

Синтез тонких плёнок нитрида титана методом магнетронного распыления в разряде с малым анодом

О.В. Зайцев^{1,2,}, Т.И. Гареев^{1,2}, Д.В. Сорокин^{1,2}*

¹*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

**o.zaitsev@g.nsu.ru*

Аннотация. В данной работе обсуждается возможность использования точечного внешнего анода вместе с магнетронным разрядом в процессе получения тонких плёнок нитрида титана. Были получены покрытия с анодом и без анода, а также был проведен отжиг образцов в кислородосодержащей среде и азоте с целью увеличения кристалличности пленок. Приведены вольт-амперные характеристики разрядов, оптические и структурные свойства плёнок, а также их проводимость. Показано, что добавление внешнего анода в систему снижает необходимое для существования разряда давление и изменяет свойства пленок. Последнее связано с уменьшением плотности покрытий вследствие менее эффективной ионной бомбардировки.

Ключевые слова: нитрид титана, диоксид титана, магнетрон, триодное распыление.

1. Введение

Плёнки нитрида титана имеют широкую область применения от использования в качестве защитного декоративного покрытия [1], до применения в качестве коллектора заряда в солнечных панелях [2]. При производстве важно иметь возможность контролировать такие свойства пленок как структура, прозрачность и проводимость. Например, при использовании в качестве легирующего слоя для медных контактов [3], важно контролировать проводимость пленок. Существует несколько методов создания тонких плёнок, однако для многих практических применений именно метод магнетронного распыления позволяет получать самые качественные покрытия [4–6].

Одним из актуальных вопросов улучшения качества покрытий, получаемых методом магнетронного напыления, является увеличение степени ионизации плазмы. Увеличение степени ионизации помогает достичь более низкого рабочего давления и контролировать параметры плазмы такие как: число носителей заряда и их скорость. Контроль характеристик плазмы важен для увеличения ионного тока к подложке, что является одним из ключевых параметров [7].

Так же одним из перспективных направлений исследования в области магнетронного распыления является использование внешних электродов. Внешний анод является дополнительным источником заряженных частиц, повышая степень ионизации плазмы, и влияет на потенциал плазмы магнетронного разряда [8]. Следовательно, введение внешнего анода позволяет контролировать свойства плазмы и влиять на свойства пленок. В данной статье исследуется влияние точечного анода на параметры синтеза и свойства получаемых пленок. Такая геометрия анода упрощает его теоретическое рассмотрение.

2. Экспериментальная часть

Магнетронная система, в которой проходило напыление Ti-пленок, состояла из магнетрона с источником тока, подложки с подложкодержателем, вакуумной камеры объёмом 100 л, ионного источника и газовой системы. В работе использовалась мишень титана чистотой 99.99% и диаметром 3 дюйма, которая устанавливалась под углом 45° к центру подложки со средним расстоянием 9 см. В экспериментах аргон (99.9999%) и азот (99.9996%) подавались через систему подачи газа с процентным содержанием азота 10 и 20% и общей скоростью 48 и 62 см³/мин для 0.3 и 0.4 Па. Образцы кремния и кварцевого стекла перед проведением экспериментов очищались в ультразвуковой бане полчаса в спирте и в

дистиллированной воде с добавлением ПАВ, а затем час в чистой дистиллированной воде. Перед синтезом производилась очистка источником ионов в течении 10 минут. Скорость процесса ионного травления поверхности при заданных параметрах 0.25 мкм/час. Малый вольфрамовый электрод диаметром 3 мм устанавливался в плоскости подложкодержателя на расстоянии 10 см от его центра, внутренняя схема камеры приведена на Рис. 1. Перед напылением камера предварительно откачивалась для дегазации до давления 10^{-4} Па, после чего устанавливалось давление смеси рабочих газов 0.3 Па.

Был подобран режим работы установки, обеспечивающий стабильный разряд с включенным анодом. Для описания разряда были получены ВАХ для одиночного режима работы электрода, магнетрона, а также для совместного режима.

