

УДК 538.975

МРНТИ 29.19.16

<https://doi.org/10.47526/2022-2/2524-0080.02>

А.Б.БОЖБАНБАЙ¹, Б.Ж.СЕЙТОВ²

¹ магистрант, Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Қазақстан, Түркістан қ., E-mail: b.aruzhan99@mail.ru ,

² Phd докторы, аға оқытушы, Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық қазақ-түрік университеті, Қазақстан, Түркістан қ., E-mail: bekbolat.seitov@ayu.edu.kz

МАГНЕТРОНДЫҚ ЫДЫРАТУ ӘДІСІМЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН ТИТАН НИТРИДІ ПЛЕНКАЛАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚҰРАМЫ

Аңдатпа. Мақалада күн элементтерінде диффузиялық тосқауыл ретінде қолданылатын TiN пленкаларының қажетті құрамын алу шарттары айқындалды. Сонымен қатар титан нитридi пленкасының қажетті қалыңдығын алу шарттары анықталды. Алынған титан нитридi пленкасы поликристалдық құрылымға ие екендігі рентгендік дифракция әдісімен айқындалды. Бірқатар эксперименттер нәтижесінде, қажетті 75 нм қалыңдыққа және тығыздыққа (құрамы $Ti_{0,57}N_{0,43}$) ие титан нитридi пленкасын алу шарттары айқындалды: магнетронға берілетін қуат-690 Вт, Ar – N₂ қоспасының қысымы-0,54 Па, азот газының шығыны 0,9 л/сағ, аргон газының шығыны 0,5 л/сағ, пластина температурасы 111 °С, тұндыру ұзақтығы – 320 с.

Кілт сөздер: Титан нитридi, жартылай өткізгіштер, рентгендік рефлектометрия, кристалдану, құрылым, тығыздық .

А.Б.БОЖБАНБАЙ¹, Б.Ж.СЕЙТОВ²

¹ магистрант, Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави, (Казахстан, г. Туркестан),

E-mail: b.aruzhan99@mail.ru ,

² Phd доктор, старший преподаватель, Международный казахско-турецкий университет имени Ходжи Ахмеда Ясави, (Казахстан, г. Туркестан), E-mail: bekbolat.seitov@ayu.edu.kz

СТРУКТУРА И СОСТАВ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Аннотация. В статье определены условия получения необходимого состава пленок TiN, используемых в качестве диффузионного барьера в солнечных элементах. Также определены условия получения необходимой толщины пленки нитрида титана. Методом рентгеновской дифракции установлено, что полученная пленка нитрида титана имеет поликристаллическую структуру. В результате ряда экспериментов определены условия получения пленки нитрида титана, обладающей требуемой толщиной 75 нм и плотностью (состав $Ti_{0,57}N_{0,43}$): мощность магнетрона-690 Вт, давление смеси Ar-N₂-0,54 Па, расход газа азота 0,9 л/ч, расход газа аргона 0,5 л/ч, температура пластины 111 °С, продолжительность осаждения - 320 с.

Ключевые слова: Нитрид титана, полупроводники, рентгеновская рефлектометрия, кристаллизация, структура, плотность.

A.B. BOZHBANBAY¹, B.ZH. SEITOV²

¹Master's student, International Kazakh-Turkish University named after Khoja Ahmed Yasawi, Master's (Kazakhstan, Turkestan),

E-mail: b.aruzhan99@mail.ru ,

²Phd, Senior Lecturer, the International Kazakh-Turkish University named after Khoja Ahmed Yasawi (Kazakhstan, Turkestan), E-mail: bekbolat.seitov@ayu.edu.kz

STRUCTURE AND COMPOSITION OF TITANIUM NITRIDE FILMS SYNTHESIZED BY MAGNETRON SPUTTERING

Abstract. The article defines the conditions for obtaining the necessary composition of TiN films used as a diffusion barrier in solar cells. The conditions for obtaining the required thickness of the titanium nitride film are also determined. It was found by X-ray diffraction that the resulting titanium nitride film has a polycrystalline structure. As a result of a number of experiments, the conditions for obtaining a titanium nitride film with the required thickness of 75 nm and density (composition Ti_{0.57}N_{0.43}) were determined: magnetron power-690 W, pressure of the Ar-N₂ mixture-0.54 Pa, nitrogen gas consumption 0.9 l/h, argon gas consumption 0.5 l/h, plate temperature 111 °C, deposition duration - 320 s.

Keywords: Titanium nitride, semiconductors, X-ray reflectometry, crystallization, structure, density.

Кіріспе

Қазіргі таңда жартылай өткізгіштер технологиясына арналған контакталық қабаттарға қатаң талаптар қойылуда [1, 2]. Аса үлкен интегралды схемалардың дамуы (АҮИС), субмикрондық құрылымдардың дизайндарының ықшамдылығымен қатар ықпалдасу дәрежесінің жоғарылығын білдіреді [3, 4]. АҮИС – ды металдау материалы ретінде алюминий немесе оның қоспалары кеңінен қолданылады. Алюминиймен салыстырғанда (2,8 мкОм×см) өзінің меншікті кедергісінің аздығының және электромиграцияға төзімділігінің арқасында, жаңа металдау материалы ретінде мысқа (1,67 мкОм×см) үлкен назар аударылуда [3, 5, 6], бұл кемшіліктер алюминийлік металдаудың ең маңызды мәселелерінің бірі. Дегенмен, жартылай өткізгіш приборлар мен күн элементтерін жинау жоғары температурада жүргізіледі. Бұл жағдайда мыс, контакталық жүйе арқылы диффузиялана отырып кремний матрицасына өтуі мүмкін, бұл, аспаптың істен шығуына алып келеді. Жоғарыда айтқанымыздай, мыс кремнийдің тыйым салынған аймағында заряд тасымалдаушыларды қармайтын терең деңгейлер құрып, негізгі емес заряд тасымалдаушылардың өмір сүру уақытын азайтады және сол себепті мыс металлизациясы мен кремний матрицасы арасына диффузиялық тосқауылдар жасау қажет [1, 3, 6-9].

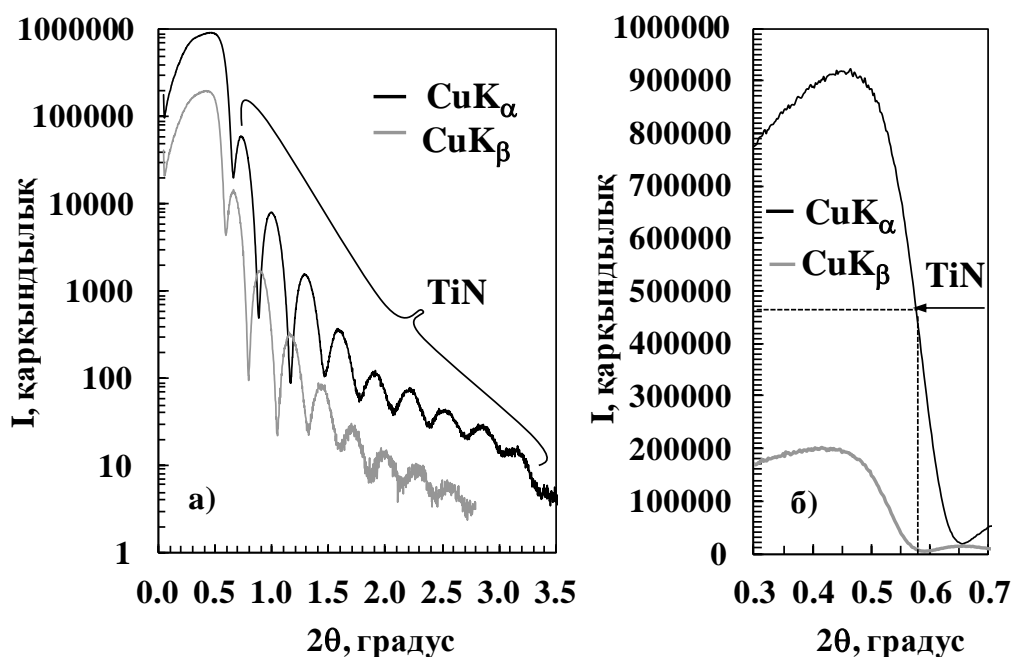
Күн элементтерін өндіруде мыс металлизациясы мен кремний матрицасы арасына диффузиялық тосқауылдар жасау мақсатында зерттеушілер вольфрам, аморфты Ni₆₀Nb₄₀, аморфты W-Si, TiN тәрізді материалдарды зерттеген. Мысалы, [2] – де реактивті жоғары жиілікті ыдырату арқылы алынған Ni₆₀Nb₄₀ (500 нм) аморфты қорытпаларының, тұндырылған поликристалдық алтын және мыс жабындармен (100 нм) және монокристалдық кремний матрицасымен әсерлесуі қарастырылған. Cu/Ni-Nb/Si жүйесі 600°C деңгейінде 1 сағат аралығында орнықты болғандығы көрсетілген. [3]- да, W, Cu, Au немесе Al төрт жабынның бірі болған жағдайдағы W-Si аморфты қабаттарының кристалдануы зерттелген. W және Cu жабындарының W-Si орнықтылығына әсері төмен болған, ал Au немесе Al, W-Si кристалдану температурасын 100°C-ға төмендеткен.

