

УДК 539.231

Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян, Ю.С. Жидик

Технология синтеза и свойства пористых оксидных пленок

Предложен физический метод получения пористых оксидных пленок в вакуумных условиях. Исследованы структура и свойства пористых пленок, полученных в результате самоорганизации при магнетронном распылении составной мишени. Установлены корреляции количества и размера пор, структуры и свойств пористых пленок. Показано, что процесс самоорганизации, приводящий к формированию пространственно распределенных пор, изменяет электрофизические свойства диэлектрических пленок и расширяет их функциональное назначение.

Ключевые слова: пористые пленки, диоксид кремния, пентаоксид тантала, углерод.

В последние годы изучению пористых пленок диэлектриков был придан новый импульс в связи с существенным расширением сферы их практического применения. Такие пленки могут применяться как в микроэлектронике, в качестве изоляционных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью, фотонике, в качестве просветляющих покрытий в оптоэлектронных приборах, так и в качестве исходных материалов для получения наномембран и шаблонов для получения наноматериалов. В связи с этим разработано достаточно много методов получения пористой структуры диэлектрика, такие как анодирование, золь-гель метод, матричный (темплатный) синтез [1, 2]. Все перечисленные методы являются химическими, что затрудняет их встраивание в традиционные маршруты изготовления изделий микро- и нанoeлектроники. Цель данной работы заключалась в разработке совместимых с технологическим процессом производства интегральных схем методов формирования пористых пленок оксидных материалов, а также установление взаимосвязи технологических режимов формирования пленок с их структурными и электрофизическими свойствами.

Методика эксперимента. В основе предлагаемого метода заложен принцип самоорганизации, протекающий в плазме тлеющего разряда, создаваемого магнетронным источником распыления, катодом которого выступали составные мишени Si:C (графит) или Ta:C (графит). При этом площадь графита на составной мишени, выраженная в процентах (S_c), варьировалась, что отражалось на изменении количества и размеров пор. Распыление проводилось в атмосфере кислорода, при давлении в вакуумной камере 4×10^{-3} мм рт. ст. При таких условиях получают диэлектрические пленки диоксида кремния (SiO_2) и пентаоксида тантала (Ta_2O_5), а введение углерода должно способствовать формированию развитой пористой структуры. Ранее данный метод был запатентован и применялся для получения пленок SiO_2 с низкой диэлектрической проницаемостью [3], однако предполагается, что он может быть распространен и на другие оксидные пленки, в частности Ta_2O_5 , применяемые в микро- и нанoeлектронике. Формирование пор при таком процессе объясняется образованием газообразных соединений CO или CO_2 , которые, покидая пленку, разрыхляют ее, образуя в ней сквозные поры и газовые включения.

Толщина диэлектрических пленок при проведении электрофизических исследований составляла около 100 нм. В качестве электродов при проведении электрических измерений использовались пленки Al толщиной около 100 нм, нанесенные термическим испарением в вакууме. Конденсаторные структуры Al- SiO_2 -Al и Al- Ta_2O_5 -Al формировались в виде матриц с активной площадью 1×1 мм на ситалловых подложках СТ-50-1-1-0,6 размером 60×48 мм.

Определение количества и размеров пор осуществлялось с помощью электрохимического высаживания меди. Ширина оптической щели Тауца (E_T) определялась экстраполяцией зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от энергии E , как описано в работе [4]. Определение ширины оптической щели пленки производилось с помощью спектрометра USB2000. Определение толщины и коэффициента преломления диэлектрических пленок осуществлялось с помощью спектрального эллипсометрического комплекса «Эллипс-1891 САГ». Для исследования поверхности пленок использовался растровый электронный микроскоп Hitachi TM-1000 с, а также атомно-силовой микроскоп Certus Optic U с совмещенным оптическим микроскопом. Микроанализ осуществлялся с помощью микроанализатора Bruker Quantax 50 EDX в составе электронного микроскопа Hitachi TM-1000. ИК-спектры пропускания исследуемых пленок были получены с использованием спектрометра «Инфралюм ФТ-801».

Результаты экспериментов и их анализ

Исследование электрических свойств. Исследование электрической емкости структур Al-SiO₂-Al и Al-Ta₂O₅-Al показало общую тенденцию по изменению диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь с увеличением процентного содержания графита на составной мишени при $S_c < 40\%$, однако при больших значениях S_c качественный вид зависимостей различался. При этом зависимость электрической прочности от S_c была схожей и монотонно убывала для обеих структур (рис. 1).

