

УДК 691.327:666.973.6

М. А. Цысарь (г. Киев)

Исследование топологических особенностей формирования рельефа поверхности пленок нитрида титана на кремниевой подложке при диффузионном массопереносе и отжиге методом сканирующей туннельной микроскопии

Рассмотрены особенности структуры и свойств наноструктурных пленок нитрида титана на кремниевой подложке и построена физико-математическая модель формирования рельефа их поверхности на основе деформационной теории. Получена зависимость длины волны поверхностной гофрировки от толщины пленки. Исследована топография рельефа поверхности, сформированного в результате диффузионного массопереноса и измененного при отжиге. Определена амплитуда образовавшихся гофр.

Ключевые слова: наноструктурная пленка нитрида титана, диффузионный массоперенос, отжиг, сканирующий туннельный микроскоп, зонд, острие, легированный бором полупроводниковый алмаз.

ВВЕДЕНИЕ

С развитием нанотехнологий и уменьшением размеров микроэлектронных и микромеханических устройств исследователи разных лабораторий все чаще сталкиваются с проблемой стабилизации нанопокровов. В процессе роста, а также при термических, механических, радиационных и других воздействиях в тонких пленках развиваются сильные напряжения, обусловленные различием характеристик пленки и подложки, таких как постоянные решетки, модули упругости, коэффициенты Пуассона, термического расширения и др. [1–7]. Под действием приложенных напряжений пленка и подложка должны испытывать различные степени деформации, однако, поскольку они жестко связаны друг с другом, пленка сжимается или растягивается, чтобы соответствовать размеру подложки. Для достижения равновесного состояния система пленка–подложка подвергается процессу гофрирования, морфология поверхностного слоя пленки изменяется, что приводит к равновесию поверхностных и объемных сил.

Механизм, лежащий в основе процесса гофрирования тонких пленок на подложке, состоит в уравнивании упругих деформаций и сил поверхностного натяжения. По своей природе гофрирование пленок аналогично возникновению волн разной длины в тонкостенных оболочках на упругой основе [2]. Если оболочка подвергнута сжимающей распределенной нагрузке, которая превышает некоторое критическое значение, то для того чтобы система пришла в состояние равновесия достаточно бесконечно малого возмущения. Иными словами, на поверхности оболочки появляются волны постоянной амплитуды и частоты. Образование волн минимизирует энергию упругой деформации оболочки и зависит от типа ее закрепления.

© М. А. ЦЫСАРЬ, 2013

Существует четкая взаимосвязь между процессом возникновения неровностей на поверхности пленок и формированием в их структуре дислокаций. При этом концентрация напряжений на поверхности пленок может способствовать зарождению дислокаций в изначально бездислокационных пленках. Было установлено [8–10], что напряжения, соответствующие упругим деформациям, могут приводить к внедрению дислокаций в структуру пленки – от ее свободной поверхности до поверхности раздела между пленкой и подложкой. Проникающие в структуру пленки дислокации оставляют за собой линии дислокационного несоответствия вдоль поверхности раздела между пленкой и подложкой. Если пленка меньше критической толщины Метьюза [8], то упругие деформации рассматриваются как вызванные разным шагом решетки пленки и подложки. В этом случае гофрирование поверхности не связано с образованием дислокаций [11]. Для пленок с толщиной больше критической толщины Метьюза продвижение проникающих дислокаций связано с общей релаксацией напряжений в пленке, вызванных различными физико-механическими свойствами пленки и подложки, а именно модуля Юнга и коэффициента Пуассона [12, 13]. В [11], где исследовали полученные контролируемым отжигом бездефектные пленки сверхкритической толщины, показано, что возникновение неровностей поверхности предшествует формированию дислокаций. При возникновении первых дислокаций рельеф поверхности начинает изменяться, а с увеличением их плотности гофры на поверхности поворачиваются соответственно выстраивающейся дислокационной сети в структуре пленки [11]. Изучение процесса возникновения гофр на поверхности пленки позволяет понять механизм формирования дислокаций в различных бездефектных пленках.

Микропленки нитрида титана довольно давно используются в качестве износо- и коррозионноустойчивых покрытий. В свою очередь, нанопленки нитрида титана играют одну из ведущих ролей в современной электронике как оптические покрытия [14], металлические контакты и high-k подзатворные диэлектрики [15, 16]. В настоящее время исследуются возможности использования ультратонких пленок нитрида титана как буферных слоев в многослойных структурах [17, 18], а также высокотемпературных контактов [19].

