ВІМС – профілі розподілу компонент в структурі  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$ :

а) вихідна та відпалена при 800°C протягом 5 хв. (Ar); б) відпалена при 900 та 1000°C протягом 5 хв. (Ar).

Питомий опір та середньоквадратична шорсткість в залежності від температури термічного відпалу, для плівок  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$  та  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$

| Тонка плівка                                | Питомий електроопір ( $10^{-3}$ Ом·см) |        |        |        |        |        |
|---------------------------------------------|----------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                             | Середньоквадратична шорсткість (нм)    |        |        |        |        |        |
|                                             | Вихідн.                                | 600°C  | 700°C  | 800°C  | 900°C  | 1000°C |
| $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$              | ~ 0.30                                 | ~ 0.27 | —      | ~ 0.17 | —      | —      |
|                                             | ~ 0.67                                 | ~ 0.51 | ~ 3.59 | ~ 6.23 | —      | —      |
| $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ | ~ 0.75                                 | ~ 0.74 | ~ 0.73 | ~ 0.75 | ~ 0.68 | ~ 0.65 |
|                                             | ~ 0.31                                 | —      | ~ 0.53 | ~ 0.51 | ~ 0.44 | ~ 1.00 |

„-” вимірювання не проводилися

Дослідження термічної стабільності плівок Ta-Si-N на підкладках GaAs, показали, що потрібні плівки з концентрацією азоту  $\geq 40$  ат.%, мають температуру кристалізації більшу від бінарних без-азотних плівок Ta-Si. Крім цього, контактні структури плівка – GaAs, є більш стабільними, коли в якості плівки виступають потрібні шари з більшою температурою кристалізації. Отже, аморфізація при додаванні або/та збільшенні концентрації азоту в плівках Ta-Si-N, приводить до збільшення її температури кристалізації, та до збільшення термічної стабільності контактних структур на їх основі.

#### 4.3. Дифузійні бар'єри Ta-Si-N в системах металізації до GaAs

Для дослідження антидифузійних властивостей плівок Ta-Si-N, в контактах Au-, Ag/бар'єр/GaAs, вихідні та відпалені до 800°C структури, характеризувалися вимірюванням поверхневого опору ( $R_s$ ), POP та АСМ методами. Вимірювання термостабільності  $R_s$ , що доповнюються даними отриманими аналітичною технікою, дозволяють інтерпретувати з високою достовірністю отримані результати (див. Розділ 2, 3).

#### 4.3.1. Au/бар'єр/GaAs.

Залежність поверхневого опору контактних структур Au/Ta-Si-N/GaAs, від температури відпалу ( $400 \div 800^\circ\text{C}$ ,  $Ar$ , 5 хв.), представлена на рис.4.13. Структури типу Au/бар'єр/GaAs ( $1 \times 1 \text{ см}^2$ ), виготовлені послідовним магнетронним розпиленням плівок Ta-Si-N (для яких  $\rho \leq 1000 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ ), та верхнього шару Au ( $\sim 90 \text{ нм}$ ), на напівізолюючих підкладках GaAs.

Поверхневий опір для всіх вихідних структур, відповідає питомому опору високо провідного верхнього шару Au (питомий опір напівізолюючій підкладки GaAs, та бар'єрів Ta-Si-N, перевищують опір плівки Au). Як вже було описано (підрозділ 3.2), питомий опір  $\rho \sim 4 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$  плівки Au (90 нм), порівняний з об'ємним питомим опором золота  $\rho_{Au} \sim 2.3 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$  [77]. Тому, для порівняння, на рис.4.13, також представлено зміну поверхневого опору контакту Au/GaAs, внаслідок температурних обробок. Низька температура евтектики Au-GaAs ( $340^\circ\text{C}$  [27]), і як результат оптичне спостереження металургійної взаємодії Au-GaAs, пояснює швидке зростання поверхневого опору структури Au/GaAs, внаслідок термічного відпалу при  $400^\circ\text{C}$ .

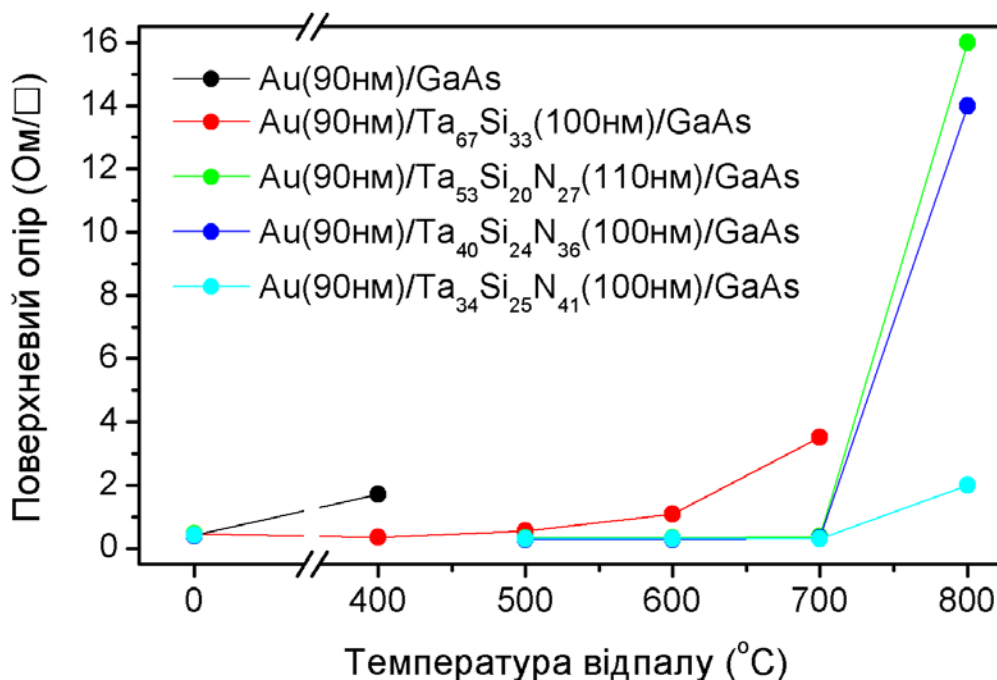


Рис.4.13 Поверхневий опір контактних структур Au/Ta-Si-N/GaAs, з різними дифузійними бар'єрами, в залежності від температури відпалу (від 400 до  $800^\circ\text{C}$ , протягом 5 хв. в потоці  $Ar$ ).

Для контактних структур з бар'єрними плівками Ta-Si-N, відпал при 400 та 500°C, відповідно, спричинює зменшення  $R_s$  на 30%, для Au/Ta<sub>67</sub>Si<sub>33</sub>/GaAs та всіх Au/Ta-Si-N/GaAs структур. Це зменшення не пов'язано з металургійними чи хімічними реакціями в контактних структурах, а пояснюється термічною активацією росту зерен поверхні в плівках золота.

Для структури Au/Ta<sub>67</sub>Si<sub>33</sub>/GaAs, поверхневий опір  $R_s$  залишається незмінним до відпалу при температурі 500°C. Трикратне збільшення поверхневого опору після термообробки при 600°C, вказує на початок деградації без-азотного дифузійного бар'єру Ta-Si. Про це свідчить, десятикратне збільшення поверхневого опору структури з дифузійним бар'єром Ta<sub>67</sub>Si<sub>33</sub>, внаслідок відпалу при 700°C.

Як видно з рис.4.13, для всіх контактних структур Au/Ta-Si-N/GaAs, поверхневий опір залишається майже незмінним, до температури відпалу при 700°C. Отже, дифузійні бар'єри Ta-Si-N, з концентрацією азоту від 27 до 36 ат.%, запобігають взаємодії між верхнім шаром Au та підкладкою GaAs, до термообробок при 700°C, включно. Відпал при температурі 800°C, приводить до катастрофічної деградації структур з дифузійними бар'єрами Ta-Si-N (N: 27 ÷ 36 ат.%), про що свідчить збільшення  $R_s$  в тридцять разів.

Спектри POP – досліджень профілів розподілу компонент в вихідних, та відпалених при 800°C структур Au/Ta<sub>53</sub>Si<sub>20</sub>N<sub>27</sub>/GaAs та Au/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>/GaAs, представлені на рис.4.14. Як видно з рис.4.14 (а), при 800°C відбувається взаємодифузія на інтерфейсах Au/Ta<sub>53</sub>Si<sub>20</sub>N<sub>27</sub> та Ta<sub>53</sub>Si<sub>20</sub>N<sub>27</sub>/GaAs, внаслідок деградації дифузійного бар'єру Ta<sub>53</sub>Si<sub>20</sub>N<sub>27</sub>, що корелює з результатами вимірювань поверхневого опору (рис.4.13).

Незмінність поверхневого опору (рис.4.13), та той факт, що спектри POP від вихідної, та відпаленої при 800°C структури Au/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>/GaAs збігаються (рис.4.14, б), дозволяють стверджувати: вставлення проміжного аморфного дифузійного бар'єру Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub> (товщини ~ 100 нм), запобігає металургійним взаємодіям між Au та GaAs, до відпалів при 800°C.