Жабындарды таңдау, диффузиялық тосқауыл ретіндегі аморфты қабатқа ие металлдау жүйесінің орнықтылығында сыншы рөл атқарады. Ni [5], Ta [6], Ti [10], Cr [11] және W [6] қабыршақтары, TiW [12] қоспалы поликристалды қабыршақтары және тозуға төзімді TiN [13] қабыршақтары тәрізді материалдардың мыспен өзара диффузиясы және реакциясы зерттелген. [11] – де, мыстың хром (300–400°C) қабыршағы арқылы диффузиялануына, сонымен қатар никельдің жұқа алтын қабыршақ арқылы диффузиялануына азот пен құрушы газдың ықпалы қарастырылған. Осы диффузияланушы металлдардың беттік тотығуы қасиеттерді нашарлатады. Осы газда мыстың хром арқылы және никельдің алтын арқылы диффузиялануы басылатындығы көрсетілген. отыр.

ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

Магна-200 қондырғысында 0,7 Па қысымда азот және аргон ArN₂ атмосферасында титан нысанасын магнетрондық ыдырату әдісімен TiN титан нитрид қабыршағын кремний бетіне 180 с бойы тұндыру жүзеге асырылды. Азот және аргон газдары шығындарының қатынасы N / Ar = 0,5 / 3,61 л / сағ = 0,139 құрайды, магнетронға берілетін қуат 400 Вт.

Рентгендік рефлектометрия әдісімен, $2\theta_c = 0,578^\circ$ толық сыртқы шағылудың критикалық бұрышының шамасы бойынша (1, б сурет) алынған қабыршақтың тығыздығы анықталды (1 кесте. Ti_xN_y қабыршағының тығыздығы 4,19 г/см³. Бұл шама 5,44 г/см³ құрайтын TiN тығыздығынан және 4,54 г/см³ құрайтын Ti тығыздығынан да төмен.



Сурет 1 – Ti_xN_y қабыршағының рентгендік рефлектометриясы (400 Вт, 180 с, N₂–0,5 л/сағ, Ar–3,61 л/сағ, 0,7 Па), логарифмдік а) және натурал (б) масштабтарда

Кристалдық құрылыға ие емес Ti_xN_y, аморфты қабыршақ тұндырылған деп болжауға болады. Бұл қабыршақ тығыздығының TiN-ға тән емес тығыздыққа ие болуына алып келеді. Ti_xN_y, қабыршағының шындырдың орташа ара-қашықтығы бойынша анықталған қалыңдығы 29 нм құрайтындығы анықталды (2 кесте, 1а сурет).

Кесте 1. Ненке бағдарламасының көмегімен Ti_xN_y қабатының ығыздығын анықтау

Қабыршық	I_{max}	$I_{max}/2$	$2\theta_c$	θ_c	θ_c	ρ , г/см ³
----------	-----------	-------------	-------------	------------	------------	----------------------------

TiN	922181	461091	0,578	0,2889	5,042	4,19
-----	--------	--------	-------	--------	-------	------

Кесте 2. $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, немесе $d = \lambda / 2\theta$ формуласы бойынша Ti_xN_y қабатының қалыңдығын анықтау.

Қабыршақ	$(2\theta)_j$, градус	$(2\theta)_i$, градус	$j - i$	$2\theta_{av} = [(2\theta)_j - (2\theta)_i] / (j - i)$, градус	λ , нм	$d =$ $57,296 \cdot \lambda / 2\theta$, нм
TiN	2,850	0,722	7	0,304	0,154 20	29,06
TiN	2,572	0,656	7	0,2737	0,139 23	29,14

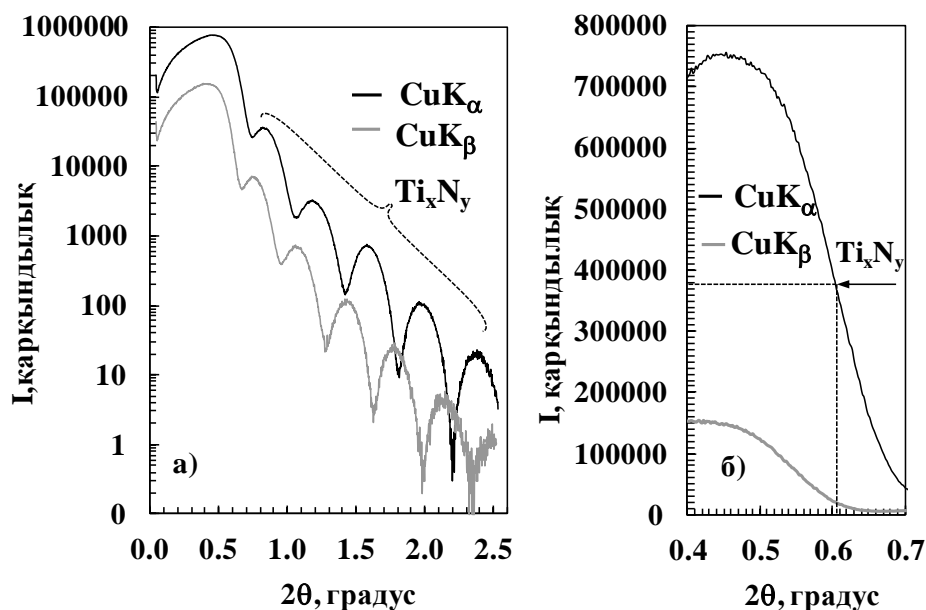
Реактивті ыдырату кезінде реактивті газдың қатысуымен титанды тозандату жүзеге , яғни біздің жағдайымызда азот. Титан азотпен реакцияға түсіп, TiN химиялық қосылысын түзеді. Инертті және реактивті газдың (ArN_2) қоспасы пайдаланылады, себебі вакуумдық камерадағы атмосфера оңай иондалуға ұшырауы және иондар титанның тиімді ыдырауын қамтамасыз ету үшін жеткілікті массаға ие болуы тиіс.

Реактивті ыдырату процесін іске асыру үшін азот пен аргон газдарының арақатынасы принципиалды маңызға ие. Газды вакуумдық камераға беру кезінде қол жеткізілген қысым емес, газ шығыны маңызды мәнге ие, бірақ газ шығыны қысымның ұлғаюын туындатады.

Ti_xN_y қабыршақтардың келесі партиясын синтездеу үшін аргон газының шығынын азайту есебінен газ ағындарының арақатынасы ұлғайтылды. Si бетіне Ti_xN_y қабыршағын тұндыру параметрлері мынадай: N_2 –0,9 л/сағ, Ar–1,6 л/сағ, 0,6 Па, 32°C. Азот және аргон газдарының шығыны $N / Ar = 0,9/1,6$ л/сағ = 0,562 құрайды.

Рентгендік шағыудың қарқынды осцилляциясы байқалады (2а-сурет). Титан нитридiнiң қабыршақтарының тығыздығы 4,59 г/см³ дейiн ұлғайды (2,б сурет, 3-кесте) және ол TiN тығыздығынан, яғни 5,44 г/см³ мәнінен төмен, бірақ титан тығыздығынан жоғары. Осцилляция шындары арасындағы орташа қашықтық бойынша анықталған қабыршақ қалыңдығы 24,1 нм құрайтыны анықталды (4-кесте).

Осылайша, N / Ar газ шығындарының арақатынасын 0,139-дан 0,562-ге дейiн арттыру қабыршақ тығыздығының 4,19-дан 4,59 г/см³-ге дейiн ұлғаюына алып келдi, яғни титан тығыздығының мәнінен 4,54 г/см³ асып түстi. Бұл ретте аргон газының шығысы 1,6 л/сағ = 26,7 см³/мин құрайды. Азот газының шығыны 1,2 есе жоғары, яғни 1,9 л /сағ болуы тиіс. Алайда, Magna200 қондырғысында барынша мүмкiн болатын азот газының шығыны 0,9 л/сағ құрайды.



