

УДК 533.9.924+621.793.18

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ТАНТАЛА, НАНЕСЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Н. Вилья, Д.А. Голосов, Т.Д. Нгуен

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

DIELECTRIC PROPERTIES OF TANTALUM OXIDE THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

N. Villa, D.A. Golosov, T.D. Nguyen

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

Представлены результаты исследований диэлектрических характеристик пленок оксида тантала, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления Ta мишени в Ar/O₂ смеси газов. Установлены зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, ширины запрещенной зоны, плотности токов утечки от содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов в процессе нанесения пленок. Получены пленки с диэлектрической проницаемостью 12–30 единиц, тангенсом угла диэлектрических потерь 0.01, плотностью токов утечки менее 0.1 А/см² при напряженности электрического поля 2.0×10⁶ В/см и шириной запрещенной зоны 4.5–4.85 эВ.

Ключевые слова: оксид тантала, реактивное магнетронное распыление, МОП структура, диэлектрические свойства.

The article presents the results of studies of the dielectric characteristics of tantalum oxide films deposited by reactive magnetron sputtering of a Ta target in an Ar/O₂ gas mixture. Dependencies of dielectric constant, dielectric loss tangent, band gap, leakage current density on oxygen content in Ar/O₂ gas mixture during film deposition were established. Films with a dielectric constant of 12–30 units, a dielectric loss tangent of 0.01, a leakage current density of less than 0.1 A/cm² at an electric field strength of 2.0×10⁶ V/cm, and band gap of 4.5–4.85 eV, were obtained.

Keywords: tantalum oxide, reactive magnetron sputtering, MOS structure, dielectric properties.

Введение

В последние годы большое внимание уделяется исследованию пленок оксидов переходных металлов с целью поиска новых функциональных материалов для приборов электроники, микроэлектроники, машиностроения и медицины [1]. Среди оксидов переходных металлов особый интерес представляет оксид тантала (Ta₂O₅). Благодаря высокому показателю преломления ($n \approx 2.2$) и низкому оптическому поглощению оксид тантала используется в многослойных интерференционных фильтрах, антиотражающих покрытиях для солнечных элементов и в оптических волноводах [2]. Высокая химическая стойкость, биинертность и возможность создания электретного заряда позволяет использовать пленки оксида тантала в медицине [3]. В частности, весьма эффективно использование оксида тантала в качестве покрытий имплантатов [4]. Оксид тантала обладает сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 25$), большой шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 4.2\text{--}4.5$ эВ) и низкими токами утечки. Поэтому в микроэлектронике оксид тантала считается одной из лучших альтернатив оксиду кремния в приборах металл – оксид – полупроводник (МОП), конденсаторах динамических оперативных запоминающих устройств и радиочастотных идентификационных меток [5].

Для получения пленок оксида тантала применяется ряд методов осаждения, однако наибольшее распространение получил метод реактивного магнетронного распыления [6]–[9]. Метод позволяет без нагрева подложек наносить аморфные и однородные пленки [10] со стабильными электрофизическими свойствами [11]. Исследованию характеристик пленок оксида тантала посвящен ряд статей, однако в данных статьях основное внимание уделяется влиянию процесса нанесения на оптические характеристики пленок [12]–[14]. В тоже время практически отсутствуют статьи, в которых бы анализировалось влияние параметров процесса реактивного магнетронного распыления на диэлектрические характеристики пленок.

Таким образом, целью работы являлось исследование диэлектрических характеристик пленок оксида тантала, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления, с целью определения возможности использования данного материала в качестве диэлектрика МОП структур.

1 Эксперимент

Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида тантала методом реактивного магнетронного распыления приведена на рисунке 1.1. Установка выполнена на базе

вакуумного поста ВУ-2МП. Камера вакуумной установки была оборудована магнетронной распылительной системой (МРС) МАС-80 с мишенью \varnothing 80 мм и ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем (ИИ).

