

На правах рукописи

Комлев Андрей Евгеньевич

**Технология осаждения пленок оксида тантала методом
реактивного магнетронного распыления**

Специальность: 05.27.02 – Вакуумная и плазменная электроника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2011

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

Научный руководитель –
доктор технических наук, Шаповалов Виктор Иванович

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник
учреждения РАН Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург
Лисенков Александр Аркадьевич

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург
Сошников Илья Петрович

Ведущая организация – ОАО «Светлана», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится «22» декабря 2011 года в 15.00 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.238.08 Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан « » ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Смирнов Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1.1. Актуальность темы

В мире большое внимание уделяется исследованию пленок оксидов переходных металлов с целью поиска перспективных материалов для приборов вакуумной и плазменной электроники, микроэлектроники и устройств медицинского назначения и т. д.

Среди оксидов переходных металлов интерес представляет оксид тантала (Ta_2O_5), пленки которого обладают высокой стабильностью свойств, обусловленной наиболее высокой химической стойкостью среди оксидов других переходных металлов. Электрофизические свойства пленок оксида тантала ($\epsilon \sim 25-30$, низкие токи утечки и пр.) позволяют считать этот материал перспективным для применения в электронике.

Спектр технологий осаждения пленок Ta_2O_5 чрезвычайно широк. Наиболее стабильные электрофизические свойства пленок достигаются применением магнетронного распыления материалов. Но, несмотря на все достоинства, практическая реализация метода реактивного магнетронного распыления осложнена отсутствием обобщенной методики, позволяющей научно обоснованно выполнить разработку технологического процесса.

1.2. Цель работы

Целью данной диссертационной работы является исследование и разработка технологии осаждения пленок оксида тантала методом реактивного магнетронного распыления.

Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

Задача первая: разработать и изготовить комплекс экспериментального оборудования для осаждения и исследования пленок.

Задача вторая: экспериментально исследовать физические процессы и явления, происходящие при осаждении пленки.

Задача третья: сформировать общую методику разработки технологии осаждения оксидных пленок методом реактивного магнетронного распыления.

Задача четвертая: разработать технологию осаждения пленок оксида тантала методом реактивного магнетронного распыления.

Задача пятая: экспериментально исследовать свойства пленок и влияние на них технологических параметров.

Задача шестая: выработать рекомендации по практическому применению разработанной технологии для изготовления приборов вакуумной и плазменной электроники и других приложений.

1.3. Научная новизна

Существенно новые научные результаты диссертации состоят в следующем:

1. Разработаны теоретические основы компенсационного метода измерения поверхностного потенциала диэлектрической пленки, используемого для контроля технологического процесса.

2. Установлены особенности физических процессов и явлений происходящих при осаждении пленки. Исследование проведено по спектрам испускания плазмы аномального тлеющего разряда при распылении танталовой мишени в инертной и реактивной средах и вольт-амперным характеристикам разряда.

3. Исследовано влияние основных и вспомогательных технологических параметров на химический состав, кристаллическую структуру и физические свойства пленок.

4. Установлено, что при электрическом поле менее 1 мВ/см ток утечки в пленках Ta_2O_5 имеет низкий уровень и формируется за счет двух основных механизмов - эмиссии Шоттки и эффекта Пула-Френкеля.

5. Установлено, что релаксация встроенного в осажденную пленку технологического заряда в осажденной пленке проходит по однозонной модели и характеризуется малой скоростью релаксации. Релаксация инжектированного в поверхность осажденной пленки Ta_2O_5 заряда проходит по двухзонной модели и характеризуется высокой скоростью релаксации в первой зоне.

6. Установлено, что металл подложки, на которую осаждена пленка, оказывает существенное влияние на скорость релаксации неравновесного заряда.

1.4. Практическая ценность

Практическую ценность представляют следующие результаты работы:

1. Комплекс рекомендаций по составу и техническим характеристикам экспериментального технологического оборудования для осаждения пленок Ta_2O_5 методом реактивного магнетронного распыления.

2. Комплекс технологического и измерительного оборудования для исследования технологии осаждения оксидных пленок методом реактивного магнетронного распыления.

3. Методика разработки технологии осаждения пленки оксида, основанная на обобщенной неизотермической физико-химической модели и результатах эксперимента.

4. Результаты анализа возможных последствий нестабильности работы устройств, обеспечивающих в системе распыления расход реактивного газа и ток разряда.

5. Использование оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) как метода, который позволяет наблюдать за состоянием плазмы и служит эффективным инструментом исследования и контроля технологического процесса.

6. Технология осаждения аморфных пленок Ta_2O_{5-x} .

7. Методы инъекции в пленку неравновесного отрицательного заряда.

8. Практическое применение разработанной технологии, для изготовления защитных покрытий в приборах вакуумной и плазменной электроники и диэлектрических покрытий для микроэлектроники и устройств медицинского назначения.

9. Нанесение на поверхность изделий медицинского назначения, изготовленных из титана, буферного подслоя тантала толщиной не более 500 нм, увеличивающего время релаксации неравновесного заряда.

1.5. Реализация в науке и технике

1. Значительная часть теоретических и экспериментальных исследований диссертационной работы выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Интеграция науки и высшего образования России на 2002–2006 годы» (государственный контракт № У-0032 от 31.07.2002 г.), а также следующих проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований: «Синтез и исследование композиционного биоактивного материала Ta_2O_5/Ti » (грант 04-03-32253), «Синтез новых композиционных материалов на основе многослойных наноструктур Ta_2O_5/TiO_2 и исследование их физико-химических свойств» (грант 10-03-00845-а), Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «Разработка установки и технологии нанесения биоактивных электретных нанопокровов на изделия медицинского назначения» (госконтракт 5828р/8180 от 31.03.2008 г.) и Комитетом по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга «Разработка технологии и создание принципиально нового биоактивного электретного материала на основе тонких плёнок оксида тантала» (договор №352/09 от 30.10.2009 г.)

2. Разработанные в диссертационной работе методы используют в исследовательской работе и производстве изделий ОАО НПП «ЭЛЕКТРОН» г. СПб, ОАО «Завод Магнетон» г. СПб и ГУЗ «Городская больница Святой преподобной мученицы Елизаветы» г. СПб.

3. Физические представления, теоретические результаты и практические методы, полученные в диссертации, использованы автором в лабораторном практикуме дисциплин «Технология материалов и изделий электронной техники» и «Основы физики вакуума» для студентов СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина), а также при создании учебного пособия «Технология материалов и изделий электронной техники», изданного в 2010 году.

