

УДК 539.121.8.04; 669.14.046

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК ТИТАНА И НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А.Н. Стервиедов, В.И. Фареник

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6, 61043 Харьков, Украина.

E-mail: asterv@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 14 марта 2005г.

В работе представлены результаты исследования ультратонких пленок титана и нитрида титана на кремнии, полученных методом ионно-лучевого распыления титановой мишени в остаточном вакууме и в атмосфере азота ионами аргона с энергией 5 кэВ и током на мишени 15 мкА. Состав и химическое состояние полученных пленок были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием рентгеновского излучения Mg-K α (энергия фотонов $h\nu=1253,6$ эВ). В работе представлены обзорные фотоэлектронные спектры поверхности образцов, полученных при разных этапах синтеза, детальные спектры эмиссии фотоэлектронов с основных уровней Si2p, Ti2p, N1s, а также рентгеновские фотоэлектронные спектры эмиссии оже-электронов, вызванной рентгеновским излучением.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: титан, нитрид титана, ультратонкие пленки, ионное распыление, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, РФЭС.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является одним из немногих инструментов для комплексного исследования ультратонких покрытий благодаря своей превосходной элементной чувствительности [1,2]. В дополнение к данным фотоэмиссии с основных уровней и вычислению химических сдвигов, анализ спектров эмиссии оже-электронов, вызванной рентгеновским излучением, и вычисление Оже параметров (параметров Вагнера) обеспечивают точную идентификацию химического состояния тонких пленок [3,4]. Высокая поверхностная чувствительность делает РФЭС незаменимым инструментом исследования пленок, толщина которых не превосходит нескольких нанометров, а именно такие пленки наиболее актуальны для применения в современной нанотехнологии и нанoeлектронике.

Пленки титана и нитрида титана все больше используются в качестве износ- и коррозионностойких покрытий, в том числе и ультратонких покрытий для нанотехнологии. С другой стороны, тонкие пленки титана и его соединений играют одну из ведущих ролей в современной микро- и нанoeлектронике, где они интенсивно применяются как оптические покрытия [5], металлические контакты и так называемые „high-K“ диэлектрики для МОП-технологии нового поколения [6-9]. Ультратонкие пленки нитрида титана интенсивно исследуются как буферные слои в многослойных структурах [10,11] и высокотемпературные контакты [12]. Тонкие пленки титана и нитрида титана с хорошими свойствами могут быть получены различными методами, включая ионно-лучевые, в частности, ионное распыление [13], распыление с последующей имплантацией газовых ионов [14] и ионно-стимулированное осаждение [15].

Целью настоящей работы было исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии ультратонких пленок титана и нитрида титана, полученных на кремниевой подложке распылением титановой мишени ионами аргона в остаточном вакууме и в атмосфере азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Для проведения эксперимента по синтезу ультратонких пленок титана и нитрида титана в подготовительную камеру рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были установлены плазменный ионный источник с холодным катодом, мишень из титановой фольги чистотой 99,99% и натекаль для напуска азота. Мишень находилась под потенциалом +15В относительно земли для контроля тока на мишень при распылении и подавления эмиссии вторичных электронов во время измерения. Ионный источник был установлен с возможностью изменения во время эксперимента направления ионного пучка, что позволяло перед распылением очищать ионами как мишень, так и подложку от естественного оксида и загрязнений. Подложкой для осаждения был выбран кремний с ориентацией (111), предварительно очищенный ионным пучком. Температура подложки во время осаждения была выбрана 350°C, как наиболее оптимальная для формирования тонких пленок нитрида титана ионно-лучевым распылением [12].

Титан распылялся ионами аргона с энергией 5 кэВ и током на мишени 15 мкА при диаметре ионного пучка 10 мм. Вакуум в подготовительной камере создавался турбомолекулярным насосом и до включения ионного источника составлял $4 \cdot 10^{-8}$ мбар. При включении источника ионов, вследствие напуска газа в его разрядную камеру, вакуум в рабочей камере ухудшался за счет аргона до $5 \cdot 10^{-5}$ мбар. Перед осаждением мишень распылялась без подложки в течении 15 мин., после чего подложка разворачивалась в сторону мишени поворотом крепежной штанги. Для получения ультратонких пленок нитрида титана после запуска ионного

источника в камеру напускался азот со степенью чистоты 99,999%. Время осаждения составляло 10 минут. Толщина пленок контролировалась экспериментально методом РФЭС по уменьшению интенсивности пика фотоэлектронов с основного уровня 2p кремния от подложки [16,17] и составляла 3-5 нм.