Пленки оксида тантала наносились на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния ЭКЭС 0.01 (100) и оптического кварца. В ходе экспериментов подложки устанавливались на расстоянии 85 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Для этого рабочий газ Ar подавался в ионный источник до рабочего давления $2.0 \cdot 10^{-2}$ Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли 6 мин (режим вращения подложкодержателя), 500 эВ, 70 мА соответственно.

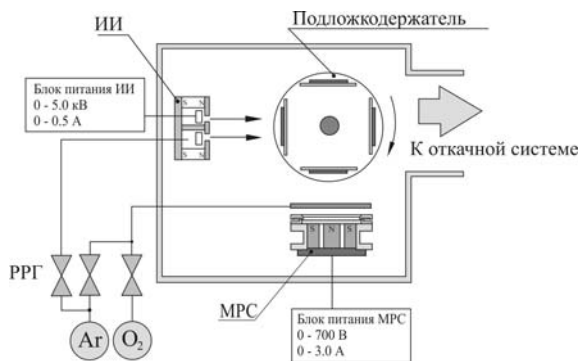


Рисунок 1.1 – Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида тантала методом реактивного магнетронного распыления

Затем производилось нанесение слоев оксида тантала. Для этого подложки последовательно подводились в зону нанесения. В газораспределительную систему магнетрона подавались рабочие газы. Распыление танталовой мишени (чистота 99.9%) и толщиной 6 мм осуществлялось в Ar/O₂ смеси газов. Содержание кислорода в смеси газов изменялось от 0 до 100% при общем расходе 60 мл/мин. При этом давление в камере составляло 0.05–0.06 Па. Для поддержания заданного расхода газов использовались автоматические регуляторы расхода газа РРГ-1 (РРГ). Питание МРС осуществлялось с помощью источника питания постоянного тока мощностью 1.5 кВт с возможностью работы в режимах стабилизации тока или мощности. Ток разряда магнетрона во всех экспериментах поддерживался постоянным и составлял 1.5 А. При этом напряжение разряда в зависимости от концентрации кислорода изменялось от 280 до 490 В. Толщина нанесенных пленок регулировалась временем нанесения и составляла порядка 100 нм.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического

профилометра ПОИ-08. Диэлектрические характеристики пленок оксида тантала измерялись на тестовых МОП структурах. Для этого на нанесенную пленку оксида тантала методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Площадь обкладок конденсатора составляла 0.096 мм². Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь измерены с использованием измерителя иммитанса Е7-20 на частотах 25–10⁶ Гц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры. Ширина оптической запрещенной зоны нанесенных пленок определялась по краю собственного поглощения пленок [15]. Для этого пленки наносились на подложки из оптического кварца. Спектры оптического пропускания в диапазоне 200–900 нм получены с помощью спектрофотометра Проскан МС-121.

2 Результаты и обсуждение

Получены зависимости напряжения разряда МРС от процентного содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов Γ_{O_2} (рисунок 2.1). Характеристики получены в режиме стабилизации тока разряда $I_t = 1.5$ А. Как видно из рисунка, при увеличении содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов напряжение разряда первоначально увеличивалось и достигало максимума 470 В при $\Gamma_{O_2} \approx 55\%$. Далее напряжение разряда снижалось до 300 В при $\Gamma_{O_2} \approx 75\%$ и далее практически не зависело от концентрации кислорода.

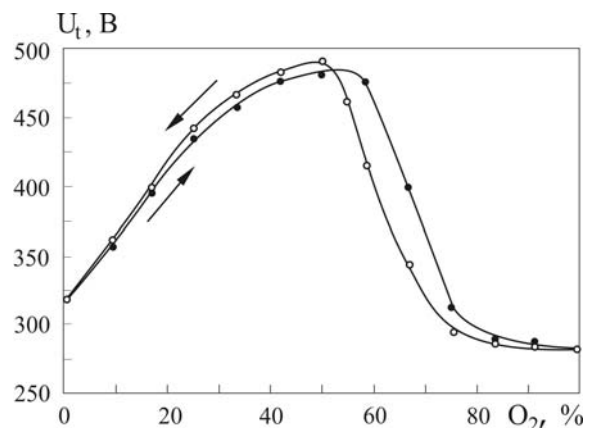


Рисунок 2.1 – Зависимость напряжения разряда от процентного содержания кислорода при распылении тантала в в Ar/O₂ смеси газов