1.6. Научные положения, выносимые на защиту

1. Применение компенсации выходного сигнала по первой гармонике в устройстве измерения заряда пленки, осажденной реактивным магнетронным распылением, обеспечивает уменьшение абсолютной погрешности примерно в 2 раза, по сравнению с традиционно используемой методикой.

2. Переход магнетронной распылительной системы в режим осаждения пленки оксида тантала сопровождается уменьшением тока разряда на 25-30%, одновременно с этим, в спектре испускания плазмы тлеющего разряда появляются линии атомарного кислорода и уменьшаются интенсивности всех линий аргона, что является критерием выхода мишени в оксидный режим и может быть использовано при оперативном контроле процесса осаждения.

3. Осаждение на танталовые подложки при положительном потенциале смещения в диапазоне 100-150 В создает условия для захвата электронов из плазмы на глубокие ло-

вушки в пленке, что приводит к формированию в ней отрицательного заряда с поверхностной плотностью не менее $2 \cdot 10^{-3}$ Кл/м² и временем релаксации не менее 6000 часов.

4. Осаждение аморфных пленок оксида тантала, близких к стехиометрическому составу Ta₂O₅, достигается при наибольшем расходе кислорода и наименьшей плотности тока разряда в области установленных допустимых значений основных технологических параметров.

1.7. Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на Международных и Всероссийских конференциях, а также на научно-технических семинарах. В том числе: 8-я и 9-я международные конференции «Пленки и покрытия» (г. Санкт-Петербург, 2009-2011 гг.), Научно-технический семинар «Вакуумная техника и технология» (г. Санкт-Петербург, 2008 - 2011 гг.), III Международная научная конференции «Наноструктурные материалы-2009: НАНО-2009» (г. Екатеринбург, 2009 г.), XI международная конференция «Физика диэлектриков «Диэлектрики – 2008» (г. Санкт-Петербург, 2008 г.), XVII Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России, Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники» (г. Москва, 2011г.), XXIV Международный симпозиум Тонкие пленки в микроэлектронике (г. Москва, 2011г.), IV Международная научно-техническая конференция «НАНОИНЖЕНЕРИЯ» (г. Москва, 2011г.)

1.8. Публикации

Автор имеет 24 научных публикаций по теме диссертационной работы, включая 8 статей, опубликованных в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 5 статей опубликованных в других журналах, 7 работ – в материалах международных и всероссийских научно-технических конференций и симпозиумов, 4 патента на изобретение и полезную модель.

1.9. Структура и объем диссертации

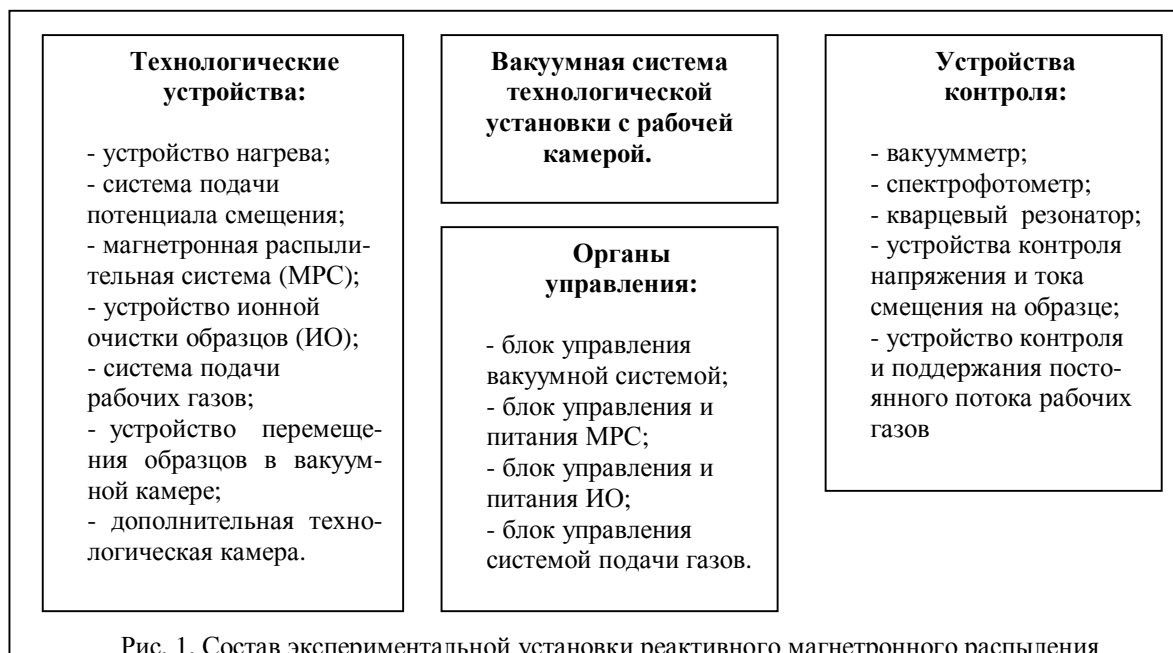
Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 157 наименований, и приложения. Основная часть диссертации изложена на 148 страницах машинописного текста. Работа содержит 113 рисунков и 12 таблиц.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 «Применение и технология пленок оксида тантала» является обзорной. В ней дается общее представление о физических свойствах пленок Ta₂O₅ и областях их применения. Проводится критический анализ существующих технологий осаждения пленок оксидов. Отдельное внимание уделено изучению физических процессов и явлений, происходящих при осаждении пленки методом реактивного магнетронного распыления и существующим физико-химическим моделям технологии.

Выполненный анализ позволил сформулировать основные задачи диссертационного исследования, указанные ранее.

Глава 2 «Технологическое и измерительное оборудование» посвящена разработке комплекса технологического и измерительного оборудования, позволяющего осаждать пленки Ta_2O_5 с заданными свойствами и проводить их исследование. На основе, предложенных автором, рекомендаций по составу экспериментального технологического оборудования (см. рис.1) были разработаны и собраны вакуумные установки реактивного магнетронного распыления для осаждения однослойных оксидных структур и модельных структур металл-пленка Ta_2O_5 .



В состав разработанного измерительного комплекса входят стенды для измерения оптических свойств пленок, ВАХ и неравновесного заряда. В зависимости от поставленных технологических задач состав дополнительного оборудования вакуумной установки может изменяться.

При выполнении диссертационной работы был разработан стенд для измерения неравновесного заряда в диэлектрической пленке. Принцип действия стенда основан на компенсационном методе. Установим связь между зарядами, индуцированными на электродах, и зарядом в пленке.