Были получены образцы на подложках в двух случаях – в HiPIMS разряде с включенным анодом и выключенным в среде Ar/N_2 в соотношении 8:2. Напряжение на малом электроде составляло 50 В, ток 20 мА. Напряжение источника 712 В, ток 100 мА, время синтеза 30 минут, давление рабочего газа в камере 0.3 Па. Далее, часть образцов отжигалась при температуре 700 °С в кислородосодержащей среде, часть образцов прошла обработку в атмосфере азота при температуре 700 °С в течении 2 часов. По слову плёнок определена толщина и морфология образцов, полученных на кремниевой подложке, с помощью сканирующего электронного микроскопа JEM-2200FS (JEOL, Япония), проведен рентгенофазовый анализ с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, США) для определения степени кристалличности структур, фазового состава покрытий.

Оптические свойства осажденных тонких пленок TiN, на кварцевом стекле были изучены на основе измерений коэффициента пропускания с использованием спектрофотометра СФ-2000. Спектры пропускания регистрировались в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм с шагом 0.2 нм. Вдоль оси симметрии плёнки было произведено 5 измерений в различных точках и полученные результаты усреднены. Так по спектрам пропускания были вычислены ширины запрещённых зон: путём объединения формулы Тауса и Ламберта-Бугера, была получена степенная зависимость $(\alpha d h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ и, экстраполируя прямолинейный участок до пересечения с осью абсцисс, рассчитана величина оптической запрещенной зоны пленок.

Для измерения сопротивления тонких пленок на них были нанесены медные контакты, толщиной 200 нм шириной 4 мм и длиной 18 мм по краям образцов. Перед нанесением меди, на образцы был нанесен тонкий слой титана толщиной порядка 1 нм. Схема измерений представляла собой двухконтактную схему с источником напряжения ТЕС 15 НТР15.10 (ТЕС, Болгария) и опорным сопротивлением, которое подбиралось одного порядка с сопротивлением самой пленки, предварительно оцененным с помощью мультиметра. Напряжение на опорном сопротивлении измерялось с помощью осциллографа TDS 3034В (Tektronix, США). Снято 10 точек с напряжением от 1 до 10 В с шагом 1 В.

3. Результаты и обсуждение

Вольтамперные характеристики (ВАХ) малого электрода (Рис. 1) без включенного магнетронного разряда показали, что разряд горит в области аномального тлеющего разряда. После включения магнетрона в режиме импульсного тока (ток 100 мА, частота 10 кГц, длительность импульса 5 мкс) напряжение на малом электроде уменьшается практически на порядок – в объем камеры поступают дополнительные электроны с магнетронного разряда, что позволяет гореть разряду малого электрода при тех же токах, но меньших напряжениях. При увеличении тока напряжение на аноде увеличивается в обоих режимах до достижения тока на аноде около 25 мА, после чего оба разряда начинают гореть в двух режимах: попеременно меняются мощности на них – при одном и том же токе может быть два значения напряжения на электроде. Возможно, это связано с влиянием двух источников тока друг на

друга через проводящую плазму. Наклон ВАХ анода (Рис. 1) и напряжение между электродами уменьшается с увеличением давления, что связано с возрастанием плотности заряженных частиц в плазме.

ВАХ магнетрона (Рис. 2) имеет нарастающую кривую, что говорит об аномальном тлеющем разряде. Также было обнаружено, что минимальное давление поджига магнетронного разряда, которое составляет от 0.26 до 0.28 Па для смеси аргона и азота, снижается до 0.17 Па, если подать напряжение более 1 кВ на дополнительный электрод. Сразу после включения магнетрона, напряжение на электроде падает менее 100 В, при этом режим горения разряда магнетрона остается в области аномального тлеющего разряда. Снижение давления пробоя и напряжения на дополнительном электроде свидетельствует о согласованной работе анода и магнетрона и более эффективной ионизации в системе. Таким образом, добавление в рабочую камеру точечного электрода с положительной полярностью приводит к возможности использования магнетронной распылительной системы при более низких давлениях.