Сурет 2 – Ti_xN_y қабыршағының рентгендік рефлектометриясы (400 Вт, 180 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar–1,6 л/сағ, 0,6 Па, 32°C), логарифмдік а) және натурал (б) масштабтарда

Кесте 3. Ненке бағдарламасының көмегімен Ti_xN_y қабатының ығыздығын анықтау

Қабыршақ	$I_{max,1}, c^{-1}$	$I_{max}/2, c^{-1}$	$2\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Ti_xN_y	754477	377239	0,60487	0,30244	5,278	4,59

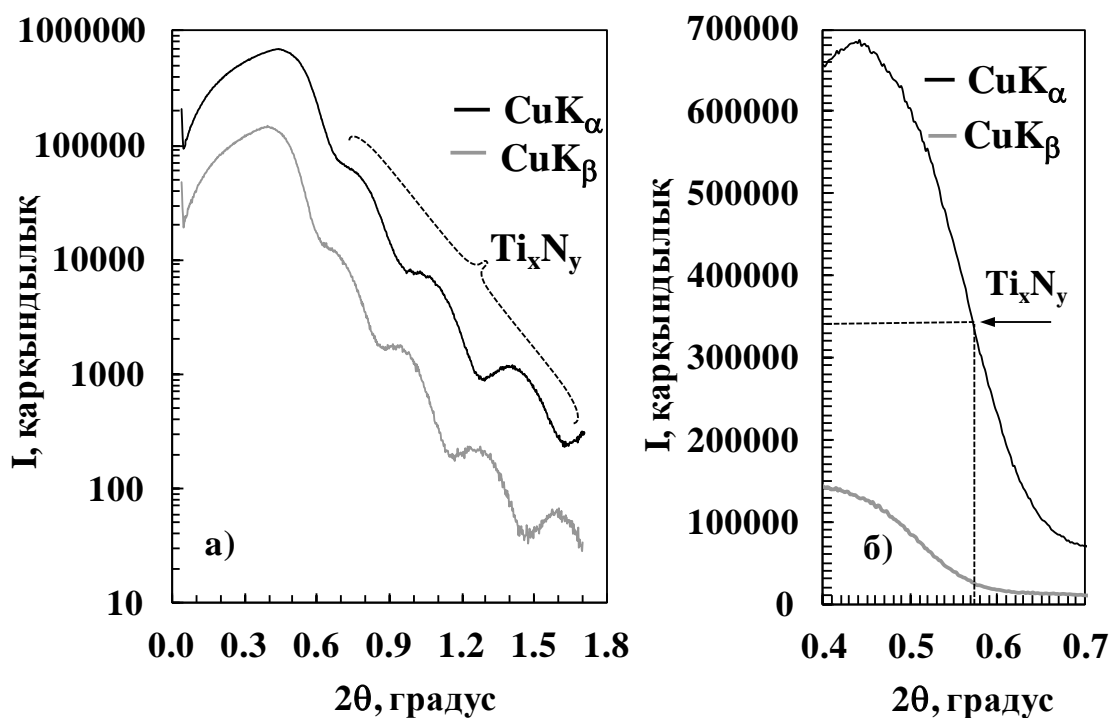
Кесте 4. $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, немесе $d = \lambda / 2\theta$ формуласы бойынша Ti_xN_y қабатының қалыңдығын анықтау.

Қабыршақ	$(2\theta)_j, \text{градус}$	$(2\theta)_i, \text{градус}$	$j-i$	$2\theta_{av}=[(2\theta)_j - (2\theta)_i]/(j-i), \text{Градус}$	$\lambda, \text{нм}$	$d = 57,296 \cdot \lambda / 2\theta, \text{нм}$
Ti_xN_y	2,200	0,742	4	0,3645	0,15420	24,24
Ti_xN_y	1,994	0,666	4	0,3320	0,13923	24,03

Демек, аргон газының шығынын азайту керек. Репер нүктелерін анықтау және деректерді жинақтау үшін аргон газының ең аз ықтимал шығыны 0,225 л/сағ және азот газының ең жоғары шығыны 0,9 л/сағ жағдайында TiN_x қабыршағын тұндыру жүргізілді, газ шығындарының қатынасы $N / Ar = 0,9/0,225 \text{ л/сағ} = 15,00/3,75 \text{ см}^3/\text{мин} = 4,00$.

Ti_xN_y келесі партиясын синтездеу үшін газ ағындарының арақатынасы арттырылды: 400 Вт, 180 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar–0,22 л/сағ, 0,47 Па, 54°C. Азот және аргон газдарының шығындарының қатынасы $N / Ar = 0,9 / 0,22 \text{ л / сағ} = 4,00$ құрайды.

Рентгендік шағылудың қарқынды осцилляциясы байқалады (3а-сурет). Газ шығыны арақатынасының ұлғаюына қарамастан титан нитридінің тығыздығы 4,11 г/см³ дейін төмендеді (3б сурет, 5-кесте). Осцилляция шыңдары арасындағы орташа қашықтық бойынша анықталған қабыршақ қалыңдығы 27,8 нм құрайтыны анықталды (6-кесте).



Сурет 3 – Ti_xN_y қабыршағының рентгендік рефлектометриясы (400 Вт, 180 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar–0,22 л/сағ, 0,47 Па, 54°C), логарифмдік а) және натурал б) масштабтарда

Кесте 5. Ненке бағдарламасының көмегімен Ti_xN_y қабатының ығыздығын анықтау

Қабыршақ	I_{max}, c^{-1}	$I_{max}/2, c^{-1}$	$2\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Ti_xN_y	687362	343681	0,57202	0,28601	4,992	4,11

Кесте 6. $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, немесе $d = \lambda / 2\theta$ формуласы бойынша Ti_xN_y қабатының қалыңдығын анықтау.

Қабыршақ	$(2\theta)_j, \text{градус}$	$(2\theta)_i, \text{градус}$	$j - i$	$2\theta_{av} = [(2\theta)_j - (2\theta)_i] / (j - i), \text{градус}$	$\lambda, \text{нм}$	$d = 57,296 \cdot \lambda / 2\theta, \text{нм}$
Ti_xN_y	1,632	0,678	3	0,3180	0,15420	27,78
Ti_xN_y	1,470	0,608	3	0,2873	0,13923	27,76

Осылайша, N/Ar газ шығыны қатынасының 4,0-ке дейін артуы қабыршақ тығыздығының 4,59 г/см³ мәнінен жоғары өсуіне емес, керісінше, 4,11 г/см³-ге дейін азаюына алып келеді. Бұл аргон газы шығынының күрт азаюына байланысты, соның салдарынан N /Ar газ шығындарының ең аз рұқсат етілген ара қатынасының мәні артады.

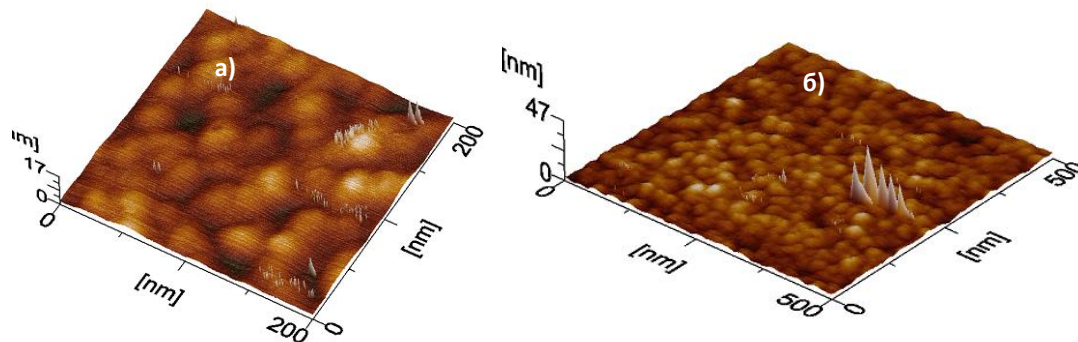
Тұндыру ұзақтығын арттыру есебінен қабыршақтардың қалыңдығын және құрамын арттыруға әрекет жасалды: 400 Вт, 950 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar–0,22 л/сағ, 0,47 Па, 59°C. Азот және аргон газдарының шығындарының қатынасы $N / Ar = 0,9 / 0,22 \text{ л / сағ} = 4,00$ құрайды.