Пусть одна сторона пленки, содержащей заряд с плотностью $\rho(x)$, металлизирована, а с другой стороны расположен свободный электрод (рис. 2). Если зазор является периодической функцией времени $s_1(t)$, то изменяются его емкость $C_1(t) = \epsilon_1 \epsilon_0 / s_1(t)$ и емкость структуры металл-пленка-металл $C_{12}(t) = 1/C_1(t) + 1/C$ ($C = \epsilon \epsilon_0 / d$ — емкость пленки). Поэтому изменяется индуцированный на металлическом электроде заряд σ_1 :

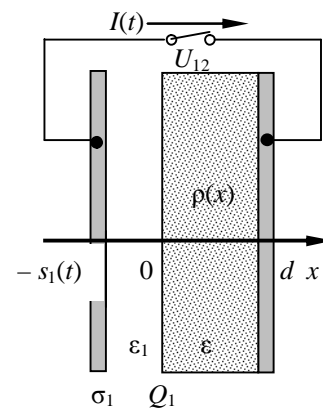


Рис. 2. Метод динамического конденсатора

$$\sigma_1(t) = C_{12}(t) \left(U_{12} - \frac{Q_1}{C} \right), \quad (1)$$

где U_{12} – разность потенциалов между электродами и Q_1 – эффективный поверхностный заряд на поверхности пленки:

$$Q_1 = \frac{1}{d} \int_0^d [(d-x)\rho(x)] dx. \quad (2)$$

Выражение (1) получено из решения уравнений Пуассона для пленки и зазора.

Если замкнуть электроды (см. рис. 2), то при модуляции ширины зазора во внешней цепи возникает переменный ток:

$$I(t) = \frac{d\sigma_1(t)}{dt} = \frac{\sigma_1(t)}{s_1(t) + d \frac{\epsilon_1}{\epsilon}} \frac{ds_1(t)}{dt}. \quad (3)$$

Выражения (1)–(3) позволяют определить величину эффективного поверхностного заряда Q_1 . Из выражения (1) следует, что разность потенциалов между электродами можно компенсировать за счет приложения к ним напряжения от внешнего источника U противоположной полярности, при котором $|\sigma_1| = 0$. При этом условии из (1) следует выражение для вычисления поверхностного заряда Q_1 по результату измерения напряжения компенсации U :

$$|Q_1| = CU = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} U. \quad (4)$$

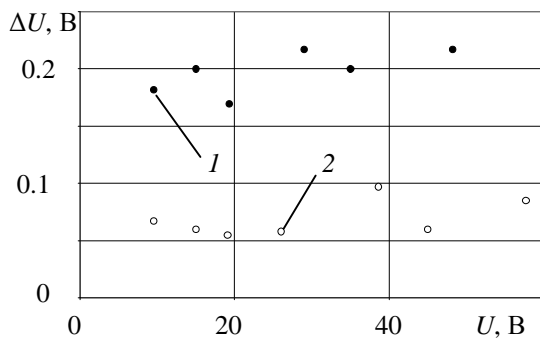


Рис. 3. Погрешность измерения: 1 – с помощью осциллографа; 2 – по первой гармонике

Измерения со стороны только одной плоскости пленки будут корректны в единственном случае, когда заряд, расположен на этой плоскости. Во всех остальных случаях при измерениях необходимо учитывать вид $\rho(x)$. Например, при равномерном распределении заряда по толщине пленки для получения значения реального заряда результат измерения Q_1 следует удвоить.

В традиционных схемах приборов, построенных на методе динамического конденсатора, выходной переменный сигнал измерительного устройства наблюдают на экране осциллографа или измеряют вольтметром. В разработанном измерительном стенде использована компьютерная обработка выходного сигнала. Компенсацию проводят по его первой гармонике, что позволило снизить абсолютную погрешность измерения в два раза (рис. 3).

Основные результаты, полученные в главе 2, состоят в следующем:

1. Разработан комплекс рекомендаций по составу и техническим характеристикам экспериментального технологического оборудования для осаждения пленок Ta_2O_5 методом реактивного магнетронного распыления.

2. Предложено использовать в качестве дополнительного устройства спектрофотометрическую приставку. Применение спектрофотометра позволяет по спектру испускания плазмы физические процессы и явления, происходящие при осаждении пленки, что значительно облегчает выбор основных параметров технологического цикла.

3. Разработано и собрано оборудование, позволяющее инжектировать в объем растущей пленки неравновесный электрический заряд требуемой полярности и величины.

4. На основе разработанных рекомендаций выполнена модернизация откачного поста УВН-71 и установки ВУП-2.

5. Испытания оборудования продемонстрировали возможность управляемого и контролируемого осаждения пленок оксида тантала.

6. Разработаны теоретические основы компенсационного метода измерения поверхностного потенциала. Разработан и смонтирован экспериментальный измерительный стенд.

7. Разработаны методики и экспериментальные стенды для измерения электрофизических и оптических параметров диэлектрических пленок.

8. В результате проведенных работ разработан и создан комплекс технологического и измерительного оборудования, позволяющий осаждать пленки оксида тантала и проводить их экспресс исследование.

Глава 3 «Исследование плазмы разряда при распылении танталовой мишени в реактивной среде» посвящена экспериментальному исследованию физических процессов и явлений при реактивном магнетронном распылении, методом ОЭС и путем измерения ВАХ разряда.

Экспериментальные исследования реактивного распыления танталовой мишени в среде $Ag + O_2$ позволили установить основные особенности процесса.

Известно, что при распылении металлической мишени в среде $Ag + O_2$ независимыми переменными процесса распыления являются поток (расход) кислорода, вводимый в вакуумную камеру, и плотность тока разряда и мишень может находиться только в двух стационарных режимах работы: «металлическом» и «оксидном».

Исследование выполнено с помощью ОЭС. Танталовую мишень распыляли в среде $Ag + O_2$, измеряя интенсивность линий спектра испускания плазмы (см. табл. 1) при постоянном токе и изменении расхода кислорода. Эксперименты были проведены в стационарных режимах, при которых каждое измерение спектра испускания после установки нового значения расхода кислорода выполнялось после завершения переходного процесса.

Табл. 1 Спектральные линии, используемые для исследования процесса осаждения пленок Ta_2O_5

Линия	AgI			AgII	OI	TaI		
λ , нм	750.4	763.5	811.5	476,5	777.1	481.2	521.2	540.2

На рис. 4, а точками разной формы показано изменение интенсивности трех линий TaI, указанных в табл. 1, и линии OI. Приведенные результаты отражают области стационарных режимом работы мишени (постоянные интенсивности линий) и переход ми-

шени из металлического в оксидный режим (интенсивность линии TaI снижается до нуля, а OI – резко возрастает).