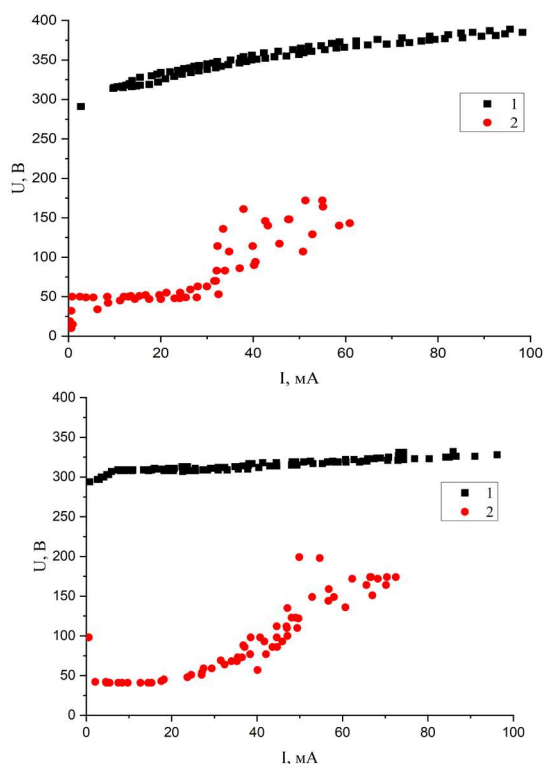


Рис. 1. ВАХ анода 1 – без работающего магнетрона, 2 – с работающим магнетроном при давлении 0.3 Па (сверху) и 0.4 Па (снизу).

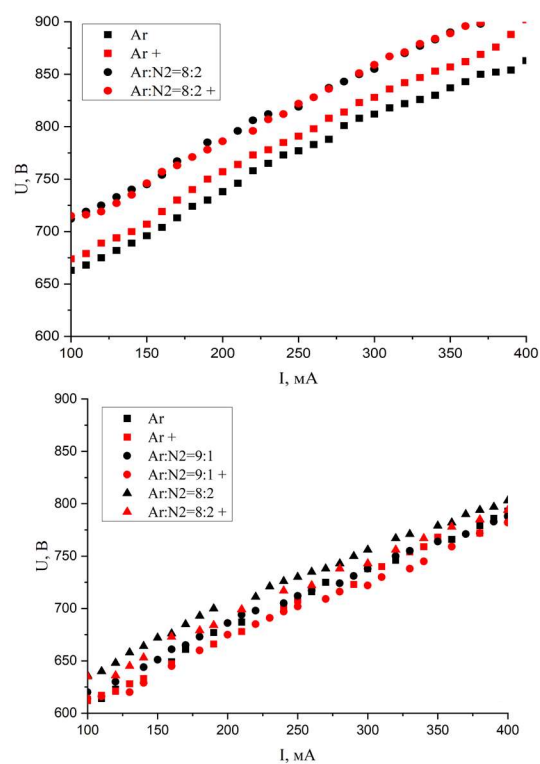


Рис. 2 ВАХ магнетрона при давлении 0.3 Па (сверху) и 0.4 Па (снизу).

Изображения СЭМ (Рис. 3) показывают, что до отжига в обоих случаях в плёнках нет зёрен размером более 10 нм, а продольные структуры по всей толщине пленки отсутствуют. Плёнка, синтезированная с анодом, обладает более неоднородной структурой. При отжиге на воздухе размер зерна увеличивается до приблизительно 50–100 нм, на сломе видны столбчатые структуры по всей длине плёнки, поверхность становится более шероховатой, каверны между зёрнами на порядок меньше размеров зерна. При этом толщина плёнки увеличивается по сравнению с неотожжённой, что может быть связано с процессом окисления. Плёнка, синтезированная с анодом, показывает меньшее увеличение толщины, что говорит о том, что в ней более существенны процессы уплотнения при рекристаллизации. При отжиге в

N_2 шероховатость плёнки становится ещё более выраженной, планарные снимки характеризуются неоднородной структурой, с характерными размерами зерна порядка 50-100 нм, и с такими же по размеру кавернами между ними. Толщина также увеличивается, для плёнки, синтезированной без анода, что вызвано процессом азотирования. Толщина плёнки, синтезированной с анодом, уменьшилась, по сравнению с неотожженной, что говорит об уплотнении в процессе рекристаллизации.

