

Пинаев Вячеслав Владимирович

**Технология осаждения пленок оксинитрида титана
методом реактивного магнетронного распыления**

Специальность: 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Научный руководитель:

Почетный работник высшей школы России,
доктор технических наук, профессор кафедры ФЭТ Шаповалов Виктор Иванович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, Гончаров Вадим Дмитриевич
кандидат технических наук, Александров Сергей Борисович

Ведущая организация: Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург.

Защита состоится «15» декабря 2011 г. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.238.04 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
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций

Мошников В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Пленки оксинитрида титана находят широкое применение для изготовления солнечных фотоприемников, датчиков видимого и УФ излучения, газовых сенсоров, а также для использования в качестве фотокатализаторов и антиотражающих покрытий. В микроэлектронике данные пленки нашли применение в качестве химически стойких проводящих электродов, диффузионных барьеров, газовых барьеров материала для создания омических контактов. Перспективным направлением также является применение пленок оксинитрида титана в качестве high- k диэлектрика в МОП-структурах при изготовлении СБИС.

Под термином пленки оксинитрида титана понимают химическую формулу $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$, в которой $0 \leq x \leq 1$. Для осаждения таких пленок многие исследователи используют метод реактивного магнетронного распыления. Такое внимание обусловлено тем, что этот метод позволяет контролируемо осаждать пленки, используя недорогие исходные материалы (металлы и газы) высокой чистоты. Кроме того, пленки возможно осаждать на подложки большой площади (до 20 м²).

Метод реактивного магнетронного распыления хорошо изучен для случая двухкомпонентной газовой среде с одним реактивным газом. Одновременное применение в процессе реактивного распыления двух реактивных газов приводит к существенному изменению нелинейных и гистерезисных эффектов, характерных для данного метода с применением одного реактивного газа. Вследствие этого возникает необходимость в комплексном исследовании процессов протекающих в вакуумной камере, в разработке корректной физико-химической модели процесса реактивного распыления в трехкомпонентной газовой среде с двумя реактивными газами и разработке научно обоснованной технологии осаждения пленок $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$.

Цель диссертационной работы состоит в исследовании метода реактивного магнетронного распыления в трехкомпонентной газовой среде с двумя реактивными газами и разработке научно обоснованной технологии осаждения пленок оксинитрида титана данным методом.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать процесс распыления титановой мишени в реактивной трехкомпонентной газовой среде с помощью методов диагностики плазмы.
2. Разработать физико-химическую модель процесса распыления металлической мишени в реактивной трехкомпонентной газовой среде.
3. Разработать технологию осаждения пленок оксинитрида титана методом реактивного магнетронного распыления.
4. Разработать рекомендации по практическому применению технологии осаждения пленок оксинитрида титана.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

1. Выявлены особенности реактивного распыления титановой мишени в трехкомпонентной газовой среде $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{N}_2$.
2. Установлен эффект появления атомов титана в плазме при добавлении азота в кислородсодержащую среду при оксидном режиме работы.
3. Установлен эффект снижения интенсивности линии атомов аргона на 30-35 % при переходе мишени в реактивный режим работы.
4. Разработана обобщенная неизотермическая физико-химическая модель реактивного распыления металлической мишени в трехкомпонентной среде $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{N}_2$.

Практическую ценность представляют:

1. Реконструкция установки магнетронного распыления путем оснащения спектрофотометром, позволяющая проводить исследование состава аномального тлеющего разряда.
2. Методика исследования плазмы с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии.
3. Реконструкция установки магнетронного распыления, путем оснащения двойным зондом Ленгмюра, позволяющая исследовать температуру и концентрацию электронов в плазме.
4. Методика исследования плазмы с помощью метода зонда Ленгмюра.
5. Методика разработки технологии осаждения пленок оксинитрида титана с помощью обобщенной модели процесса распыления металлической мишени в трехкомпонентной газовой среде.
6. Технология осаждения пленок оксинитрида титана методом реактивного магнетронного распыления.
7. Метод оценки химического состава и кристаллической структуры пленок с помощью оптических измерений.
8. Исследование влияния дополнительной термообработки на кристаллическую структуру и свойства пленок оксинитрида титана.
9. Рекомендации по использованию технологии осаждения пленок $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$ для изготовления дифференциального УФ фотоприемника (патент РФ на полезную модель №77047)

10. Рекомендации по использованию технологии осаждения пленок TiN для изготовления пленочных электродов.

Реализация в науке и технике.

1. Значительная часть теоретических и экспериментальных исследований диссертационной работы выполнена в рамках следующих проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований: «Синтез и исследование супергидрофильного титаносодержащего материала» (грант 07-03-00543), «Плазменный синтез и исследование слоевых оксинитридных структур $Ti_xN_yO_z$ с нано- и ультраразмерными составляющими» (грант 08-03-90015-Бел_а).
2. Разработанные в диссертационной работе методы используют в исследовательской работе и в производстве изделий ОАО «Авангард»
3. Физические представления, теоретические результаты и практические методы, полученные в диссертации, использованы автором в курсах лекций и лабораторных практикумах дисциплин «Технология материалов и изделий электронной техники» и «Основы физики вакуума» для студентов СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина).

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Ввод азота в вакуумную камеру при оксидном режиме работы мишени приводит к появлению в спектрах испускания плазмы линий Ti, интенсивность которой зависит от расхода кислорода и азота.
2. При распылении титановой мишени в трехкомпонентной газовой среде $Ar+O_2+N_2$ переход в оксинитридный режим работы приводит к уменьшению степени возбуждения атомов аргона примерно в 1.1-1.3 раза и зависит от расхода кислорода и азота.
3. При переходе мишени в оксинитридный режим работы температура электронов увеличивается примерно в два раза, а их концентрация уменьшается примерно в 6 раз, эти изменения зависят от расхода кислорода и азота.
4. Модель реактивного распыления металлической мишени в трехкомпонентной газовой среде, основанная на поверхностных химических реакциях, протекающих в неизотермических условиях, корректно отражает экспериментально наблюдаемые эффекты и служит методической базой для разработки технологии осаждения пленок оксинитрида титана.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях, а также на научно-технических семинарах, среди которых: Научно-технический семинар

«Вакуумная техника и технология» (г. Санкт-Петербург, 2006–2008 гг.), XII Международная конференция «Высокие технологии в промышленности России» (г. Москва, 2006 г.), III Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН–2006» (г. Воронеж, 2006 г.), 60-я научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава университета (г. Санкт-Петербург, 2007 г.), 8-я Международная конференция «Пленки и покрытия» (г. Санкт-Петербург, 2007 г.), XX Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям (г. Санкт-Петербург, 2007 г.), I Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2008: НАНО-2008» (г. Минск, 2008 г.), IV научно-техническая конференция молодых специалистов по радиоэлектронике (г. Санкт-Петербург, 2011 г.)

