

На правах рукописи

Чистоедова Инна Анатольевна

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск -2005

Работа выполнена на кафедре физической электроники Томского университета систем управления и радиоэлектроники.

**Научный
руководитель:** доктор технических наук, профессор
Смирнов Серафим Всеволодович

**Официальные
оппоненты:** доктор технических наук, профессор
Козик Владимир Васильевич

кандидат технических наук
Гынгазов Сергей Анатольевич

**Ведущая
организация:** Институт физики прочности и
материаловедения СО РАН, г. Томск

Защита состоится «19» апреля 2005 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «18»марта 2005 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.т.н.

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Неметаллические соединения тугоплавких металлов имеют высокую механическую прочность, высокую химическую прочность и очень стабильные тепловые, электрические, оптические и другие свойства. Тонкопленочная технология позволяет существенно расширить возможности использования тугоплавких металлов и их неметаллических соединений во всех областях промышленного производства. В то же время современные методы получения тонких пленок являются не только инструментом для их нанесения, но и методом, который позволяет формировать состав, структуру и свойства пленок, придавая им тем самым свойства, качественно отличающиеся от свойств исходного материала. В результате создается возможность целенаправленного формирования свойств пленок и придания им статуса полифункциональности. Характерной особенностью тонкопленочных структур на основе неметаллических соединений тугоплавких металлов является их многофазность и неопределенность состава. Однако до настоящего времени нет четких представлений о влиянии условий получения тонких пленок на их состав, структуру и свойства.

В данной работе приводятся результаты исследований ионно-плазменных процессов получения тонких пленок неметаллических соединений тантала типа оксидов, нитридов и карбидов, а также двойной системы $Ta+Ta_2O_5$ и тройных систем типа $Ta+Ta_2O_5+N_2$ и $Ta+Ta_2O_5+C$. Данные системы выбраны исходя из их перспективности для многих областей науки и техники: жаростойкие и химически стойкие покрытия, нагревательные и резистивные элементы, оптические и диэлектрические элементы, чувствительные элементы газовых сенсоров и другие.

Работа выполнена в рамках проекта МНТЦ «Координатный детектор ионизирующих излучений», договорных работ между кафедрой физической электроники ТУСУР и научно-производственной фирмой «Микран» и НИИСЭС.

Целью работы является разработка технологии и исследование структуры и свойств полифункциональных тонких пленок неметаллических соединений тантала, полученных методом ионно-плазменного распыления на подложки из керамических и полупроводниковых материалов для изделий электронной техники бытового и специального назначения.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Разработать основные операции и режимы получения тонких пленок неметаллических соединений тантала заданного состава и структуры.
2. Исследовать структуру и состав тонких пленок с целью оптимизации как технологии их получения, так и основных свойств, определяющих их полифункциональность.
3. Разработать методы модификации тонких пленок, позволяющие как стабилизировать химический и фазовый состав, так и направленно изменять их характеристики.

4. Исследовать возможности применения полученных тонких пленок в качестве защитных, антиотражающих, диэлектрических и резистивных элементов в производстве электротехнической и электронной аппаратуры.

Объекты исследования. Тонкие пленки неорганических соединений тантала: оксиды, нитриды, оксинитриды и карбиды, нанесенные методами ионно-плазменного распыления на подложки из керамики ВК-100, ситалла СТ-50-1, стекла С5-1, монокристаллического кремния и арсенида галлия.

Научная новизна.

1. Установлено, что при ионно-плазменном распылении мишени тантала в смеси газов аргон+кислород на подложке формируется тонкая пленка состава: α -тантал, β -тантал, Ta_2O_5 при этом максимальный выход оксида тантала достигается при соотношении давлений кислорода и аргона порядка 0,95.
2. Установлено, что при ионно-плазменном распылении мишени тантала в смеси газов аргон+азот на подложке формируется тонкая пленка состава: β -тантал, TaN , Ta_2N при этом максимальный выход нитрида тантала достигается при соотношении давлений азота и аргона порядка 0,65.
3. Установлено, что в оксидной пленке дополнительно формируются карбидная, оксикарбидная и оксинитридная фазы тантала в виде включений размером 2 – 5 мкм, занимающих на поверхности пленки площадь 5-10 %, что позволяет управлять электропроводностью тонкой пленки.

Показано влияние остаточной атмосферы вакуумной камеры и адсорбированных на поверхности пленки и подложки газов на химический состав полученных тонкопленочных покрытий и установлено, что неконтролируемая концентрация кислорода, азота и углерода может достигать 20 – 30 ат. %.

4. Установлено, что при ионно-плазменном, фотонном и лазерном воздействии в кислородосодержащей атмосфере в тонких пленках происходит увеличение содержания оксидной фазы и, как следствие, увеличение их удельного сопротивления на 40-50 %. При изохронном отжиге в вакууме (давление 10^{-2} Па) при температуре 600-1000 °С удается уменьшить температурный коэффициент сопротивления пленок более чем в два раза.

Практическая ценность.

1. Разработаны технологические операции и режимы ионно-плазменного нанесения тонких полифункциональных пленок неметаллических соединений тантала с заданными оптическими и электрофизическими свойствами на подложки из стеклянных, керамических и полупроводниковых материалов.
2. Полученные результаты исследований электрофизических и оптических свойств тонких пленок расширяют возможности их применения в технологии изделий электронной техники бытового и специального назначения.

3. Результаты исследований процессов модификации позволяют стабилизировать электрические характеристики тонкопленочных танталсодержащих резисторов гибридных интегральных СВЧ-схем на керамических подложках.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава и структуры тонких пленок и сопоставлением их с результатами, полученными на тех же образцах различными организациями.

Личный вклад автора.