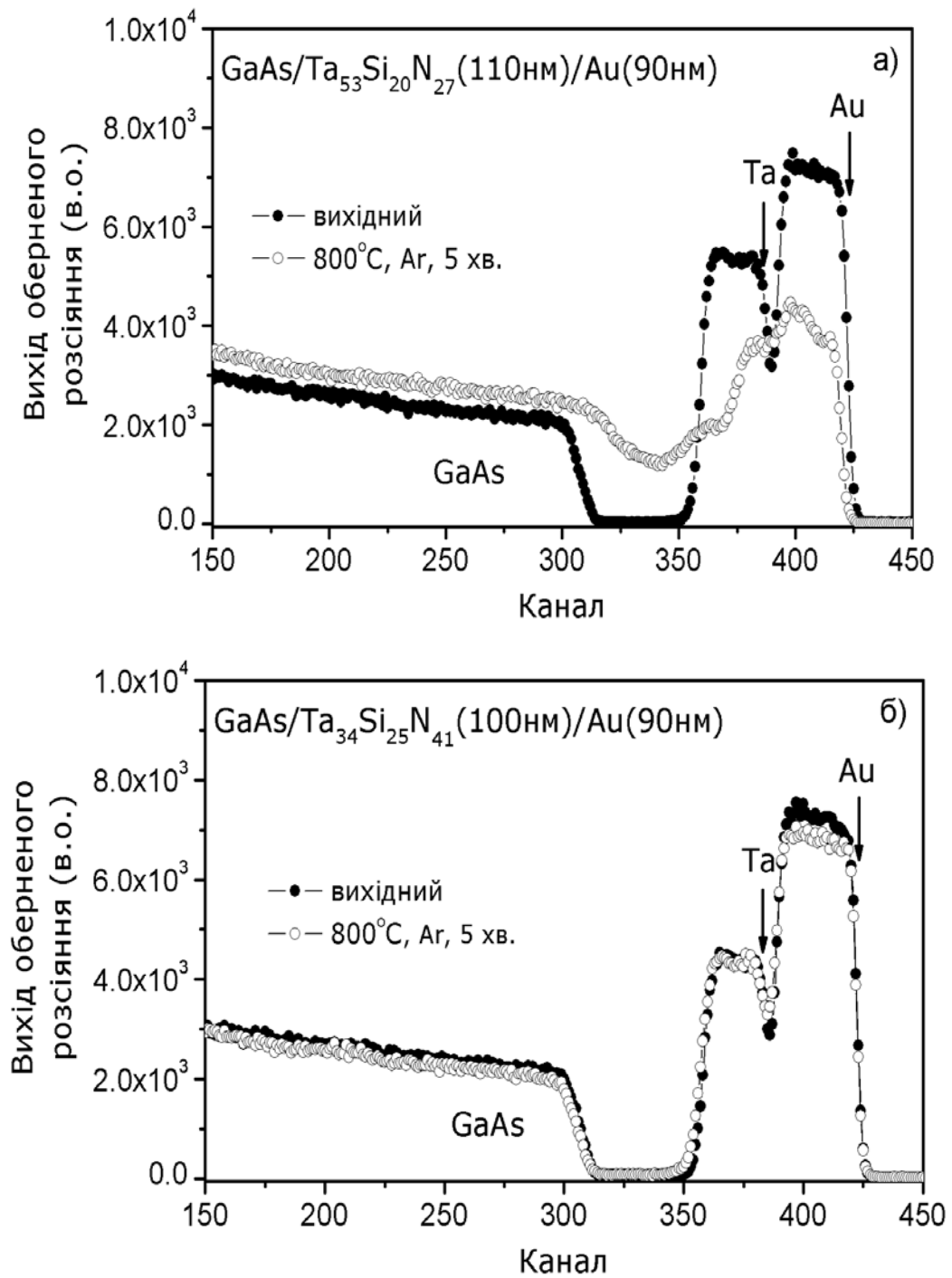


Рис.4.14 Спектри РОР іонів  $2\text{ MeV He}^+$  від вихідних, та термічно відпалених при  $800^\circ\text{C}$  ( $\text{Ar}$ , 5 хв.) контактних структур: а)  $\text{Au}/\text{Ta}_{53}\text{Si}_{20}\text{N}_{27}/\text{GaAs}$ ; б)  $\text{Au}/\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$ .

Зміна морфології поверхні, верхнього шару золота контактної структури  $\text{Au}/\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$ , внаслідок термічного відпалу при  $800^\circ\text{C}$ , яка представлена на рис.4.15, також вказує на термічну стабільність цієї структури. Як видно з АСМ - зображень, вихідна плівка характеризується зернистою структурою, розмір зерен якої  $\sim 40$  нм (рис.4.15, а). Відпал при  $800^\circ\text{C}$ , привів тільки до росту зерен поверхні до  $\sim 160\pm 50$  нм (рис.4.15, б). Цей результат, також підтверджує зменшення  $R_s$  для структур  $\text{Au}/\text{бар'єр}/\text{GaAs}$ , внаслідок термообробок при  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ , яке зв'язано з термічно активованого росту зерен плівки  $\text{Au}$ .

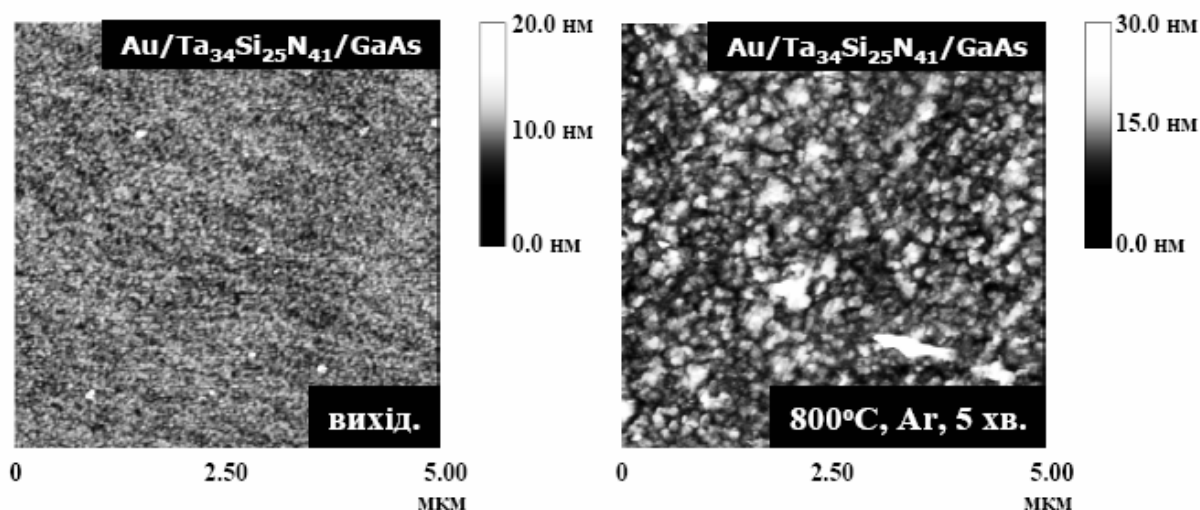


Рис.4.15 АСМ – зображення поверхні вихідних, та термооброблених при  $800^\circ\text{C}$  ( $\text{Ar}$ , 5 хв.), контактних структур  $\text{Au}/\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$ .

#### 4.3.2. $\text{Ag}/\text{бар'єр}/\text{GaAs}$ .

Для дослідження антидифузійних властивостей плівок  $\text{Ta-Si-N}$  в системі  $\text{Ag}/\text{бар'єр}/\text{GaAs}$ , верхні шари  $\text{Ag}$  товщиною  $\sim 115$  нм, були *d.c.* - магнетронно розпилені на бар'єрні плівки  $\text{Ta-Si-N}$  товщини  $\sim 100$  нм, попередньо реактивно розпилені на підкладках  $\text{GaAs}$  ( $1\times 1\text{ см}^2$ ). Технологія осадження плівок  $\text{Ag}$  та  $\text{Ta-Si-N}$ , підготовка напівпровідникових підкладок  $\text{GaAs}$ , та особливості термообробки, наведені в підрозділі 2.1.

Зміна поверхневого опору для структур Ag/Ta-Si-N/GaAs, внаслідок термообробок в потоці  $Ar$  в інтервалі температур від 400 до 800°C протягом 5 хв., представлена на рис.4.16. На рисунку, також представлено, зміну поверхневого опору для структури без дифузійного бар'єру Ag(~ 115 нм)/GaAs, викликаного температурними обробками.

Поверхневий опір для всіх вихідних структур  $R_s \sim 0.25$  Ом/□, відповідає питомому опору  $\rho \sim 2.875$  мкОм·см плівки срібла, товщини 115 нм. Ця величина, не набагато перевищує об'ємний питомий електроопір Ag ( $\rho_{Ag} \sim 1.6$  мкОм·см [77]), що є характерним для тонких плівок. Той факт, що розраховані з поверхневого опору  $R_s$  питомі опори співпадають, для вихідних Ag(~ 115 нм)/GaAs та Ag(~ 115 нм)/Ta-Si-N/GaAs структур, дозволяє стверджувати, що дифузійні бар'єри Ta-Si-N не впливають на величину поверхневого опору структур. Отже, зміна поверхневого опору контактних структур, повинна бути викликана процесами взаємодифузії в неї.

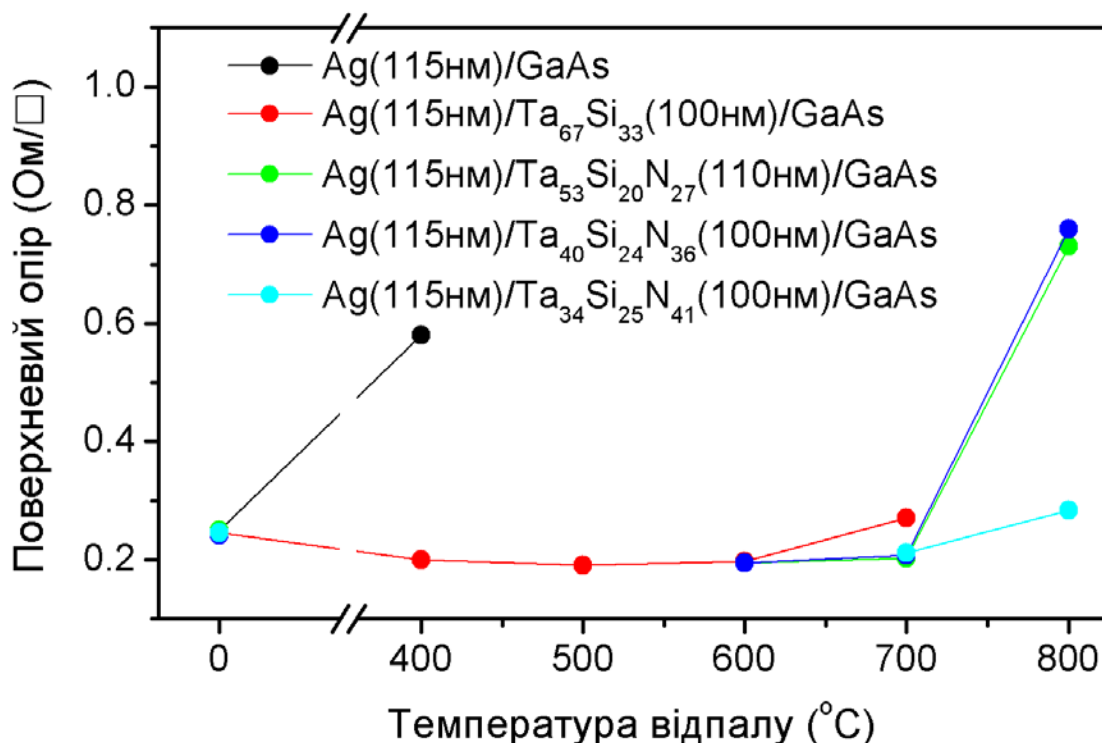


Рис.4.16 Поверхневий опір вихідних контактних структур Ag/Ta-Si-N/GaAs, та відпалених протягом 5 хв. ( $Ar$ ) в інтервалі температур 400 ÷ 800°C.