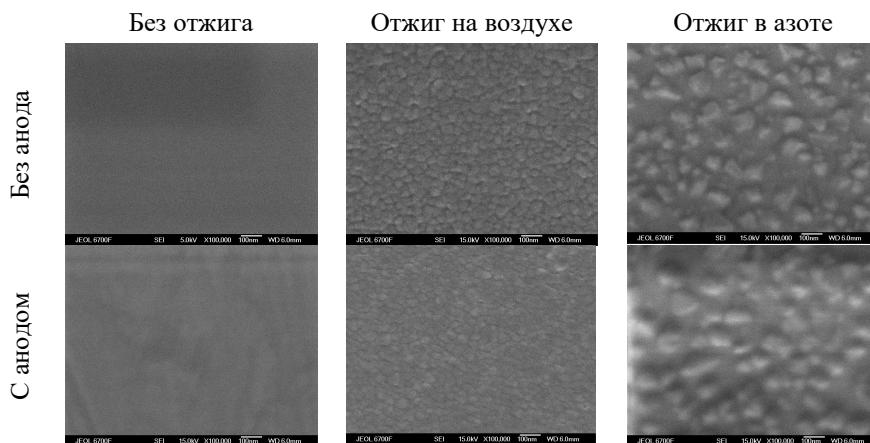


Рис. 3. СЭМ снимки плёнок.

Спектры РФА представлены на Рис. 4. Неотожженные плёнки характеризуются слабыми рефлексами, относящиеся к осборниту TiN (36.6 и 36.56). После отжига в кислороде плёнки характеризуются только рефлексом относящемуся к рутилу TiO_2 (36.2 и 36.16). После отжига в азоте проявляется два пика, один из которых относится к рутилу TiO_2 . Также по результатам РФА были определены области когерентного рассеяния (ОКР) для данных образцов, результаты приведены в Таблице 1. Отсутствие фазы TiN у пленок, отожженных в азоте, вступает в противоречие с литературными данными [9]. Примечательно отличие в размере ОКР, которая оказывается меньше для пленок, синтезированных с анодом.

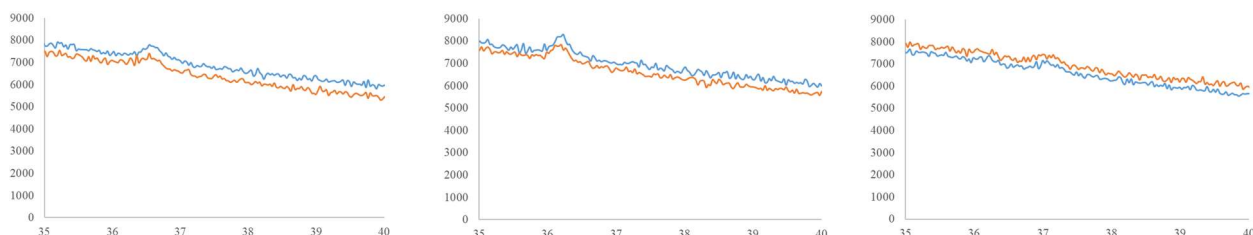


Рис. 4. Спектры РФА плёнок. Слева – без отжига, по середине – отжиг на воздухе, справа – отжиг в азоте.

Данные по спектральному коэффициенту пропускания света пленками на кварцевом стекле приведены на Рис. 5. В большом диапазоне длин волн плёнки показывают абсолютно одинаковую оптическую прозрачность, и существенное отличие наблюдается только для плёнок, отожжённых на воздухе в определённой области видимого диапазона. Данные представлены в Таблице 1. Отличие в пропускании не коррелирует с толщиной, а значит она может быть связана с большим количеством поглощенного кислорода или плотностью плёнки. Так в работе [8] демонстрируется отличие в прозрачности плёнок TiO_2 , синтезированных с различным содержанием кислорода в рабочей атмосфере.

Результаты измерения сопротивления пленок представлены в Таблице 1. Показатели сопротивления показывают влияние анода на свойства плёнок. После отжига на воздухе обе

плёнки оказались непроводящими, что подтверждает переход проводящей плёнки TiN в непроводящий TiO₂. После отжига в азоте иная ситуация, по сравнению с плёнками без отжига. Лучшая проводимость оказывается у плёнки, синтезированной без тока на аноде, а отжиг в целом приводит к ухудшению проводящих качеств, что может говорить о формировании кристаллической фазы с большим количеством дефектов или о том, что плёнка состоит из нескольких фаз.