Атомдық-күштік микроскопия әдісімен зерттеулер тұндырғаннан кейін титан нитридi қабыршағының бетi түйіршіктік құрылымға ие болатындығын көрсетті (4-сурет). Қабыршақ бетіне тегіс құрылым тән.

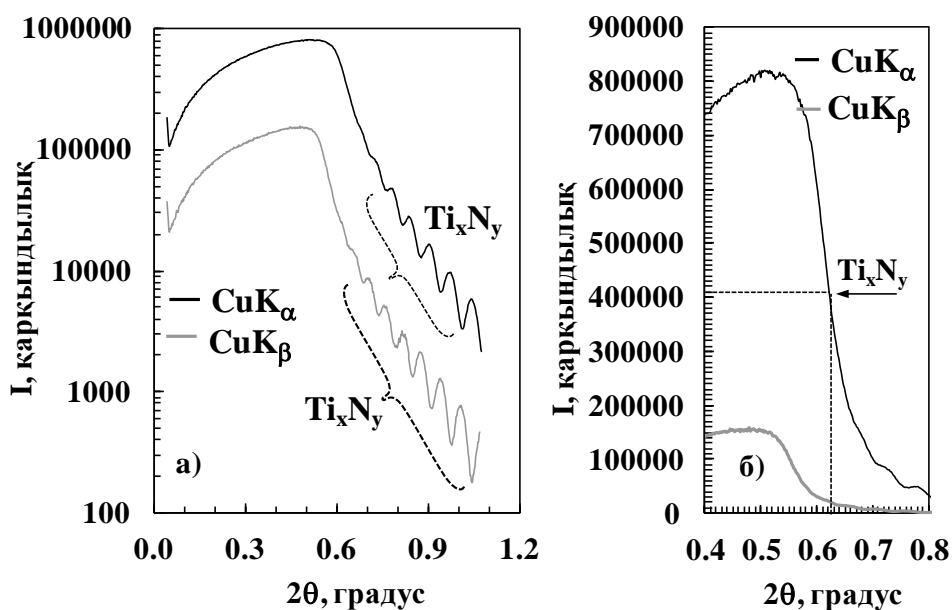
Тұндыру ұзақтығы қабыршақ қалыңдығы мен құрамының ұлғаюына алып келуі мүмкін. Шынында да, титан нитридi қабыршағының тығыздығының 4,87 г/см³ дейін артуы байқалады (5б сурет, 7-кесте), бұл мән титан (4,54 г/см³) және титан нитридi (5,44 г/см³)

тығыздықтарының арасында орналасқан және γ мен $\text{TiN}_0,367$ пленкасының құрамына сәйкес келетін $\text{TiN}_{0,367}$ қабыршақ құрамына сәйкес келеді (8-кесте).

Осцилляция шыңдары арасындағы орташа қашықтық бойынша анықталған қабыршақ қалыңдығы 142 нм құрайтыны анықталды (9-кесте).



Сурет 4 – синтезделген титан нитридi қабыршағы бетiнiң топографиясы (400 Вт, 950 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar –0,22 л/сағ, 0,47 Па, 59°C.)



Сурет 5 – Ti_xN_y қабыршағының рентгендік рефлектометриясы (400 Вт, 950 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar –0,22 л/сағ, 0,47 Па), логарифмдік а) және натурал (б) масштабтарда

Кесте 7. Ненке бағдарламасының көмегімен Ti_xN_y қабатының ығыздығын анықтау

Қабыршақ	$I_{\max}, \text{с}^{-1}$	$I_{\max}/2, \text{с}^{-1}$	$2\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Ti_xN_y	821797	410899	0,62247	0,31124	5,432	4,87

Кесте 8 –TiN_x қабатындағы N_N/N_{Ti} атомдарының қатынасын анықтау

Состав: TiN _x	N _N /N _{Ti} = x	ρ _x г/см ³
Ti=TiN ₀	0	4,54
TiN _{0,367}	0,367	4,87
TiN=TiN ₁	1	5,44
Ti _{1-x/(1+x)} N _{x/(1+x)} = Ti _{0,732} N _{0,268}	0,732	0,268

Кесте 9. $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, немесе $d = \lambda / 2\theta$ формуласы бойынша Ti_xN_y қабатының қалыңдығын анықтау.

Қабыршақ	(2θ) _j , градус	(2θ) _i , градус	j - i	2θ _{av} =[(2θ) _j - (2θ) _i]/(j - i), градус	λ, нм	d = 57,296·λ/2θ, нм
Ti _x N _y	1,012	0,762	4	0,0625	0,15420	141,36
Ti _x N _y	0,912	0,688	4	0,0560	0,13923	142,45

8-кестедегі x = 0,367 мәнін анықтау төменде көрсетілген:

$$x = x_1 + (\rho_x - \rho_1) \cdot (x_2 - x_1) / (\rho_2 - \rho_1) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Ti}=\text{TiN}_0 \quad x_1=0 & \quad \rho_1=4,54 \\ \text{TiN}_x \quad 0 < x < 1 & \quad 4,54 < \rho_x < 5,44 \\ \text{TiN}=\text{TiN}_1 \quad x_2=1 & \quad \rho_2=5,44, \end{aligned}$$

мұндағы $x = N_N/N_{Ti}$, TiN₁ стехиометриялық құрамға ие титан нитридіне сәйкес келеді, TiN₀=Ti. Онда x₁ = 0, x₂ = 1 мәндер үшін, ρ₁ = 4,54 г/см³, ρ₂ = 5,44 г/см³, (1) теңдіктен ρ_x = 4,87 г/см³ үшін x = 0,367 шамасын алуға болады.

TiN_{0,367} өрнегі 100 титан атомына 37 азот атомдары келетіндігін көрсетеді. Бұл өрнекті Ti_{1-z}N_z атомдарының пайыздық қатынасында жазуға болады. x және z коэффициенттері Ti_{1-x}N_x=Ti_{1-z}N_z өрнегімен өзара байланысты. Осыдан x/1 = z/(1-z) → z = x/(x+1), және

$$TiN_x = Ti_{1-x/(1+x)}N_{x/(1+x)} \quad (4)$$

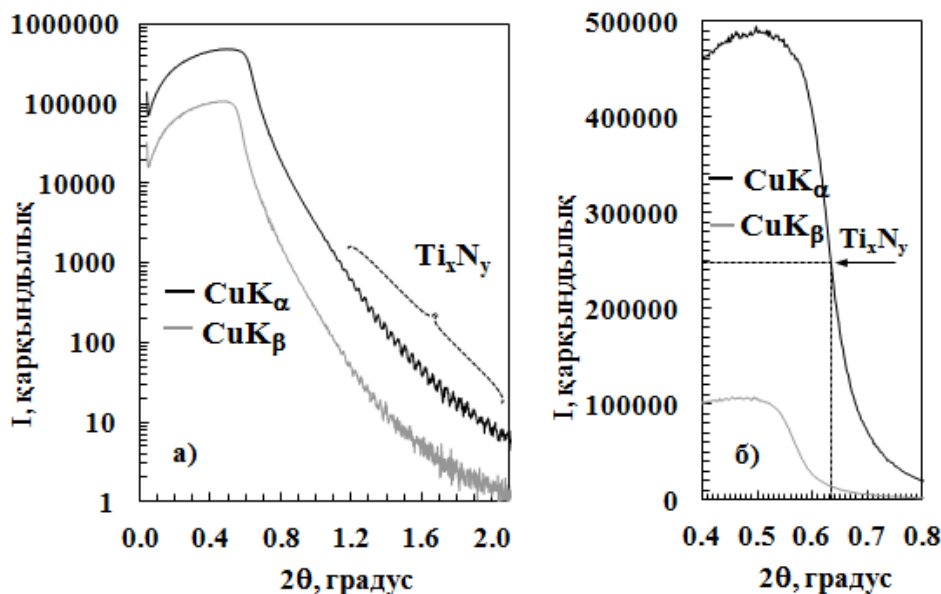
Осыған сәйкес, TiN_x= TiN_{0,367} өрнегі басқа түрде жазылуы мүмкін:

TiN_{0,367} = Si_{1-0,367/(1+0,367)}C_{0,367/(1+0,367)} = Ti_{0,732}N_{0,268}, яғни титан мен азот атомдарының құрамы тиісінше 73,2% және 26,8% құрайды.

Бұл, біздің қол жеткізуімізге тиісті Ti_{0,45}N_{0,55} құрамынан ерекшеленеді. Демек, N/Ar = 0,9/0,22 л/ч = 4,0 құрайтын азот және аргон газдарының қатынасын өзгерту қажет.