Аналогичное поведение имела зависимость скорости нанесения пленок от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов (рисунок 2.2). Первоначально при увеличении Γ_{O_2} скорость нанесения увеличивалась с 0.7 нм/с при распылении в среде Ar до 1.65 нм/с при концентрации кислорода 30%. При дальнейшем увеличении концентрации O₂ скорость нанесения снижалась до 0.18 нм/с при концентрации кислорода 75%

и далее практически не зависела от концентрации кислорода.

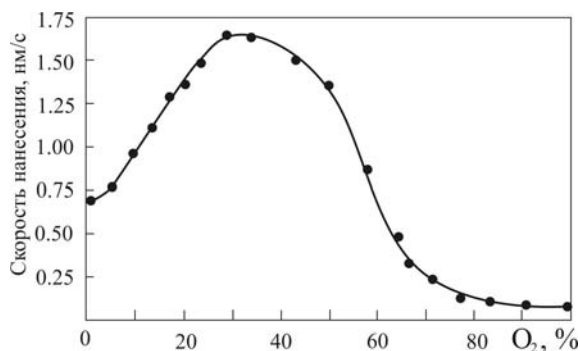


Рисунок 2.2 – Зависимость скорости нанесения пленок оксида тантала от процентного содержания кислорода в Ag/O₂ смеси газов

Анализ зависимостей напряжения разряда и скорости нанесения от G_{O_2} позволяет выделить три моды процесса: металлическую, переходную и реактивную. При этом имеются два процесса, которые влияют на напряжение разряда и скорость нанесения. Это снижение сечения ионизации в плазме магнетронного разряда при увеличении концентрации кислорода в Ag/O₂ смеси газов и изменение коэффициента ионно-электронной эмиссии поверхности мишени при образовании оксидной пленки на ее поверхности.

При первоначальном увеличении содержания кислорода от 0 до 30% происходит увеличение напряжения разряда и скорости нанесения. На данном участке система находится в «металлической» моде. Поверхность мишени свободна от окисной пленки и практически весь кислород поглощается растущей пленкой. Увеличение напряжения связано с уменьшением сечения ионизации при ионизации кислорода. Скорость нанесения увеличивается за счет увеличения коэффициента распыления тантала при увеличении напряжения разряда и увеличения объема пленки при образовании соединения. При дальнейшем увеличении G_{O_2} напряжение разряда продолжает расти, но скорость нанесения начинает снижаться. На данном участке на поверхности мишени начинает образовываться окисная пленка с низким содержанием кислорода. Это приводит к снижению коэффициента распыления даже при повышении напряжения разряда. На втором участке (от 55 до 70% O₂) напряжение разряда практически линейно снижается с 480 В до 300 В. Скорость нанесения также снижается. На зависимости напряжения разряда от концентрации кислорода присутствует гистерезис характеристик. При одном и том же значении потока кислорода система может находиться в двух устойчивых состояниях. На данном участке система находится в переходной моде процесса (переходит от металлической моды к реактивной). Снижение напряжения разряда является следствием

образования оксидной пленки на поверхности мишени, которая имеет более высокий по сравнению с металлическим танталом коэффициент ионно-электронной эмиссии. При этом данный процесс становится доминирующим по сравнению со снижением сечения ионизации. Снижение скорости нанесения также является следствием образования оксидной пленки на поверхности мишени, которая имеет более низкий коэффициент распыления. На третьем участке (более 70% O₂) напряжение разряда и скорость нанесения практически не зависят от концентрации кислорода. На поверхности мишени сформировалась пленка оксида, и система находится в реактивной моде процесса. На данном участке также отсутствует гистерезис характеристик.