Публикации. Основные теоретические и практические результаты диссертации опубликованы в 16 статьях и докладах, из них по теме диссертации 16, среди которых 4 публикации в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных в действующем перечне ВАК, 2 статьи в других изданиях. Доклады доложены и получили одобрение на 9 международных, всероссийских и межвузовских научно-практических конференциях перечисленных в конце автореферата. Основные положения защищены 1 патентом на полезную модель.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав с выводами, заключения и практических рекомендаций. Она изложена на 143 страницах машинописного текста, включает 110 рисунков, 5 таблиц и содержит список литературы из 165 наименований, среди которых 17 отечественных и 148 иностранных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 «Применение, свойства и технология осаждения пленок оксинитрида титана» является обзорной. В ней приведены наиболее характерные результаты работ, посвященных изучению состава, структуры и свойств пленок оксинитрида титана с различным содержанием азота и кислорода, возможному применению данных пленок, методам их получения. Выполненный критический анализ позволил сформулировать основные задачи диссертационного исследования, указанные ранее.

Глава 2 «Контроль процесса осаждения: оптическая эмиссионная спектроскопия» посвящена исследованию процесса распыления, титановой мишени в трехкомпонентной газовой среде методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС).

С помощью метода ОЭС определены возможные стационарные режимы работы мишени: металлический (интенсивность линии титана максимальна) и оксинитридный (интенсивность линии титана минимальна). На рис. 1 показана типичная зависимость нормированной интенсивности линий азота N_2II и титана TiI при распылении титановой мишени в среде $Ar+N_2$ от объемного расхода азота Q_{O_2} при постоянной плотности тока разряда J_p . Сплошной линией отмечено увеличение расхода азота Q_{O_2} , штриховой

— его уменьшение. Как видно из рис. 1 наблюдаются нелинейные эффекты и эффект гистерезиса.

На рис. 2 приведена типичная зависимость нормированной интенсивности линий кислорода OI и титана TiI в спектрах испускания плазмы при распылении титановой мишени в среде Ag+O₂ от объемного расхода кислорода Q₀₁ при J_p = const.

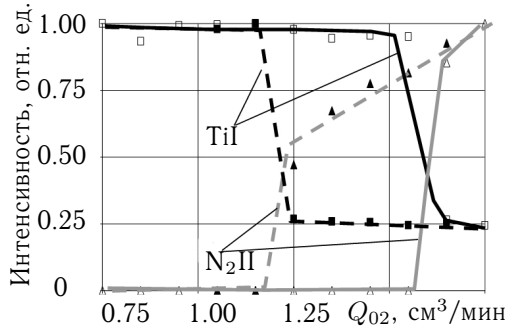


Рис. 1. Нормированные интенсивности линий в спектре испускания плазмы в среде Ag+N₂

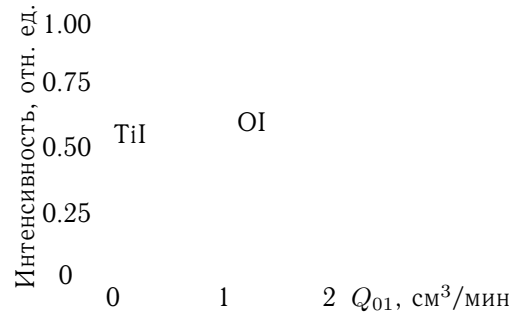


Рис. 2. Нормированные интенсивности линий в спектре испускания плазмы в среде Ag+O₂

Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что в отличие от процесса распыления титановой мишени в среде Ag+O₂ в нитридном режиме работы мишени в спектре испускания плазмы сохраняются линии атомов титана, интенсивность которых уменьшилась на 75 %.

На рис. 3 показана типичная зависимость нормированной интенсивности линии TiI от расхода азота Q₀₂ при распылении в трехкомпонентной газовой среде Ag+O₂+N₂. Видно, что в оксинитридном режиме работы мишени интенсивность линии TiI снижается и определяется соотношением расходов кислорода Q₀₁ и азота Q₀₂.

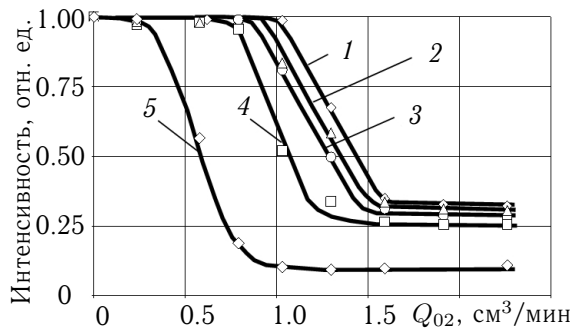


Рис. 3. Зависимости интенсивности линии TiI от расхода Q₀₂ и постоянном объемном расходе кислорода Q₀₁ (см³/мин): 1 — 0; 2 — 0.2; 3 — 0.4; 4 — 1.0; 5 — 1.7

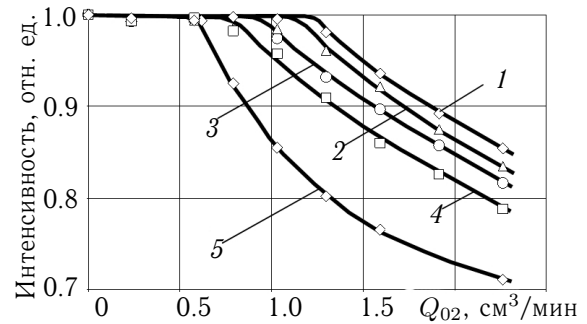


Рис. 4. Зависимости интенсивности линии AgI от объемного расхода азота Q₀₂ при постоянном объемном расходе кислорода Q₀₁, см³/мин: 1 — 0; 2 — 0.2; 3 — 0.4; 4 — 1.0; 5 — 1.7

Еще одним установленным эффектом является уменьшение степени возбуждения атомов аргона при переходе мишени в оксинитридный режим работы. Из рис. 4 видно, что наблюдается эффект «тушения» метастабильных атомов аргона AgI при переходе мишени в оксинитридный режим работы. Данный эффект обусловлен перехватом процессов возбуждения и ионизации частицами реактивных газов, а также пеннинговой

ионизацией. Увеличение расходов кислорода Q_{01} и азота Q_{02} приводит к увеличению интенсивности данного эффекта. При распылении мишени в отсутствие кислорода (рис. 4, кривая 1) увеличение расхода азота в два раза (примерно от 1.0 до 2.0 см³/мин) приводит к уменьшению интенсивности линии AgI примерно на 11 %. Эта величина меньше, чем в случае распыления титана в кислородсодержащей среде. При значительном расходе кислорода Q_{01} процесс становится нелинейным (рис. 4, кривая 5) и степень возбуждения атомов аргона снижается почти на 30 %.