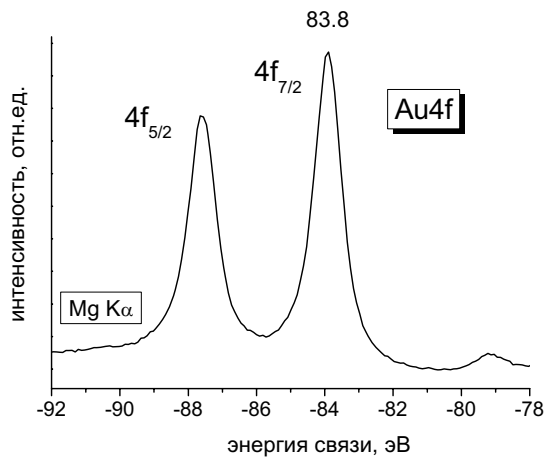


Рис. 1. РФЭС спектр фотоэмиссии основного уровня 4f золота

После осаждения образцы транспортировались в измерительную камеру для исследования методом РФЭС. Вакуум в измерительной камере во время регистрации спектров составлял $5 \cdot 10^{-10}$ мбар. Спектры снимались с использованием рентгеновского излучения Mg-K α (1253,6 эВ). Перед исследованием полученных пленок спектрометр РФЭС тестировался на золотом образце. На рис.1 представлен результат теста – спектр фотоэмиссии с основного уровня золота 4f. Положение пика 4f_{7/2} полностью соответствует литературным данным [4, 18].

После первичного анализа пленки отжигались при температуре 650°C и 750°C пропусканием постоянного электрического тока через образец. Температура при этом контролировалась инфракрасным пирометром через техническое окно вакуумной камеры. После каждого этапа отжига образцы исследовались с помощью РФЭС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.2 показаны обзорные РФЭС спектры поверхности в процессе формирования ультратонких пленок распылением титана в атмосфере азота. Из рис.2, кривая б и рис.3 видно, что после ионной обработки поверхность кремния полностью очищена от естественного оксида, и в РФЭС спектре отчетливо видны только пики фотоэмиссии основных уровней Si2s и Si2p подложки. После осаждения титана в атмосфере азота (рис.2, кривая в) в спектре, кроме пиков титана (Ti2p, Ti2s и Ti LMM), наблюдается интенсивный пик азота (N1s) и слабый пик кислорода (O1s), которые захватываются атомами титана при осаждении. Другие составляющие остаточной газовой среды только слегка заметны в обзорном фотоэлектронном спектре, и это показывает, что они не вносят большой вклад в формирование пленок. Фотоэмиссии от подложки (Si2s и Si2p) не наблюдается, что свидетельствует о сплошности образованных тонких пленок.