Автором работы изготовлены экспериментальные образцы тонких пленок, проведены исследования электрофизических и оптических характеристик. Анализ и интерпретация полученных экспериментальных данных были выполнены совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Результаты работы представлялись и докладывались на IV Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2004); II Международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2000); II Всероссийской конференции «Материаловедение, технологии и экология в III тысячелетии», (Томск, 2003); VIII Всероссийской конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V» (Томск, 2002); II Всероссийской конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002); на региональной научно-технической конференции «Радиотехнические устройства и системы управления» (Томск 2000, 2001); на региональных научно-практических конференциях молодых ученых и студентов «Научная сессия ТУСУР» (Томск, 2003); на региональной конференции «Научные основы развития АПК» (Томск, 2001); на региональной научно-практической конференции «10 лет ТСХИ» (Томск, 2003); на региональной научно-практической конференции «Материаловедение, технологии, экология в третьем тысячелетии, (Томск, 2003), а также на научно-практических семинарах кафедры физической электроники ТУСУР.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, включая 1 статью в центральной печати, 2 статьи в сборниках трудов, 7 тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях.

Структура и объём диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка используемой литературы (133 наименования). Материал изложен на 178 страницах, содержит 82 рисунка и 17 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности, определены цели и задачи работы, отражены основные научные результаты и практическая ценность.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена рассмотрению современного состояния проблемы. Рассматриваются основные методы

получения тонких пленок тугоплавких металлов и их неметаллических соединений. Наиболее подробно рассмотрены методы ионно-плазменного напыления тонких пленок, физико-химические процессы, протекающие при распылении и конденсации тугоплавких материалов. Описаны физико-химические свойства тантала и его соединений с кислородом, азотом и углеродом, приведены основные диаграммы состояний. Рассмотрены методы модификации структуры и состава тонких пленок с помощью электронных, ионных и лазерных воздействий. Рассмотрены основные области применения тонких пленок тугоплавких неметаллических соединений в оптике, радиоэлектронике и электротехнике.

Во второй главе дается описание применяемого экспериментального оборудования для получения тонких пленок методом ионно-плазменного распыления и модификации с помощью фотонного, лазерного, плазмохимического и ионного воздействия. В качестве основного напылительного оборудования использовались установки фирмы Leybold (Германия) типа Z-550 и отечественная установка типа УРМЗ.279.050. Для модификации тонких пленок использовалось отечественное оборудование: установка плазмохимии типа «Плазма – 600», установка фотонного отжига типа «Импульс-5», лазерная установка типа ЭМ-220 и другие.

Состав и структуру полученных тонких пленок исследовали с помощью ОЖЭ-спектроскопии, ВИМС, методом обратного резерфордского рассеяния, рентгенофазного анализа, ик-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Электрические и оптические свойства исследовали с помощью апробированных в ТУСУР и ОАО НИИПП методик.

В третьей главе приводятся результаты исследований условий ионно-плазменного напыления тонких пленок соединений тантала. Показано, что условия получения тонких пленок тантала и его соединений ионно-плазменным распылением далеки от идеальных условий. Поэтому существует возможность загрязнения материала пленки неконтролируемыми примесями. Анализ источников загрязнений в вакуумной камере напылительной установки показывает, что имеется несколько различных источников. На рис.1 схематично представлены возможные пути и источники неконтролируемых примесей.

Химические процессы взаимодействия распыляемых атомов тантала с остаточными и адсорбированными газами могут происходить как на распыляемой мишени, так и при движении выбитого из мишени атома в вакуумной камере, а также при осаждении распыляемых атомов на подложке. Химические процессы в тонкой пленке могут происходить как за счет взаимодействия атомов конденсируемой пленки с плазмой, так и при диффузии адсорбированных на поверхности подложки атомов и атомов из объема подложки в пленку.

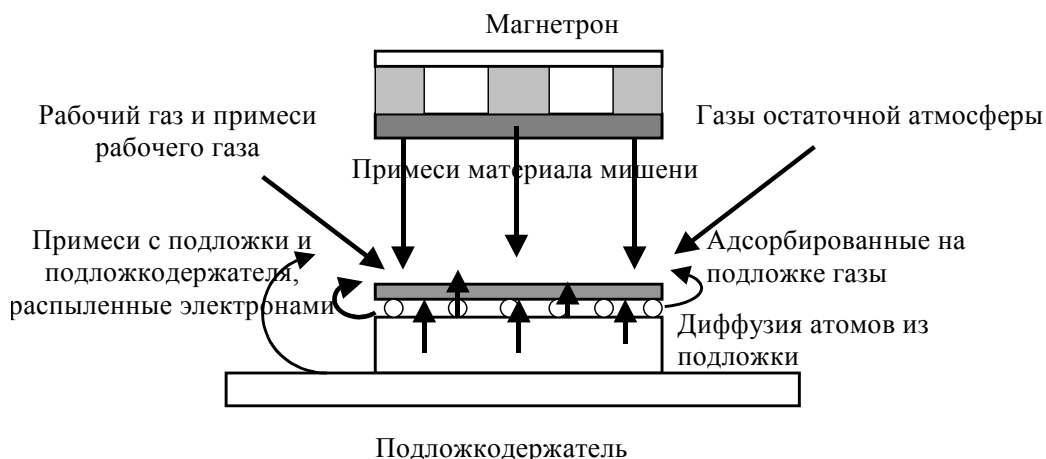
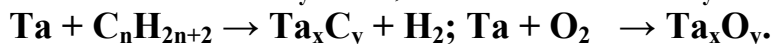
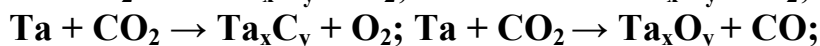
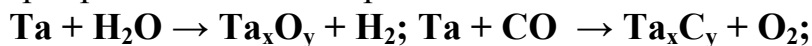


Рис. 1. Схема источников неконтролируемых примесей при ионно-плазменном напылении

Образующаяся пленка может реагировать с компонентами остаточных и адсорбированных на поверхности подложек газов:



При этом могут образоваться как оксиды, так и карбиды тантала.