Проведены исследования влияния параметров процесса реактивного магнетронного распыления на диэлектрические характеристики пленок оксида тантала. Пленки наносились при различной концентрации кислорода в Ag/O₂ смеси газов в режиме стабилизации тока разряда $I_t = 1.5$ А. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ представлены на рисунках 2.3 и 2.4. Установлено, что при низких концентрациях кислорода нанесенные пленки имели высокую электрическую проводимость. Формирование диэлектрических пленок наблюдалось при концентрации кислорода более 40%. Диэлектрическая проницаемость нанесенных пленок в диапазоне частот 25–10⁶ Гц практически не зависела от частоты и незначительно снижалась при увеличении частоты (рисунок 2.3). При концентрации кислорода 41.7% получены пленки с диэлектрической проницаемостью более 30 единиц (рисунок 2.3, кривая а). Однако данные пленки имели высокие потери на низких частотах (до 1 кГц) и на высоких частотах (более 200 кГц). В среднем диапазоне частот $\text{tg}\delta$ составлял 0.018–0.020.

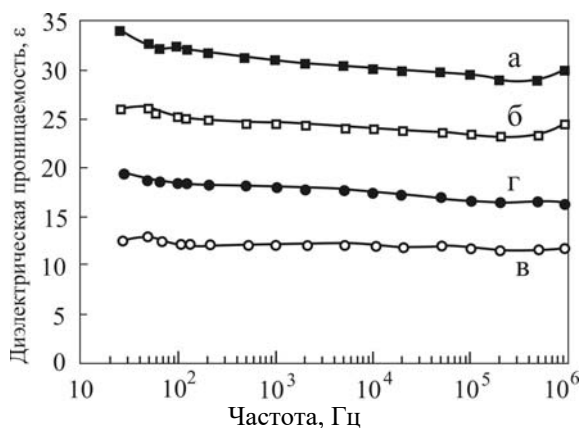


Рисунок 2.3 – Частотные зависимости диэлектрической проницаемости пленок оксида тантала, нанесенных при различном содержании кислорода в Ag/O₂ смеси газов: а – 41.7%, б – 66.6%, в – 83.3%, г – 100%

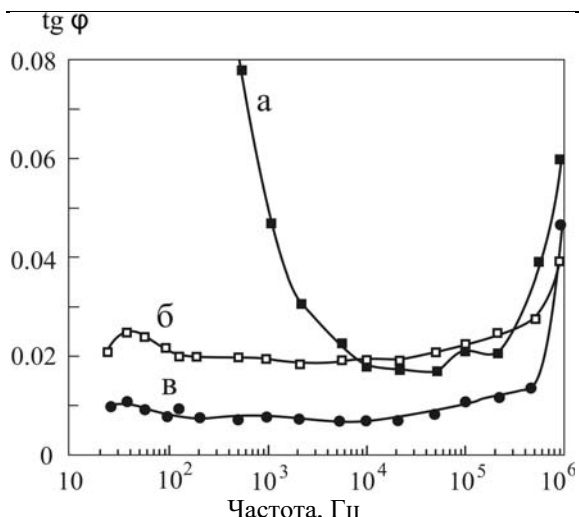


Рисунок 2.4 – Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида тантала, нанесенных при различном содержании кислорода в Ar/O₂ смеси газов: а – 41.7%, б – 50%, в – 100%

Увеличение концентрации кислорода приводило к снижению ϵ (рисунок 2.5). При концентрации кислорода 75% диэлектрическая проницаемость пленок достигала минимума $\epsilon = 12$ и далее незначительно увеличивалась до 14 единиц при распылении тантала в атмосфере O₂. Увеличение концентрации кислорода также приводило к снижению уровня диэлектрических потерь пленок (рисунок 2.6). Так при концентрации кислорода более 50% тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1 кГц составлял 0.02 и снижался ниже 0.01 при распылении на чистом кислороде. Однако на высоких частотах (1 МГц) пленки имели более высокие значения диэлектрических потерь ($\text{tg}\phi = 0.04\text{--}0.05$).