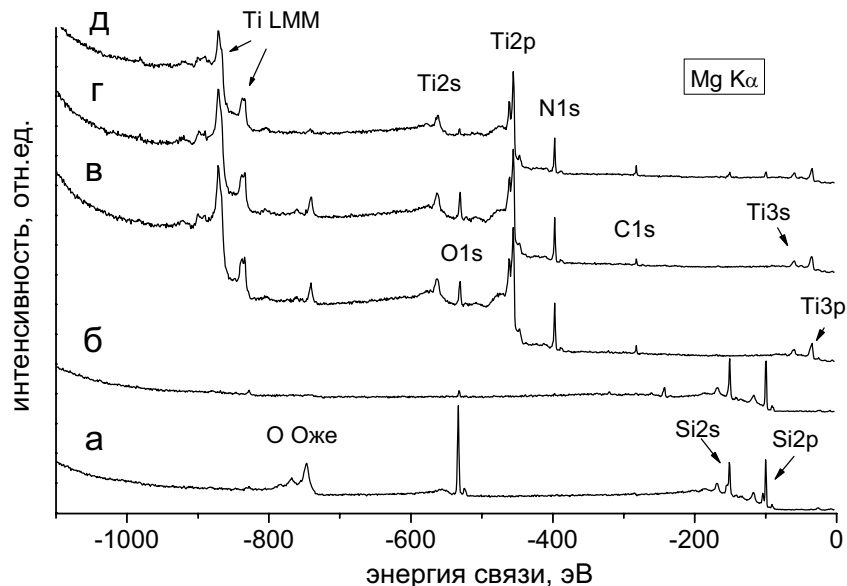


Рис. 2. Обзорные РФЭС спектры поверхности образца в процессе эксперимента а – подложка до очистки ионным пучком; б – после очистки ионным пучком; в – после распыления титана в атмосфере азота; г – после температурного отжига при 650°C 5 мин.; д) после температурного отжига при 750°C 5 мин.