Из результатов рентгенофазового анализа тонких пленок тантала, полученных методом ионно-плазменного распыления, следует, что пленки состоят из нескольких фаз. Известно, что при скорости конденсации от 0,05 нм/с в пленке присутствуют фазы с гранецентрированной кубической решеткой и параметром $a=0,438$ нм. При увеличении скорости распыления до 0,2 нм в пленках выявляется гексагональная фаза с $a=0,34$ нм, $c=0,49$ нм. Дальнейшее увеличение скорости приводит к появлению объемцентрированной фазы с $a=0,34$ нм. Однако распыление мишени тантала в магнетроне происходит крайне неравномерно, различные участки мишени распыляются с различной скоростью и, следовательно, по площади подложки скорость конденсации изменяется в широких пределах. Существенное влияние на фазовый состав оказывает и материал подложки. Наиболее чистую от примесей пленку можно получить при распылении тантала на подложки из монокристаллического кремния.

Из анализа результатов ОЖЕ-спектроскопии и ВИМС следует, что кроме тантала во всех пленках наблюдается повышенная концентрация кислорода и углерода. Причем наибольшая концентрация примесных элементов приходится на поверхность пленки и границу раздела пленка-подложка (рис. 2).

При напылении тонких пленок тантала на подложки из ситалла СТ-50-1 и высокоглиноземистой керамики ВК-100 их фазовый состав существенно отличается от состава пленок, напыленных на монокристаллический кремний.

Концентрация, ат. %

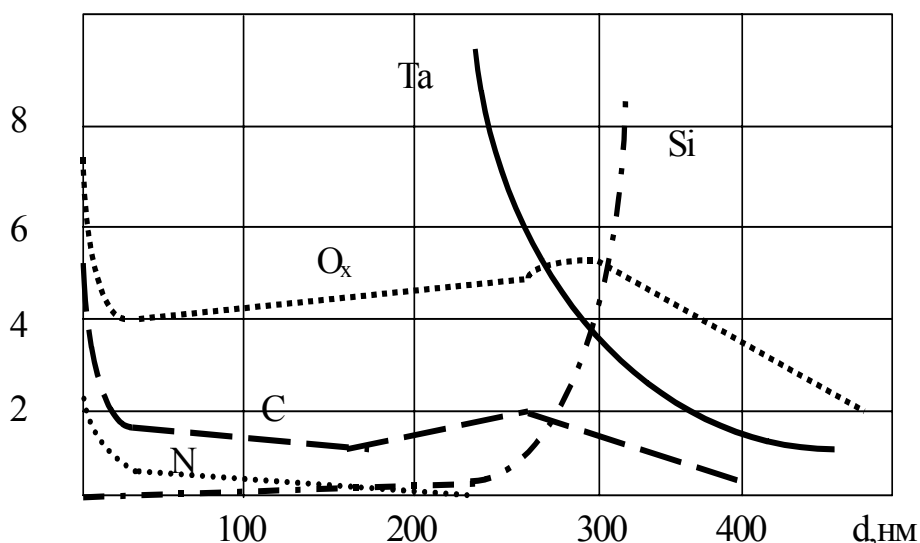


Рис. 2. Профиль распределения концентрации элементов в системе пленка тантала – подложка монокристаллический кремний.

Методом рентгенофазового анализа выявлено, что пленки на керамике ВК-100 имеют мелкозернистую структуру с размерами зерна 20-30 нм. Основные дифракционные максимумы принадлежат α -Ta ($d=2,405\text{\AA}$, $d=1,346\text{\AA}$) и β -Ta ($d=2,68\text{\AA}$, $d=2,41\text{\AA}$), причем содержание α -Ta в пленке достигает 70 %. Пленки на ситалле имеют дифракционные максимумы, также принадлежащие α - и β -Ta: α -Ta ($d=2,37\text{\AA}$, $d=1,39\text{\AA}$), β -Ta ($d=2,667\text{\AA}$). Содержание фаз в пленке примерно равное.

В работе проведены исследования процесса получения тонких пленок методом магнетронного распыления компактных танталовых мишеней в аргоновой плазме на установках УВН 3.279.050 и Z-550. Активный газ (кислород, азот, углекислый газ и просто воздух) вводился в вакуумную камеру в виде добавки к аргону в различных соотношениях. Целью исследований являлось изучение физико-химических процессов образования тонких пленок соединений тантала и выбор оптимальных режимов распыления, позволяющих получить заданный состав и свойства тонких пленок.

Для определения вероятности образования химических соединений тантала с атомами и молекулами рабочего газа нами был проведен термодинамический анализ процессов при плазменной обработке с помощью компьютерной программы «Астра-3». Расчет проведен для реальных режимов ионно-плазменного распыления. За исходную температуру взята электронная температура, определяемая как $T=E/k$, где E – энергия распыляемых частиц, k – постоянная Больцмана. Из расчетов следует, что в этих условиях в потоке распыляемых частиц их химическое взаимодействие с ионами и атомами рабочего газа маловероятно. Но при увеличении давления рабочего газа, в частности кислорода до 10 Па, в потоке распыляемых частиц появляются субоксиды тантала, такие как TaO и TaO₂, что было подтверждено результатами масс-спектрометрии. Однако и в этом случае образование термодинамически

устойчивого оксида Ta_2O_5 маловероятно. Таким образом, в плазме тлеющего разряда при столкновении электронов с молекулами рабочего газа происходит или частичная ионизация молекул или возбуждение молекул и образование различного рода радикалов (субоксидов). Согласно компьютерному моделированию и литературным данным в плазме возможны следующие процессы:

1. Диссоциация молекул по схеме $e+A_2 \rightarrow 2A+e$;
2. Ионизация $e+A \rightarrow A^++e$;
3. Присоединение или захват $e+A \rightarrow A^-$;
4. Присоединение с диссоциацией $e+A_2 \rightarrow A^++A+e$ и другие.

Радикалы, адсорбируясь на поверхности конденсируемой пленки, ввиду своей высокой химической активности взаимодействуют с другими, ранее адсорбированными частицами, с образованием новых химических связей. В конденсируемой пленке одновременно идут процессы образования новых соединений радикалов, как с атомами тантала, так и с атомами адсорбированных газов, причем продукты взаимодействия сами обладают высокой химической активностью и могут вступать во взаимодействие друг с другом.