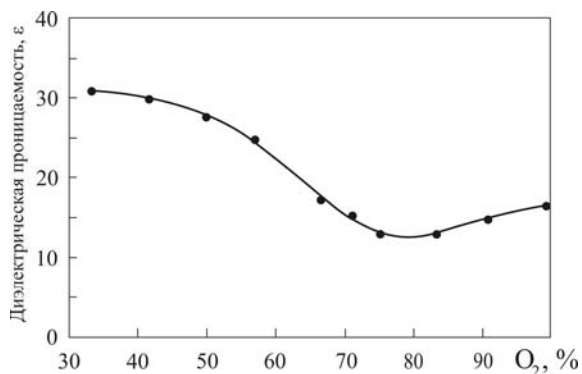


Рисунок 2.5 – Зависимость диэлектрической проницаемости пленок оксида тантала на частоте 1 МГц от содержания кислорода Ar/O₂ смеси газов

Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны E_g пленок, нанесенных при низких концентрациях кислорода (до 30%) и имеющих электрическую проводимость, не превышала

2.5 эВ и резко увеличивалась до 4.5 эВ при концентрации кислорода 40% (рисунок 2.7). При дальнейшем увеличении концентрации кислорода E_g незначительно увеличивалась до 4.85 эВ при нанесении пленок в атмосфере кислорода. Полученные значения ширины запрещенной зоны превышают E_g , сообщаемое для кристаллических фаз оксида тантала, E_g которых находится в пределах 4.2–4.5 эВ [16]–[18]. Данные значения E_g , по-видимому, связаны с аморфной структурой нанесенных пленок. Для аморфных пленок значения ширины запрещенной зоны могут иметь более высокие значения, и чем более аморфен материал, тем больше наблюдаемая ширина запрещенной зоны [16], [19]–[21].

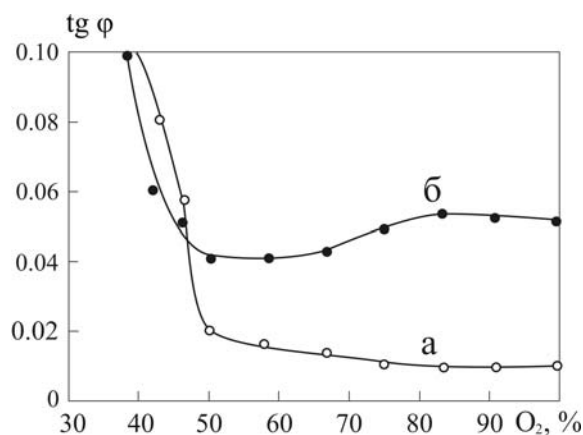


Рисунок 2.6 – Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида тантала от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов на частоте 1 кГц (а) и 1 МГц (б)

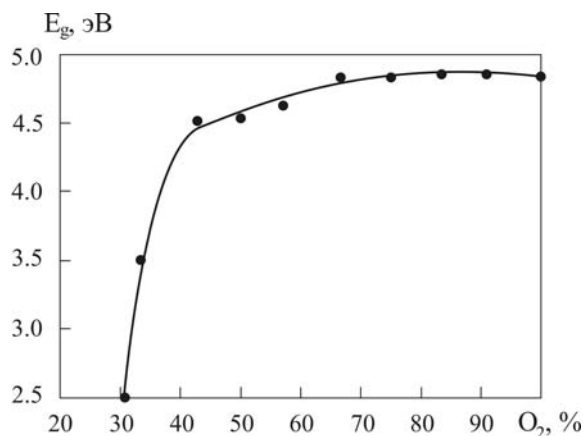


Рисунок 2.7 – Зависимость ширины запрещенной зоны пленок оксида тантала от процентного содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов

Плотность токов утечки J_L пленок также зависела от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов (рисунок 2.8). При отсутствии напряжения постоянного смещения, пленки, нанесенные при концентрации кислорода менее 40%, показывали большие токи утечки (более 10^{-3} А/см²). При больших концентрациях кислорода ($\Gamma_{O_2} > 40\%$)

токи утечки снижались до 10^{-7} А/см² и далее при дальнейшем увеличении концентрации кислорода практически не зависели от Γ_{O_2} .