Қабыршақтағы азот атомдарының мөлшерін арттыру бойынша өзге де мүмкіндіктер қарастырылды. Атап айтқанда, қондырғыға берілетін қуаттың ұлғаюының қабыршақ құрамына әсері қарастырылды. Тұндыру параметрлері келесідей: 817 Вт, 950 с, N₂–0,9 л/сағ, Ar–0,22 л/сағ, 0,47Па, 86°C. Азот және аргон газдары шығындарының қатынасы N/Ar = 0,9/0,22 л/сағ = 4,00 құрайды.

Рентгендік шағылудың төмен амплитудалы айқын осцилляциясы байқалады (ба-сурет). Магнетронға берілетін қуаттың ұлғаюы қабыршақ қалыңдығы мен құрамының ұлғаюын тудыруы мүмкін. Шынында да, титан нитриді қабыршағы тығыздығының 5,05 г/см³ дейін (6б сурет, 10-кесте) артуы байқалады, және ол титан (4,54 г/см³) және титан нитриді (5,44 г/см³) тығыздықтарының аралығында орналасқаны, яғни TiN_{0,567} немесе Ti_{0,638}N_{0,362} құрамына сәйкес келеді (11-кесте).



Сурет 6 – Ti_xN_y қабыршағының рентгендік рефлектометриясы (800 Вт, 950 с, $N_2=0,9$ л/сағ, $Ar=0,22$ л/сағ, 0,47 Па, $86^\circ C$), логарифмдік а) және натурал б) масштабтарда

Осцилляция шыңдары арасындағы орташа қашықтық бойынша анықталған Ti_xN_y , қабыршақ қалыңдығы ұлғайғандығы және 226 нм құрайтындығы орнатылды (32-кесте).

Кесте 10. Ненке бағдарламасының көмегімен Ti_xN_y қабатының ығыздығын анықтау

Қабыршақ	I_{max}, c^{-1}	$I_{max}/2, c^{-1}$	$2\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Ti_xN_y	494742	247371	0,63405	0,31703	5,533	5,05

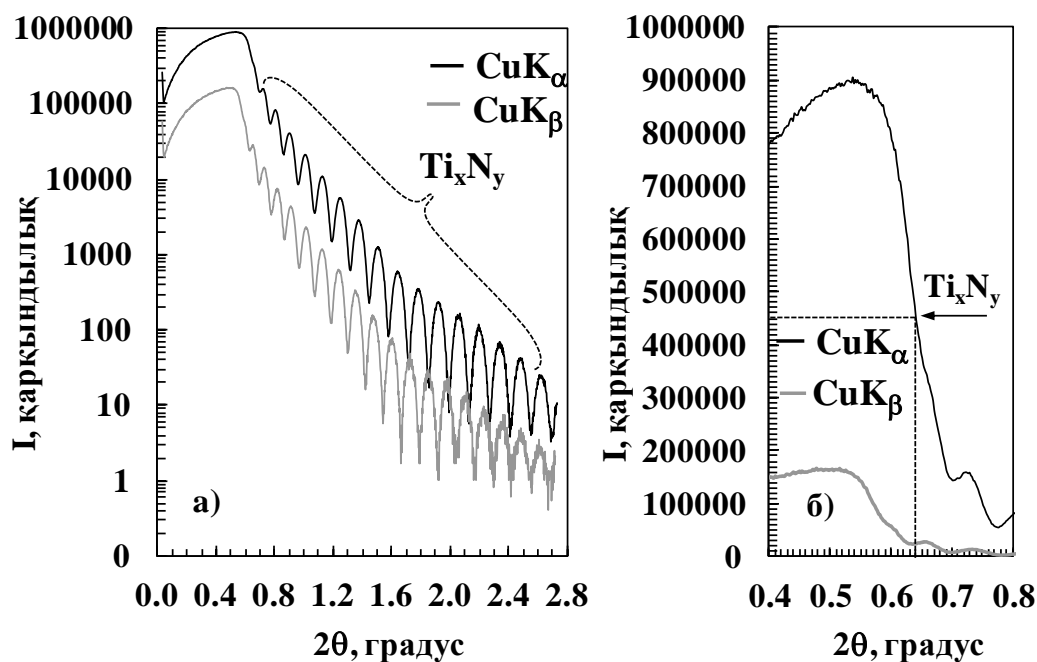
Кесте 11 – TiN_x қабатындағы N_N/N_{Ti} атомдарының қатынасын анықтау

Состав: TiN_x	$N_N/N_{Ti} = x$	$\rho_x, \text{г/см}^3$
$Ti=TiN_0$	0	4,54
$TiN_{0,567}$	0,567	5,05
$TiN=TiN_1$	1	5,44
$Ti_{1-x/(1+x)}N_{x/(1+x)} = Ti_{0,638}N_{0,362}$	0,638	0,362

Әрине, бұл қалыңдық қажетті 75 нм қалыңдықтан айтарлықтай асып түседі. Тұндыру ұзақтығын азайту қажет. Сонымен қатар, қабыршақтың тығыздығы мен құрамына әсерін анықтау мақсатында аргон газының шығынын өзгерту қажет.

Кесте 12. $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, немесе $d = \lambda / 2\theta$ формуласы бойынша Ti_xN_y қабатының қалыңдығын анықтау.

Қабыршақ	$(2\theta)_j, \text{градус}$	$(2\theta)_i, \text{градус}$	$j-i$	$2\theta_{av}=[(2\theta)_j - (2\theta)_i]/(j-i), \text{градус}$	$\lambda, \text{нм}$	$d = 57,296 \cdot \lambda / 2\theta, \text{нм}$
Ti_xN_y	2,026	1,206	21	0,0390	0,15420	226,2



Сурет 7 – Ti_xN_y қабыршағының рентгендік рефлектометриясы (800 Вт, 320 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar–0,50 л/сағ, 0,54 Па, 63°C), логарифмдік а) және натурал б) масштабтарда

Келесідей режимде тұндыру жүзеге асырылды: 802 Вт, 320 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar–0,50 л/сағ, 0,54 Па, 63°C. Азот және аргон газдарының шығындарының қатынасы $N/Ar = 0,9/0,5$ л / сағ = 1,80 құрайды.

Рентгендік шағылудың амплитудасы төмен айқын осциляциясы байқалады (7а-сурет). Тұндыру ұзақтығын азайту қабыршақ қалыңдығының азаюына алып келуі тиіс. Аргон газының ұлғаюы қабыршақ құрамы мен тығыздығын өзгертуі мүмкін. Шынында да, титан нитриді қабыршағының тығыздығы 5,14 г/см³ дейін (7б сурет, 13-кесте) артуы байқалады, бұл шама титан (4,54 г/см³) және титан нитриді (5,44 г/см³) тығыздықтарының арасында орналасқан, және аралық орын алады және $Ti_{0,667}N_{0,667}$ немесе $Ti_{0,60}N_{0,40}$ қабыршақ құрамына сәйкес келеді (14-кесте).

Ti_xN_y қабыршағының қалыңдығы азайғандығы, яғни 71,6 нм құрайтындығы анықталды (15 кесте).

Кесте 13. Ненке бағдарламасының көмегімен Ti_xN_y қабатының тығыздығын анықтау

Қабыршақ	I_{max}, c^{-1}	$I_{max}/2, c^{-1}$	$2\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Ti_xN_y	906186	453093	0,63960	0,31980	5,582	5,14

Кесте 14 – TiN_x қабатындағы N_N/N_{Ti} атомдарының қатынасын анықтау

Состав: TiN_x	$N_N/N_{Ti} = x$	$\rho_x, \text{г/см}^3$
$Ti=TiN_0$	0	4,54
$TiN_{0,667}$	0,667	5,14
$TiN=TiN_1$	1	5,44
$Ti_{1-x/(1+x)}N_{x/(1+x)}=Ti_{0,600}N_{0,400}$	0,600	0,400

Ti_xN_y қабыршақтарының келесі партиясы мынадай режимде тұндырылды: 823 Вт, 320 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar–0,36 л/сағ, 0,53 Па, 51°C. Азот және аргон газдары шығындарының қатынасы $N/Ar = 0,9/0,36$ л/сағ = 2,50 құрайды.