Целью настоящей работы было исследование развития морфологии осажденных на кремниевой подложке пленок нитрида титана методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), а также создание математической модели гофрирования поверхности пленки с учетом и без учета отжига и сопоставление расчетных и экспериментальных данных.

БАЗОВЫЕ СВЕДЕНИЯ О TIN-ПЛЕНКАХ

Из анализа опубликованных работ следует, что структура покрытий из нитрида титана состоит из кристаллических зерен нитевидной формы, прорастающих в процессе однонаправленного роста, как правило, на всю толщину покрытия [1–7]. Нитевидные зерна являются аналогом нитевидных кристаллов. Таким образом, из анализа формы зерен следует, что покрытия, получаемые методом однонаправленного роста, можно считать консолидированной системой нитевидных кристаллических зерен нитрида титана, который является соединением внедрения.

Покрытие представляет собой полидисперсную систему, условно ее можно разбить на две крупные фракции нитевидных кристаллических зерен. Первая – нанокристаллическая, вторая – субмикрорекристаллическая фракции, имеющие в поперечном сечении линейные размеры 50–100 и 100–500 нм

соответственно. Таким образом, данные покрытия имеют бимодальную зерненную структуру. По классификации Г. Глейтера [20] первая фракция, состоящая из наноразмерных по поперечному сечению нитевидных зерен, будет влиять на формирование свойств, характерных для материалов в наносо-стоянии.

Кристаллические зерна нитевидной формы разделены между собой вертикальными границами раздела, которые, согласно картинам электронной микродифракции, могут быть двух типов. Границы первого типа близки к двойниковой границе, расположенной параллельно плоскостям $\{111\}$. Дифракционные картины получены от двух соседних зерен, находящихся в зоне, которая характеризуется осью $[011]$. Безусловно, чтобы сохранять направление роста $[111]$, такие границы должны иметь фасетированную ступенчатую структуру. Необходимо отметить, что дислокации с такой же концентрацией, как и в малоугловых границах, встречаются непосредственно и в зернах, имеющих субмикроскопические линейные размеры в поперечном сечении. Дислокации создают типичный дифракционный контраст.

Нитевидные кристаллические зерна второй фракции имеют достаточно высокую плотность дислокаций, возникающих в процессе роста зерен, что приводит к формированию гофр. По данным рентгеноструктурного анализа в процессе синтеза покрытий образуется монофазный нитрид титана – соединение внедрения с базисной структурой, образованной кристаллическими зернами с осью $[111]$, перпендикулярной плоскости их роста (рис. 1). Характерной особенностью этого соединения является наличие независимой металлической ГЦК-подрешетки, которая служит матрицей для атомов азота, внедряющихся в октаэдрические межузельные пустоты и образующих собственную неметаллическую ГЦК-подрешетку.

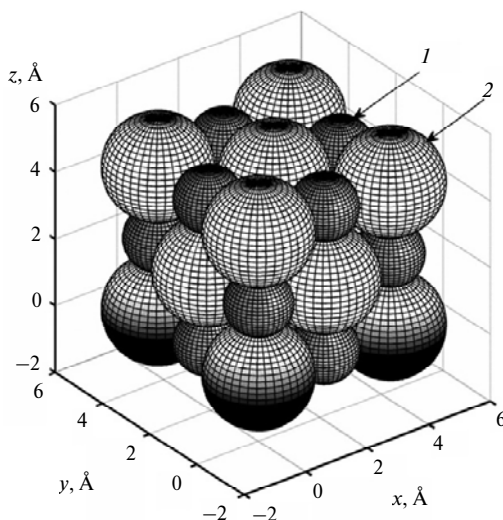


Рис. 1. Модельное представление пленки нитрида титана, состоящей из нескольких слоев ГЦК-решетки: 1 – атом азота; 2 – атом титана.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для создания физико-математической модели формирования рельефа поверхности пленки уточним некоторые детали, связанные с кристаллической структурой пленки. Если следовать справочным данным [21], период решетки в ненапряженном состоянии составляет 0,4235 нм, радиус атомов титана и

азота – 0,147 и 0,092 нм соответственно. Модель идеальной атомной структуры для 18 атомов поверхностного слоя пленки нитрида титана представлена на рис. 2.