Из рис. 4, а следует, что в пределах погрешности эксперимента все линии TaI идентично отражают изменения, происходящие в системе распыления, которые описывает сплошная аппроксимирующая кривая.

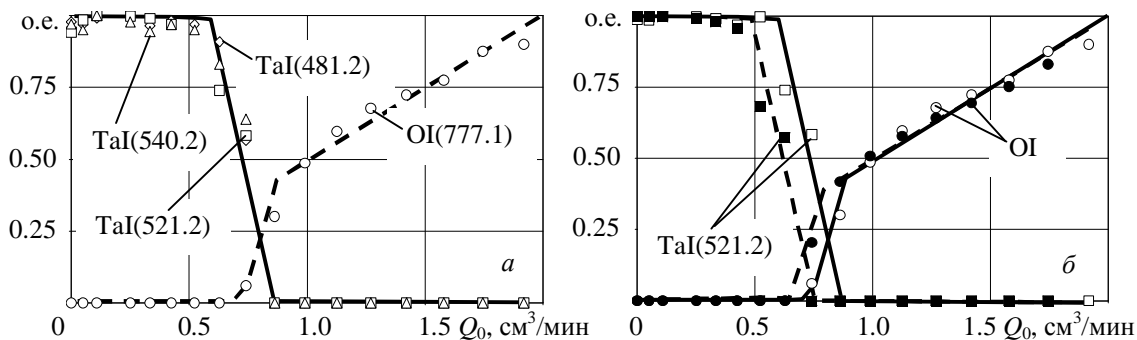


Рис. 4. Изменение интенсивности линий TaI и OI

На рис. 4, б представлены типичные результаты, отражающие характерные процессы, происходящие в системе распыления при изменении потока кислорода и постоянном токе разряда. Светлые точки и сплошные аппроксимирующие линии отражают изменение в системе при увеличении Q_0 , темные точки и штриховые линии – при уменьшении Q_0 . Зависимости на рис. 4, б демонстрируют гистерезис, присущий процессу реактивного распыления для установки, на которой проводился эксперимент.

Увеличение тока разряда приводит к смещению точек перехода мишени из металлического в оксидный режим в область бóльших значений расхода кислорода (рис. 5). Этот результат очевиден, поскольку на мишени конкурируют два процесса: реакция окисления тантала и распыление оксидной пленки ионами аргона. Повышение скорости распыления при увеличении плотности тока разряда требует увеличения скорости реакции, что обеспечивается увеличением расхода кислорода.

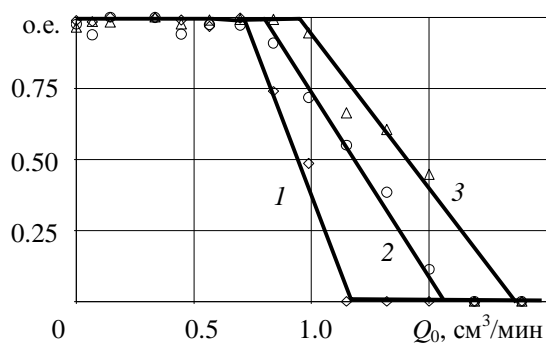


Рис. 5. Изменение интенсивности линий TaI при плотности тока разряда (в mA/cm^2):
1 – 6; 2 – 9; 3 – 12

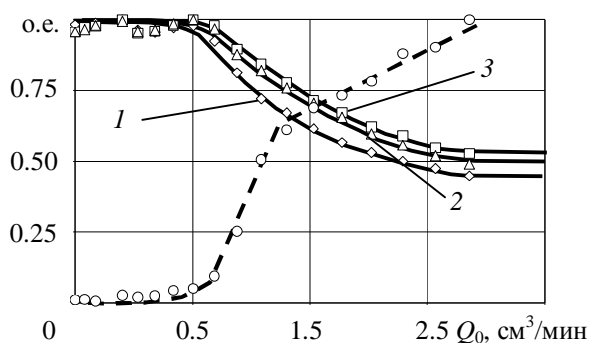


Рис. 6. Изменение интенсивности линий OI (штриховая линия) и аргона (сплошные линии):
1 – ArI(750); 2 – ArI(763); 3 – ArI(810)

Для реактивного распыления характерен еще один эффект, который иллюстрирует рис. 6. Как видно из рис. 6, переход мишени в оксидный режим, отражаемый штриховой линией, при постоянном парциальном давлении аргона приводит к уменьшению возбуждения его нейтральных атомов более, чем на 25 %. Дальнейшее увеличение расхода кислорода еще больше снижает интенсивность линий ArI.

Дополнительную информацию о процессе распыления содержит ВАХ магнетрона, которая облегчает выбор режима осаждения пленки. При введении в газовую среду кислорода ВАХ МРС, полученные в чистом аргоне, претерпевают существенное изменение (рис. 7). Из рис. 7 видно, что при любом давлении ВАХ МРС в среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ содержит три участка.

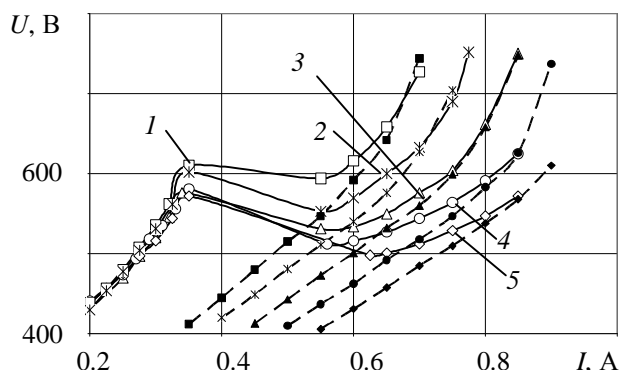


Рис. 7. ВАХ разряда в среде $\text{Ar} + \text{O}_2$ при расходе O_2 $3.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ и давлении Ar (в мТор): 1 – 2.0; 2 – 3.0; 3 – 4.0; 4 – 5.0; 5 – 6.0. Штриховые линии – ВАХ в чистом Ar

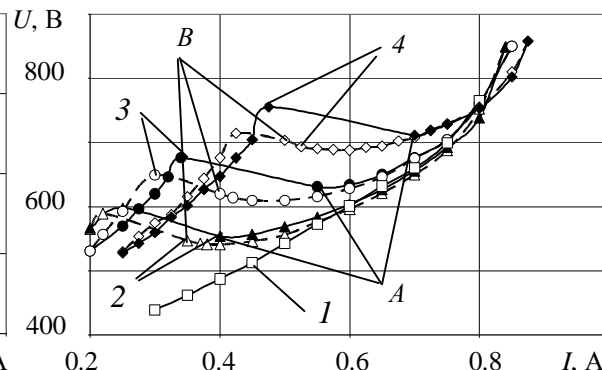


Рис. 8. ВАХ разряда в среде Ar (1) и $\text{Ar} + \text{O}_2$ при расходе O_2 (в $\text{см}^3/\text{мин}$): 2 – 2.5; 3 – 3.5; 4 – 4.5. Сплошные линии – увеличение расхода O_2 , штриховые – уменьшение

Приведенные результаты вполне очевидны, поскольку отражают особенности распыления металлической мишени в реактивной газовой среде:

- при $I < 0.35 \text{ А}$ мишень находится в оксидном режиме;
- при $I = 0.35 \text{ А}$ начинается вскрытие мишени, которое приводит к самопроизвольному росту тока разряда до 0.55 А ;
- при $I > 0.55 \text{ А}$ мишень входит в металлический режим.