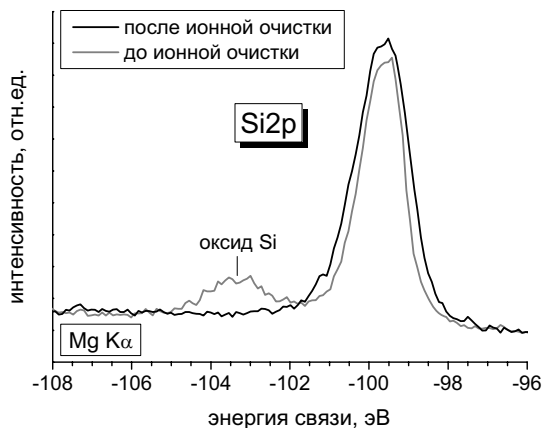


Рис.3. РФЭС спектр фотоэмиссии основного уровня 2p кремния

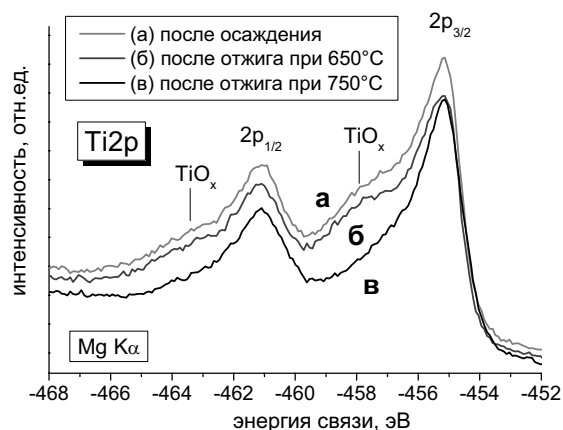


Рис.4. РФЭС спектр фотоэмиссии основного уровня 2p титана

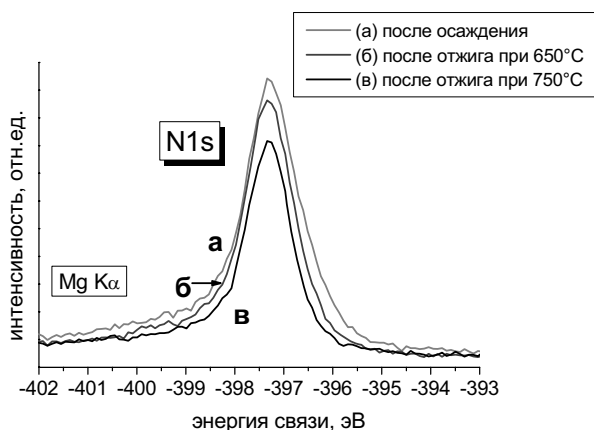


Рис.5. РФЭС спектры фотоэмиссии основного уровня 1s азота

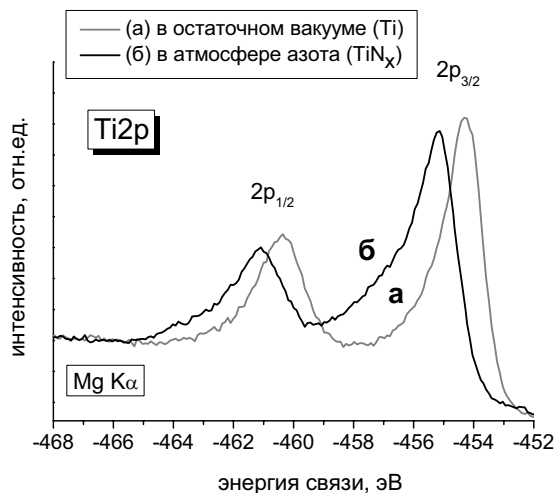


Рис.6. РФЭС спектр фотоэмиссии основного уровня 2p титана для Ti и TiN

Оксидная составляющая пленок непосредственно после осаждения, которая отчетливо видна в РФЭС спектре основного уровня 2p титана (рис.4), немного уменьшается после 5 минут отжига при 650°C (рис.4, кривая б) и практически полностью исчезает после отжига при 750°C (рис.4, кривая в). Это также показывают обзорные РФЭС спектры поверхности образца по резкому уменьшению интенсивности пика фотоэлектронов с 1s уровня кислорода (рис.2, кривые г,д). Сформировавшийся нитрид титана более температуроустойчив, и это можно наблюдать по небольшому уменьшению интенсивности пика N1s азота (рис.5).

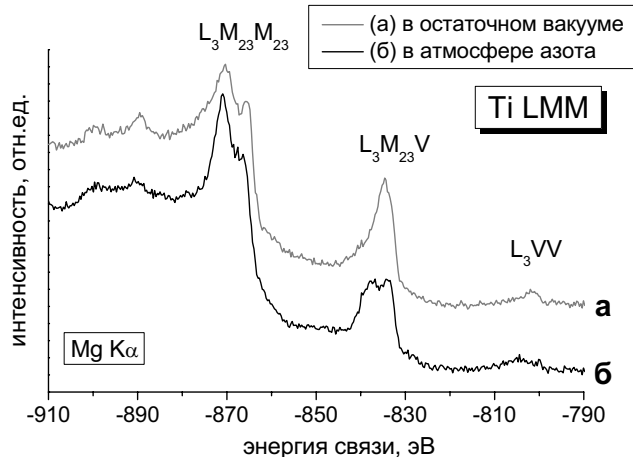


Рис.7. РФЭС спектр эмиссии оже-электронов титана

На рис.6 и рис.7 показаны соответственно спектр фотоэмиссии основного уровня 2p титана и РФЭС спектр эмиссии оже-электронов титана для пленок, полученных при одинаковых температурных условиях, распылением титана в остаточном вакууме (рис.6, кривая а и рис.7, кривая а) и в атмосфере азота (рис.6, кривая б и рис.7, кривая б). Химический сдвиг в спектре фотоэмиссии основного уровня 2p титана в сторону большей энергии связи характерен для перехода от чистого титана к TiN [12,18]. Отличия между пленками, полученными распылением титана в остаточном вакууме и в атмосфере азота, также отчетливо видны в форме пиков эмиссии оже-электронов титана.