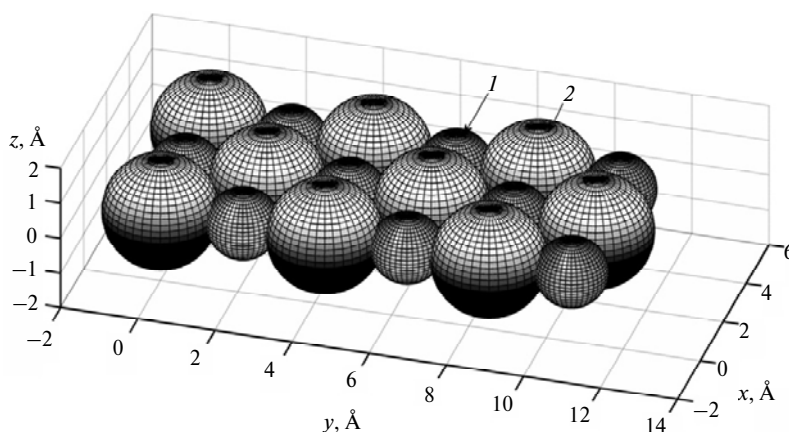


Рис. 2. Атомарная модель поверхности пленки нитрида титана: 1 – атом азота; 2 – атом титана.

Выше приведенные сведения являются базовыми для методики, представленной в [22], согласно которой формируется модельное СТМ-изображение. Дополнительно к имеющимся сведениям было установлено, что проводимость в пленке близка к металлической [16], а тип связи между атомами титана и азота – ионно-ковалентный. Данная структура весьма схожа по своим физико-химическим свойствам со структурой NaCl, исследования которой показали, что на СТМ-изображениях, сделанных с атомарным разрешением, виден только каждый второй атом металла. Используя методику, представленную в [22], и принимая за ковалентный радиус межатомное расстояние, рассчитаем работу выхода электрона. Согласно расчетам, работа выхода электрона для TiN-пленки оказалась равной 4,12 эВ, что достаточно близко к значению работы выхода электронов для титана. Согласно атомной модели поверхности пленки нитрида титана, формируется модельное СТМ-изображение поверхности, исходными параметрами являются величина зазора $\Delta z = 2$ нм и напряжение смещения $V = 0,4$ В (рис. 3). Разница между минимальным и максимальным значениями высоты составляет 4 \AA , что соответствует радиусу атома титана.

Однако экспериментально были выявлены гофры на поверхности пленки нитрида титана, высота которых составляла десятки нанометров. Очевидным является то, что при параметрах сканирования аналогичных расчетным такие артефакты на СТМ-изображениях появиться не могли и наличие гофр не связано с функциональными особенностями туннельного микроскопа.

Процесс моделирования формирования гофр на поверхности ультратонкой пленки осуществляли для пары нитрид титана–кремний. На рис. 4 показано модельное наложение кристаллической решетки нитрида титана на решетку кремния: шаг кристаллической решетки TiN $a_f = 4,235 \text{ \AA}$, Si – $a_s = 5,4307 \text{ \AA}$. Несоответствие шага решеток вызывает возникновение упругих деформаций поверхности пленки, величину которых можно определить по формуле [3]

$$\varepsilon_0 = (a_s - a_f) / a_f . \quad (1)$$

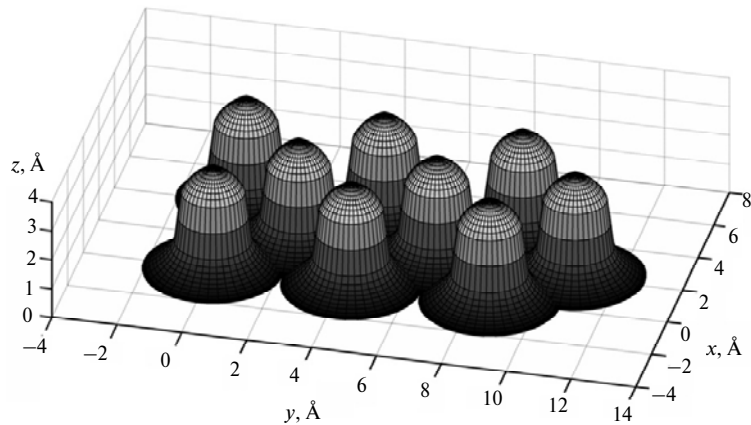


Рис. 3. Модельное СТМ-изображение поверхности пленки нитрида титана.