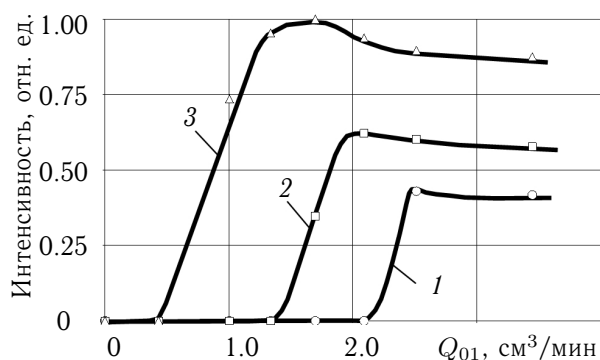


Рис. 5. Зависимости интенсивности линий N_2II от объемного расхода кислорода Q_{01} при постоянном массовом расходе азота Q_{02} (см³/мин): 1 — 0.25, 2 — 0.60, 3 — 1.00

В процессе исследования плазмы при распылении титановой мишени в среде $Ag+O_2+N_2$ также установлено, что при изменении расхода кислорода Q_{01} переход в оксинитридный режим работы приводит к скачкообразному росту интенсивности линии азота N_2II (см. рис. 5) и стационарное значение интенсивности линии азота N_2II определяется только его расходом Q_{02} и не зависит от расхода кислорода Q_{01} .

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

1. Определены особенности распыления титановой мишени в среде $Ag+O_2$:
 - выявлены точки неустойчивого состояния мишени и эффект гистерезиса;
 - при переходе мишени в оксидный режим в спектре испускания плазмы:
 - интенсивность линий атомов титана снижаются на 100 %;
 - интенсивность линий аргона снижается на 30-35 %.
 - постоянные времена переходных процессов из одного стационарного режима в другой составляют величину порядка нескольких минут.
2. Установлены допустимые границы основных независимых параметров (Q_{01} и J_p) для осаждения пленок оксида титана.
3. Определены особенности распыления титановой мишени в среде $Ag+N_2$:
 - выявлены точки неустойчивого состояния мишени и эффект гистерезиса;

- при переходе мишени в нитридный режим в спектре испускания плазмы:
 - интенсивность линий атомов и ионов титана снижаются на 75 %;
 - интенсивность линий аргона снижается на 10-15 %.
 - постоянные времени переходных процессов из одного режима в другой составляют величину порядка нескольких минут и их значения существенно зависят от площади стенки вакуумной камеры.
4. Установлены допустимые границы основных независимых параметров (Q_{O_2} и J_p) для осаждения пленок нитрида титана.
5. Определены особенности распыления титановой мишени в среде $Ar+O_2+N_2$:
- определено влияние на положение точек неустойчивости объемного расхода азота в процессе распыления на фоне кислорода;
 - определено влияние на положение точек неустойчивости объемного расхода кислорода в процессе распыления на фоне азота;
 - увеличение расхода азота в оксинитридном режиме работы мишени приводит к появлению в спектрах испускания плазмы линий титана;
 - увеличение объемного расхода азота в оксинитридном режиме работы мишени приводит к уменьшению интенсивности линии аргона в спектрах испускания плазмы.

Глава 3 «Контроль процесса осаждения: Зонд Ленгмюра» посвящена зондовым измерениям параметров плазмы: температуры T_e и концентрации электронов n_e для более детального изучения плазменных процессов протекающих при реактивном распылении, а также корректной интерпретации полученных с помощью ОЭС данных о составе плазмы.

На рис. 6 и 7 приведены рассчитанные из ВАХ двойного зонда Ленгмюра зависимости T_e и n_e от плотности тока разряда J_p при металлическом режиме работы мишени.

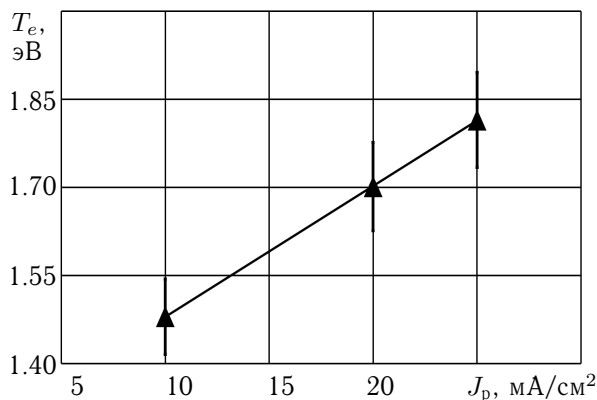


Рис. 6. Зависимость температуры электронов T_e от плотности тока разряда J_p

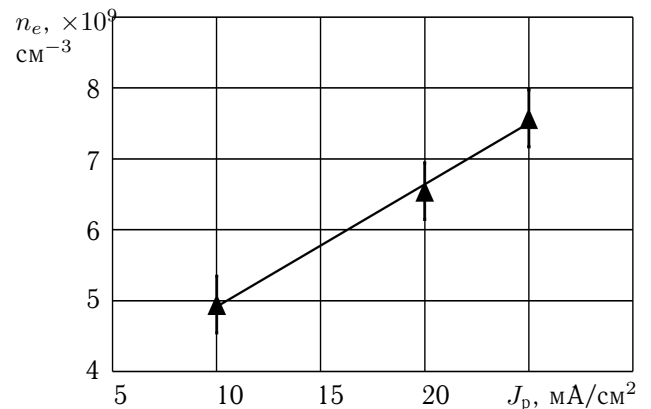


Рис. 7. Зависимость концентрации электронов n_e от плотности тока разряда J_p

Увеличение T_e при увеличении J_p связано с известным эффектом разогрева электронов в электрическом поле, в то время как увеличение n_e наиболее вероятно связано с увеличением процессов ионизации атомов аргона и титана.