Концентрация, ат. %

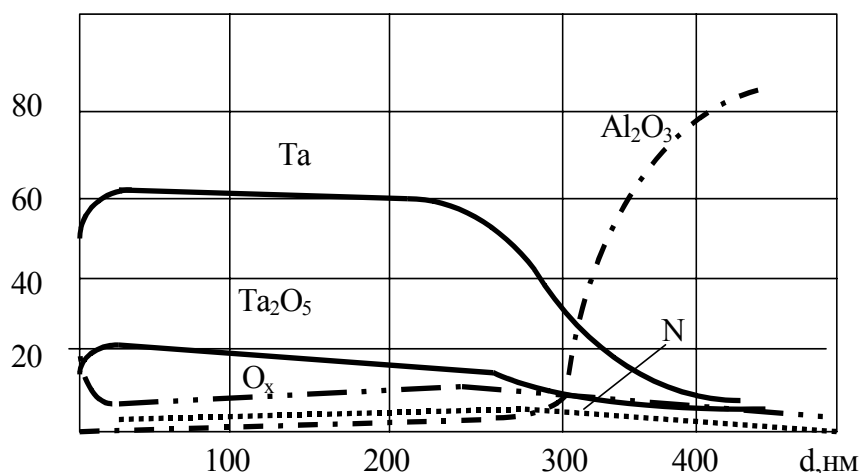


Рис. 3. Профиль распределения концентрации элементов и соединений в системе пленка – подложка Al_2O_3 при распылении тантала в смеси $Ar+O_2$, при соотношении 2:1 и общем давлении в камере 1 Па.

Таким образом, можно сделать вывод, что процесс формирования тонких пленок соединений тантала с атомами остаточной атмосферы, с атомами рабочего газа и тем более с атомами, адсорбированными на поверхности подложки, происходит в процессе их конденсации.

Количественные данные по элементному составу тонких пленок соединений тантала были получены с помощью ВИМС и ОЖЕ-спектроскопии. Результаты представлены на рисунках 3-5 и в таблице 1.

Концентрация, ат. %

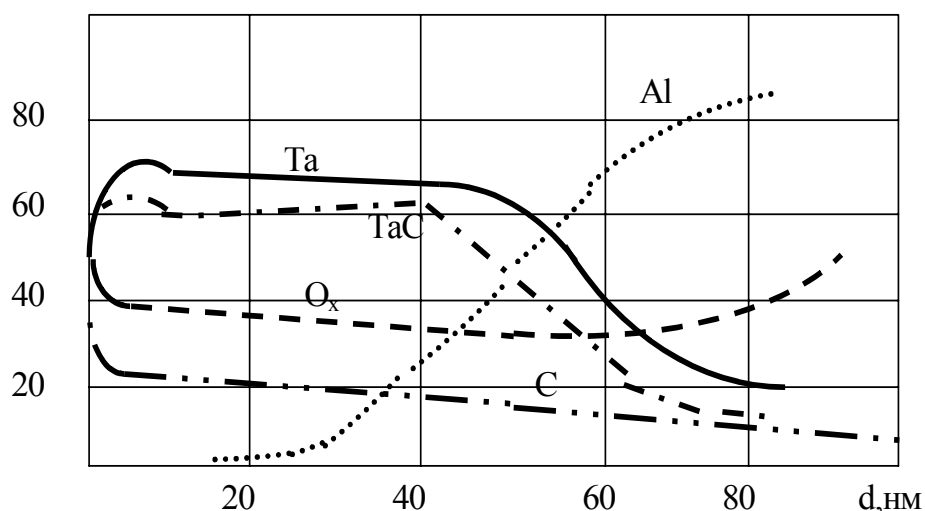


Рис. 4. Профиль распределения концентрации элементов и соединений в системе пленка–подложка Al_2O_3 при распылении тантала в смеси $\text{Ar}+\text{CO}_2$, при соотношении 3:1 и общем давлении в камере 1 Па.

Из анализа полученных результатов следует, что состав тонких пленок соединений тантала с азотом, углеродом и кислородом зависит, как от активного газа, так и от режимов распыления. Причем состав и структура пленок неоднородна по поверхности и толщине (см. рис. 3-5). Неоднородность состава и структуры по толщине обусловлена взаимодействием материала пленки с материалом подложки и адсорбированными на границе пленка-подложка газами.

%, вес.

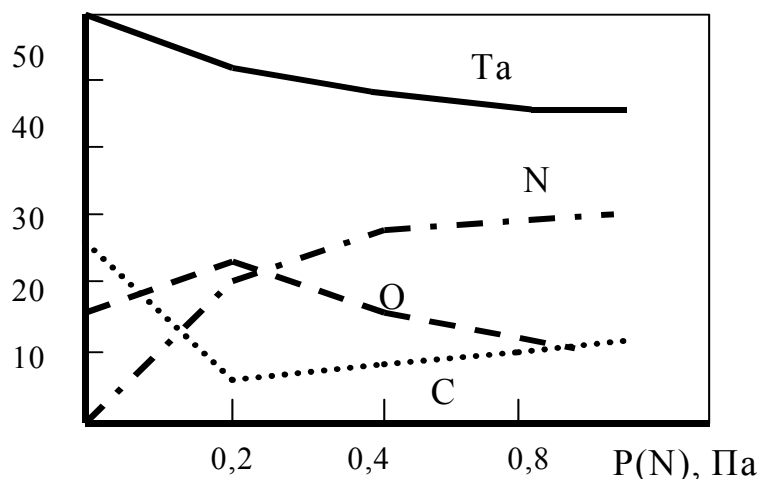


Рис. 5. Зависимость состава пленок от давления азота в камере при ионно-плазменном распылении.

При распылении тантала на подложку из монокристаллического кремния в атмосфере $\text{Ar}+\text{воздух}$ при 1 Па в соотношении 4:1 структура пленки толщиной 100 нм имеет большую неоднородность по площади. При средней зернистости пленки 40-60 нм на поверхности наблюдались включения другой фазы размером в

2-5 мкм. Эти включения занимали площадь на поверхности в 2-5 %. Элементный состав основной фазы и включений, полученный методом локального ОЖЕ-анализа, представлен в таблице 2.