Низька евтектична температура системи Ag-Ga ( $540^{\circ}\text{C}$ ), та оптичне спостереження металургійній реакції Ag з GaAs, внаслідок відпалу вже при  $400^{\circ}\text{C}$ , пояснюють збільшення опору металізації Ag в два рази, для контактної структури Ag/GaAs (рис.4.16).

Термообробка при  $400^{\circ}\text{C}$  структури Ag/Ta-Si/GaAs, та при  $600^{\circ}\text{C}$  структур Ag/Ta-Si-N/GaAs, приводить до зменшення  $R_s$  на 20 %. Це зменшення не зв'язане з взаємодифузією чи хімічними реакціями в контактних структурах, а пояснюється зміною розміру зерен в плівках срібла.

В структурі Ag/бар'єр/GaAs, без-азотна плівка  $\text{Ta}_{67}\text{Si}_{33}$ , деградує при  $700^{\circ}\text{C}$ , при що свідчить збільшення поверхневого опору. Для контактних структур Ag/Ta-Si-N/GaAs, поверхневий опір залишається майже незмінним, до температури відпалу при  $700^{\circ}\text{C}$ . Збільшення  $R_s$  втричі, внаслідок термообробок при  $800^{\circ}\text{C}$ , для структур з бар'єрними плівками Ta-Si-N (N:  $27 \div 36$  ат.%), вказує на деградацію дифузійних бар'єрів. Це підтверджують результати резерфордівського оберненого розсіяння (ROP) від вихідних, та відпалених при  $800^{\circ}\text{C}$  структур Ag/ $\text{Ta}_{53}\text{Si}_{20}\text{N}_{27}$ /GaAs, спектри якого представлені на рис.4.17 (а). З рисунку видно, що відбувається взаємодифузія в контактній структурі, внаслідок відпалу при температурі  $800^{\circ}\text{C}$ , що пов'язано з деградацією дифузійного бар'єру  $\text{Ta}_{53}\text{Si}_{20}\text{N}_{27}$  (110 нм).

Спектри ROP для вихідної та відпаленої при  $700^{\circ}\text{C}$  структури Ag/ $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ /GaAs збігаються (рис.4.17, б), вказуючи на термічну стабільність дифузійного бар'єру. Поверхневий опір для цієї структури, дещо збільшується після термообробки при  $800^{\circ}\text{C}$ . На спектрах ROP від структури Ag/ $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ /GaAs, відпаленої при  $800^{\circ}\text{C}$ , не спостерігається різниця на двох інтерфейсах бар'єрної плівки. Як видно з рис.4.17 (б), термовідпал приводить лише до зменшення інтенсивності піка від Ag, що ймовірно пов'язано з структуро-морфологічними перетвореннями в плівці срібла.

АСМ зображення змін морфології поверхні вихідних, та термічно відпалених при  $800^{\circ}\text{C}$  контактних структур Ag/ $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ /GaAs, представлені на рис.4.18.

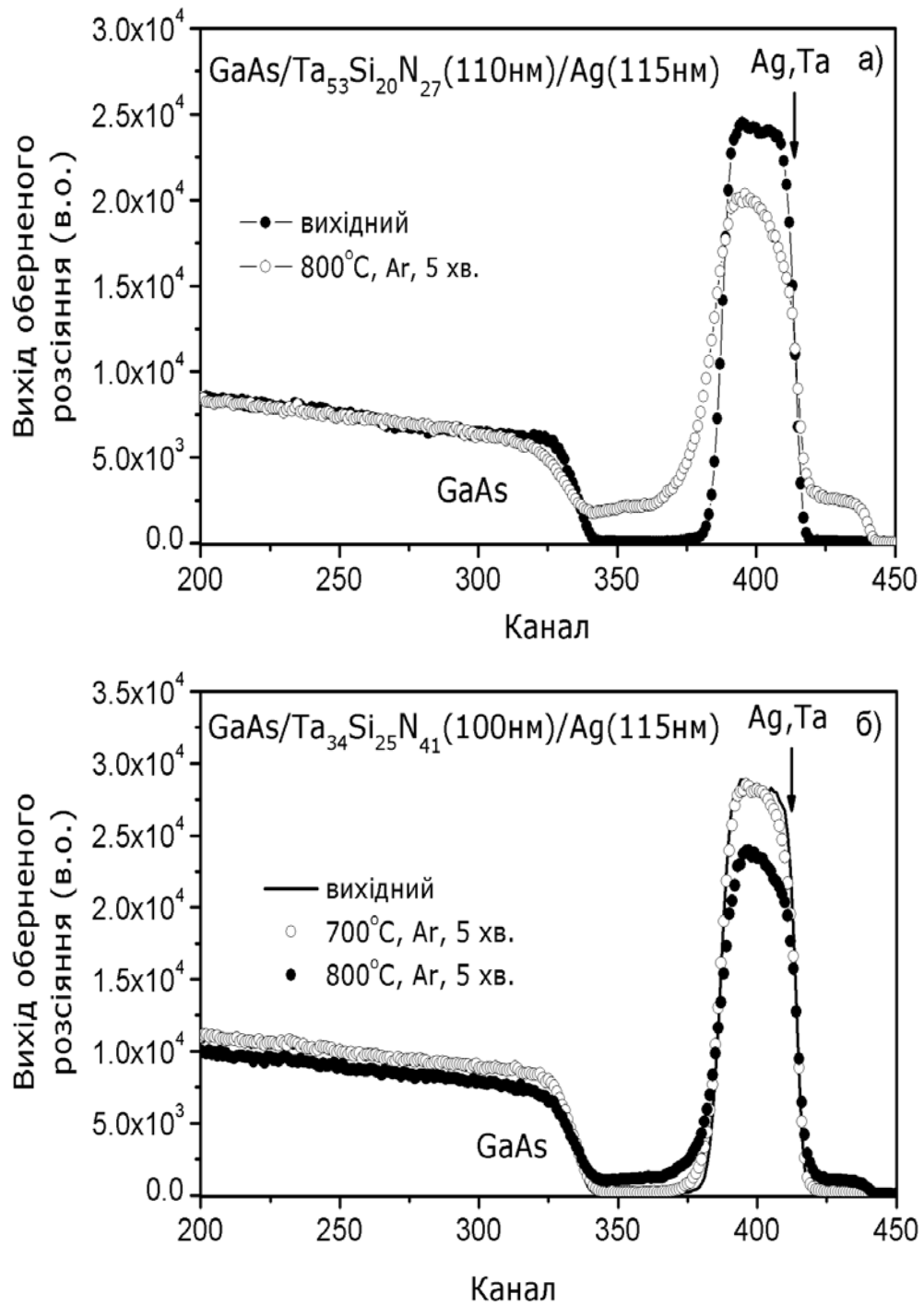


Рис.4.17 Спектри ROP іонів 2 MeV  $\text{He}^+$  від контактних структур: а)  $\text{Ag}/\text{Ta}_{53}\text{Si}_{20}\text{N}_{27}/\text{GaAs}$  перед та після відпалу при  $800^\circ\text{C}$  (Ar, 5 хв.); б)  $\text{Ag}/\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$  перед та після відпалу при 700 та  $800^\circ\text{C}$  (Ar, 5 хв.).

Поверхня вихідної структури досить гладка, з RMS шорсткістю  $\sim 1$  нм (рис.4.18, а). Після термічного відпалу ( $800^{\circ}\text{C}$ ), шорсткість поверхні збільшується до  $\sim 7$  нм, і співпадає з ростом зерен поверхні Ag, розміром  $\sim 500$  нм (рис.4.18, б). На АСМ зображеннях поверхні відпалених при  $800^{\circ}\text{C}$  структур, спостерігаються також кратери в глибині плівки Ag (рис.4.18, с). Середня густина цих кратерів в плівці, складає  $\sim 500$  на  $1\text{ мм}^2$ . Глибина кратерів такої ж величини що її товщина плівок Ag, що вказує на те, що вони пронизують тільки верхній шар срібла. Насправді, це добре узгоджується з результатом РОР від цих структур (рис.4.17, б), де на граничних інтерфейсах з дифузійним бар'єром, спостерігається термічна стабільність до  $800^{\circ}\text{C}$ . Ймовірно, що площа яку займають кратери приводить до незначного збільшення поверхневого опору (рис.4.16), а також до зменшення інтенсивності піка від Ag, на спектрах РОР (рис.4.17, б).