На рис. 8 и 9 приведены результаты зондовых измерений в оксидном режиме работы мишени. Из сравнения рис. 6 и 8 видно, что переход в оксидный режим работы приводит к увеличению T_e почти в два раза. В то время как концентрация электронов снижается почти в шесть раз (см. рис. 7 и 9).

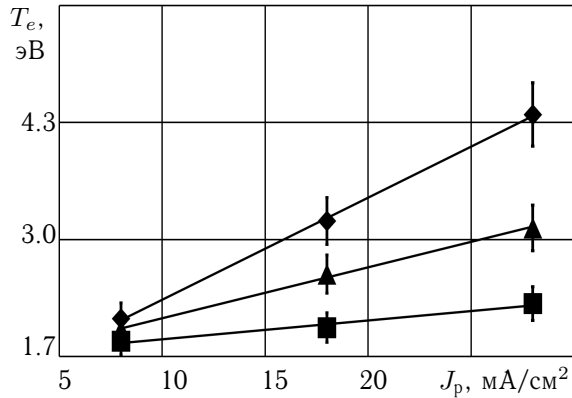


Рис. 8. Зависимость температуры электронов T_e от плотности тока разряда J_p при Q_{01} (см³/мин):
◆ — 2.0, ▲ — 1.65, ■ — 1.30

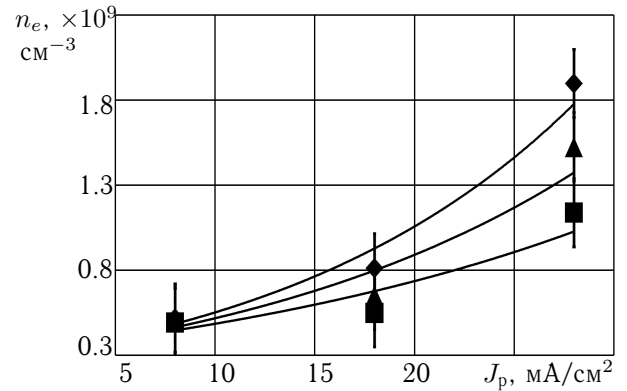


Рис. 9. Зависимость концентрации электронов n_e от плотности тока разряда J_p при Q_{01} (см³/мин):
◆ — 2.0, ▲ — 1.65, ■ — 1.30

Аналогичные эффекты увеличения температуры электронов и уменьшения их концентрации наблюдаются при переходе в нитридный режим работы. Однако при таком переходе изменение параметров плазмы менее выражено: температура электронов T_e вырастает примерно в 1.2 раза, концентрация электронов снижается в 1.1 раза. Данное отличие значений параметров плазмы в оксидном и нитридном режимах работы мишени обусловлено, обнаруженным в главе 2, эффектом появления атомов титана в плазме в случае распыления в азотсодержащей среде. Вследствие существенного различия энергии ионизации атомов титана (6.8 эВ), азота (14.5 эВ), кислорода (13.6 эВ) и аргона (15.7 эВ) процессы ионизации электронным ударом идут с бóльшей интенсивностью в металлическом и нитридном режимах, в оксидном режиме электроны тратят свою энергию только в актах ионизации на частицах кислорода и аргона.

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

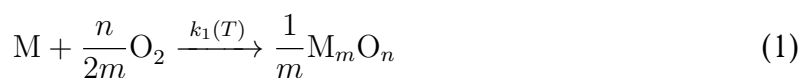
1. Установлено, что температура и концентрация электронов в металлическом режиме работы мишени пропорционально увеличиваются при увеличении плотности тока разряда.
2. Установлено, что при переходе в оксидный режим работы мишени температура электронов повышается на 50 %, а концентрация электронов снижается на 85 %; при переходе в нитридный режим — повышается на 20 % и снижается на 15 %, соответственно.

3. Увеличение плотности тока разряда в оксидном и нитридном режимах работы мишени приводит к увеличению температуры и концентрации электронов.

Глава 4 «Неизотермическая модель распыления металла в трехкомпонентной газовой среде» посвящена разработке обобщенной неизотермической физико-химической модели процесса распыления металлической мишени в среде аргона, азота и кислорода.

Основные аспекты физико-химической модели процесса распыления мишени из металла M в газовой среде $Ar+O_2+N_2$ представлены в следующем виде:

1. Система распыления содержит три поверхности: мишень, подложку и стенку вакуумной камеры, площади которых равны A_t , A_s и A_w .
2. В системе распыления существуют неизотермические условия: мишень, подложка и стенка вакуумной камеры имеют температуры T_t , T_s и T_w , при этом температура газовой среды $T_0 = T_w$.
3. На возбужденных под воздействием газового разряда поверхностях мишени, подложки и стенки камеры в результате поверхностной химической реакции возникает оксинитрид металла. Пленка оксинитрида металла формируется в виде твердого раствора, состоящего из оксида M_mO_n и нитрида MN . При этом компоненты раствора формируются вследствие протекания двух независимых реакций:



где $k_1(T)$ и $k_2(T)$ — константы скорости химических реакций по Аррениусу.

4. На поверхности мишени конкурируют два процесса: формирование тонкого слоя оксинитрида и распыление этого слоя ускоренными ионами аргона. В зависимости от того, какой из указанных процессов преобладает, возможны два стационарных режима работы мишени: металлический режим — в этом режиме поверхность мишени и стенки камеры представляют собой чистый металл; оксинитридный режим — в этом режиме поверхность мишени и стенки камеры полностью покрыты слоем оксинитрида.