Таблица 1

Зависимость состава пленок толщиной 100-150 нм от условий ионно-плазменного распыления.

Условия распыления	Процентный элементный состав пленки
$P(\text{Ar})=0,1 \text{ Па}$; $U_A=50\text{В}$; $I_A=20\text{А}$; $I(\text{мишени})=1,5\text{А}$; $T(\text{подложки})=300^\circ\text{C}$	Ta-59%; C=25%; O=16%.
$P(\text{Ar})=0,1 \text{ Па}$; $P(\text{N}_2)=2,6 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$; $U_A=70\text{В}$; $I_A=12\text{А}$; $I(\text{мишени})=1,2\text{А}$; $T(\text{подложки})=300^\circ\text{C}$	Ta-51%; C=5%; O=23%; N-21%
$P(\text{Ar})=8 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$; $P(\text{N}_2)=5 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$; $U_A=50\text{В}$; $I_A=20\text{А}$; $I(\text{мишени})=1,5\text{А}$; $T(\text{подложки})=300^\circ\text{C}$	Ta-49%; C=9%; O=15%; N-27%
$P(\text{Ar})=2,6 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$; $P(\text{N}_2)=0,1 \text{ Па}$; $U_A=50\text{В}$; $I_A=20\text{А}$; $I(\text{мишени})=1,5\text{А}$; $T(\text{подложки})=300^\circ\text{C}$	Ta-48%; C=14%; O=9%; N-29%

Таблица 2

Элементный состав пленки

Элемент	Включение, (% ат.)	Вне включения, (% ат.)
Ta	61,4	69,6
C	15,8	9,7
N	2,7	3,1
O	20,1	17,6

Из полученных данных следует, что в тонкой пленке наряду с оксинитридной фазой присутствует и карбидная фаза.

В четвертой главе приводятся результаты исследований электрофизических и оптических свойств тонких пленок соединений тантала. Состав и структура тонких пленок тантала и его соединений, полученных методами ионно-плазменного распыления, оказывают определяющее влияние на их электрофизические свойства. В зависимости от процентного содержания в пленке металлического тантала и его соединений, они могут быть: проводящими электрический ток, диэлектрическими, оптически прозрачными и непрозрачными, обладать повышенной твердостью и жаропрочностью, иметь высокую адгезию к материалу подложки или не иметь практически никакого взаимодействия с этим материалом и многие другие свойства. В зависимости от условий распыления тонкие пленки могут быть поликристаллическими, монокристаллическими, аморфными или содержать, что наиболее вероятно, одновременно несколько фаз.

Для пленок тантала, полученных ионно-плазменным и магнетронном распылением, характерно уменьшение сопротивления при нагреве, что указывает на термоактивационный характер электропроводности. Это связано с присутствием в танталовой пленке значительной доли диэлектрической и интерметаллической фаз.

Как уже отмечалось выше, на состав тонкой пленки определяющую роль оказывают примеси, захватываемые пленкой в процессе конденсации на подложке. В процессе конденсации примеси, содержащиеся в остаточной атмосфере вакуумной камеры, в рабочем газе и адсорбированные на поверхности подложки, активно внедряются в пленку, что приводит к образованию нестехиометрических фаз внедрения типа $TaN_xO_yC_z$ и $Ta_2N_xO_yC_z$.

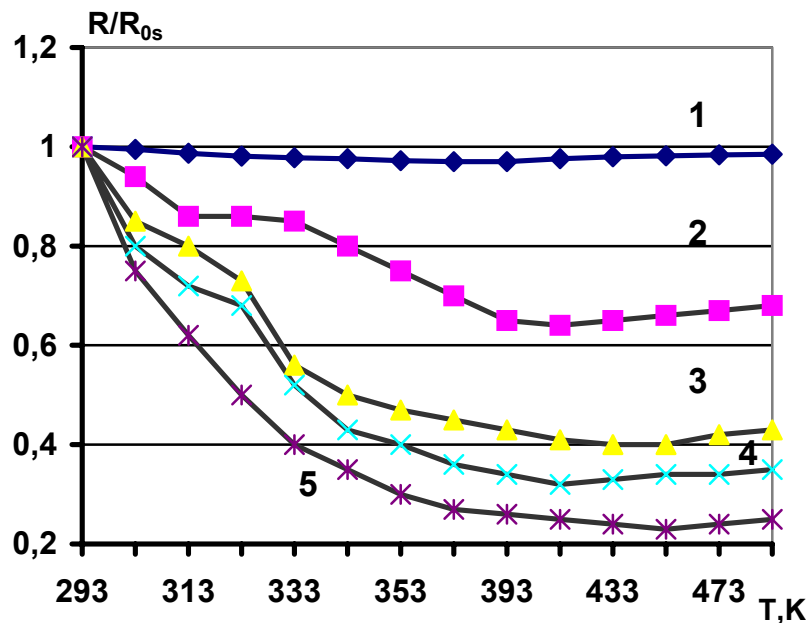


Рис. 6. Температурные зависимости поверхностного сопротивления тонких пленок $Ta+Ta_2O_5$: 1 - $R_{0s}=100 \text{ Ом/}\square$; 2 - $R_{0s}=1,5 \text{ кОм/}\square$; 3 - $R_{0s}=25 \text{ кОм/}\square$; 4 - $R_{0s}=100 \text{ кОм/}\square$; 5 - $R_{0s}=1 \text{ ГОм/}\square$.

С уменьшением скорости распыления насыщение тонкой пленки примесями увеличивается, а при увеличении скорости распыления захват примеси пленкой уменьшается. Минимум температурной зависимости смещается в сторону более высоких температур при уменьшении концентрации проводящей фазы и в сторону низких температур при её увеличении. Так как условия распыления тантала на подложки из керамики ВК-100 и СТ-50-1 практически одинаковы, то отклонения в температурных зависимостях сопротивления тонких пленок тантала могут быть связаны с взаимодействием конденсируемых на подложку атомов с адсорбированными на поверхности молекулами газов. Причем количество адсорбируемых молекул газов на поверхности керамики ВК-100 существенно выше, чем на поверхности СТ-50-1, что может быть связано с более высокой пористостью её поверхности.