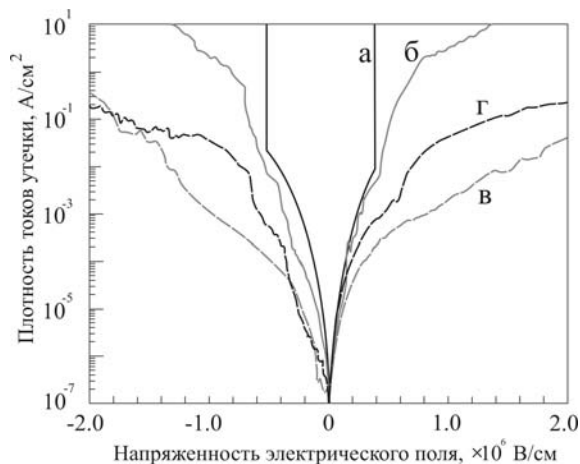


Рисунок 2.8 – Зависимость плотности токов утечки от напряженности электрического поля пленок оксида тантала, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов: а – 33%, б – 64%, в – 77%, г – 100%

При приложении постоянного смещения, для пленок, нанесенных при Γ_{O_2} менее 40%, токи утечки резко увеличивались и при напряженности электрического поля $(2-10) \cdot 10^5$ В/см происходил пробой диэлектрика. При увеличении концентрации кислорода отмечалось уменьшение J_L при больших напряженностях поля. Пробой диэлектрика не происходил при напряженности электрического поля $E = 2 \cdot 10^6$ В/см. При Γ_{O_2} более 70% токи утечки составили $10^{-2}-10^{-1}$ А/см² при $E = 2 \cdot 10^6$ В/см. При концентрациях кислорода около 100% отмечалось некоторое увеличение J_L . На основе полученных данных можно сделать вывод, что в отличие от ряда переходных металлов [22]–[24] при реактивном распылении тантала образование диэлектрических пленок оксида тантала происходит при сравнительно больших содержаниях кислорода в Ar/O₂ смеси газов (более 40%). Разряд магнетрона устойчиво существует даже при распылении танталовой мишени в атмосфере чистого кислорода. Образование диэлектрических пленок с низкими значениями диэлектрических потерь происходило при содержании кислорода в Ar/O₂ смеси газов более 50%. Т. е. оксид тантала формировался только в переходной или реактивной моде процесса. При увеличении концентрации кислорода в Ar/O₂ наблюдалось снижение ϵ , $\text{tg}\phi$ и увеличение E_g . Однако при переходе в реактивную моду процесса резко уменьшалась скорость нанесения. Поэтому для нанесения пленок оксида тантала более предпочтительными являются переходные режимы процесса (от 50 до 70% O₂), которые совмещают высокие скорости нанесения и высокие диэлектрические характеристики пленок.

Заключение

Проведены исследования диэлектрических свойств пленок оксида тантала, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления. Установлено, что в отличие от ряда переходных металлов при реактивном распылении тантала образование диэлектрических пленок происходит при сравнительно больших содержаниях кислорода в Ar/O₂ смеси газов (более 40%). При концентрации кислорода 50–100% получены пленки с диэлектрической проницаемостью 12–30 единиц, тангенсом угла диэлектрических потерь 0.01, плотностью токов утечки при напряженности электрического поля $2.0 \cdot 10^6$ В/см менее 0.1 А/см² и шириной запрещенной зоны 4.5–4.85 эВ. Полученные характеристики позволяют использовать пленки оксида тантала, нанесенные методом реактивного магнетронного распыления, в качестве диэлектрика МОП структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин, Е.В. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением / Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2014. – 255 с.
2. *Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications* / С. Chaneliere [et al.] // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 1998. – Vol. 22, № 6. – P. 269–322.
3. *Tantalum pentoxide ceramic coatings deposition on Ti4Al6V substrates for biomedical applications* / N. Donkov [et al.] // *Problems At. Sci. Technol.* – 2011. – P. 131–133.
4. *Влияние имплантатов с отрицательным электретным покрытием Ta₂O₅ на процессы репаративного тендогенеза в эксперименте и первый опыт их клинического применения* / А.Е. Комлев [и др.] // *Военно-медицинский журнал*. – 2009. – Т. 330, Вып. 4. – С. 70–72.
5. *Review and perspective of high-k dielectrics on silicon* / S. Hall [et al.] // *J. of Telecommunications and Information Technology*. – 2007. – Vol. 2. – P. 33–43.
6. *Hollerweger, R. Magnetic field strength influence on the reactive magnetron sputter deposition of Ta₂O₅* / R. Hollerweger // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – № 46. – P. 1–7.
7. *Jagadeesh Chandra, S.V. Effect of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of dc magnetron sputtered tantalum oxide films* / S.V. Jagadeesh Chandra // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 254, № 7. – P. 1953–1960.
8. *Riekkinen, T. Reactively sputtered tantalum pentoxide thin films for integrated capacitors* / T. Riekkinen, J. Molarius // *Microelectronic Engineering*. – 2003. – Vol. 70, № 2–4. – P. 392–397.
9. *Optical properties of amorphous and polycrystalline tantalum oxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry from 0.03 to 8.5 eV* / E. Franke [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 388, № 1–2. – P. 283–289.