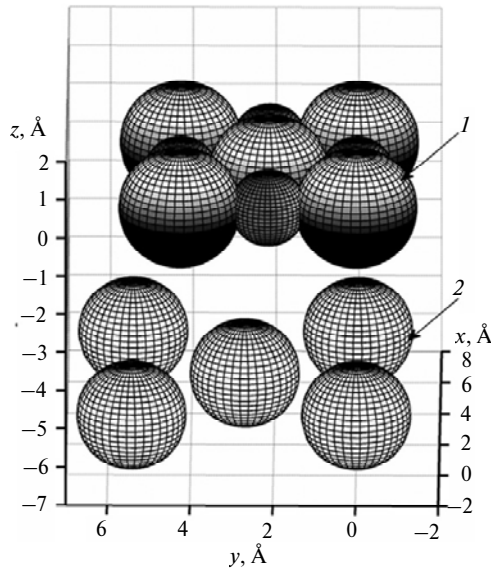


Рис. 4. Модельное наложение кристаллической недеформированной решетки нитрида титана (1) и кристаллической решетки кремния (2).

При дополнительном отжиге, как разновидности нагрузки, следует учитывать коэффициенты линейного удлинения материала пленки и подложки, величина которых составляет $\delta_f = 9,35 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и $\delta_s = 5,11 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно. Формула (1) в этом случае принимает вид

$$\epsilon_{0T} = (a_s \delta_s - a_f \delta_f) \Delta T / a_f \delta_f \Delta T . \quad (2)$$

Для пары TiN/Si деформации составят 0,28 % (после напыления) и 0,3 % (после отжига).

Напряжения рассчитываются согласно предположению про отсутствие концентраторов напряжений в пленке нитрида титана при ее постоянной толщине. Соответствующие деформациям (1) напряжения определяются как [3]

$$\sigma_0 = E \epsilon_0 / (1 - \nu) , \quad (3)$$

где E и ν – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала пленки соответственно.

Аналогично определяются напряжения при отжиге:

$$\sigma_{OT} = E\varepsilon_{OT}/(1-\nu). \quad (4)$$

Исходные параметры для нитрида титана: $E = 620$ ГПа, $\nu = 0,32$. Рассчитанные величины напряжений составляют 1,93 ГПа (после напыления) и 2,07 ГПа (после отжига).

При условии малых толщин пленок, составляющих десятые доли микрометров, на поверхности ультратонких пленок возникает диффузионный массоперенос, что, в свою очередь, существенно влияет на морфологию поверхности. Преобладающая термодинамическая сила, контролирующая процесс формирования поверхности пленки, стремится к уравниванию упругих объемных деформаций и поверхностной энергии. Зависимость длины волны от толщины пленки и при диффузионном массопереносе определяется формулой [3]

$$\lambda = 2\pi h^{2/3}, \quad (5)$$

а при отжиге

$$\lambda = 2\pi h^{1-\delta_f/3\delta_s}, \quad (6)$$

где h – толщина пленки.

На рис. 5 показана зависимость между толщиной пленки и длиной волны гофр. Видно, что после отжига гофры имеют большую длину волны. В [3] показано, что есть некое критическое значение длины волны, без учета отжига ее можно определить по формуле

$$\lambda_{кр} = \pi(1-\nu)\gamma/[E(1+\nu)\varepsilon_0^2], \quad (7)$$

критическая длина волны в этом случае составит 125 нм.

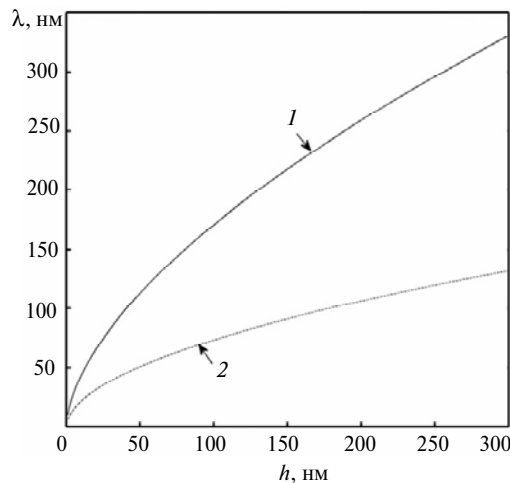


Рис. 5. Зависимость длины волны от толщины пленки при диффузионном массопереносе (1) и после отжига (2).