Доказательством наличия двух фаз в пленках свидетельствует вид зависимости $R = f(T)$ (U- образность и наличие изгиба при низких температурах) (рис. 6). Для всех промежуточных составов характерно присутствие на зависимости двух участков с различной крутизной и, следовательно, с различной энергией активации, что соответствует зависимости:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} \cdot \left(\exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right) \right),$$

где R_0 – сопротивление тонкой пленки при 0 °С; ΔE – энергия активации; T – температура; k – постоянная Больцмана.

Причем ΔE_1 согласно расчетам имеет величину от 0,1 до 0,2 эВ, а ΔE_2 от 1,5 до 2 эВ.

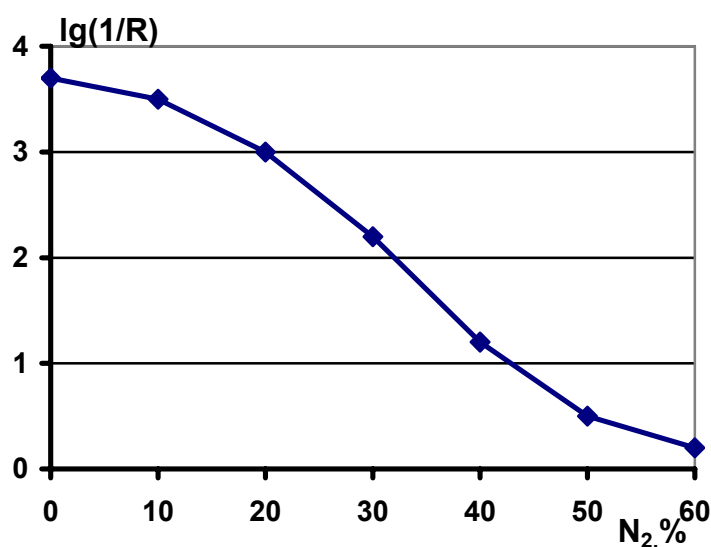


Рис. 7. Зависимость электропроводности тонких пленок нитрида тантала от содержания в плазме азота.

Малая энергия активации в диапазоне температур от 300 до 325 К свидетельствует о наличии в структуре тонких пленок перколяционных кластеров из контактирующих металлических частиц и объясняется существованием туннелирующих переходов в оксидных прослойках между металлическими частицами.

Тонкие пленки нитрида тантала получали методом магнетронного ВЧ-распыления тантала в аргон-азотной плазме с использованием как чистой смеси аргона с азотом, так и путем подачи в камеру с аргонном газообразного аммиака. Суммарное давление газов в камере составляло порядка 1 Па. Процентное содержание азота в плазме составляло 20-40 %. Толщина пленок, нанесенных на подложки из СТ-50-1, как и в предыдущих экспериментах составляла 0,1 мкм. С помощью рентгенофазового анализа был установлен примерный фазовый состав полученных пленок. Все полученные пленки представляли собой смесь β -Ta, TaN с Ta_2N , но при увеличении содержания азота в плазме более 50 % наблюдается выпадение высококомной нитридной фазы, состав которой определить не удалось.

(предположительно по Самсонову Г.В. Ta_3N_5). На рис. 7 представлена зависимость удельного сопротивления тонких пленок от содержания азота. Зависимости электрического сопротивления тонких пленок нитрида тантала от температуры монотонны и близки к экспоненциальной, что характерно для термоактивированных процессов электропроводности. Энергия активации электропроводности тонких пленок нитрида тантала составляла порядка 1,6 - 1,9 эВ.

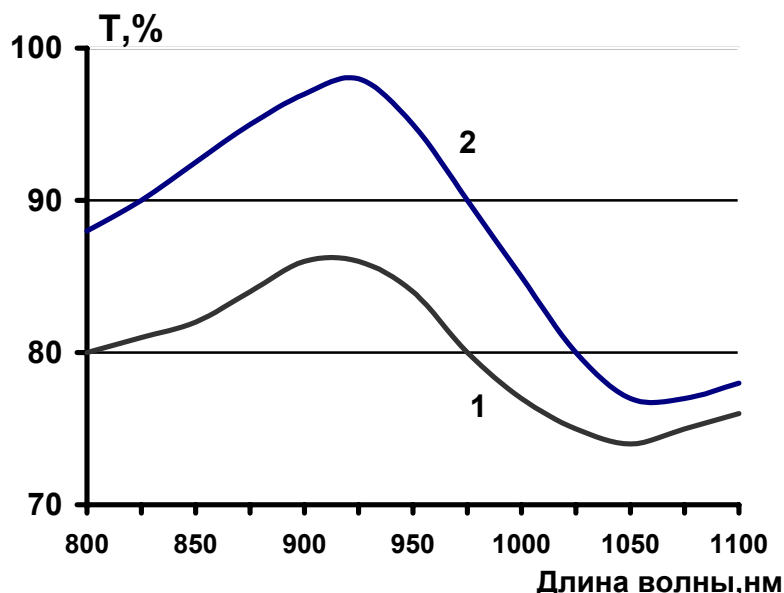


Рис. 8. Оптические спектры пропускания тонких пленок Ta_2O_5 нанесенных на кремниевую подложку: 1- пленка, полученная магнетронным распылением на постоянном токе; 2 - пленка, полученная магнетронным ВЧ-распылением.

Тонкие пленки Ta_2O_5 получали путем магнетронного распыления на постоянном токе мишени из технического тантала в атмосфере смеси аргона с кислородом в соотношении 1:1 при суммарном давлении в камере 1 Па, а также магнетронным ВЧ-распылением из танталовой мишени особо высокой чистоты.