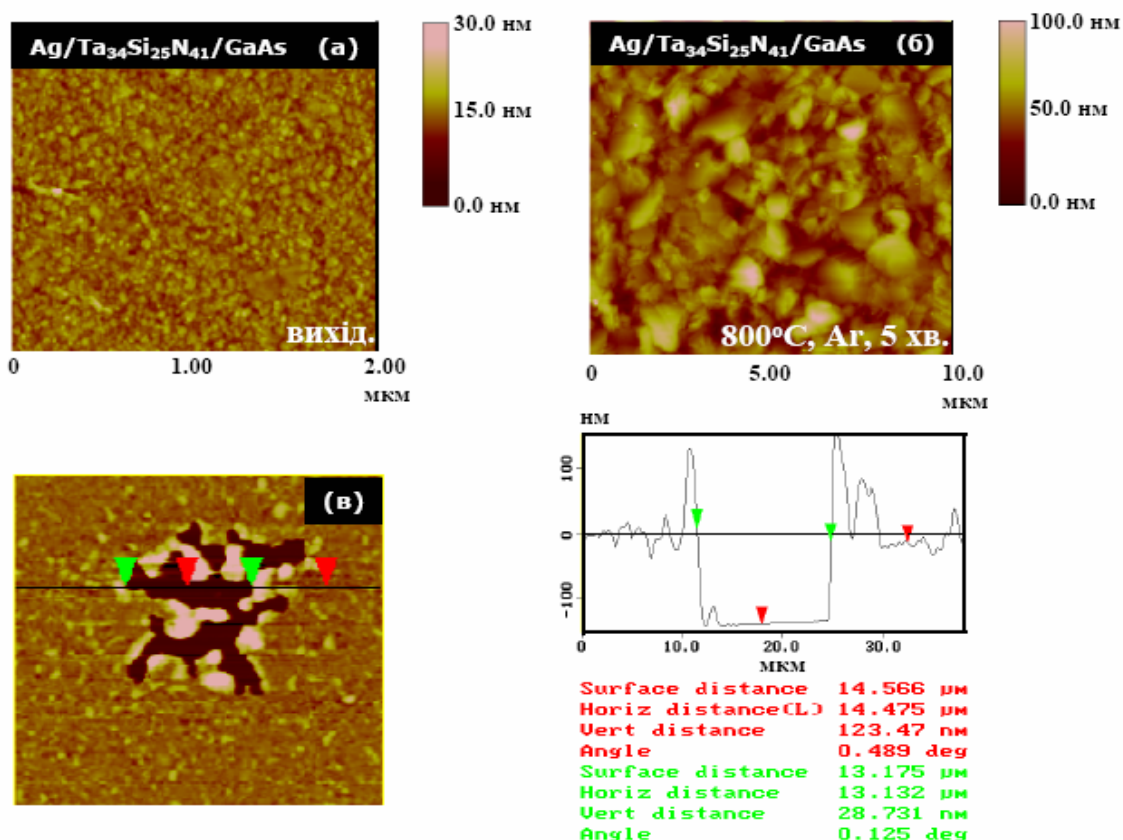


Рис.4.18 АСМ зображення поверхні структури  $\text{Ag/Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaAs}$ : а) вихідна; б) відпалена в потоці  $\text{Ar}$  при  $800^{\circ}\text{C}$  протягом 5 хв. Аналізована поверхня у випадку (в), складає  $40 \times 40\text{ мкм}^2$ .

#### 4.4. Дифузійні бар'єри Ta-Si-N в системі металізації на базі Au до GaN

Як було показано в попередньому підрозділі 4.3, оптимальними дифузійними бар'єрами в системах металізації на базі Au та Ag до GaAs, були тонкі плівки  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ . Тому, вони були вибрані і для дослідження в якості дифузійного бар'єру, в системі металізації на базі Au до GaN.

Для дослідження ефективності дифузійного бар'єру, були виготовленні структури типу  $\text{Au}/\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaN}$ , послідовним нанесення плівок  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$  ( $\sim 100$  нм) та Au ( $\sim 100$  нм) на напівпровідниковій підкладці GaN. Параметри осадження СКМ, та попередньої хімічної обробки поверхні GaN, детально описані в підрозділі 2.1. Вихідні, та термічно відпалені при  $800^\circ\text{C}$  (Ar, 5 хв.) контактні структури, характеризувалися вторинною іонною мас - спектрометрією (ВІМС) та просвічуючим електронним мікроскопом (ПЕМ).

Профілі розподілу компонент по глибині в вихідній та термічно відпаленій при  $800^\circ\text{C}$  структурі  $\text{Au}/\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaN}$ , отримані методом мас – спектрометрії вторинних іонів, представлені на рис.4.19. Порівнюючи профілі розподілу компонент в структурі на рис.4.19 (а, б), видно, що термічний відпал не приводить до значного перерозподілу елементів в контактній структурі. Спостерігається також різкість інтерфейсів  $\text{Au}/\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$  та  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaN}$ , в вхідних та термооброблених структурах. Незмінність форми профілів Au, вказує на те, що термічний відпал при  $800^\circ\text{C}$  не приводить до дифузії Au крізь тонку плівку  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$ . Отже, за результатами ВІМС, протягом термічного відпалу ( $800^\circ\text{C}$ ), процеси взаємодифузії в структурі  $\text{Au}/\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaN}$  обмежуються дифузійним бар'єром.

Для підтвердження термічної стабільності контактної структури, за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу (ПЕМ), зроблені мікрознімки поперечного перерізу інтерфейсів  $\text{Au}/\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}$  та  $\text{Ta}_{34}\text{Si}_{25}\text{N}_{41}/\text{GaN}$ .

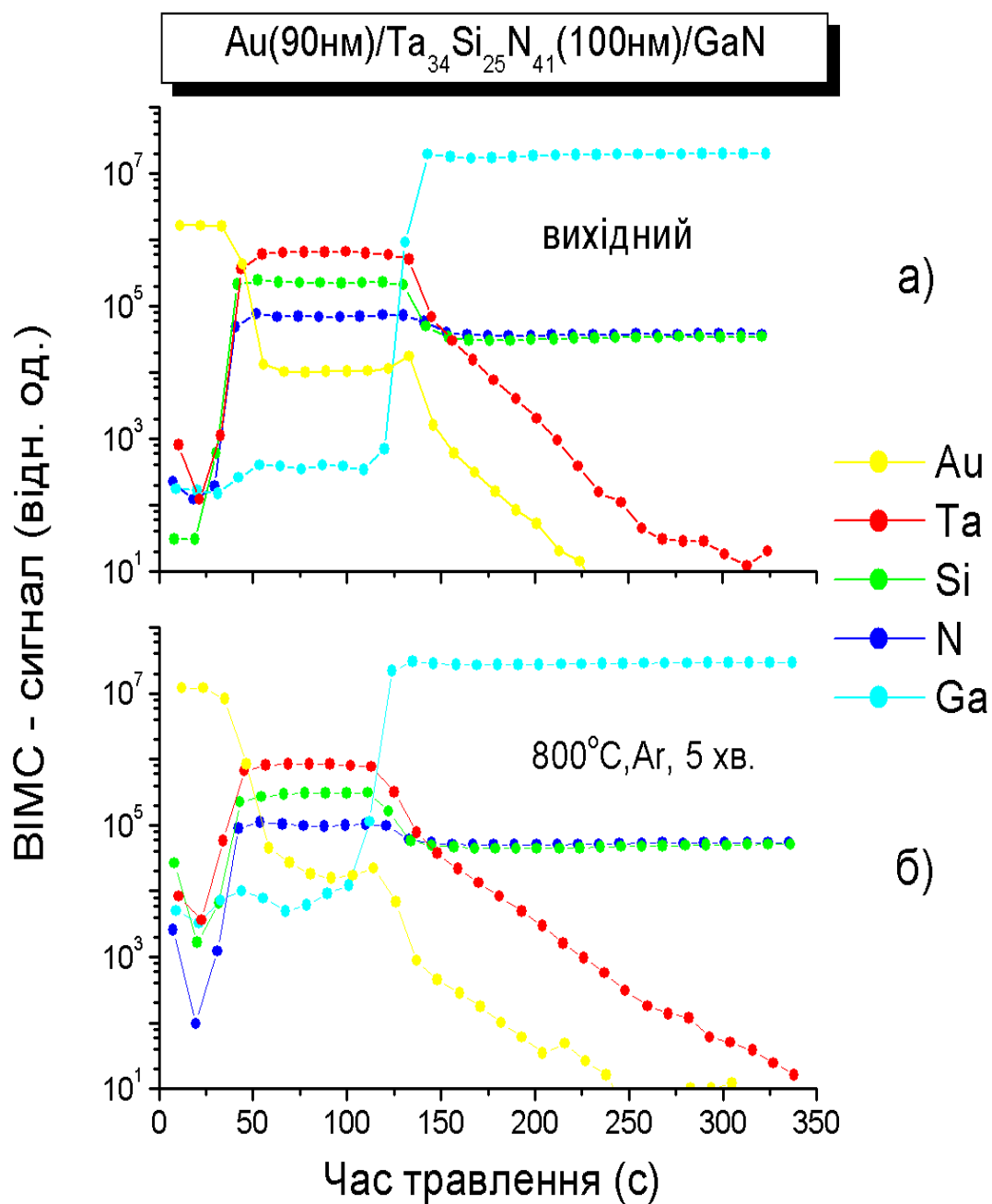


Рис.4.19 ВІМС - профілі розподілу компонент по глибині в контактних структурах Au( $\sim 100$  нм)/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>( $\sim 100$  нм)/GaN: а) вихідна; б) відпалена в потоці Ar при 800°C протягом 5 хв.



ПЕМ - зображення поперечного перерізу вихідної, та відпаленої протягом 5 хв. при температурі 800°C в потоці *Ar*, контактної структури Au/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>/GaN, представлені на рис.4.20. З рис.4.20 (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 перемішування між шарами, 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 плівок Au, які мають колоподібну мікроструктуру), та відпал при 800°C не привів до кристалізації плівки. Це узгоджується з результатами РД, які показали термічну стабільність аморфного стану плівок Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>, до термовідпалів при 900°C, включно.