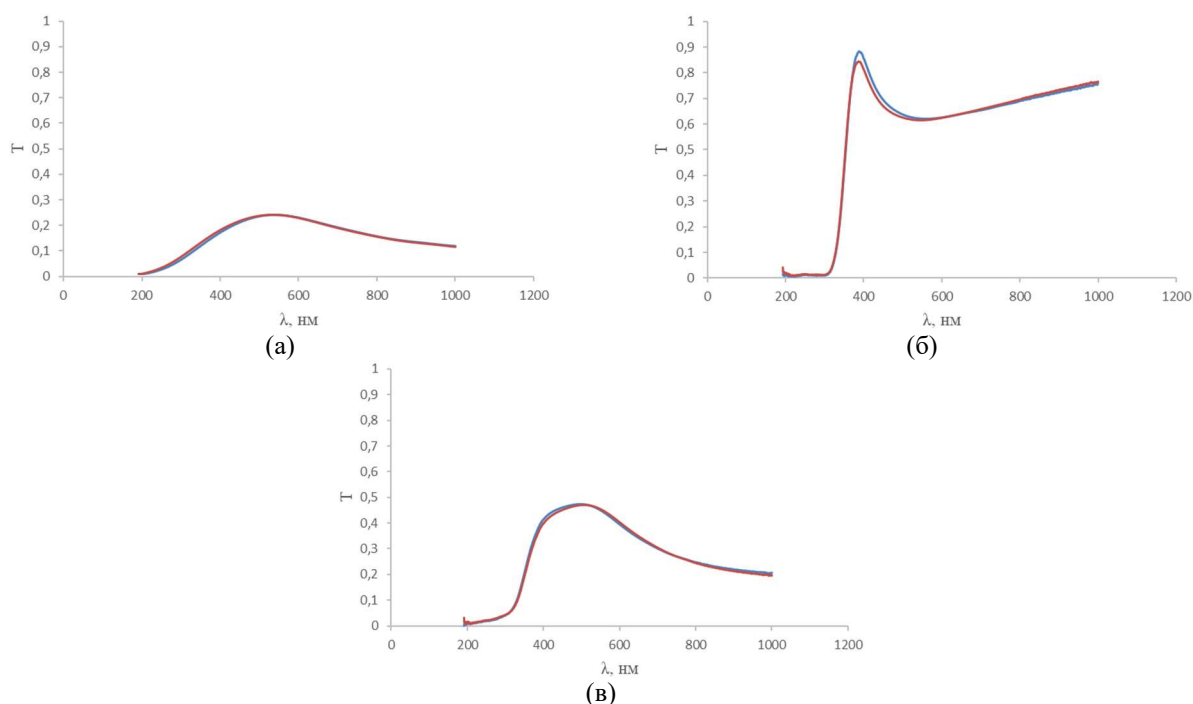


Рис. 5. Спектры прозрачности плёнок: (а) – без отжига, (б) – отжиг на воздухе, (в) – отжиг в азоте.

Таблица 1. Характеристики плёнок.

		Толщина, нм	ОКР, нм	Средняя прозрачность от 390 до 520 нм	Ширина запрещённой зоны, эВ	Сопротивление, Ом
Без отжига	Без анода	51	25	0.137	0.93	88
	С анодом	58	24	0.144	0.74	72
Отжиг на воздухе	Без анода	59	37	0.732	3.22	$> 2 \times 10^7$
	С анодом	61	31	0.7	3.22	$> 2 \times 10^7$
Отжиг в азоте	Без анода	64	35	0.454	2.59	3760
	С анодом	56	26	0.445	2.59	6220

Представленные результаты показывают, что анод сказывается на плотности плёнок, что можно понять по ВАХ магнетрона, которые независимо от использования анода показывают практически одинаковые режимы работы, что говорит о сохранении массового потока на подложку. При этом скорости роста оказываются различными.

Для неотожённых плёнок присутствие анода в системе приводит к изменению сопротивления и ширины запрещенной зоны пленки. Различия в сопротивлении плёнок коррелируют с шириной запрещенной зоны и толщине. Согласно литературе [10] разница в ширине запрещённой зоны может быть связана с толщиной плёнки. Более неоднородная структура плёнок, синтезированных с анодом, также говорит о менее плотной структуре.