При отжиге

$$\lambda_{крT} = \pi(1-\nu)\gamma(\delta_f/\delta_s)/[E(1+\nu)\varepsilon_{OT}^2], \quad (8)$$

критическая длина волны – 282 нм.

Моделированием развития топологии поверхности под воздействием напряжений (гофрирования) в настоящее время занимаются несколько исследовательских групп, в ряде их работ представлены общие решения задачи. Одно из таких решений [3] основано на использовании ряда Фурье, формулу модифицированной поверхности в этом случае можно описать формулой

$$z(x, y, t) = a_0 \cos(2n\pi x / \lambda_{кр}) + \sum_{i=1}^n a_i \cos(2n\pi x / \lambda_{кр}). \quad (9)$$

Таким образом моделируется процесс стабилизации поверхности, когда поверхностная и объемная энергии находятся в состоянии равновесия. В формуле (9) a_0 является константой согласно закону сохранения масс, а a_i непосредственно связано с изменением рельефа поверхности. На рис. 6 показаны результаты такого моделирования.

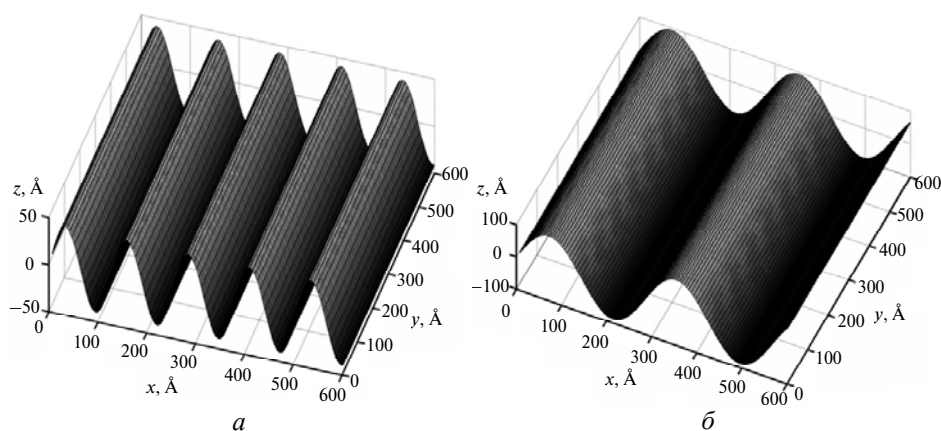


Рис. 6. Модельное представление результатов гофрирования поверхности пленки при диффузионном массопереносе (а), после отжига (б).

Исследование поверхности пленки нитрида титана проводили на сканирующем туннельном микроскопе, оснащенный зондом в виде острия из полупроводникового алмаза, легированного бором. Исследуемый объект имеет волнообразные наноразмерные неровности, поэтому возможность осуществлять сканирование с различным шагом – вплоть до 1 нм – делает такой прибор весьма эффективным инструментом. Измерение морфологических особенностей поверхности проводили на воздухе при нормальных условиях.

Поскольку вся поверхность пленки является гофрированной с четким значением периода и длины волны, то не имеет смысла искать участки с характерными особенностями. Основной задачей при исследовании пленочных образцов TiN является набор статистических данных для получения максимально точного значения параметров топографии поверхности и сопоставление их с результатами расчетов по представленной модели. Для решения этой задачи по результатам моделирования был рассчитан оптимальный шаг сканирования – он составил 5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальными образцами были три пленки нитрида титана, полученные одинаковым способом, две из них были подвергнуты отжигу при температуре 400 °С. Согласно поставленной задаче, эксперимент заключался в наборе статистических данных при исследовании различных участков

пленки, выбранных произвольным образом, количество точек дискретизации составило 120 при шаге в 5 нм, площадь сканирования – 600×600 нм. Сканирование поверхности проводили в режиме постоянного зазора при следующих параметрах: положительная полярность, напряжение смещения – 400 мВ, ток стабилизации – 2 нА, время съема данных в одной точке – 2 мс.

На рис. 7 представлены СТМ-изображения пленки нитрида титана. Для обработки этих данных использовали программное обеспечение, позволяющее определять параметры рельефа поверхности пленки, а именно длину волны и амплитуду. Так, для СТМ-изображения на рис. 7, а (гофрирование осуществляется исключительно за счет диффузионного массопереноса) длина волны гофр равна 123 нм, а амплитуда – 82 нм. Эти величины меньше расчетных, однако, согласно экспериментальным результатам, среднее значение длины волны и амплитуда гофр превышают расчетные, что, в свою очередь, может быть связано с дефектностью поверхности подложки. На рис. 7, б показано влияние отжига на гофрирование поверхности пленки, в этом случае длина волны гофр равна 305 нм, а амплитуда – 211 нм. Как и было показано модельными расчетами, параметры гофрирования после отжига увеличиваются.