Мұнда да Рентгендік шағылудың амплитудасы жоғары айқын осцилляциясы байқалады (8а-сурет). Аргон шығынының вариациясы қабыршақ құрамы мен тығыздығын өзгертуі мүмкін. Шынында да, титан нитридi қабыршағының тығыздығы 5,00 г/см³ дейін йды (8б сурет, 16-кесте), мұндай тығыздыққа ие қабыршақ құрамы TiN_{0,667} немесе Ti_{0,66}N_{0,34} болып табылады (17-кесте).

Кесте 15. $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, немесе $d = \lambda / 2\theta$ формуласы бойынша Ti_xN_y қабатының қалыңдығын анықтау.

Қабыршақ	(2θ) _j , градус	(2θ) _i , градус	j - i	2θ _{av} = [(2θ) _j - (2θ) _i]/(j - i), градус	λ, нм	d = 57,296·λ/2θ, нм
Ti _x N _y	2,558	0,702	15	0,1237	0,15420	71,4
Ti _x N _y	2,302	0,636	15	0,1111	0,13923	71,8

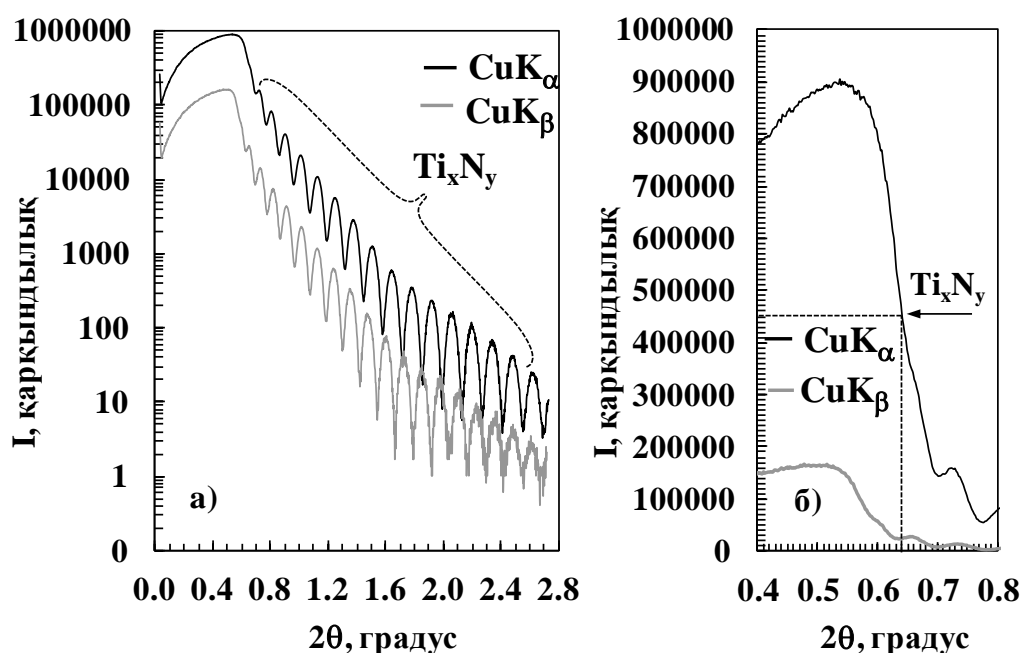
Кесте 16. Ненке бағдарламасының көмегімен Ti_xN_y қабатының ығыздығын анықтау

Пленка	I _{max} , с ⁻¹	I _{max} /2, с ⁻¹	2θ _c , градус	θ _c , градус	θ _c , мрад	ρ, г/см ³
Ti _x N _y	728766	364383	0,63087	0,31544	5,505	5,00

Тұндыру ұзақтығын өзгертпестен магнетронға берілетін қуатты, аргон шығынын және температураны аз ғана өзгерте отырып Ti_xN_y қабыршақтарының келесі партиясы тұндырылды: 811 Вт, 320 с, N₂–0,9 л/сағ, Ar–0,50 л/сағ, 0,54 Па, 105°С. Азот және аргон газдары шығындарының қатынасы N/Ar = 0,9/0,50 л/сағ = 1,80.

Кесте 17 –TiN_x қабатындағы N_N/N_{Ti} атомдарының қатынасын анықтау

Құрамы: TiN _x	N _N /N _{Ti} = x	ρ _x , г/см ³
Ti=TiN ₀	0	4,54
TiN _{0,511}	0,511	5
TiN=TiN ₁	1	5,44
Ti _{1-x/(1+x)} N _{x/(1+x)} =Ti _{0,66} N _{0,34}	0,662	0,338

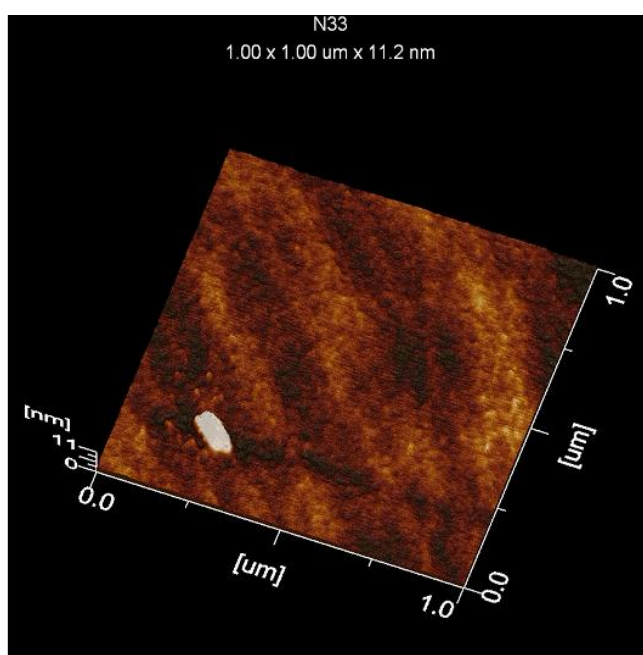


Сурет 8 – Ti_xN_y қабыршағының рентгендік рефлектометриясы (800 Вт, 320 с, $N_2=0,9$ л/сағ, $Ag=0,36$ л/сағ, 0,53 Па), логарифмдік а) және натурал (б) масштабтарда

Кесте 18. $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, немесе $d = \lambda / 2\theta$ формуласы бойынша Ti_xN_y қабатының қалыңдығын анықтау.

Пленка	$(2\theta)_j$, градус	$(2\theta)_i$, градус	$j - i$	$2\theta_{av} = [(2\theta)_j - (2\theta)_i]/(j - i)$, градус	λ , нм	$d = 57,296 \cdot \lambda / 2\theta$, нм
$Ti_{0,66}N_{0,34}$	2,590	0,716	13	0,1442	0,15420	61,3
$Ti_{0,66}N_{0,34}$	2,340	0,650	13	0,1300	0,13923	61,4

9-суретте көрсетілгендей, биіктігі 11 нм жалғыз шығыңқы бөлікті ескермегенде қабыршақ беті тегіс болып табылады. Тегіс айналы бет басты максимумның (632841 с^{-1}) жоғары қарқындылығын тудырды.



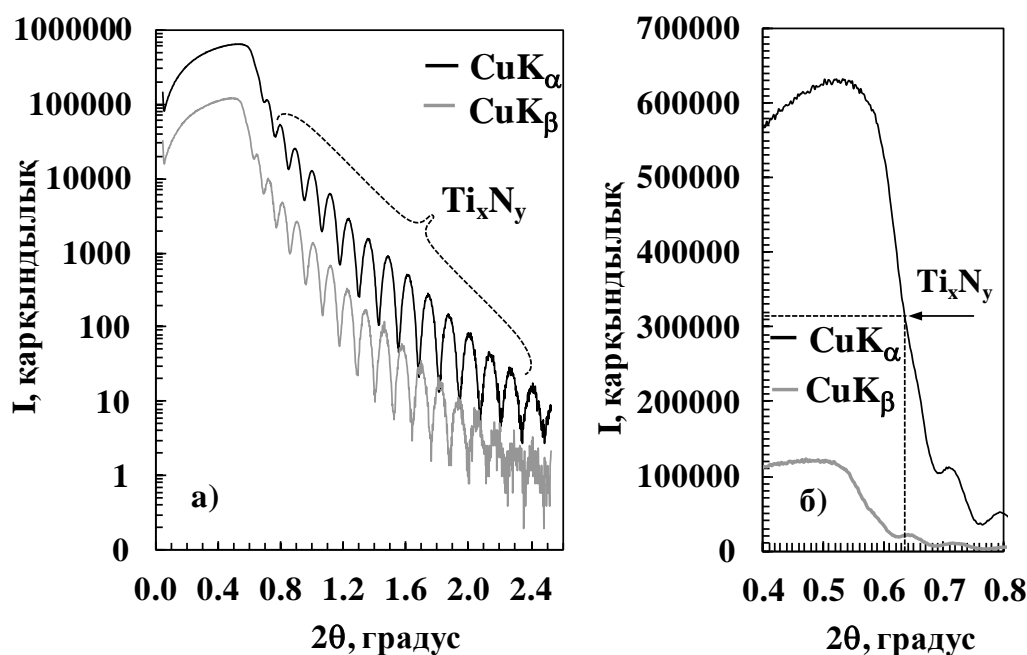
Сурет 9 – TiN қабаты бетінің топографиясы

Титан нитридi қабыршағының тығыздығының $5,065 \text{ г/см}^3$ дейін артуы байқалады (10б сурет, 19-кесте), бұл тығыздық титан ($4,54 \text{ г/см}^3$) және титан нитридi ($5,44 \text{ г/см}^3$) тығыздықтарының аралығында орналасқан және $TiN_{0,583}$ немесе $Ti_{0,63}N_{0,37}$ қабыршағы құрамына сәйкес келеді (20-кесте).