Отже, ВІМС та ПЕМ результати, вказують на відмінні антидифузійні властивості тонких плівок Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub> в системі Au/бар'єр/GaN, до термообробок при 800°C протягом 5 хв. Тому, експериментальні результати вказують та підтверджують, що оптимальними дифузійними бар'єрами, в системах металізації Au, Ag – GaAs та Au – GaN, є тонкі плівки Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>.

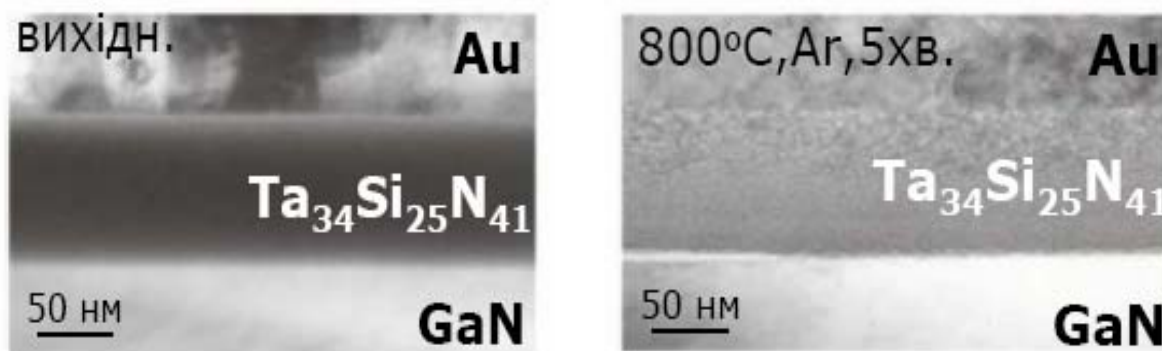


Рис.4.20 ПЕМ - мікроснімки поперечного перерізу контактних структур Au(~ 100 нм)/Ta<sub>34</sub>Si<sub>25</sub>N<sub>41</sub>(~ 100 нм)/GaN: а) вихідна; б) відпалена в потоці *Ar* при 800°C протягом 5 хв.

#### 4.5. Обговорення результатів

Проведені дослідження по реактивному В.Ч. – магнетронному розпиленні мішені  $Ta_5Si_3$ , в плазмі  $Ar/N_2$ , змінюючи потік азоту  $f_{N_2}$  від 0 до 20  $cm^3$ , при сталому потоці аргону ( $f_{Ar} = 100 cm^3$ ) та потужність на катоді  $P_{B.ч.} = 200$  Вт. Швидкість осадження плівок Ta-Si-N, складає  $\sim 35 \pm 3$  нм/хв., і змінюється в залежності від зміни сумарного тиску робочого газу ( $Ar - N_2$ ).

Як показано на рис.4.21 (а), збільшення вмісту азоту в розпилювальній плазмі, приводить до збільшення концентрації азоту від 0 до 50 ат.%, та до зменшення концентрації атомів Ta та Si в плівках Ta-Si-N. Очевидно, що це зв'язано із збільшенням кількості вбудованих атомів азоту, при збільшенні  $f_{N_2}$ . Цим, також пояснюється збільшення атомної густини плівок Ta-Si-N, при збільшенні вмісту азоту в розпилювальній плазмі. Треба також зазначити, що плівки містять меншу концентрацію атомів кремнію, по відношенню до його концентрації в мішені  $Ta/Si \approx 1.67$ . Причому, при збільшенні вмісту азоту концентрація атомів Si спочатку зменшується, після чого дещо збільшується. Окрім різниці в коефіцієнтах розпилення атомів Ta та Si, більш легкі атоми Si ( $m_{Si} = 28$  а.о.м. [77]), по відношенню до атомів Ta ( $m_{Ta} = 180.9$  а.о.м. [77]), розсіюються, та переважно повторно розпилюються з поверхні зростаючої плівки, іонами плазми, і швидкими нейтральними атомами  $Ar$  ( $m_{Ar} = 39.9$  а.о.м. [77]), відбитими мішенню. Крім цього, при більших величинах  $f_{N_2}$ , зменшення концентрації атомів аргону, та додавання азоту, якій приводить до утворення міцного зв'язку Si – N, перешкоджають повторному розпиленню атомів кремнію.

Як показали рентгенівські дослідження, на дифрактограмі від плівки розпиленої в без-азотній плазмі, спостерігається широке дифракційне „гало” [122],. Це вказує на те, що розпилення мішені  $Ta_5Si_3$ , в плазмі чистого  $Ar$ , приводить до формування на підкладці квазіаморфної плівки, яка складається з нанорозмірних зерен ( $\sim 4$  нм)  $TaSi_x$  фази. З збільшенням концентрації азоту в плівках, позиція дифракційних піків зміщується в сторону менших кутів,

напівширина піків збільшується та інтенсивність зменшується. Це вказує на аморфізацію плівки, при збільшенні концентрації N в неї, що фактично означає зміну близького порядку атомів Ta та Si (відстань між ними збільшується). Спостережні зміни, пояснюються „пасивацією” нанозерен  $TaSi_x$  атомами азоту, кількість яких збільшується при збільшенні  $f_{N2}$ . Цей процес, перешкоджає коалесценції зерен  $TaSi_x$ , та формуванню суцільної полікристалічної плівки Ta-Si-N. Ці міркування корелюють з результатами роботи [116], де проводилися дослідження плівок Ta-Si-N рентгенівською 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”, корелює із зміною складу та збільшенням питомого опору тонких плівок Ta-Si-N. Різке збільшення питомого опору та аморфність плівок з високою концентрацією N, пояснюється збільшенням в плівці вмісту фракції нітриду кремнію  $SiN_x$  (діелектрик/аморфний), та зменшенням фракції нітриду танталу  $TaN_x$  (провідник/полікристалічний) [123].

Дослідження термічної стабільності та антидифузійних властивостей плівок Ta-Si-N, в структурах Au-,Ag/бар'єр/GaAs та Au/бар'єр/GaN [123-125]., показали: 1) оптимальною є плівка яка містить 34 ат.% танталу, 25 ат.% кремнію, 41 ат.% азоту, з питомим опором 750 мкОм·см; 2) фазовий перехід аморфна – полікристалічна плівка, відбувається при температурі 1000°C; 3) плівка  $Ta_{34}Si_{25}N_{41}$  товщиною 100 нм, володіє винятковими дифузійно-бар'єрними властивостями, завдяки високо-метастабільної аморфної структури, до термообробок при 800°C.

Отже, як показано на потрійній діаграмі Ta-Si-N (рис.4.21, б):

1. плівки з області складу I, володіють полікристалічною структурою, і не можуть бути ефективними ДБ, завдяки низькотемпературній зерно-граничній дифузії компонент контактної структури;
2. плівки з області складу II, не можуть бути ефективними ДБ, оскільки мають низьку температуру кристалізації, з появою зерен, по границях

яких відбувається дифузій компонент структури;

3. плівки з області складу III, не можна використати в якості ДБ, оскільки мають питомим опір  $\gg 1000$  мкОм см;
4. залишається область складу плівок з оптимальними властивостями, які можуть бути ефективними ДБ.

Звідси впливає необхідність оптимізації процесу осадження, та характеристики властивостей тонких плівок Ta-Si-N, з метою отримання ефективних ДБ.

Виходячи з результатів проведених досліджень, запропоновано модель, яка узгоджується з описаною в роботах [6, 96], де дослідженні тонкі плівки Ta-Si-N, розглядаються як суміш нітриду танталу, вбудованого в нітрид кремнієву аморфну матрицю. Це фактично комбінація двох незмішувальних бінарних сполук, Ta-N та Si-N. Звідси і назва - “*mictamict alloys*”, яка походить від двох грецьких слів „*микто*” (суміш) та „*микто*” (чистий), що в комбінації дали “*mictamict*”, яке описує перемішування незмішувальних композитів.

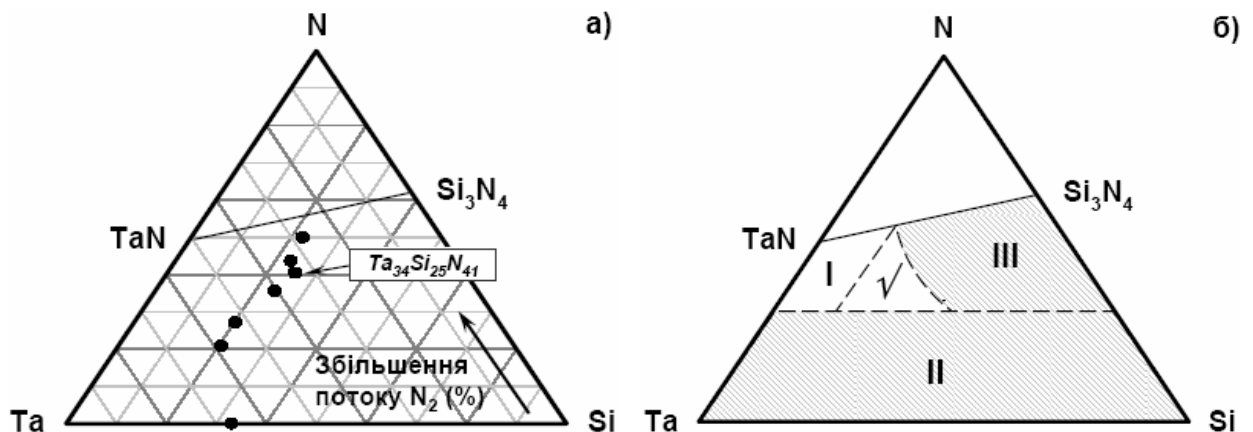


Рис.4.21 Потрійна фазова діаграма плівок Ta-Si-N: а) зміна складу досліджуваних плівок із зміною величини  $f_{N_2}$ ; б) I - область складу з полікристалічною структурою плівок; II - область складу з низькою термостабільністю плівок; III – область складу з великим питомим опором плівок.