В экспериментах, выполненных при увеличении и последующем уменьшении тока, выявлен эффект гистерезиса (рис. 8).

В любой реальной технической системе возможны флуктуации, которые стремятся вывести ее из стационарного состояния. Функционирование вблизи точки неустойчивости имеет опасность срыва режима осаждения пленки. В работе выполнен анализ возможных последствий нестабильности работы устройств, обеспечивающих в системе распыления расход реактивного газа и ток разряда. Для анализа использована обобщенная неизотермическая модель процесса.

Проведенные исследования позволили выработать общий алгоритм вывода МРС в рабочий режим реактивного распыления путем управления параметрами Q_0 и J .

Основные результаты, полученные в главе 3, состоят в следующем:

1. Установлены особенности изменения спектра испускания плазмы разряда при магнетронном распылении танталовой мишени:

- в среде Ar спектры содержат линии ArI и TaI ;
- при введении в инертную среду кислорода спектр остается неизменным вплоть до перехода мишени в оксидный режим работы. В спектре в этом случае исчезает линия TaI , появляется линия OI ;

- интенсивность линия ОI возрастает пропорционально величине объемного расхода кислорода;
- переход мишени в оксидный режим сопровождается снижением интенсивности всех линий AgI более чем на 25 %.

2. При распылении танталовой мишени в реактивной среде выявлен эффект гистерезиса. Увеличение тока разряда приводит к смещению точек перехода мишени из металлического в оксидный режим в область бóльших значений расхода кислорода.

3. Установлено, что ВАХ разряда отражают все особенности распыления танталовой мишени в реактивной газовой среде.

4. Предложены основные положения методики разработки технологии осаждения пленки оксида металла. Положения основаны на неизотермической физико-химической модели процесса (см. главу 1), результатах эксперимента и содержат алгоритм вывода в рабочий режим по независимым переменным.

5. Выполнен анализ возможных последствий нестабильности работы устройств, обеспечивающих в системе распыления поток реактивного газа в вакуумную камеру и ток разряда.

6. Установлено, что ОЭС позволяет наблюдать за состоянием мишени и поэтому служит эффективным методом исследования процесса реактивного распыления и методом контроля технологического процесса.

Глава 4 «Разработка и исследование технологии пленок». Знание особенностей физических процессов, протекающих при магнетронном распылении металлической мишени в реактивной среде, позволяет научно обоснованно подойти к разработке технологии осаждения пленок соединений (оксидов, нитридов, карбидов и др.) и предложить ее основные этапы:

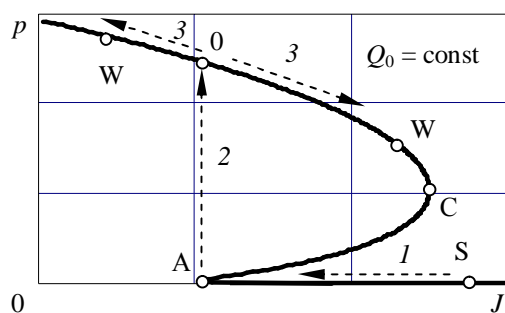


Рис. 9. Последовательность выхода в режим осаждения пленки соединения

1) выполнить начальную оценку границ для двух основных технологических параметров (объемный расход реактивного газа Q_0 и плотность тока разряда J), допустимых для осаждения пленки соединения, которое должно выполняться при реактивном режиме работы мишени. Использовать для этого обобщенную физико-химическую модель реактивного распыления. На рис.9 приведена кривая, построенная по аналитическому описанию неизотермической физико-химической модели процесса, которая отражает зависимость парциального давления кислорода от тока разряда. Из графика на рис. 9 следует, что оксидная пленка может быть получена в границах от нуля до точки С.

С.

Алгоритм выхода в заданный режим, схематически отраженный на рис. 9, состоит в следующем. Принимая в качестве стартового состояния мишени металлический режим (точка S на рис. 9) и устанавливая нужное значение расхода кислорода, последователь-

ным изменением тока разряда, как указано стрелками 1–2 на рис. 9., доводим процесс до точки 0 и далее переводим его в рабочую точку W (стрелки 3), увеличивая или уменьшая величину J .

2) экспериментально уточнить область допустимых значений основных параметров. На этом этапе выполнить исследование плазмы реактивного разряда методом оптической эмиссионной спектроскопии;

3) выполнить комплекс исследований по выявлению влияния значимых технологических параметров на химический состав, кристаллическую структуру и физические свойства пленок. К этим параметрам могут относиться объемный расход реактивного газа, плотность тока разряд, давление или объемный расход плазмообразующего газа, температура подложки, напряжение смещения на подложке и др.

4) по каждому технологическому параметру установить границы допустимых значений для осаждения пленок, обладающих необходимыми свойствами.

Предложенная методика была использована для разработки технологического процесса осаждения пленок Ta_2O_{5-x} . На первом этапе были выполнены необходимые вычисления по уравнениям, описывающим модель. На втором этапе использовались результаты исследования плазмы, выполненные в главе 2. Рассмотрим более детально результаты выполнения третьего этапа, на котором были выделены дополнительные технологические параметры: парциальное давление аргона, температура подложки и напряжение смещения на подложке.

Для сокращения трудоемкости и затрат на этом этапе оценивание химического состава и кристаллической структуры пленки в каждом образце выполнялось по косвенным признакам, полученным при анализе оптических спектров пропускания и отражения в видимом диапазоне длин волн и ближнем УФ диапазоне.