ВЫВОДЫ

Методом ионно-лучевого распыления титановой мишени в остаточном вакууме и в атмосфере азота ионами аргона с энергией 5 кэВ и током на мишени 15 мкА были получены ультратонкие пленки титана и нитрида титана на кремниевой подложке. Состав и химическое состояние пленок было исследовано при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, с использованием рентгеновского излучения Mg-K α (1253,6 эВ). Показано, что при одинаковых температурных условиях возможно формирование как пленок чистого титана (распыление в остаточном вакууме), так и нитрида титана (распыление в атмосфере азота). Как в первом, так и во втором случае, кислород захватывается молекулами титана с остаточной газовой среды при осаждении, формируя оксидную составляющую, которая уменьшается при температурном отжиге при 650°C и практически полностью исчезает при 750°C. Значительного вклада в формирование пленок от других составляющих остаточной газовой среды не обнаружено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I. Bertoti Characterization of nitride coatings by XPS // Surface & Coatings Technology.–2002.–V.151-152.–P.194-203.
2. Д. Вудраф, Т. Делчар Современные методы исследования поверхности.– Пер. с англ. – М.: Мир, 1987.– 564 с.
3. G. Moretti Auger parameter and Wagner plot in the characterization of chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy: a review // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.–1998.–V. 95.– P. 95-144.
4. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.– Пер. с англ. под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987.– 600 с.
5. J.E. Klemberg-Sapieha et al. Mechanical characteristics of optical coatings prepared by various techniques: a comparative study // Applied Optics.–2004.–V. 43.– No.13.– P. 2670-2679.
6. D. Udeshi et al. Thermal stability of ohmic contacts between Ti and Se-passivated n-type Si(001) // J. Appl. Phys. –2004.– V. 95.–P.4219-4222.
7. M. Jetter et al. Study of as deposited metal contacts for n-SiC // Phys. Stat. Sol. (c).–2004.–V. 1.–No.10.–P.2533-2536.
8. G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations // J. Appl. Phys.–2001.–V. 89.–No.10.–P.5243-5275.
9. H-S. Kim et al. Determination of effects of deposition and anneal properties for tetranitratotitanium deposited TiO₂ dielectrics. // J. Appl. Phys.–1999.–V. 85.–No. 6.–P. 3278-3281.
10. P. Tiwari et al. Synthesis of epitaxial Pt on (100)Si using TiN buffer layer by pulsed laser deposition // Appl. Phys. Lett.–1994.–V. 65 (21).–P.2693-2695.
11. H. Wang et al. Epitaxial growth of TaN thin films on Si(100) and Si(111) using a TiN buffer layer // Appl. Phys. Lett. –2002. – V. 80. –No.13. –P.2323-2325.
12. J.R. Waldrop Titanium nitride Schottky-barrier contacts to GaAs // Appl. Phys. Lett. –1983. –V. 43. –P. 87-89.
13. H. Demiryont, J.R. Sites Effects of oxygen in ion-beam sputter deposition of titanium oxides // J. Vac. Sci. Technol. –1984. – V. A 2 (4). –P. 1457-1460.
14. S. Muraishi et al. Fabrication of nanostructured titanium thin films via N ion implantation and postannealing treatment // Surface & Coatings Technology. –2004. –V. 188-189. –P. 260-264.
15. N. Popovic et al. TiN thin films deposited by ion beam sputtering: effects of energetic particles bombardment // Thin Solid Films. –2004. –V. 459. –P. 286-291.
16. M.P. Seah, W.A. Dench Quantitative Electron Spectroscopy of Surface: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids // Surface & Interface Analysis. –1979. –V. 1. –No.1. –P. 2-11.
17. S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths // Surface & Interface Analysis. –1991. –V. 17. –P. 911-926.
18. C.D. Wagner et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy.–Perkin-Elmer Corporation, 1979. –200 с.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF ULTRA THIN TITANIUM AND TITANIUM NITRIDE FILMS, OBTAINED BY ION BEAM SPUTTER DEPOSITION

A.N. Stervoyedov, V.I. Farenik

Scientific Centre of Physical Technologies MOS and NAS of Ukraine, Svobody sq.6, 61043 Kharkiv, Ukraine

E-mail: asterv@univer.kharkov.ua

The results of investigations of ultra thin titanium and titanium nitride films on silicon, obtained by ion beam sputtering of titanium target both in vacuum and nitrogen atmosphere, using argon ions with energy of 5 keV and target current about 15 mA are presented in this paper. Elemental composition and chemical state of obtained films were investigated by x-ray photoelectron spectroscopy with using of Mg-K α x-ray radiation (photon energy $h\nu=1253.6$ eV). Reviewed photoelectron spectrums of samples surface, obtained in different steps of films synthesis, detailed spectrums of photoelectron emission from Si2p, Ti2p, N1s core levels and also x-ray photoelectron spectrums of Auger electron emission are presented.

KEY WORDS: titanium, titanium nitride, ultra thin films, ion beam sputtering, X-ray photoelectron spectroscopy, XPS.