Для измерения коэффициента преломления и пропускания тонкие пленки наносились на высокоомный кремний, обладающий высоким коэффициентом пропускания в ближней области ИК-спектра, и полированное кварцевое стекло, прозрачное в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Коэффициент преломления тонких пленок определялся эллипсометрическим методом на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3. Для пленок полученных распылением на постоянном токе коэффициент преломления имел величину порядка 2,02, в то время как при напылении ВЧ-магнетроном $n=2,1$. Коэффициент пропускания и отражения определялся на спектрометре типа СФ-20. Результаты исследований приведены на рис. 8 и 9, из которых следует, что полученные тонкие пленки из Ta_2O_5 не являются идеальными и обладают заметным оптическим поглощением, что на наш взгляд, обусловлено примесями, захваченными при конденсации пленок при ВЧ-распылении, и примесями, содержащимися в танталовой мишени технической чистоты при распылении на постоянном токе.

Оценка ширины запрещенной зоны ΔE через коэффициент поглощения $\alpha(h\nu)$ по формуле:

$$\alpha(h\nu) = A \cdot (h\nu - \Delta E)^{1/2} \approx 2 \cdot 10^4 (h\nu - \Delta E)^{1/2}, (\text{эВ})$$

дает несколько заниженное значение порядка 4,5 эВ, хотя из литературных данных известно, что ширина запрещенной зоны Ta_2O_5 имеет величину порядка 5,6 эВ.

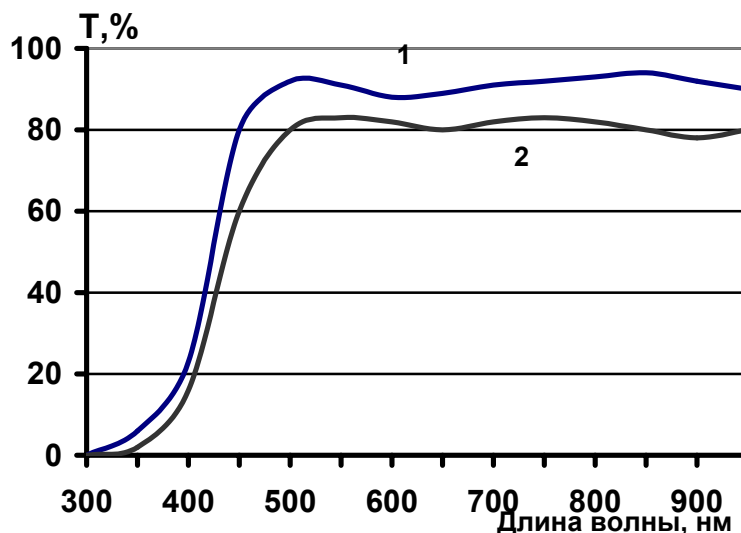


Рис. 9. Спектры пропускания тонких пленок Ta_2O_5 , нанесенных на кварцевое стекло: 1 - методом магнетронного распыления на постоянном токе; 2 - методом магнетронного ВЧ-распыления.

В пятой главе приводятся экспериментальные результаты, полученные при модификации свойств тонких пленок соединений тантала тепловыми, фотонными и ионными потоками низкой интенсивности. Показано, что с помощью дополнительной термообработки в вакууме при давлении 0,1 Па и температуре 773 К в течение 30 минут, тонкие пленки тантала малой плотности стабилизируют свои электрические свойства, что приводит к уменьшению скорости их термического старения и уменьшению спектральной плотности электрических шумов. Кроме того, происходит увеличение прочности сцепления пленки с подложкой за счет взаимной диффузии элементов и в первую очередь кислорода, через раздел пленка-подложка. Обработка поверхности керамической подложки пучком низкоэнергетических ионов аргона непосредственно в вакуумной камере перед напылением и в процессе напыления тонкой пленки позволяет увеличить прочность на отрыв на 20 – 30 %.

Импульсный фотонный отжиг тонких пленок $\text{Ta}+\text{Ta}_2\text{O}_5$ в атмосфере азота при температуре 873 К в течение 30 секунд, приводит к аналогичным явлениям, но при этом наблюдается избыточное насыщение пленок азотом. Избыточная концентрация азота достигает 2 - 3 %, при этом наблюдается увеличение удельного поверхностного сопротивления пленки - на подложке из керамики ВК-100 на 40 - 50 %, на подложках из ситалла СТ-50-1 на 50 - 70 %.

Лазерная обработка тонких пленок состава $\text{Ta}+\text{Ta}_2\text{O}_5$ в кислородсодержащей среде приводит к изменению соотношения металлической и

термоактивационных фаз. Насыщение пленки кислородом за счет его диффузии по границам зерен, приводит к характерному сдвигу минимума на температурной зависимости сопротивления. На свойства пленок, нанесенных на ситалл СТ-50-1, большое влияние при лазерной обработке оказывает диффузия в пленку кислорода и других элементов из подложки.

Физические свойства, полученных в работе полифункциональных тонких пленок соединений тантала, представлены в таблице 3. Проведенные экспериментальные исследования указывают на возможность использования полифункциональных качеств тонких пленок соединений тантала в датчиках влажности и температуры; гибридных интегральных схемах СВЧ-диапазона на керамических подложках; полупроводниковых преобразователях солнечной энергии.

Таблица 3

Физические свойства полифункциональных тонких пленок соединений тантала

№ п/п	Состав пленки	Плотность, г/см ³	Толщина мкм	Поверхностное сопротивление, Ом/см ²	ТКС (ТКЕ), К ⁻¹	Диэлек. постоянная (коэф-т преломл)	Коэф-т пропускания, % (при $\lambda=0,6$ мкм)	Используемые полифункц. св-ва
1	Ta	15	0,05-0,2	100-1000	10^3			электр. термостойкие хим. стойкие упрочняющие
2	Ta+Ta ₂ O ₅	12	0,05-0,2	10^3 - 10^6	-10^3			резистивные
3	Ta ₂ O ₅	8,5	0,2-1,0	$>10^{10}$	(10^{-4})	25 (2,02)	90	оптические и диэлектрические
4	TaN	14	0,1-0,2	100 - 10^3	10^{-4}		73	резистивные, упрочняющие
5	TaN+Ta ₂ O ₅	12	0,1	10^4 - 10^6	-10^{-3}		50	резистивные

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Метод ионно-плазменного нанесения целесообразно использовать для получения тонких пленок неметаллических соединений тантала с полифункциональными свойствами в зависимости от режимов напыления.