Осцилляция шыңдары арасындағы орташа қашықтық бойынша Қабыршақ қалыңдығы $72,3 \text{ нм}$ дейін азайғаны анықталды (21-кесте).

кесте 19 – Ненке бағдарламасының көмегімен Ti_xN_y қабатының тығыздығын анықтау

Пленка	$I_{max}, \text{с}^{-1}$	$I_{max}/2, \text{с}^{-1}$	$2\theta_c$, градус	θ_c , градус	θ_c , мрад	$\rho, \text{г/см}^3$
$Ti_{0,63}N_{0,37}$	632841	316421	0,63479	0,31740	5,540	5,065



Сурет 10 – Ti_xN_y қабыршағының рентгендік рефлектометриясы (757 Вт, 320 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar–0,5 л/сағ, 0,54 Па), логарифмдік а) және натурал (б) масштабтарда

Кесте 20 – TiN_x қабатындағы N_N/N_{Ti} атомдарының қатынасын анықтау

Құрамы: TiN_x	$N_N/N_{Ti} = x$	$\rho_x, \text{г/см}^3$
$Ti=TiN_0$	0	4,54
$TiN_{0,583}$	0,583	5,065
$TiN=TiN_1$	1	5,44
$Ti_{1-x/(1+x)}N_{x/(1+x)}=Ti_{0,63}N_{0,37}$	0,632	0,368

Кесте 21 – $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, немесе $d = \lambda / 2\theta$ формуласы бойынша Ti_xN_y қабатының қалыңдығын анықтау.

Пленка	$(2\theta)_j$, градус	$(2\theta)_i$, градус	$j-i$	$2\theta_{av}=[(2\theta)_j - (2\theta)_i]/(j - i)$, градус	λ , нм	$d = 57,296 \cdot \lambda / 2\theta$, нм
$Ti_{0,63}N_{0,37}$	2,346	0,758	13	0,1222	0,15420	72,3
$Ti_{0,63}N_{0,37}$	2,120	0,686	13	0,1103	0,13923	72,3

Титан нитриді қабыршақтарының келесі партиясы мынадай режимде тұндырылды: 690 Вт, 320 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar–0,50 л/сағ, 0,54 Па, 111°C. Азот және аргон газдарының шығындарының қатынасы $N/Ar = 0,9 / 0,5 \text{ л / сағ} = 1,80$ құрайды.

Қуат өзгерісі қабыршақ құрамы мен тығыздығының өзгеруіне алып келуі тиіс. Шынында да, титан нитриді қабыршағының тығыздығы $5,21 \text{ г/см}^3$ дейін артқандығы байқалады (11б сурет, 22-кесте), яғни $TiN_{0,744}$ или $Ti_{0,57}N_{0,43}$ қабыршақ құрамына сәйкес келеді (23-кесте).

Осцилляция шырдары арасындағы орташа қашықтық бойынша анықталған $Ti_{0,57}N_{0,43}$ қабыршағының қалыңдығы азайатындығы және 67,7 нм құрайтындығы анықталды (24 кесте).

Кесте 22. Ненке бағдарламасының көмегімен Ti_xN_y қабатының ығыздығын анықтау

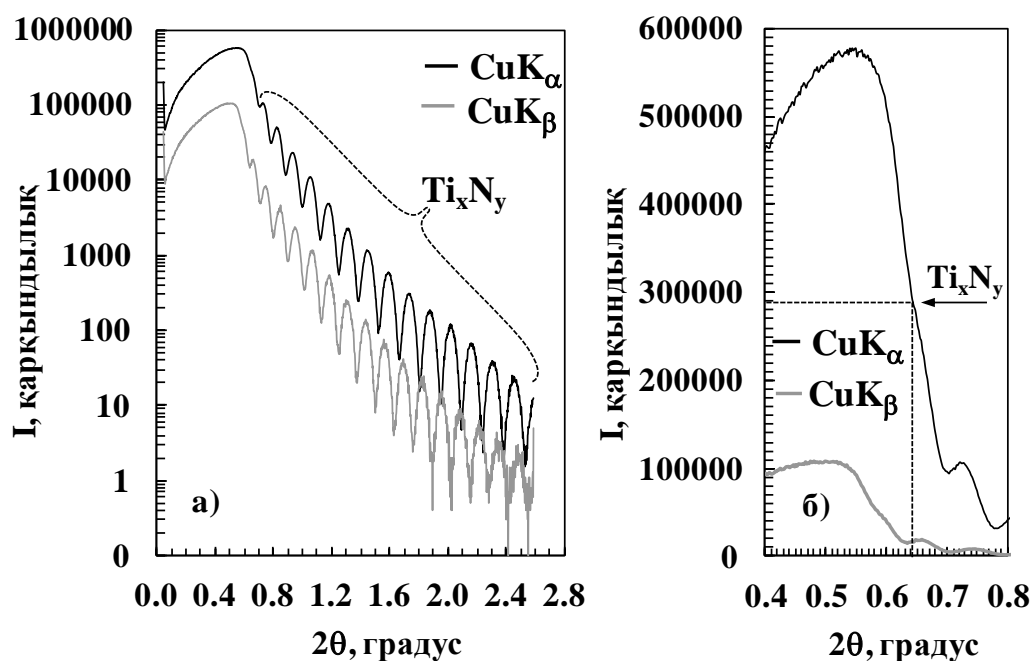
Қабыршақ	I_{max}, c^{-1}	$I_{max}/2, c^{-1}$	$2\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{градус}$	$\theta_c, \text{мрад}$	$\rho, \text{г/см}^3$
$Ti_{0,57}N_{0,43}$	578032	289016	0,64393	0,32196	5,619	5,21

Кесте 23 – TiN_x қабатындағы N_N/N_{Ti} атомдарының қатынасын анықтау

Состав: TiN_x	$N_N/N_{Ti} = x$	$\rho_x, \text{г/см}^3$
$Ti=TiN_0$	0	4,54
$TiN_{0,744}$	0,744	5,21
$TiN=TiN_1$	1	5,44
$Ti_{1-x/(1+x)}N_{x/(1+x)} = Ti_{0,57}N_{0,43}$	0,573	0,427

Кесте 24. $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, немесе $d = \lambda / 2\theta$ формуласы бойынша Ti_xN_y қабатының қалыңдығын анықтау.