Математическое описание модели составлено на основе анализа процессов, происходящих на каждой поверхности. Так, стационарное состояние поверхности мишени, показанной на рис. 10, описывают два уравнения:

$$k_1(T_t)\theta_{0t1}^{n/2m}(1 - \theta_{t1} - \theta_{t2}) = \frac{J_p}{e}S_{c1}\theta_{t1}, \quad (3)$$

$$k_2(T_t)\theta_{0t2}^{1/2}(1 - \theta_{t1} - \theta_{t2}) = \frac{J_p}{e}S_{c2}\theta_{t2}, \quad (4)$$

где θ_{ot1} и θ_{ot2} — части поверхности мишени покрытые адсорбированными молекулами кислорода и азота, соответственно; θ_{t1} и θ_{t2} — части поверхности мишени, покрытые оксидом и нитридом титана, соответственно; J_p — плотность тока разряда; S_{c1} и S_{c2} — коэффициенты распыления оксида и нитрида, соответственно.

Полное описание модели содержит 16 алгебраических уравнений, численное решение которых определяет зависимость парциального давления кислорода p_1 и азота p_2 от основных независимых параметров Q_{01} , Q_{02} и J_p . Из сравнения экспериментальных

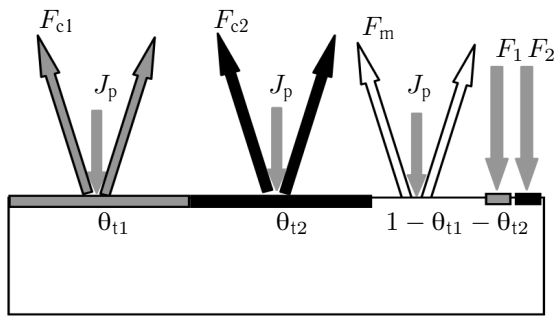


Рис. 10. Потoki на мишени: F_{c1} — распыляемый поток оксида M_mO_n , F_{c2} — нитрида MN , F_m — металла, F_1 — поток кислорода, F_2 — поток азота

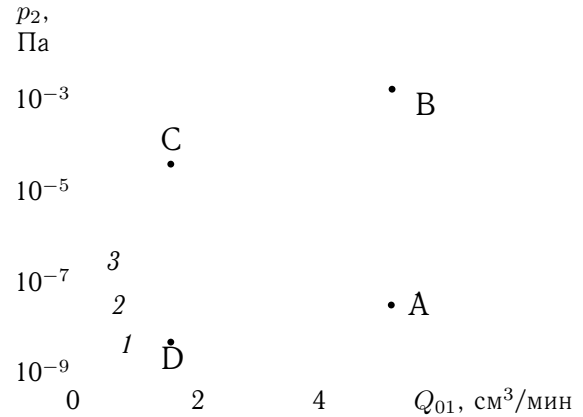


Рис. 11. Зависимость парциального давления азота p_2 от объемного расхода кислорода Q_{01} при различных объемных расходах азота Q_{02} : 1 — 1 $\text{cm}^3/\text{мин}$, 2 — 2 $\text{cm}^3/\text{мин}$, 3 — 3 $\text{cm}^3/\text{мин}$

результатов приведенных на рис. 5 и результатов расчета на основе разработанной неизотермической модели, показанных на рис. 11 видно, что модель корректно предсказывает влияние объемного расхода кислорода Q_{01} на парциальное давление азота p_2 в камере:

- при увеличении расхода кислорода Q_{01} в оксинитридном режиме работы мишени парциальное давление азота p_2 остается постоянным и определяется только расходом азота Q_{02} ;
- при увеличении расхода азота Q_{02} точки неустойчивости (рис. 11, точка А) при которых мишень переходит в оксинитридный режим работы и обратно (рис. 11, точка С) смещается в область меньших значений расхода кислорода Q_{01} .

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

1. Разработана обобщенная физико-химическая модель реактивного распыления металлической мишени в трехкомпонентной среде $Ag+O_2+N_2$, основанная на двух независимых химических реакциях, протекающих на мишени, подложке и стенке вакуумной камеры. Принятый в модели механизм потребления реактивных газов в форме поверхностных химических реакций заменяет сложные плазмохимические процессы и учтен в системе уравнений с помощью эффективных констант скоростей химических реакций по Аррениусу. Модель имеет общий характер и может быть

использована для разработки технологии осаждения пленки оксинитрида любого металла.

2. Численное решение системы уравнений, описывающих физико-химическую модель, выявляет общие закономерности процесса реактивного распыления и устанавливает влияние независимых параметров (плотности тока разряда и объемных расходов реактивных газов) на:

- парциальные давления азота и кислорода;
- степень покрытия пленкой оксинитрида поверхностей мишени, подложки и стенок камеры;
- потребление азота и кислорода на этих поверхностях.

Зависимости носят нелинейный характер: каждая имеет две точки, соответствующие неустойчивому состоянию процесса реактивного распыления. В данных точках в системе без отрицательной обратной связи возникает самопроизвольное изменение режима работы мишени.

Глава 5 «Рекомендации по практическому применению технологии осаждения пленок оксинитрида титана» посвящена применению разработанных методов контроля и модели реактивного магнетронного распыления для разработки технологии осаждения пленок оксинитрида титана. В ней приведены результаты экспериментальных исследований физических свойств и структуры пленок, показаны возможности модификации свойств полученных пленок с помощью термообработки и представлены рекомендации по практическому применению разработанной технологии для изготовления УФ датчиков и пленочных электродов.

Разработка технологии осаждения пленок выполнена следующим образом:

1) проведена начальная оценка допустимых границ для основных независимых параметров Q_{01} , Q_{02} и J_p с помощью обобщенной физико-химической модели реактивного распыления металлической мишени в трехкомпонентной газовой среде. Эти границы устанавливают область оксинитридного режима работы мишени;

2) экспериментально уточнена область допустимых значений основных параметров. Для этого использованы результаты исследования плазмы с помощью ОЭС;

3) выполнен комплекс исследований по выявлению влияния основных независимых параметров на свойства пленок $TiO_{2(1-x)}N_x$;

4) для каждого независимого параметра установлены границы, в которых осажденные пленки $TiO_{2(1-x)}N_x$ обладают наилучшими свойствами.

На первом этапе численное решение системы уравнений при различных фиксированных J_p и переменных Q_{01} и Q_{02} позволило определить серию их значений для всех точек А и С (см. рис. 11). Оксинитриднему режиму работы мишени в данной технологической установке соответствуют значения основных независимых параметров лежащие

ниже прямых 1, 2, 3 на рис. 12. Область значений основных параметров, лежащих выше прямых 1, 2, 3, соответствует металлическому режиму работы.

Результат второго этапа показан на рис. 12 заштрихованной областью, которая определена по данным главы 2.