### Короткі висновки

В результаті магнетронного розпилення мішені  $Ta_5Si_3$ , в плазмі чистого  $Ar$  та суміші  $Ar/N_2$  встановлено, що:

1. збільшення потоку азоту  $f_{N_2}$  в розпилювальній камері, приводить до збільшення концентрації азоту, зменшення концентрації  $Ta$  та  $Si$ , збільшення атомної густини плівок  $Ta-Si-N$ , що пояснюється інтенсивним вбудовуванням в плівках атомів азоту, з газової суміші  $Ar/N_2$ ;
2. збільшення концентрації азоту в плівках  $Ta-Si-N$ , приводить до структурних перетворень (нанокристалічна  $\rightarrow$  аморфна плівка), зміни близького порядку атомів  $Ta$  та  $Si$ , що пояснюється „пасивацією” нанозерен  $TaSi_x$  атомами азоту, яке перешкоджає їх коалесценції та формуванню полікристалічної структури;
3. показано, що збільшення вмісту  $N$  в плівках, приводить до збільшення їх питомого опору, температури кристалізації, термічної стабільності ДБ на їх основі, і оптимальною є плівка  $Ta_{34}Si_{25}N_{41}$ , яка має питомий опір  $750 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ , температуру кристалізації  $1000^\circ\text{C}$ , та запобігає взаємодифузії між  $Au$ -,  $Ag$  –  $GaAs$ , а також між  $Au$  –  $GaN$ , до термообробок при  $800^\circ\text{C}$ ;
4. запропоновано модель, де плівки  $Ta-Si-N$  розглядаються як суміш нітриду танталу вбудованого в нітрид кремнієву аморфну матрицю, на підставі якої пояснюється збільшення питомого опору, термічної стабільності плівок при збільшенні в них концентрації  $N$ , збільшенням вмісту фракції  $SiN_x$  (діелектрик/аморфний), та зменшенням фракції  $TaN_x$  (провідник/полікристалічний).

## 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) → квазіаморфна → 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  $W_{64}Ti_{16}N_{20}$ , з псевдо аморфною структурою, та низьким питомим електроопором ( $\sim 255$  мкОм·см).
3. Виявлено, що вбудовуванням атомів азоту в плівках Ta-Si-N, приводить до структурного переходу нанокристалічна → аморфна плівка, якій пояснюється „пасивацією” нанозерен  $TaSi_x$  атомами азоту, а також до збільшення їх питомого опору та атомної густини. Експериментально встановлено, що тонкі плівки  $Ta_{34}Si_{25}N_{41}$ , 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  $\text{SiN}_x$  (діелектрик/аморфний), та зменшенням фракції нітриду танталу  $\text{TaN}_x$  (провідник/полікристалічний).

5. На потрібній 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  $900^\circ\text{C}$ .
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  $\text{SiN}_x$  (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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖНРЕЛ

1. Тонкие поликристаллические и аморфные пленки. Физика и применения / Под ред. Л. Казмерски: Пер. с англ. - М.: Мир, 1983. - 304 с.
2. Топфер М. Микроэлектроника Толстых пленок: Пер. с англ. - М.: Мир, 1973. - 259 с.
3. Nicolet M.-A. Diffusion barriers in thin films // Thin Solid Films. - 1978. - Vol. 52. - P. 415-443.
4. Шур М. Современные приборы на основе арсенида галлия: Пер. с англ. - М.: Мир, 1991. - 632 с.
5. Nicolet M.-A. Diffusion barriers in semiconductor contact technology // Defect and Diffusion Forum. - 1997. - Vol. 143-147. - P. 1271-1284.
6. Nicolet M.-A. High metastable amorphous or near-amorphous ternary films (mictamict alloys) // Microelectron. Eng. - 2001. - Vol. 55. - P. 357-367.
7. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: Пер. с англ. - 2-е перераб. и доп. изд. - М.: Мир, 1984. - 456 с.
8. Wittmer M. Barrier layers: principles and applications in microelectronics // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1984. - Vol. 2. № 2. - P. 273-280.
9. Murarka S.P. Advanced materials for future interconnections of the future need and strategy // Microelectron. Eng. - 1997. - Vol. 37/38. - P. 29-37.
10. Morkos H., Strite S., Gao., Lin M.E., Sverdlov B., Burns M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies // J. Appl. Phys. - 1994. - Vol. 76. № 3. - P. 1363-1398.
11. Межфазные взаимодействия и механизмы деградации в структурах металл-InP и металл-GaAs / Венгер Е.Ф., Конакова Р.В., Коротченко Г.С., Миленин В.В., Руссу Э.В., Прокопенко И.В. - К.: Информ.-изд. отдел ИФН НАН Украины, 1999. - 233 с.
12. Nicolet M.-A. Thin-film diffusion barriers for metal-semiconductor contacts / Tungsten and other refractory metals for VLSI applications (Ed. Broadent E.K.) // Mat. Res. Soc. - 1987. - P. 19.



13. Wang S-Q., Suthar S., Hoefflich K., Burrow B.J. Diffusion barriers properties of TiW between Si and Cu // J. Appl. Phys. - 1993. - Vol. 73. - P. 2301.
14. Гольдберг Ю.А. Омические контакты металл-полупроводник  $A^3B^5$ : методы создания и свойства // ФТП. - 1994. - Т. 28, № 10. - С. 1681-1698.
15. Wyrfl J., Ambrosimova V., Hilsenbeck J., Nebauer E., Reiger W., Trankle G. Reliability considerations of III-nitride microelectronic devices // Microelectronics Reliability. - 1999. - Vol. 39. - P. 1737-1757.
16. Barca A.G., Ren F., Zolper J.C., Pearton S.J. A survey of ohmic contacts to III-V compound semiconductors // TSF. - 1997. - Vol. 308/309. - P. 599-606.
17. Reid J.S. Amorphous ternary diffusion barriers for silicon metallizations: Ph.D. thesis. - California Inst. of Technology. - Pasadena, California. - 1995.
18. Nicolet M.-A. Ternary amorphous metallic thin films as diffusion barriers for Cu metallization // Applied Surface Science. - 1995. - Vol. 91. - P. 269-276.
19. Sun X. I. Reactively sputtered Ti-Si-N thin films for diffusion barrier applications II. Oxidation, diffusion and crystallization of an amorphous  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  alloys: Ph.D. thesis. - California Institute of Technology. - Pasadena, California. - 1997.
20. Philibert J. Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids: Les Editions de Physique, France. -1991.
21. Laurila T. Tantalum-based diffusion barriers for copper metallization: Ph.D. thesis. - Helsinki University of Technology. - Espoo, Finland. - 2001.
22. Brown M., Ashby M.F. Correlations and diffusion constants // Acta Metall. - 1980. - Vol. 28. - P. 1085.
23. Kirsch R.G., Poate J.M., Eibschutz M. Interdiffusion mechanisms in Ag-Au thi-film couples // Appl. Phys. Lett. - 1976. - Vol. 29. - P. 772-775.
24. Harris J.M., Lugujjo E., Campisano S.U., Nicolet M.-A., Shima R. Studies on the  $Al_2O_3$ -Ti-Mo-Au metallization system // J. Vac. Sci. Technol. - 1975. - Vol. 12. № 1. - P. 524-527.
25. Tu K.N., Rosenberg R. Mass transport in layered polycrystalline thin films // Thin Solid Films. - 1972. - Vol. 13. - P. 163-167.

26. Piotrowska A. Making ohmic contacts to III-V semiconductors devices: the role of interfacial reactions in ohmic contact formation // *Electron Technology*. - 1991. - Vol. 24. № 3/4. - P. 3-44.
27. Kolawa E., So F.C.T., Tandon J.L., Nicolet M.-A. Reactively sputtered W-N films as a diffusion barriers in GaAs metallizations // *J. Electrochem. Soc.* - 1987. - Vol. 134. № 7. - P. 1759-1763.
28. Nowicki R.S., Wang I. Improvement of the diffusion barrier properties of rf-sputtered molybdenum // *J. Vac. Sci. Techn.* - 1978. - Vol. 15. № 2 - P. 235.
29. Noel J.P., Houghton D.C., Este G., Shepherd F.R., Plattner H. Characteristics of dc magnetron, reactively sputtered  $TiN_x$  films for diffusion barriers in III-V semiconductor metallization // *J. Vac. Sci. Technol. A*. - 1984. - Vol. 2. № 2. - P. 284-287.
30. Guziewicz M. Zastosowanie cienkich warstw azotkow i borkow metali trudnotopliwych w technologii kontaktow omowych na baize zlota do zwiazkow polprzewodnikowe III-V: Rozprawa doktorska. – Instytut Technologii Elektronowej. - Warszawa, Polska. - 2001.
31. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга: Пер. с англ. – Т.1. М.: Сов. радио, 1977. - 664 с.
32. Венгер Е.Ф., Миленин В.В., Ермолович И.Б., Конакова Р.В., Иванов В.Н., Войчиховский Д.И. Особенности формирования и термическая стабильность контактов, образованных боридами и нитридами титана с арсенидом галлия // *ФТП*. - 1999. - Т. 33, № 8. - С. 948 -953.
33. Миленин В.В., Конакова Р.В., Иванов В.Н., Бекетов Г.В., Полудин В.И., Ермолович И.Б. Особенности формирования и термостабильность многослойных невыпрямляющих контактов n-GaAs с антидиффузионными барьерами на основе  $TiB_x$  и Mo // *ЖТФ*. - 2000. - Т. 70, № 11. - С. 80 -85.
34. Merkel U., Nebauer E., Mai M. Ohmic behaviour of Au/WSiN/(Au,Ge,Ni)-n-GaAs systems // *Thin Solid Films*. - 1992. - Vol. 217. - P. 108-112.
35. Whipple G.H., Thompson M.G., Kulkarni A.K. Effekt of annealing on