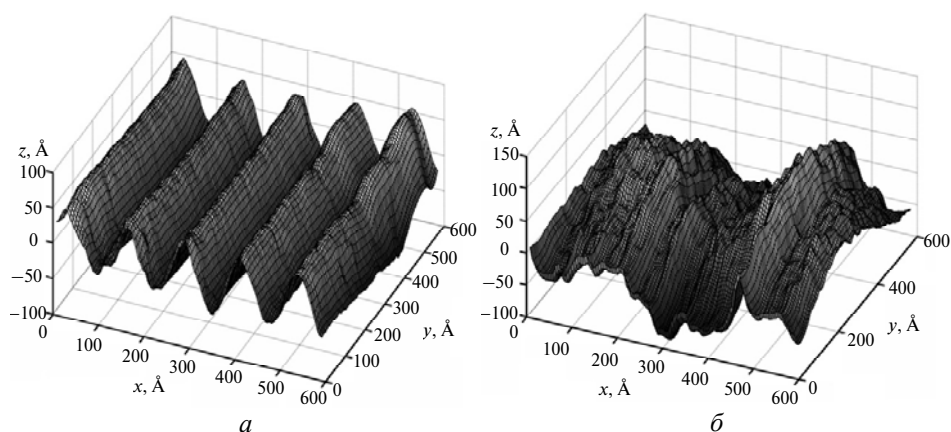


Рис. 7. СТМ-изображения пленки нитрида титана при диффузионном массопереносе (а), после отжига (б).

Помимо параметров гофр определяли также параметры, характеризующие шероховатость поверхности, а именно S_a , S_z и S_y (таблица).

Параметры шероховатости поверхности пленки нитрида титана и средняя длина волны ее гофр

Пленка	S_a , нм	S_z , нм	S_y , нм	Длина волны, нм	
				расчет	эксперимент
Без отжига	0,51	5,89	101	125	131
После отжига	0,33	6,71	237	282	309
	0,46	8,92	214	282	311

Значения параметра S_a подтверждают предположение об атомарной гладкости поверхности пленки нитрида титана. Параметр S_y соответствует сред-

ней амплитуде гофр. Как видно, его величина увеличивается при отжиге, что соответствует результатам моделирования.

Сопоставление данных, полученных в результате моделирования, с экспериментальными измерениями параметров гофр показали эффективность физико-математической модели формирования рельефа поверхности пленки нитрида титана. Погрешность расчетов в латеральном направлении для диффузионного массопереноса составила 5 %, а после отжига – 10 %.

ВЫВОДЫ

Параметр шероховатости S_a , определяющий фактическую высоту профиля поверхности без учета гофрировки, изменяется в пределах нескольких ангстрем, что соответствует результатам моделирования СТМ-изображения и подтверждает правильность выбранных параметров сканирования.

Амплитуда гофр соответствует параметру S_y – разнице между максимальным и минимальным значениями профиля поверхности, увеличение S_y с 101 нм (диффузионный массоперенос) до 237 нм (отжиг) отлично коррелирует с результатами физико-математического моделирования. Аналогичные результаты получены и для длины волны, хотя расчетные величины меньше экспериментальных.

Погрешность расчетов в латеральном направлении для диффузионного массопереноса – 5 %, после отжига – 10 %.

Розглянуто особливості структури і властивостей наноструктурних плівок нітриду титану і побудовано фізико-математичну модель формування рельєфу поверхні на основі деформаційної теорії. Отримано залежність довжини хвилі поверхневого гофрування від товщини плівки при відпалі. Досліджено топографію рельєфу поверхні, сформованого в результаті дифузійного масопереносу і зміненого при відпалі. Визначено амплітуду гофр, що було утворено.

Ключові слова: наноструктурна плівка нітриду титану, дифузійний масоперенос, відпал, сканувальний тунельний мікроскоп, зонд, вістря, легований бором напівпровідниковий алмаз.