На третьем этапе для оценки качества пленок использованы оптические измерения. По спектрам пропускания в видимом и УФ диапазонах были определены скорость роста пленок, край фундаментального поглощения, ширина оптической щели и значения оптических постоянных. По этим величинам с использованием опубликованных данных косвенно оценена степень стехиометричности пленки и наличие в ней кристаллических фаз.

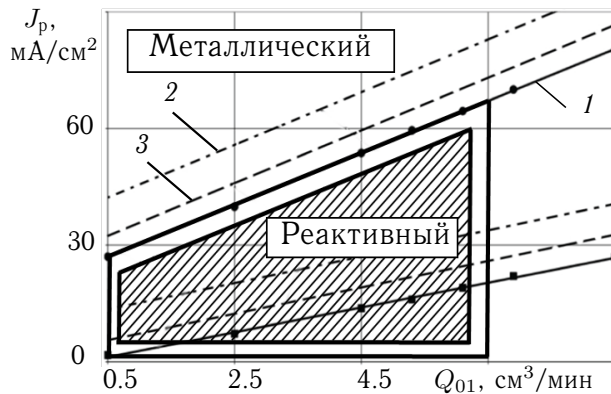


Рис. 12. Границы стационарных режимов для процесса осаждения пленок $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$ при значениях расхода азота Q_{02} ($\text{см}^3/\text{мин}$): 1 — 0; 2 — 0.2; 3 — 0.6

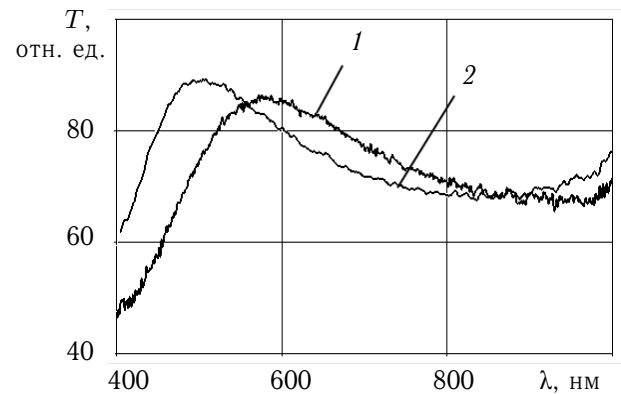


Рис. 13. Типичные спектры пропускания образцов «пленка-кварцевое стекло» с пленкой, осажденной при $Q_{02} = 0$ и расходе азота Q_{02} ($\text{см}^3/\text{мин}$): 1 — 2.5; 2 — 5.0

Рассмотрим наиболее характерные результаты полученные для пленок $\text{TiO}_{2(1-x)}\text{N}_x$ при $x = 1$. На рис. 13 показаны типичные спектры пропускания, полученные при изучении влияния расхода кислорода Q_{01} на свойства пленок. Было установлено, что увеличение Q_{01} приводит к уменьшению скорости роста пленки от 3 до 2.5 нм/мин. Поскольку коэффициент пропускания структур в максимумах на рис. 13, лежащих в видимом диапазоне 400—800 нм, превышает значение 0.9, можно считать, что пленки однородны и не содержат кристаллических фаз. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) подтвердили этот вывод. Показатели преломления и поглощения, вычисленные для всех пленок по спектрам на рис. 13, лежат в диапазонах 2.1—2.3 и 0.004—0.008, соответственно.

Снижение скорости роста пленки привело к сдвигу края фундаментального поглощения как показано на рис. 14. Результаты преобразования УФ спектров пропускания (см. рис. 14) в зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов приведены на рис. 15. Из него следует, что, во-первых, во всех пленках исследованных образцов при УФ возбуждении происходят не прямые переходы. Во-вторых, ширина энергетической щели возрастает при увеличении расхода кислорода с 3.14 до 3.21 эВ для зависимостей 1 и 2 на рис. 15, соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение расхода кислорода Q_{O_1} приводит к снижению концентрации точечных дефектов по кислороду в пленке, улучшая качество пленки. Дальнейшее увеличение Q_{O_1} выше значения $6.0 \text{ см}^3/\text{мин}$ приводит к срыву работы магнетрона в режим катодного распыления.

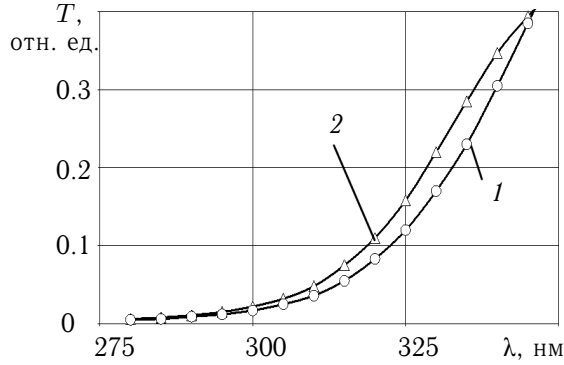


Рис. 14. Типичные спектры пропускания в УФ диапазоне образцов «пленка-кварцевое стекло» с пленкой, осажденной при $Q_{O_2} = 0$ и расходе азота Q_{O_2} ($\text{см}^3/\text{мин}$): 1 — 2.5; 2 — 5.0

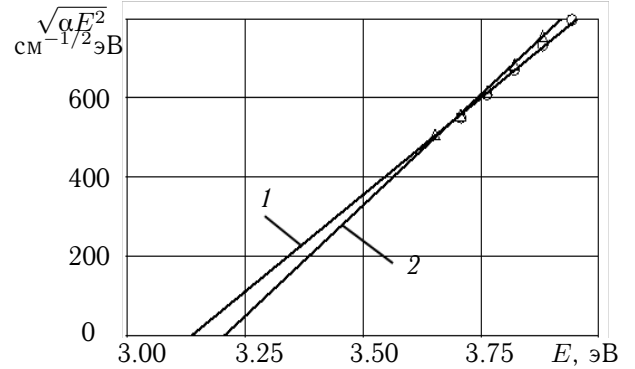


Рис. 15. Типичные зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов для пленок, осажденных при $Q_{O_2} = 0$ и расходе азота Q_{O_2} ($\text{см}^3/\text{мин}$): 1 — 2.5; 2 — 5.0