- electrical and structural properties of rf-sputtered TaSi<sub>2</sub> Schottky contacts to GaAs // J. Appl. Phys. - 1988. - Vol. 64. № 5. - P. 2519-2522.
36. Jozefowicz J.Y., Rensch D.B. High thermal stable of W/GaAs interface and application to metal-semiconductor field effect transistors and digital circuits // J. Vac. Sci. Technol. B. - 1987. - Vol. 5. № 6. - P. 1707-1715.
  37. Shapirrio J., Finnegan J., Lux R., Fox D., Kwiatkowski J. TiB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub> diffusion barriers in GaAs ohmic contact technology // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1985. - Vol. 3. № 6. - P. 2255-2258.
  38. Guziewicz M., Piotrowska A., Kaminska E., Golaszewska K., Turos A., Mizera E., Winiarska A., Szade J. Characteristics of sputter-deposited TiN, ZrB<sub>2</sub> and W<sub>2</sub>B diffusion barriers for advanced metallizations to GaAs // Solid-State Electronics. - 1999. - Vol. 43. - P. 1055-1061.
  39. Asai K., Sugahara H., Matsuoka Y., Tokomitsu M. Reactively sputtered WSiN film suppresses As and Ga outdiffusion // J. Vac. Sci. Technol. B. - 1988. - Vol. 6. № 5. - P. 1526-1529.
  40. Molarius J.M., Morishita K., Kolawa E., Nicolet M.-A. Encapsulations of GaAs and GaAs-Pd in furnace annealing // Vacuum. - 1990. - Vol. 41. № 4-6. - P. 1029-1032.
  41. Molarius J.M., Kolawa E., Morishita K., Nicolet M.-A., Tandon J.L., Leavitt J.A., McIntyre L.C. Tantalum-based encapsulants for thermal annealing of GaAs // J. Electrochem. Soc. - 1991. - Vol. 138. № 3 - P. 834-837.
  42. Piotrowska A., Kaminska E., Barcz A., Golaszewska K., Wrzesinska H., Piotrowski T., Dynowska E., Jakela R. Stable ohmic contacts on GaAs and GaN devices for high temperatures // Mat. Res. Soc. Proc. - 2003. - Vol. 743. - P. L11.57.1- L11.57.6.
  43. Kaminska E., Piotrowska A., Szczesny A., Kuchuk A. et al. Thermally stable Ru-Si-O gate electrode for AlGaIn/GaN HEMT // Phys. Stat. Sol.(c) - 2005. - Vol. 2. № 3. - P. 1060-1064.
  44. Kaminska E., Golaszewska K., Piotrowska A., Kuchuk A., Kruszka R., Papis E., Szeloch R., Janus P., Gotszalk T., Barcz A. Study of long-term stability of

- ohmic contacts to GaN // Phys. Stat. Sol.(c) - 2004. - Vol. 1. № 2. - P. 219.
45. Jang H.W., Lee J.L. Transparent Ohmic contacts of oxidized Ru and Ir on p-type GaN // J. Appl. Phys. – 2004. - Vol. 93. № 9. – P. 5416-5421.
  46. Metallization: Theory and practice for VLSI and ULSI / Murarka S.P. - Butterworth-Heinemann. - 1993.
  47. Расчет и конструирование микросхем. Ю.М. Калниболотский, Ю.В. Королев, Г.И. Богдан, В.С. Рогоза: - К.: Вища школа, 1983. - 279 с.
  48. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982.-72 с.
  49. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. - М.: Энергоатомиздат, 1989.-328 с.
  50. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Ионное травление микроструктур. - М.: Советское радио, 1979.
  51. Valdes L. B. Resistivity measurements on germanium for transistors // Proceedings of the IRE. - 1954. - Vol. 42. № 2. - P. 420-427.
  52. Smits F.M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe // The Bell System Technical Journal. – 1958. – Vol. 37. P. 711-718.
  53. Stoney G.G. / Proc. Roy. Soc. London Ser. A. – 1909. - Vol. 82. - P. 172.
  54. Doolittle L.R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research B. B. – 1985. – Vol. B9. № 3. – P. 344-51.
  55. Chu W.K., Mayer J.W., Nicolet M.-A. Backscattering Spectroscopy. Academic Press, New York, 1978.
  56. Ziegler J.F., Chu W.K. Stopping cross sections and backscattering factors for  $^4\text{He}$  ions in matter:  $Z = 1-92$ ,  $E(^4\text{He}) = 400-4000$  keV // Atomic data and nuclear data tables. - 1974. - Vol. 13. - P. 463-489.
  57. G.Amsel, D.David. La microanalyse de l'azote par l'observation directe de réactions nucléaires applications // Revue de Phys. Appliquée. – 1969. - P. 383.

58. Benninghoven, F. G. Rudenauer, and H. W. Werner, Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends. Wiley, New York, 1987.
59. Бублик В.Т., Дубровина А.Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. - М.: Металлургия, 1978.-272 с.
60. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data. - Newtown Square, PA. - 2005.
61. Katcki J., Ratajczak J., Malag M., Piskorski M. [in.]: Microscopy of Semiconducting Materials 1995 (A.G. Cullis, A. Staton-Bevan. Eds.). - Inst. Phys. Ser. 146. Inst. Phys. – Bristol. – 1995. –P. 273-276.
62. Piotrowska A. Gold-based ohmic contacts to III-V semiconductor compounds: Ph.D. thesis. - Institute of Electron Technology. - Warszawa, Poland. - 1993.
63. Тугоплавкие соединения (справочник) / Под ред. Г.В. Самсонова, И.М. Вилицкого: - 2-е изд. Москва.: Металлургия, 1976. - 560 с.
64. Suh B.S., Lee Y.J., Hwang J.S., Park C.O. Properties of reactively sputtered  $WN_x$  as Cu diffusion barrier // Thin Solid Films - 1999. - Vol. 348. - P. 299.
65. Chen K., Yu Y., Mu H., Luo E.Z., Sundravel B., Wong S.P., Wilson I.H. Preferential oriented and amorphous Ti, TiN and Ti/TiN diffusion barrier for Cu prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) // Surf. Coat. Technol. - 2002. - Vol. 151/152. - P. 434-439.
66. Pokela P.J., Kolawa E., Ruiz R., Reid J.S., Nicolet M.-A. Thermal stability and the failure mechanism of the Al/ $W_{76}N_{24}$ /Au metallization // Thin Solid Films - 1992. - Vol. 208. - P. 33-37.
67. Nam K.T., Datta A., Kim S.H., Kim K.B. Improved diffusion barrier by stuffing the grain boundaries of TiN with a thin A interlayer for Cu metallization // Appl. Phys. Lett. - 2001. - Vol. 79. № 16. - P. 2549-2551.
68. Nowicki R.S., Harris J.M., Nicolet M.-A., Mitchell I.V. Studies of the Ti-W/Au metallization on aluminum // Thin Solid Films. - 1978. - Vol. 53. - P. 195-205.

69. Oparowski J.M., Sisson R.D., Biederman Jr., and R.R. The effect of processing parameters on the microstructure and properties of sputter-deposited TiW thin film diffusion barriers // *Thin Solid Films*. - 1987. - Vol. 153. - P. 313-328.
70. Dirks A.G., Wolters R.A.M., Nellissen A.J.M. On the microstructure-property relationship of W-Ti(N) diffusion barriers // *Thin Solid Films*. - 1990. - Vol. 193/194. - P. 201-210.
71. Dirks A.G., Wolters R.A.M., De Vierman A.E.M. Columnar microstructures in magnetron-sputtered refractory metal thin films of tungsten, molybdenum, and W-Ti(N) // *Thin Solid Films*. - 1992. - Vol. 208. - P. 181-188.
72. Vieira M.T., Pereira C.M., Castanho J.M. The influence of nitrogen on the mechanical behavior of multilayered coatings // *Surf. Coat. Technol.* - 2000. - Vol. 131. - P. 417-421.
73. 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.
74. Shaginyan L.R., Han J.G. Role of the composition and type of film-forming species in film structure formation // *Thin Solid Films*. - 2004. - Vol. 458. - P. 186-190.
75. Musil J., Baroch 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.
76. Musil J., Polakova H., Suna J., Vlcek J. Effect of ion bombardment on properties of hard reactively sputtered Ti(Fe)N<sub>x</sub> films // *Surf. Coat. Technol.* - 2004. - Vol. 177/178. - P. 289-298.
77. Физико-химические свойства элементов (справочник) / Под ред. Г.В. Самсонова: - Киев.: Наукова думка, 1965. - 807 с.
78. Sun X.I., Reid J.S., Kolawa E., Nicolet M.-A. Reactively sputtered Ti-Si-N films I. Physical properties // *J. Appl. Phys.* - 1997. - Vol. 81. № 2. - P. 656.

79. Структура и свойства металлов и сплавов (справочник) / Под ред. О.М. Барабаша, Ю.Н. Коваля: - Киев.: Наукова думка, 1986. - 598 с.
80. Kattelus H.P., Kolawa E., Afolter K., Nicolet M.-A. Sputtered W-N diffusion barriers // J. Vac. Sci. Technol. A. - 1985. - Vol. 3. № 6. - P. 2246-2254.
81. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга: Пер. с англ. – Т.2. М.: Сов. радио, 1977. - 768 с.
82. Misina M., Shaginyan L.R., Macek M., Panjan P. Energy resolved ion mass spectroscopy of the plasma during reactive magnetron sputtering // Surf. Coat. Technol. - 2001. - Vol. 142/144. - P. 348-354.
83. 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.
84. 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.
85. Bergstrom D.B., Tian F., Petrov I., Moser J., Green J.E. Origin of compositional variations in sputter-deposited  $Ti_xW_{1-x}$  diffusion barrier layers // Appl. Phys. Lett. - 1995. - Vol. 67. № 21. - P. 3102-3104.
86. Hubner R., Hecker M., Mattern N., Hoffmann V., Wetzig K., Wenger Ch., Engelmann H.-J. Wenzel Ch., Zschech E. Degradation mechanisms of Ta and Ta-Si diffusion barriers during thermal stressing // Thin Solid Films. - 2004. - Vol. 458. - P. 237-245.
87. Holloway K., Fryer P.M., Cabral C., Harper Jr., J. M. E., Bailey P.J., Kelleher K.H. Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon: Failure mechanism and effect of nitrogen additions // J. Appl. Phys. - 1992. - Vol. 71. № 11. - P. 5433-5444.
88. Hecker M., Fischer D., Hoffmann V., Engelmann H.-J., Voss A., Mattern N., Wenzel C., Vogt C., Zschech E. Influence of N content on microstructure and