Состав, структура и свойства пленок в значительной мере зависят от соотношения парциальных давлений рабочего и активного газов. Оптимальными соотношениями для получения пленок Ta_2O_5 стехиометрического состава является отношение $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} = 0,95$, а для пленок TaN отношение $P_{\text{N}}/P_{\text{Ar}} = 0,65$.

2. В процессе ионно-плазменного напыления тонких пленок тантала и его соединений происходит их загрязнение за счет: адсорбированных на поверхности подложки и пленки газов; продуктов остаточной атмосферы в вакуумной камере; материала подложки и примесей распыляемой мишени, а также рабочего и активного газов. Концентрация неконтролируемой примеси в пленке достигает 20-30 ат.%, что оказывает существенное влияние на формирование структуры, состава и свойств тонких пленок.
3. Полученные ионно-плазменным распылением пленки характеризуются большой неоднородностью фазового состава и структуры, как по площади пленки, так и по её толщине. Экспериментально установлено, что полученные пленки имеют ультрадисперсную поликристаллическую структуру с размером зерен от 30 до 120 нм, промежутки между которыми заполнены аморфной фазой. Соотношение поликристаллической и аморфной фазами находится в пределах 4:1.
4. Электрические свойства тонких пленок соединений тантала, полученных методом ионно-плазменного распыления, могут изменяться в широком диапазоне от чисто металлических до диэлектрических в зависимости от химического состава и концентрации активного газа в вакуумной камере, а также материала подложки. Установлено, что на подложках из керамики ВК-100 и кремния металлическая фаза представлена, в основном, β -фазой тантала, а на подложках из стекла и ситалла α -фазой. Из температурных зависимостей электрического сопротивления тонких пленок соединений тантала следует, что их фазовый состав состоит, как минимум из двух типов фаз, с металлической проводимостью и термоактивационной проводимостью.
5. Оптические и диэлектрические свойства тонких пленок соединений тантала могут направленно изменяться в ограниченных пределах за счет корректировки технологического процесса. Показано что коэффициент преломления, коэффициент поглощения и ширина запрещенной зоны пленок Ta_2O_5 существенно зависят от частоты танталовой мишени.
6. Проведенные исследования модификации состава и свойств тонких пленок термическим, ионным, ионно-плазменным, фотонным и лазерными воздействиями указывают на возможность управления электрофизическими параметрами тонких пленок. Наилучшие результаты получены при стабилизации структуры путем изохронного отжига пленок в вакууме (давление 10^{-2} Па) при температуре от 650 до 800 °С, при этом достигнуто уменьшение температурного коэффициента сопротивления с $2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.
7. Тонкие пленки неметаллических соединений тантала могут применяться в качестве полифункциональных, а именно резистивных, проводящих,

диэлектрических, антиотражающих покрытий при изготовлении изделий электронной техники бытового и специального назначения.

8. Результаты работы опробованы и внедрены в экспериментальном и мелкосерийном производстве ГИС СВЧ ОАО НИИПП и НПФ «Микран».

Основные публикации по диссертации

1. Чистоедова И.А. Тепловые процессы в системе пленка-подложка при лазерной обработке / И.А. Чистоедова, С.В. Смирнов // Тезисы докладов II Международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». - Томск, 2000. - С. 210 – 212.
2. Чистоедова И.А. Тонкопленочные просветляющие покрытия на основе Ta_2O_5 для кремниевых солнечных элементов / И.А. Чистоедова, А.В. Пятова // Сборник трудов НГАУ. - Томск, 2002. – С.231 - 233.
3. Чистоедова И.А. Тонкопленочные просветляющие покрытия на основе Ta_2O_5 для солнечных элементов на GaAs / И.А. Чистоедова, А.В. Пятова // Труды VIII Российской конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III - V». - Томск, 2002. – С.361 - 362.
4. Зарубин А.Н. Тонкие пленки $Ta+Ta_2O_5$ для распределенных RC – элементов интегральных схем / А.Н. Зарубин, И.А. Чистоедова, С.Э. Шмидт, С.В. Смирнов // Электронная промышленность. – 2002. - № 2 – 3. – С. 124 – 126.
5. Фролова С.В. Оптимизация процесса лазерной подгонки тонкопленочных резисторов / С.В. Фролова, И.А. Чистоедова // Тезисы докладов региональной научно-технической конференции студентов и молодых ученых «Радиотехнические устройства, информационные технологии и системы управления». - Томск, 2001. - Ч.1. - С.129 – 130.
6. Чистоедова И.А. Тонкопленочные танталовые датчики температуры для систем контроля и автоматики / И.А. Чистоедова, С.В. Смирнов // Труды III научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Научные основы развития АПК». – Томск: ТСХИ НГАУ, 2001. - С. 101 – 103.
7. Чистоедова И.А. Разрушение тонкослойных покрытий на поверхности керамических материалов под действием лазерного излучения // Труды IV региональной научно-технической конференции студентов и молодых специалистов «Радиотехнические и информационные системы и устройства». - Томск, 2000. – С.66 – 67.
8. Пятова А.В. Процессы старения тонких пленок $Ta+Ta_2O_5$ при нагреве в кислородосодержащей среде / А.В.Пятова, И.А.Чистоедова // Труды II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2002. – Т.1. - С.136 – 138.
9. Чистоедова И.А. Тонкопленочный танталовый кондуктометрический датчик влажности сыпучих материалов // Труды региональной научно-практической конференции, посвященной 10-летию ТСХИ «Современные практические достижения агропромышленной науки». - Томск, 2003. - С.234 – 236.

- 10.Семыкина О.В. Электрические свойства тонких пленок нитрида тантала / О.В. Семыкина, И.А. Чистоедова // Материалы II Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в III тысячелетии». – Томск: ТФ СО РАН, 2003. – С.177.
- 11.Смирнов С.В. Изохронный отжиг тонких пленок тантала, полученных магнетронным распылением / С.В. Смирнов, И.А. Чистоедова, Ю.В. Янковская // Труды IV Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». – Томск, 2004. – С.96 - 97.