Қабыршақ	$(2\theta)_j, \text{градус}$	$(2\theta)_i, \text{градус}$	$j - i$	$2\theta_{av} = [(2\theta)_j - (2\theta)_i] / (j - i), \text{градус}$	$\lambda, \text{нм}$	$d = 57,296 \cdot \lambda / 2\theta, \text{нм}$
$Ti_{0,57}N_{0,43}$	2,532	0,704	14	0,1306	0,15420	67,7
$Ti_{0,57}N_{0,43}$	2,278	0,632	14	0,1176	0,13923	67,9

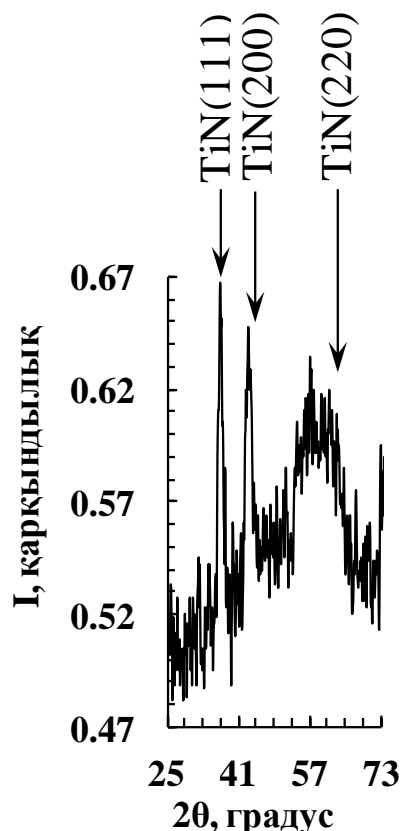


Сурет 11 – Ti_xN_y қабыршағының рентгендік рефлектометриясы (690 Вт, 320 с, $N_2-0,9$ л/сағ, $Ar-0,50$ л/сағ, 0,54 Па, 111°C), логарифмдік а) және натурал (б) масштабтарда

Титан нитридін қалыптастыру үшін кемінде $TiN_{0,6}$ құрам қажет. Шынында, $TiN_{0,744}$ қабыршағын рентгендік дифракция әдісімен зерттеу нәтижесі көрсеткендей (12 сурет) поликристалдық титан нитридіннің $TiN(111)$, $TiN(200)$ және $TiN(220)$ жазықтықтарынан шағылған үш қарқынды сызық байқалады.

Фотографиялық рентгендік дифракция әдісі құрылымдық және фазалық құрамды зерттеудің тікелей және көрнекі әдісі болғандықтан, титан нитридін қабыршағы синтезделген және поликристалды құрылымға ие деген қорытынды жасауға болады.

Сонымен, қажетті 75 нм қалыңдыққа және тығыздыққа (құрамы $Ti_{0,57}N_{0,43}$) ие титан нитриді қабыршағын алу үшін магнетрондық ыдыратудың келесідей режимін қолдану қажет: магнетронға берілетін қуат-690 Вт, $Ar - N_2$ қоспасының қысымы-0,54 Па, азот газының шығыны 0,9 л/сағ, аргон газының шығыны 0,5 л/сағ, пластина температурасы 111 °С, тұндыру ұзақтығы – 320 с.



Сурет 12 – Титан нитриді қабыршағының дебаграммасы (690 Вт, 320 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar –0,50 л/сағ, 0,54 Па, 111°С)

ҚОРЫТЫНДЫ

Магна-200 қондырғысында 0,7 Па қысымда азот және аргон ArN_2 атмосферасында титан нысанасын магнетрондық ыдырату әдісімен TiN титан нитриді қабыршағын кремний бетіне 180 с бойы тұндыру жүзеге асырылды. Азот және аргон газдары шығындарының қатынасы $N / Ar = 0,5 / 3,61$ л /сағ = 0,139 құрайды, магнетронға берілетін қуат 400 Вт.

Рентгендік рефлектометрия әдісімен, $2\theta_c = 0,578^\circ$ толық сыртқы шағылудың критикалық бұрышының шамасы бойынша алынған Ti_xN_y қабыршақтың тығыздығы 4,19 г/см³ құрайтындығы анықталды. Бұл шама 5,44 г/см³ құрайтын TiN тығыздығынан және 4,54 г/см³ құрайтын Ti тығыздығынан да төмен. Кристалдық құрылыға ие емес Ti_xN_y , аморфты қабыршақ тұндырылған деген болжам жасалынды.

Қондырғыға берілетін қуаттың ұлғаюының қабыршақ құрамына әсері қарастырылды. Тұндыру параметрлері келесідей: 817 Вт, 950 с, N_2 –0,9 л/сағ, Ar –0,22 л/сағ, 0,47Па, 86°С. Азот және аргон газдары шығындарының қатынасы $N/Ar = 0,9/0,22$ л/сағ = 4,00 құрайды.

Титан нитридi қабыршағы тығыздығының $5,05 \text{ г/см}^3$ дейін артқандығы анықталды, және ол титан ($4,54 \text{ г/см}^3$) және титан нитридi ($5,44 \text{ г/см}^3$) тығыздықтарының аралығында орналасқаны, яғни $\text{TiN}_{0,567}$ немесе $\text{Ti}_{0,638}\text{N}_{0,362}$ құрамына сәйкес келетіндігі айқындалды.

Бірқатар эксперименттер нәтижесінде, қажетті 75 нм қалыңдыққа және тығыздыққа (құрамы $\text{Ti}_{0,57}\text{N}_{0,43}$) ие титан нитридi қабыршағын алу үшін магна-200 қондырғысында магнетрондық ыдыратудың келесідей режимін қолдану қажет екендігі айқындалды: магнетронға берілетін қуат- 690 Вт , $\text{Ar} - \text{N}_2$ қоспасының қысымы- $0,54 \text{ Па}$, азот газының шығыны $0,9 \text{ л/сағ}$, аргон газының шығыны $0,5 \text{ л/сағ}$, пластина температурасы $111 \text{ }^\circ\text{C}$, тұндыру ұзақтығы – 320 с .

$\text{TiN}_{0,744}$ қабыршағын рентгендік дифракция әдісімен зерттеу нәтижесінде, поликристалдық титан нитридiнің $\text{TiN}(111)$, $\text{TiN}(200)$ және $\text{TiN}(220)$ жазықтықтарынан шағылған үш қарқынды сызық байқалатындығы анықталды.

Фотографиялық рентгендік дифракция әдісі құрылымдық және фазалық құрамды зерттеудің тікелей және көрнекі әдісі болғандықтан, титан нитридi қабыршағы синтезделген және поликристалды құрылымға ие деген қорытынды жасалынды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1.В.И. Рудаков, В.Н. Гусев. Расчет профиля распределения концентрации меди в контактной системе $\text{TiN}/\text{CoSi}_2/\text{Si}$ при термическом нагреве // Микроэлектроника. 2009. Т.38, №4. С. 309-314.

2.Rudakov V.I., Gusev V.N. Formation of the TiN/CoSi_2 system by rapid thermal annealing of a $\text{Co}/\text{Ti}/\text{Si}$ structure // Russian Microelectronics. 2008. Т. 37. № 4. С. 215-225.

3.S. Wang, I. Raaijmakers, B.J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar, K. Kim. Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si . //J. Appl. Phys. 68 (10). 1990. P. 5176-5187.

4.H. Miyzaki, K. Hinode, Y. Homma, K. Mukai. Extended Abstracts of 48th Full Meeting. // Jpn. Soc. Appl. Phys., 1987. P. 329.

5.J.D. Plummer, M.D. Deal, P.B. Griffin. 2000. Silicon VLSI Technology. P. 695.

6.C. Lee, Y-L. Kuo. The evolution of diffusion barriers in copper metallization // JOM. 2007. 1. P. 44-49.

7.V. Palekis, K. Singh, X. Feng, D. L. Morel and C. S. Ferekides, "Diffusion barriers for CdS/CdTe Solar cells fabricated on flexible substrates," 2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013, pp. 1150-1155, doi: 10.1109/PVSC.2013.6744344.

8.K.Herz, A.Eicke, F.Kessler. R.Wächter, M.Powalla. Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates // Thin Solid Films Volumes 431–432, 1 May 2003, Pages 392-397

9.R. H. van Leest, P. Mulder, G. J. Bauhuis, H. Cheun, H. Lee, W. Yoon, R. van der Heijden, E. Bongers, E. Vliega and J. J. Schermera. Metal diffusion barriers for GaAs solar cells // Phys. Chem. Chem. Phys., 2017,19, 7607-7616

10.N. Awaya and Y. Arita. Selective chemical vapor deposition of copper. Digest of Technical Papers. Symposium on VLSI Technology. Kyoto. Japan. May 1989. p.103.

11.R.E. Thomas, K.J. Guo, D.B. Aaron, E.A. Dobisz, J.H. Perepezko, J.D. Wiley. Investigation of amorphous $\text{Ni}_{0.60}\text{Nb}_{0.40}$ diffusion barriers // Thin Solid Films. 1987. 150. P. 245-252.

12.R.E. Thomas, J.H. Perepezko, J.D. Wiley. Crystallization of sputter deposited amorphous metal thin films. // Appl. Surf. Sci., 1986. 26. Iss. 4. P. 534-541.

13.N.W. Cheung, H. von Seefeld, M-A. Nicolet, Proceedings of the Symposium on Thin Film Interfaces and Interactions. J. E. E. Baglin and J. M. Poate, Eds. The Electrochemical Society. Princeton. 1980. Vol. 80-2. P. 323.