По спектрам определяют толщину пленки, край фундаментального поглощения, ширину энергетической щели и дисперсию ее оптических констант. Эти измерения дают возможность косвенно оценить степень стехиометричности пленки и наличие в ней кристаллических фаз. Для такой оценки были использованы опубликованные результаты исследований других авторов. В диапазоне длин волн 600–900 нм у пленок Ta_2O_{5-x} при значении $x \approx 0$ показатель преломления лежит в диапазоне 2.1–2.4, а показатель поглощения не превышает значения 0.005. При этом край фундаментального поглощения близок к 280 нм, а ширина энергетической щели имеет значения 4.1–4.5 эВ.

Пленки, содержащие кристаллическую фазу, имеют в видимом диапазоне длин волн пониженный на 5–15 % коэффициент пропускания. Это снижение возникает вследствие рассеяния световой волны на кристаллической фазе.

Рассмотрим наиболее характерные результаты исследования. На рис. 10 показаны типичные спектры пропускания, полученные при изучении влияния расхода кислорода на свойства пленок Ta_2O_{5-x} . С помощью известных методик расчета по спектрам на рис. 10, где указано время осаждения пленок, было установлено, что последовательное увеличение Q_0 привело к уменьшению скорости роста пленки от 80 до 40 нм/мин.

Показатели преломления и поглощения, вычисленные для всех пленок по этим же спектрам, лежат в диапазонах 2.1–2.3 и 0.004–0.008, соответственно. Поскольку коэффициент пропускания структур в максимумах на рис. 10 превышает значение 0.9, можно считать, что пленки однородны и не содержат кристаллических фаз.

Снижение скорости роста пленки привело к сдвигу края фундаментального поглощения (см. рис. 11). Спектры на рис. 11 были преобразованы в зависимости вида $\sqrt{\alpha E^2} = f(E)$, показанные точками на рис. 12. Из него следует, что, во-первых, во всех пленках при УФ возбуждении происходят не прямые переходы. Во-вторых, ширина энергетической щели пропорциональна расходу кислорода (см. рис. 13).

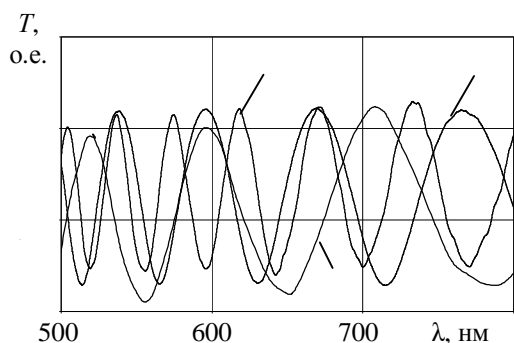


Рис. 10. Типичные спектры пропускания образцов «пленка-кварцевое стекло» с пленкой, осажденной при Q_0 (в $\text{см}^3/\text{мин}$): 1 – 1.2(15 мин); 2 – 1.8(30 мин); 3 – 2.4(30 мин)

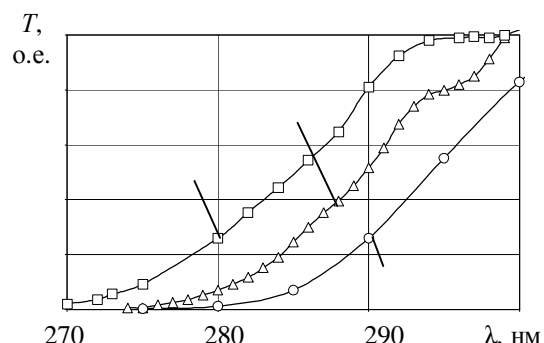


Рис. 11. Типичные спектры пропускания в УФ диапазоне образцов «пленка-кварцевое стекло» с пленкой, осажденной при Q_0 (в $\text{см}^3/\text{мин}$): 1 – 1.2; 2 – 1.8; 3 – 2.4

Уменьшение плотности тока на мишени при постоянном расходе кислорода вызывает вполне очевидное снижение скорости роста, что в конечном итоге приводит к повышению степени стехиометричности пленки, проявившей себя в области фундаментального поглощения. Увеличение температуры подложки до 500 °С приводит к снижению скорости роста пленки, без существенного изменения свойств. Полярность потенциала смещения оказывает влияние на скорость роста пленки, не приводя при этом к заметному изменению свойств.

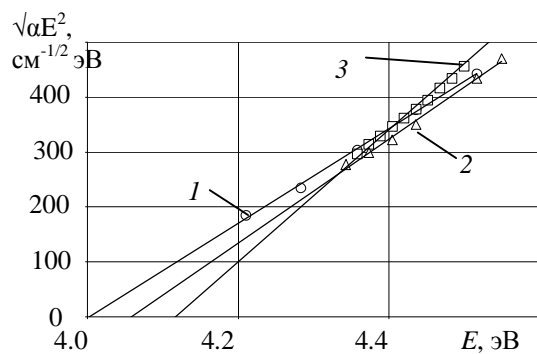


Рис. 12. Типичные зависимости величины $\sqrt{\alpha E^2}$ от энергии фотонов для пленок, осажденных при Q_0 (в $\text{см}^3/\text{мин}$): 1 – 1.2; 2 – 1.8; 3 – 2.4

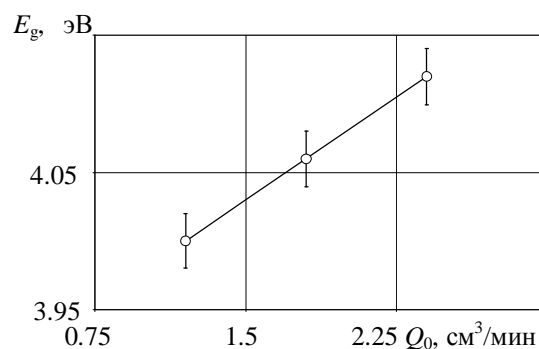


Рис. 13. Зависимость ширины энергетической щели пленки $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}$ от расхода кислорода

Химический состав пленок, изготовленных при значениях технологических параметров, обеспечивающих минимальную скорость роста, исследован методом электронно-зондового микроанализа на установке Камебакс. Доли элементов в пленках состави-

ли (29.2 ± 1.8) Ta– (70.8 ± 1.8) O ат.%, что близко к стехиометрическому составу Ta_2O_5 (28.6 Ta – 71.4 O ат.%).

Рентгенофазовый анализ, выполненный на установке ДРОН-2 на всех типах подложек после осаждения в пленках Ta_2O_{5-x} кристаллической фазы не выявил.

При дополнительной термообработке при температурах выше 600 °С в пленках начинаются процесс кристаллизации, причем серьёзное влияние на кристаллизацию оказывает материал подложки.

Основные результаты, полученные в главе 4, состоят в следующем:

1. Предложены основные этапы разработки технологии осаждения пленок оксидов методом реактивного магнетронного распыления

2. Выполнены расчёты по определению допустимых границ основных технологических параметров.