The features of the structure and properties of nanostructured titanium nitride films, according to these data was constructed physical and mathematical model of the surface relief on the basis of deformation theory. Derived on the wavelength of the film thickness during thermal annealing. Studies of the surface topography of the films formed by diffusion mass transfer and thermal annealing at 400 °C showed an increase in wave length from 125 nm to 282 nm, respectively.

Keywords: nanostructured film of titanium nitride, diffusion mass transfer, thermal annealing, scanning tunneling microscope, semiconductive boron doped diamond tip.

1. Srolovitz D. J. On the stability of stressed surfaces // Acta Metallurgica. – 1989. – **37**. – P. 621–625.
2. Gao H. Morphological instabilities along surfaces of anisotropic solids // Modern Theory of Anisotropic Elasticity and Applications / Eds. J. J. Wu, T. C. T. Ting, D. M. Barnett. – Philadelphia: SIAM, 1991. – P. 139–150.
3. Spencer B. J., Voorhees P. W., Davis S. H. Morphological instability in epitaxially strained dislocation-free solid films // Phys. Rev. Lett. – 1991. – **67**. – P. 3696–3699.
4. Freund L. B., Jonsdottir F. Instability of biaxially stressed thin film on a substrate due to material diffusion over its free surface // J. Mech. Phys. Solids. – 1993. – **41**. – P. 1245–1255.
5. Chiu Ch., Gao H. Stresses singularities along a cycloid rough surface // Int. J. Solids Struct. – 1993. – **30**. – P.2983–3012.
6. Yang W. H., Srolovitz S. J. Crack-like surface instabilities in stressed solids // Phys. Rev. Lett. – 1993. – **71**. – P. 1593–1596.

7. *Spencer B. J., Meiron D. I.* Nonlinear evolution of the stress-driven morphological instability in a two-dimensional semi-infinite solid // *Acta Metall. Mater.* – 1994. – **42**. – P. 3629–3641.
8. *Matthews J. W., Blakeslee A. E.* Defects in epitaxial multilayer's // *J. Cryst. Growth.* – 1974. – **27**. – P. 118–121.
9. *Freund L. B.* The stability of a dislocation threading a strained layer on substrate // *J. Appl. Mech.* – 1987. – **54**. – P. 553–557.
10. *Nix W. D.* Mechanical properties of thin films // *Metall. Mater. Trans. A.* – 1989. – **20**. – P. 2217–2245.
11. *Ozkan C. S., Nix W. D., Gao H.* Studies of morphological instability and defect formation in heteroepitaxial $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thin films via controlled annealing experiments // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – **70**. – P. 2247–2250.
12. *Nix W. D., Noble D. B., Turlo J. F.* High-resolution determination of the stress in individual interconnect lines and the variation due to electromigration // *MRS Symp. Proc.* – 1990. – **188**. – P. 315.
13. *Gillard V. T., Noble D. B., Nix W. D.* Thin films: stresses and mechanical properties // *Ibid.* – 1992. – **239**. – P. 395.
14. *Klemberg-Sapieha J. E.* Mechanical characteristics of optical coatings prepared by various techniques: a comparative study // *Appl. Optics.* – 2004. – **43**, N 13. – P. 2670–2679.
15. *Udeshi D.* Thermal stability of ohmic contacts between Ti and Se-passivated n-type Si(001) // *J. Appl. Phys.* – 2004. – **95**. – P. 4219–4222.
16. *Jetter M.* Study of as deposited metal contacts for n-SiC // *Phys. Stat. Sol.* – 2004. – **1**, N 10. – P. 2533–2536.
17. *Tiwari P.* Synthesis of epitaxial Pt on (100)Si using TiN buffer layer by pulsed laser deposition // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – **65**, N 21. – P. 2693–2695.
18. *Wang H.* Epitaxial growth of TaN thin films on Si(100) and Si(111) using a TiN buffer layer // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – **80**, N 13. – P. 2323–2325.
19. *Waldrop J. R.* Titanium nitride Schottky-barrier contacts to GaAs // *Ibid.* – 1983. – **43**. – P. 87–89.
20. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Mater.* – 2000. – **48**. – P. 1–29.
21. *Tom J.* Карбиды и нитриды переходных металлов / Пер. с англ. Л. Б. Дубровской. – М.: Мир, 1974. – 294 с.
22. *Цысарь М. А.* Компьютерное моделирование формирования трехмерного изображения поверхности пиролитического графита в методе сканирующей туннельной микроскопии с использованием алмазного острья, легированного бором // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – № 3. – С. 55–64.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 21.09.11