10. *Structures and properties of a Ta₂O₅ thin film deposited by dc magnetron reactive sputtering in a pure O₂ atmosphere* / Ch. Guoping [et al.] // *Vacuum*. – 1990. – Vol. 41, № 4–6. – P. 1204–1206.
 11. *Ta–O phonon peaks in tantalum oxide films on Si* / H. Ono [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 381, № 1. – P. 57–61.
 12. *Частотная дисперсия пленок оксида тантала* / А.А. Барыбин [и др.] // *Письма ЖТФ*. – 2006. – Т. 32, Вып. 2. – С. 61–66.
 13. *Properties of tantalum oxide thin films grown by atomic layer deposition* / K. Kukli [et al.] // *Thin Solid Films*. – 1995. – Vol. 260. – P. 135–142.
 14. *Оптические свойства пленок Ta₂O₅ в коротковолновой области спектра* / О.Д. Вольпьян [и др.] // *Прикладная физика*. – 2012. – Т. 4. – С. 47–53.
 15. *Электрические и оптические свойства пленок оксида цинка, нанесенных методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени* / А.П. Достанко [и др.] // *ФТП*. – 2014. – Т. 48, № 9. – С. 1274–1279.
 16. *Structural and Electrical Properties of Ta₂O₅ Grown by the Plasma-Enhanced Liquid Source CVD Using Penta Ethoxy Tantalum Source* / P.A. Murawala [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1993. – Vol. 32. – P. 368–375.
 17. *Ramprasad, R. First principles study of oxygen vacancy defects in tantalum pentoxide* / R. Ramprasad // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 94. – P. 5609–5612.
 18. *Sawada, H. Electronic structure of oxygen vacancy in Ta₂O₅* / H. Sawada, K. Kawakami // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 86. – P. 956–1001.
 19. *Nashed, R. Unravelling the interplay of crystal structure and electronic band structure of tantalum oxide (Ta₂O₅)* / R. Nashed // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. – P. 1352–1357.
 20. *Knausenberger, W.H. Selected Properties of Pyrolytic Ta₂O₅ Films* / W.H. Knausenberger, R.N. Tauber // *J. Electrochem. Soc.* – 1973. – Vol. 120. – P. 927–931.
 21. *Optical Properties of Tantalum Oxide Films on Silicon* / A.G. Revesz [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1976. – Vol. 123. – P. 889–894.
 22. *Диэлектрические характеристики пленок оксида гафния* / Д.А. Голосов [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2017. – Т. 12, № 9–10. – С. 63–68.
 23. *Реактивные методы осаждения пленок оксидов титана (обзор)* / Д.Б. Золотухин [и др.] // *Успехи прикладной физики*. – 2017. – Т. 5, № 5. – С. 442–452.
 24. *Формирование пленок оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления* / Н. Вилья [и др.] // *Материалы 12-й международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом»*: Минск, Беларусь, 19–22 сентября 2017 г. – С. 438–440.
- Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № T18P-092 и РФФИ в рамках научного проекта № 18-58-00004 Бел а.*

Поступила в редакцию 10.04.19.