После отжига на воздухе плёнки перешли в непроводящий TiO₂, с зёрненной структурой и размером зерна порядка 50 нм и шириной запрещённой зоны 3.22 эВ. Влияние анода

сказывается на прозрачности плёнок значительно, чем в остальных группах, что может говорить о количестве поглощенного кислорода в процессе отжига. Более того, в плёнках, синтезированных с анодом, значительно процесс уплотнения, что подтверждает менее плотную структуру до отжига. Это подтверждается возросшей разницей в размерах ОКР, по сравнению с предыдущей группой.

В случае отжига в азоте плёнки стали менее проводящими несмотря на то, что ОКР увеличился, а толщина, по сравнению с неотожёнными образцами, изменилась не столь значительно. Таким можно говорить об неоднородном составе плёнки, включающий наличие непроводящих оксидов. Как и в случае с отжигом на воздухе, плёнка, синтезированная с анодом, показала большее уплотнение, чем плёнка без анода. Сохраняется различие в размерах ОКР. Отличие в сопротивлении объясняется различием в толщине и ОКР.

Таким образом наблюдаемые эффекты в плёнках говорят о влиянии внешнего анода на плотность покрытий, уменьшая их. Это объясняется меньшим значением ионного тока, так как положительные ионы по полю анода смещаются в противоположную от него сторону. Ионы в процессе столкновений с адатомами на растущей плёнке ведёт к увеличению их энергии, что повышает плотность покрытий.

4. Заключение

В результате эксперимента были получены титаносодержащие плёнки различного состава. Работа анода сказалась на уменьшении плотности плёнок, что является следствием уменьшения ионного тока. Так же важна геометрия системы и расположение анода относительно подложки, так как создаваемое анодом поле влияет на движение заряженных частиц в объёме камеры. Так, с помощью введения внешнего анода можно влиять на плотность получаемых покрытий, что сказывается на их прозрачности, шероховатости и проводимости.

Благодарность

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (грант № 23-29-10130, <https://rscf.ru/project/23-29-10130>), и соглашения Министерства науки и инновационной политики Новосибирской области (соглашение № р-62).

5. Список литературы

- [1] H. Randhawa, Hard coatings for decorative applications, *Surf. Coatings Technol.*, vol. **36**(3–4), 1988; doi: 10.1016/0257-8972(88)90023-0
- [2] B. Yoo, et al., Titanium nitride thin film as a novel charge collector in TCO-less dye-sensitized solar cell, *J. Mater. Chem.*, vol. **21**(9), 2011; doi: 10.1039/c0jm02962a
- [3] M. Wittmer and H. Melchior, Applications of TiN thin films in silicon device technology, *Thin Solid Films*, vol. **93**(3–4), 1982; doi: 10.1016/0040-6090(82)90145-6
- [4] K. Yoshimura, T. Miki, and S. Tanemura, TiO₂ electrochromic thin films by reactive direct current magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. **15**(5), 1997; doi: 10.1116/1.580941
- [5] M.D. Stamate, On the dielectric properties of dc magnetron TiO₂ thin films, *Appl. Surf. Sci.*, vol. **218**(1–4), 2003; doi: 10.1016/S0169-4332(03)00624-X
- [6] S. Maidul Haque, P.R. Sagdeo, A. Sagdeo, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, and N.K. Sahoo, Effect of oxygen partial pressure on properties of asymmetric bipolar pulse dc magnetron sputtered TiO₂ thin films, *Appl. Opt.*, vol. **54**(13), 2015; doi: 10.1364/ao.54.003817
- [7] J.E. Greene, J.E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, and D.B. Bergstrom, Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive

- magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.*, vol. **67**, 1995; doi: 10.1063/1.114845
- [8] T. Huang, et al., Ion behavior impact on ITO thin film fabrication via DC magnetron sputtering with external anode, *Vacuum*, vol. **221**, 2024; doi: 10.1016/j.vacuum.2023.112848
- A. Kavitha, R. Kannan, P. Sreedhara Reddy, and S. Rajashabala, The effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of Titanium Nitride (TiN) thin films prepared by DC magnetron sputtering with supported discharge, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. **27**(10), 2016; doi: 10.1007/s10854-016-5130-0
- [9] M. Roy, et al., Modulation of Structural, Electronic, and Optical Properties of Titanium Nitride Thin Films by Regulated In Situ Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. **15**(3), 2023; doi: 10.1021/acsami.2c18926