- thermal stability of Ta–N thin films for Cu interconnection // *Thin Solid Films*. - 2002. - Vol. 414. - P. 184-191.
89. Hubner R., Hecker M., Mattern N., Hoffmann V., Wetzig K., Wenger Ch., Engelmann H.-J., Wenzel Ch., Zschech E., Bartha J.W. Structure and thermal stability of graded Ta–Ta<sub>N</sub> diffusion barriers between Cu and SiO<sub>2</sub> // *Thin Solid Films*. - 2003. - Vol. 437. - P. 248-256.
  90. Laurila T., Molarius J., Kivilahti J.K. Interfacial reactions in the Si/TaC/Cu system // *Microelectronic Engineering*. - 2004. - Vol. 71. - P. 301-309.
  91. Lin S.-T., Kuo Y.-L., Lee C. Characteristics of sputtered TaB<sub>x</sub> thin films as diffusion barriers between copper and silicon // *Applied Surface Science*. – 2003. – Vol. 220. - P 349–358.
  92. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films // *Vacuum*. – 2000. – Vol. 57. – P. 1-30.
  93. Болтовец Н.С., Иванов В.Н., Конакова Р.В., Кудрик Я.Я., Литвин О.С., Литвин П.М., Миленин В.В. Межфазные взаимодействия и особенности структурной релаксации в контактах TiB<sub>x</sub> – n-GaAs (InP, GaP, 6H-SiC), подвергнутых активным обработкам // *ФТП*. – 2004. - Т. 38, № 7. - С. 769-774.
  94. Kryshataba T.G., Palacios Gomeza J., Lytvyn P.M., Lytvyn O.S. The influence of TiB -thin film thickness on metal - GaAs structural characteristics // *Thin Solid Films*. - 2000. - Vol. 373. - P. 79-83.
  95. Boltovets N.S., Ivanov V.N., Konakova R.V., Kurakin A.M., Milenin V.V., Soloviev E.A., Verimeychenko G.M. Technology and experimental studies of contacts for microwave diodes based on interstitial alloys // *SQO*. – 2001. Vol. 4. № 2. - P. 93-1050.
  96. Nicolet M.-A. Reactively sputtered ternary films of the type TM-Si-N and their properties (TM - transition metal) // *Vacuum*. - 2000. - Vol. 59. - P. 716.
  97. Nicolet M.-A. Amorphous thin films for diffusion barriers in microelectronic devices // *TMS conference Proc.* – Pittsburg, USA. – 1994. – P. 225-234.



98. Brizoual L.Le., Guilet S., Lemperiere G., Granier A., Coulon N., Lancin M., Turban G. Analysis of Ti-Si-N diffusion barrier films obtained by r.f. magnetron sputtering // *Microelectronic Engineering*. – 2000. - Vol. 50. – P. 509-513.
99. Kim S.H., Kim J.K., Kim K.H. Influence of deposition conditions on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N films by DC reactive magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2002. - Vol. 420/421. - P. 360.
100. Zeman H., Musil J., Zeman P. Physical and mechanical properties of sputtered Ta-Si-N films with a high ( $>> 40$  at%) content of Si // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2004. – Vol. 22. № 3. – P. 646 – 649.
101. Pinnow C.U., Bicker M., Geyer U., Schneider S., Goerigk G. Decomposition and nanocrystallization in reactively sputtered amorphous Ta-Si-N thin films // *J. Appl. Phys.* - Vol. 90. № 4. - P. 1986-1991.
102. Sun X., Kolawa E., Im S., Garland C., Nicolet M-A. Effect of Si in reactively sputtered Ti-Si-N films on structure and diffusion barrier performance // *Appl. Phys. A*. – 1997. – Vol. 65. – P. 43-45.
103. Sun X., Reid J.S., Kolawa E., Nicolet M-A. Reactively sputtered Ti-Si-N films. I. Physical properties // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 81. № 2 – P. 656.
104. Sun X., Reid J.S., Kolawa E., Nicolet M-A. Reactively sputtered Ti-Si-N films. II. Diffusion barriers for Al and Cu metallizations on Si // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 81. № 2 – P. 664-671.
105. Nicolet M.-A. A case for Mictamict alloys // *Microtechnique meeting*. – Buchs, Switzerland. – 1999. – P. 9.1-9.6.
106. Kolawa E., Molarius J.M., Nieh C.W., Nicolet M.-A. Amorphous Ta-Si-N thin-film alloys as diffusion in Al/Si metallizations // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 1990. – Vol. 8. № 3. – P. 3006 – 3010.
107. Halperin L.E., Bartur M., Kolawa E., Nicolet M.-A. Silicon Schottky barriers and p-n junctions with highly stable aluminum contact metallization // *IEEE Electron Devices Letters*. – 1991. – Vol. 12. № 6. – P. 309 – 311.

108. Kolawa E., Pokela P.J., Reid J.S., Chen J.S., Ruiz R.P., Nicolet M.-A. Sputtered Ta-Si-N diffusion barriers in Cu metallizations for Si // IEEE Electron Devices Letters. – 1991. – Vol. 12. № 6. – P. 321 – 323.
109. Kolawa E., Pokela P.J., Reid J.S., Chen J.S., Nicolet M.-A. Amorphous Ta-Si-N diffusion barriers in Si/Al and Cu/Si metallizations for Si // Applied Surface Science. - 1991. - Vol. 53. - P. 373-376.
110. Kolawa E., Chen J.S., Reid J.S., Pokela P.J., Nicolet M.-A. Tantalum-based diffusion barriers in Si/Cu VLSI metallizations // J. Appl. Phys. - 1991. - Vol. 70. № 3. - P. 1369-1373.
111. Nah J.W., Hwang S.K., Lee C.M. Development of a complex heat resistant coating based on (Ta, Si)N by reactive sputtering // Mater. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 62. – P. 115 – 121.
112. Chung C.K., Su P.J. Material characterization and nanohardness measurement of nanostructured Ta-Si-N film // Surf. Coat. Techn. - 2004. - Vol. 188/189. – P. 420–424.
113. Linder C., Dommann A., Staufert G., Nicolet M.-A. Ternary Ta-Si-N films for sensors and actuators // Sensors & Actuators. - 1997. - Vol. A61. – P. 387.
114. Greillat M.-A., Linder C., Dommann A., Staufert G., Rooij N.F., Nicolet M.-A. Surface-micromachined Ta-Si-N beams for use in micromechanics // J. Micromech. Microeng. – 1998. - Vol. 8. – P. 388 – 90.
115. Dauksher W.J., Resnick D.J., Cummings K.D., Baker J., Gregory R.B., Theodore N.D., Chan J.A., Johnson W.A., Mogab C.J., Nicolet M.-A., Reid J.S. Method for fabricating a low stress x-ray mask using annealable amorphous refractory compounds // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1995. – Vol. 13. № 6. – P. 3103 – 3108.
116. 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.

117. Zhang J., Venkrataman R., Wilson T., Fiodalice R., Gregory R., Wietzman E. PVD Ti-Si-N films process development for cooper interconnect applications // MRS. - 1998. - Vol. 514. - P. 513-519.
118. Lee Y.J., Suh B.S., Park C.O. Co-sputter deposited Ta-Si diffusion barrier between Si and Cu: the effects of Si content on the barrier property // Thin Solid Films. - 1999. - Vol. 357. - P. 237-241.
119. Fischer D., Scherg T., Bauer J.G., Schulze H.J, Wenzel C. Study of Ta-Si-n thin films for use as barrier layer in cooper metallizations // Microelectron. Eng. - 2000. - Vol. 50. - P. 459-464.
120. Hubner R., Hecker M., Mattern N., Voss A., Acker J., Hoffmann V., Wetzig K., Engelmann H.-J., Zschech E., Heuer H., Wenzel Ch. Influence of nitrogen content on the crystallization behavior of thin Ta-Si-N diffusion barriers // Thin Solid Films. - 2004. - Vol. 468. - P. 183-192.
121. Ivanov E. Evaluation of tantalum silicide sputtering target materials for amorphous Ta-Si-N diffusion barrier for Cu metallization // Thin Solid Films. – 1998. – Vol. 332. - P. 325-328.
122. 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.
123. 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.
124. 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.
125. 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.

**СПИСОК ПРАЦЬ**

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., Голасзевська К., Якієла Р., Литвин О.С., Корчевой А.А. Исследование термической стабильности пленок TaSi<sub>x</sub> на подложках GaAs. // Матеріали IX 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  $A^{III}-B^V$ . // 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  $Ta_{34}Si_{25}N_{41}$  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.

Хочу виразити щирю подяку, моєму науковому керівнику, доктору фіз.-мат. наук Кладьку Василю Петровичу, без професійних та моральних якостей якого, ця дисертація не вийшла б в світ.

Професору Ані Піотровській, та співробітникам відділу „Технології напівпровідників для фотоніки”, дякую за сприятливі умови та співпрацю, під час моєї роботи в Інституті електронних технологій (Варшава, Польща).

Дякую Ренаті Ратайчак (Інститут ядерних проблем, Варшава, Польща) за РОР - дослідження, Оксані Литвин (Інститут фізики напівпровідників, Київ, Україна) за АСМ – дослідження, та Роману Мінікаєву (Інститут фізики, Варшава, Польща) за вимірювання спектрів рентгенівської дифракції.

Колегам з відділу „Дифракційних досліджень структури напівпровідників”, дякую за співпрацю, та в деякій мірі за терпіння, під час мого навчання в аспірантурі.

Дякую моїй родині за підтримку, і особливо моїй мамі, яка турбувалася за мене, більше ніж я.

Роботу присвячую пам'яті мого батька...

Київ, квітень 2006

Кучук Андріан