3. Выделены вспомогательные технологические параметры, влияющие на химический состав, кристаллическую структуру и физические свойства пленок:

4. Выработана методика косвенной оценки качества пленок, основанная на оптических измерениях.

5. Исследовано влияние основных и вспомогательных технологических параметров на химический состав, кристаллическую структуру и физические свойства пленок.

6. Для экспериментальной установки, используемой в диссертационном исследовании, разработана технология осаждения аморфных пленок Ta_2O_{5-x} .

7. Выполнено исследование влияния дополнительной термообработки на кристаллическую структуру пленок.

Глава 5 «Рекомендации по практическому применению пленок оксида тантала» посвящена изучению проводимости пленок, релаксации неравновесного заряда в них и выработке на основе проведенных исследований рекомендаций по их практическому применению.

Важнейшей характеристикой диэлектрического материала, определяющей возможность его использования в электронике, является уровень тока утечки. Проведенные исследования ВАХ позволили установить, что ток утечки в пленках Ta_2O_{5-x} имеет низкий уровень (10^{-9} – 10^{-12} А) и формируется за счет двух основных механизмов - эмиссии Шоттки и эффекта Пула-Френкеля. Это позволяет использовать результаты диссертационной работы для изготовления приборов вакуумной и плазменной электроники, в частности, для осаждения защитных слоев холодных катодов газоразрядных приборов, а также в устройствах микроэлектроники.

Для изучения неравновесного заряда в диэлектрической пленке были разработаны две методики инжекции: формирование встроенного технологического заряда, распределенного по всему объёму пленки, и инжекция заряда в поверхность готовой пленки. Проведенные исследования позволили установить следующее:

- встроенный технологический заряд имеет длительное время релаксации. Используя модель двухзонной релаксации во времени можно допустить, что в данном случае

процесс происходит сразу во второй зоне, характеризуемой большой постоянной времени;

- при дополнительной инъекции, релаксация заряда проходит по двухзонной модели. В первой временной зоне заряд имеет высокую скорость релаксации, во второй зоне она уменьшается на два порядка.

Установлено, что материал металлических подложек оказывает существенное влияние на релаксацию заряда, что, вероятнее всего, объясняется образованием на границе раздела пленка – Ме переходного слоя, состоящий из смеси оксидов: $TaO_x + Me_yO_z$, в котором, возникают неравновесные малоподвижные положительные заряды (дырки). Инжектированные в пленку электроны, попадая в поле создаваемое дырками, начинают двигаться в сторону металлической подложки с гораздо большей скоростью, чем в поле собственного заряда, частично рекомбинируют с дырками. Таким образом, время релаксации значительно уменьшается. При осаждении пленок Ta_2O_5 на металлические подложки рекомендовано нанесение буферного подслоя тантала, значительно снижающего описанный эффект.

Исследована релаксация заряда в проводящей модельной жидкости и при внешних воздействиях на пленку Ta_2O_5 (различные виды стерилизации).

На основе проведенных исследований рекомендовано применение разработанной технологии для изготовления устройств медицинского назначения.

Основные результаты, полученные в главе 5, состоят в следующем:

1. Рекомендовано практическое применение разработанной технологии для изготовления защитных слоёв в элементах приборов вакуумной и плазменной электроники, в микроэлектронике и медицине.

2. Установлено, что ток утечки в пленках Ta_2O_{5-x} имеет низкий уровень и формируется за счет двух основных механизмов: эмиссии Шоттки и эффекта Пула-Френкеля. Причем по мере увеличения температуры эмиссия Шоттки становится менее ярко выраженной, а эффект Пула-Френкеля проявляется сильнее.

3. Разработаны методики инъекции в пленку неравновесного заряда.

4. Установлено, что релаксация встроенного технологического заряда проходит по однозонной модели. Изменение потенциала пленки при хранении на воздухе в течение 250 суток не превышает 15 % от начального значения.

5. Установлено, что релаксация инжектированного в осажденную пленку Ta_2O_5 заряда проходит по двухзонной модели и характеризуется высокой скоростью релаксации в первой зоне.

6. Установлено, что при релаксации заряда в модельной среде возникает эффект восстановления потенциала пленки, в связи с десорбцией положительных ионов модельной среды.

7. По результатам исследования процесс релаксации заряда при внешних воздействиях (стерилизации) рекомендован метод химической стерилизации и гамма-облучения, оказывающие минимальное воздействие на электрические свойства пленок

8. Установлено, что металл подложки, на которую осаждается пленка, оказывает существенное влияние на скорость релаксации заряда. В связи с этим при изготовлении устройств медицинского назначения рекомендовано нанесение на их поверхность буферного подслоя тантала толщиной не более 500 нм, что позволяет существенно увеличить время релаксации заряда.

9. При использовании пленок в медицинских приложениях рекомендовано применять методику создания встроенного технологического заряда, как обеспечивающую максимально длительное время релаксации.

В **заключении** диссертации изложены основные научные результаты выполненной работы, научная новизна, практическая ценность, достоверность и обоснованность научных положений и выводов, указана реализация в науке и технике, которые позволяют заключить, что диссертация является научно-квалификационной работой, в которой изложены научно обоснованные технические разработки, имеющие существенное значение для экономики страны.

В **приложении** приведены результаты токсикологических исследований и доклинических испытаний пленок Ta_2O_{5-x} на животных, а также данные по экспериментальному клиническому применению электретного аппликатора для заживления ран.

Список публикаций автора по теме диссертации в научных изданиях, рекомендованных ВАК