Рассмотрим наиболее характерные результаты исследования влияния плотности тока разряда J_p на свойства пленок. Спектры пропускания пленок в видимом диапазоне, осажденных при различных значениях J_p , незначительно отличаются от спектров приведенных на рис. 14. Поэтому можно утверждать, что в данном случае пленки также не содержат кристаллических фаз и их оптические константы мало отличаются от приведенных выше. Вычисления по спектрам пропускания в видимом диапазоне показали существенное снижение скорости роста пленки с 7.0 до $3.0 \text{ нм}/\text{мин}$ при уменьшении плотности тока разряда. Очевидно, что как и в предыдущем случае, пленка растущая с меньшей скоростью содержит в конечном итоге меньше дефектов. Обработка спектров

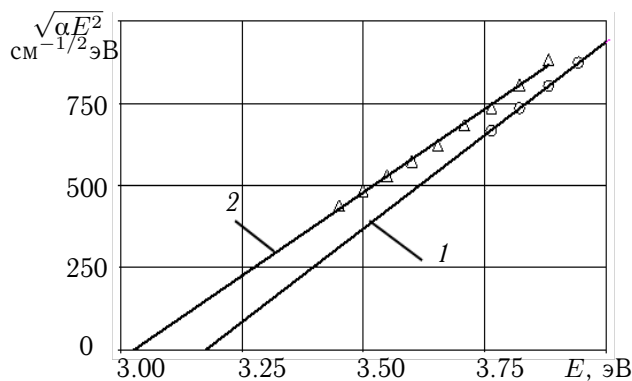


Рис. 16. Типичные зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов для пленок, осажденных при $Q_{O_1} = 2.5 \text{ см}^3/\text{мин}$, $Q_{O_2} = 0$ и J_p ($\text{мА}/\text{см}^2$): 1 — 20; 2 — 50

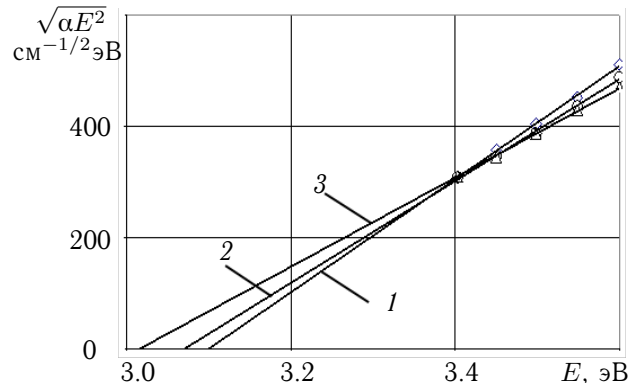


Рис. 17. Типичные зависимости коэффициента поглощения от энергии фотонов для пленок, осажденных при $Q_{O_1} = 2.5 \text{ см}^3/\text{мин}$ и Q_{O_2} ($\text{см}^3/\text{мин}$): 1 — 0; 2 — 0.2; 3 — 0.4

пропускания в УФ диапазоне привела к результатам, показанным на рис. 16. Во всех

исследованных пленках при УФ возбуждении происходят не прямые переходы и ширина энергетической щели при уменьшении J_p увеличивается от 3.03 до 3.18 эВ.

Выполненные исследования позволили установить, что пленки наиболее высокого качества, значения основных физических параметров которых соответствуют стехиометрическому TiO_2 , были получены при наибольшем расходе кислорода Q_{O_1} и наименьшей плотности тока разряда J_p .

Рассмотрим наиболее характерные результаты исследования влияния расхода азота Q_{O_2} на свойства осаждаемых пленок. По результатам полученных спектров пропускания в УФ диапазоне была определена зависимость ширины энергетической щели пленок, осажденных в оксинитридном режиме работы мишени от величины Q_{O_2} . Из рис. 17 видно, что увеличение расхода азота Q_{O_2} при постоянном расходе кислорода Q_{O_1} приводит к уменьшению ширины энергетической щели E_g с 3.10 до 3.02 эВ.

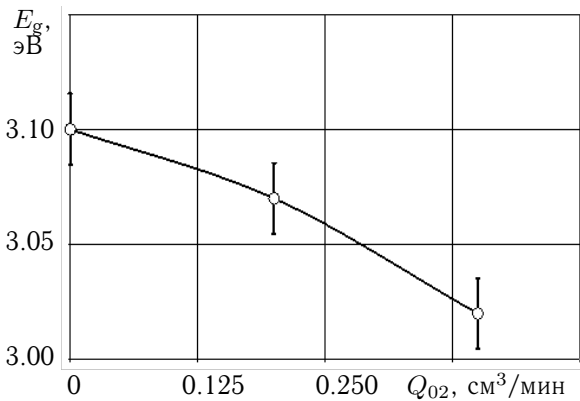


Рис. 18. Зависимость ширины энергетической щели от расхода азота Q_{O_2} при $Q_{O_1} = 3.5 \text{ cm}^3/min$

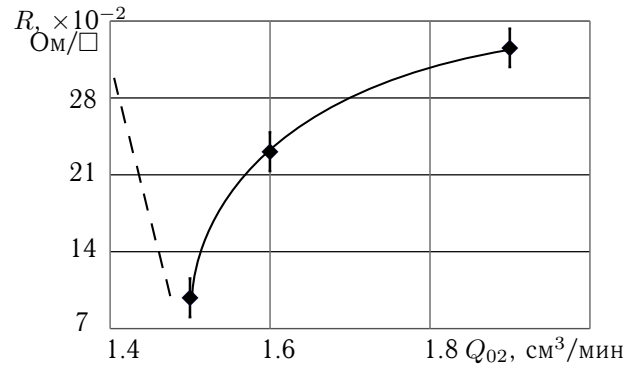


Рис. 19. Зависимость поверхностного сопротивления пленки, осажженной при $Q_{O_1} = 0 \text{ cm}^3/min$, от величины Q_{O_2}

Выполненные исследования влияния дополнительной термообработки пленок в вакууме и на воздухе при $T = 500-700 \text{ }^\circ C$ позволили установить, что зарождение и развитие кристаллических фаз (анатаз и рутил) существенно влияют на свойства пленок.

Таким образом, разработанная технология может быть использована для осаждения пленок при изготовлении элементов приборов электронной техники. Так, например, пленки $TiO_{2(1-x)}N_x$ пригодны для изготовления дифференциального УФ фотоприемника, в котором соседние элементы должны иметь отличающиеся спектральные характеристики чувствительности (сдвинутые друг относительно друга на 5-15 нм). Это может быть достигнуто с помощью изменения ширины энергетической щели (см. рис.18) путем изменения концентрации азота в пленке.