1. Комлев А.Е. Итерационная процедура обработки оптического спектра пропускания тонких диэлектрических пленок / А.А. Барыбин, А.Е. Комлев, В.И. Шаповалов // Известия Государственного электротехнического университета. – 2004, Вып.2. – С.36-42.
2. Комлев А.Е. Релаксация электретного состояния в аморфной пленке оксида тантала, осажденной на титан // Известия Государственного электротехнического университета. – 2005, Вып.2. – С.52-59
3. Комлев А.Е. Влияние термообработки на структуру пленок оксида тантала, выращенных на титане / В.А. Жабреев, Ю.А. Быстров, В.И. Шаповалов, А.Е. Комлев и др. // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т.30, Вып.1 – С. 1-5.
4. Комлев А.Е. Частотная дисперсия пленок оксида тантала / Барыбин А.А., Ю.А. Быстров, В.И. Шаповалов, А.Е. Комлев и др. // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т.32, Вып.2 – С. 61-66.
5. Комлев А.Е. Влияние имплантатов с отрицательным электретным покрытием Ta_2O_5 на процессы репаративного тендогенеза в эксперименте и первый опыт их клинического применения. / С.А. Алексеевский, С.В. Василевич, А.Е. Комлев // Военно-медицинский журнал. – 2009 том 330, Вып. 4. - С. 70-72.
6. Комлев А.Е. Изменение оптических свойств аморфных пленок оксидов переходных металлов в результате формирования нанокристаллической фазы./ В.И. Шаповалов, Л.П. Ефименко, А.Е. Комлев и др.// Физика и химия стекла.- 2009, Т. 35, № 6, с. 820–828
7. Комлев А.Е. Диагностика плазмы при распылении танталовой мишени / Ю.И. Пастушенко, А.Е. Комлев, В.И. Шаповалов // Известия Государственного электротехнического университета. – 2010, Вып.7. – С.14-21
8. Комлев А.Е. Исследование состава плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии при распылении танталовой мишени./ Комлев А.Е., Пастушенко Ю.И., Шаповалов В.И. // Вакуумная техника и технология. – 2010. – Т. 20, № 2. – С. 121–127.

Патенты

9. Способ изготовления имплантата с электретными свойствами для остеосинтеза. Пат. № 2146112 Российская Федерация, МПК 7А61В17/56. / Ласка В.Л., Хомутов В.П., Быстров Ю.А., Комлев и др.: опубл. 20.10.1997.
10. Устройство для изготовления имплантата с электретными свойствами для остеосинтеза Пат. №2082437 Российская Федерация МПК 6А61L27/00. / Ласка В.Л., Хомутов В.П., Комлев А.Е. опубл. 27.06.1997
11. Стоматологический имплантат Пат. №48475 от 16.08.2004 Российская Федерация. МПК А61С8/00. / Быстров Ю.А., Бычков А.И., Комлев А.Е. и др.
12. Аппликатор для заживления ран. №Пат. 78075 Российская Федерация. МПК / Быстров Ю.А., Комлев А.Е., Василевич С.В., Гончаров В.Д. от 03.04.2008.

Статьи из других журналов

13. Комлев А.Е. Влияние поля отрицательного электрета на кальций-аккумулирующую способность нейтрофилов у животных, подвергнутых острому лучевому воздействию/ С.В. Василевич, И.Ш. Галлеев, А.Е. Комлев / Вестник российской военно-медицинской академии. – 2005. Прил. 1 (14) – С. 158-159.

14. Ионно-плазменная технология создания развитого микрорельефа на поверхности стоматологического имплантата / Алешин Н.А., Быстров Ю.А., Бычков А.И., Дмитриевич Д.А., Иванов С.Ю., Каем А.И., Комлев А.Е. "Современные наукоемкие технологии", № 11 2005 г. – С.20

15. Комлев А.Е. Оценка влияния отрицательных тонкопленочных электретного покрытия Ta_2O_5 на имплантатах на репаративные процессы в сухожилиях при изолированных механических поражениях / С.В. Василевич, А.Н. Бойко, А.Е. Комлев и др. // Сборник научно-практических работ «Современные аспекты организации медицинской помощи в условиях многопрофильного стационара». – 2007, Вып. 4 – С. 246-252.

16. Комлев А.Е. Экспериментальная оценка влияния отрицательного электретного покрытия Ta_2O_5 на процессы остеорепарации при изолированной механической травме / С.В. Василевич, В.П. Хомутов, А.Е. Комлев и др. // Сборник научно-практических работ «Современные аспекты организации медицинской помощи в условиях многопрофильного стационара». – 2007, вып. 4 – С. 259-265.

17. Экспериментальная оценка влияния отрицательного электретного покрытия Ta_2O_5 на процессы остеорепарации при изолированной механической травме / С.В. Василевич, А.Н. Бойко, В.П. Хомутов, О.Л. Шарова, А.Е. Комлев // Сборник научно-практических работ «Современные аспекты организации медицинской помощи в условиях многопрофильного стационара». – 2007, вып. 4 – С. 259-265.

Статьи в материалах конференций

18. Методика формирования электретных свойств покрытий из окиси тантала на фиксаторах для остеосинтеза / И.М. Соколова, В.Л. Ласка, А.Е. Комлев // Тезисы докладов НПК «Внутренний остеосинтез». – Спб. – 1995. – С. 77-79.

19. Комлев А.Е. Эффект гистеризиса при осаждении пленки соединения металла методом реактивного магнетронного распыления./ А.Е. Комлев, С.С. Коробкова, В.И. Шаповалов // Пленки и покрытия: Труды 7-ой международной конференции, г.СПб, 24-26 мая 2005, - СПб., Изд-во Политехнического университета, - 2005. – С.149-153.

20. Комлев А.Е., Пастушенко Ю.И., Шаповалов В.И., Шутова Н.С. Оптическая эмиссионная спектроскопия при осаждении пленочных гетероструктур Ta_2O_5/TiO_2 // Материалы XVI Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)» и XXIII Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». г. Москва, 9-11 сентября 2010 г. – Москва: Изд-во ЦНИИ «Техномаш», 2010.– С. 439–442.

21. Плотников В.В., Комлев А.Е., Шаповалов В.И., Шутова Н.С. Электропроводность аморфных оксидных пленочных гетероструктур, содержащих слои Ta_2O_5 и TiO_2 // Физика диэлектриков (Диэлектрики - 2011): Материалы XII Международной конференции, г. Санкт-Петербург, 23-26 мая 2011 г. – СПб:Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2011. – Т. 1. – С. 125-128.

22. Комлев А.Е., Плотников В.В., Шаповалов В.И. Оксидные пленочные структуры Ta_2O_5/TiO_2 // Тезисы докладов Четвертой Всероссийской конференции по наноматериалам, г. Москва, 01 – 04 марта 2011 г. – М.: Изд-во Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байбакова РАН, , С. 285.

23. Комлев А.Е., Плотников В.В., Шаповалов В. И. Вольтамперная характеристика магнетрона при распылении танталовой мишени в среде $Ag + O_2$. // Труды 10-ой международной конференции «Пленки и покрытия», 31 мая–3 июня 2011, СПб. – СПб., Изд-во Политехнического университета, 2011, С. 38–40.

24. Комлев А.Е., Плотников В.В., Шаповалов В.И., Шутова Н.С. Влияние расхода кислорода при реактивном магнетронном распылении на свойства пленок оксида тантала. // Материалы XVII Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)» и XXIV Международного симпозиума «Тонкие пленки в электронике». г. Москва, 8-10 сентября 2011 г. – Москва: Изд-во ЦНИИ «Техномаш», 2011.– С. 211–215.