Кроме этого, пленки $TiO_{2(1-x)}N_x$ при $x = 1$, осаждаемые пленки с составом близким к TiN , обладают низким поверхностным сопротивлением R_s . Из рис. 19, сплошная линия видно, что минимальные значения поверхностного сопротивления R_s достигаются при наименьшем расходе азота Q_{O_2} . Такие пленки пригодны для изготовления пленочных электродов. При этом уменьшение расхода азота Q_{O_2} ниже значения $1.5 \text{ cm}^3/min$ приводит к переходу мишени в металлический режим работы и поверхност-

ное сопротивление пленки увеличивается до значений характерных для пленок чистого титана (рис. 19, штриховая линия).

Основные результаты, полученные в главе 5 состоят в следующем:

1. Разработана технология осаждения пленок оксинитрида титана методом реактивного магнетронного распыления.
2. Выполнена оценка свойств осаждаемых пленок с помощью оптических измерений.
3. Методом РФА исследована кристаллическая структура пленок и влияние на нее параметров осаждения.
4. Установлено влияние дополнительной термообработки в различных условиях на свойства пленок.
5. Разработаны рекомендации по использованию разработанной технологии для осаждения пленок оксинитрида титана для изготовления дифференциального УФ фотоприемника и в качестве пленочных электродов в изделиях микроэлектроники.

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.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России:

1. Пинаев, В.В. Оптическая эмиссионная спектроскопия плазмы при реактивном магнетронном распылении / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Вакуумная техника и технология. — 2006. — Т. 16, № 2. — С. 143—151.
2. Пинаев, В.В. Контроль с помощью оптической эмиссионной спектроскопии состояния поверхности мишени в процессе осаждения пленки диоксида титана методом реактивного магнетронного распыления / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Известия Государственного электротехнического университета, Сер. Физика тв. тела и электроника. — 2006. — Вып. 2. — С. 24—28.
3. Пинаев, В.В. Влияние площади поверхности вакуумной камеры на переходные процессы при реактивном магнетронном распылении титановой мишени / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Вакуумная техника и технология. — 2008. — Т. 18, № 1. — С. 9—12.
4. Пинаев, В.В. Распыление металлической мишени в среде азота и кислорода / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Вакуумная техника и технология. — 2009. — Т. 19, № 1. — С. 7—10.

ПАТЕНТЫ

5. Датчик ультрафиолетового излучения: пат. 77047 Российская Федерация: МПК7 G 01 N 21/64. / Шаповалов В.И., Пинаев В. В., Завьялов А.В.; заявитель и патентообладатель С-Петерб. гос. электротехн. ун-т «ЛЭТИ». — № 2008115873/22; заявл. 22.04.08; опубл. 10.10.08, Бюл. № 28. — 2 с. : ил.

СТАТЬИ ИЗ ДРУГИХ ЖУРНАЛОВ

6. Пинаев, В.В. Методика градуировки игольчатого натекаателя в установке реактивного магнетронного распыления / Е.В. Жуков, В.В. Пинаев // Известия Государственного электротехнического университета. — 2008. — Вып. 1. — С. 81—84.

7. Пинаев, В.В. Тонкие пленки оксинитридов переходных металлов: свойства, применение / В.В. Пинаев, Шаповалов В.И. // Известия Государственного электротехнического университета. — 2008. — Вып. 10. — С. 11—15.

СТАТЬИ В МАТЕРИАЛАХ КОНФЕРЕНЦИЙ

8. Пинаев, В.В. Исследование процесса реактивного магнетронного распыления с помощью оптической эмиссионной спектроскопии / В.В. Пинаев // Материалы 61-ой научно-технической конференции, посвященной Дню радио, г. Санкт-Петербург, 27 апреля 2006 г. — Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2006. — С. 140—141.

9. Пинаев, В.В. Неустойчивые состояния поверхности мишени при реактивном магнетронном распылении титана / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства функциональной электроники и нанофотоники): Материалы XII Международной конференции, г. М., 7-9 сентября 2006 г. — Москва: Изд-во ЦНИИ «Техномаш», 2006. — С. 222—225.

10. Пинаев, В.В. Анализ процесса осаждения тонкой пленки оксида титана с помощью оптической эмиссионной спектроскопии / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН—2006»: Материалы III Всероссийской конференции, г. Воронеж, 8-14 октября 2006 г. — Воронеж: Изд-во «Научная книга», 2006. — Т. 1. — С. 401—403.

11. Пинаев, В.В. Исследование переходных процессов при распылении титана в реактивной газовой среде / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Пленки и покрытия: Материалы 8-ой международной конференции, г. Санкт-Петербург, 22-25 мая 2007 г. — Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического университета, 2007. — С. 247—251.

12. Пинаев, В.В. Фотометрические методы характеристики свойств пленок оксидов / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Температуроустойчивые функциональные покрытия: Материалы XX Всеросс. совещания, г. Санкт-Петербург, 27-28 ноября 2007 г. — СПб: Изд-во «ЛЕМА», 2007. — С. 59—60.

13. Пинаев, В.В. Выбор режима осаждения пленок соединений титана при реактивном магнетронном распылении / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // НАНО-2008: Материалы международной конференции г. Минск, 22-25 апреля 2008 г.

14. Пинаев, В.В. Особенности определения дисперсии оптических констант пленок диэлектрика по экспериментальному спектру пропускания / А.В. Мезенов, В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Физика диэлектриков (Диэлектриков - 2008): Материалы XI Международной конференции, г. Санкт-Петербург, 3-7 июня 2008 г. СПб: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2008. — Т. 2. — С. 161—163.

15. Пинаев, В.В. Неустойчивые состояния поверхности мишени при реактивном магнетронном распылении титана / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Сборник научных трудов аспирантов, соискателей и студентов магистерской подготовки ОАО «Авангард». Выпуск 3. ОАО «Авангард», СПб, 2011. С. 166—172.

16. Пинаев, В.В. Технология реактивного магнетронного распыления для осаждения пленок оксинитридов металлов / В.В. Пинаев, В.И. Шаповалов // Сборник докладов IV научно-технической конференции молодых специалистов по радиоэлектронике — СПб.: «Аграф +», 2011. — С. 3—8.