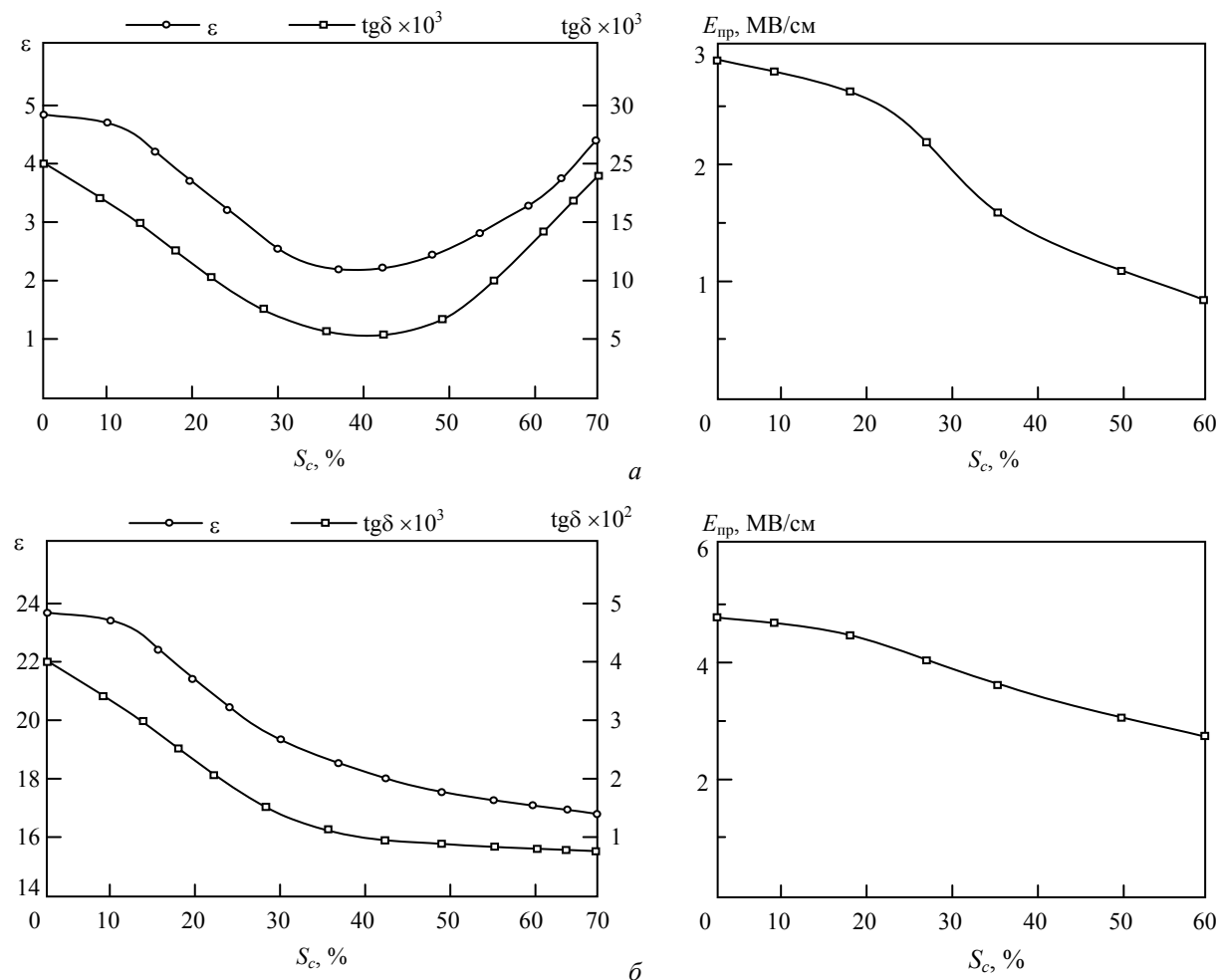


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла потерь $\text{tg}\delta$ и электрической прочности $E_{\text{пр}}$ от S_c для структуры Al-SiO₂-Al (a) и Al-Ta₂O₅-Al (б)

Очевидно, что уменьшение диэлектрической проницаемости для пленок SiO₂ может быть связано только с образованием газовых включений, поскольку все другие возможные явления (образование химических связей кремния с углеродом, образование углеродных включений) привели бы к противоположному результату. Снижение тангенса угла диэлектрических потерь предположительно связано как с наличием самих газовых включений, имеющих значительно меньший тангенс угла потерь, так и с пониженной дефектностью пленок, поскольку предполагается, что химическая реакция более интенсивно протекает в местах локализации дефектов. Рост этих величин при $S_c > 40\%$ связан с недостатком в пленке кислорода и образованием пленок SiO_x, в которых x начинает стремиться к единице, при этом могут образовываться локальные области, содержащие недоокисленный кремний, что повышает тангенс угла диэлектрических потерь. Уменьшение электрической прочности вполне характерно для пористых пленок, имеющих неоднородную структуру.

Проводя прямую аналогию, предполагается, что такие же изменения происходят и в пленках Ta₂O₅, однако вид зависимостей в них несколько иной, что может быть связано с химическими свойствами самого Ta.

Исследование оптических свойств. Исследование физических свойств диэлектрических пленок SiO₂ и Ta₂O₅ показали изменение показателя преломления n и ширины оптической щели E_T (рис. 2).

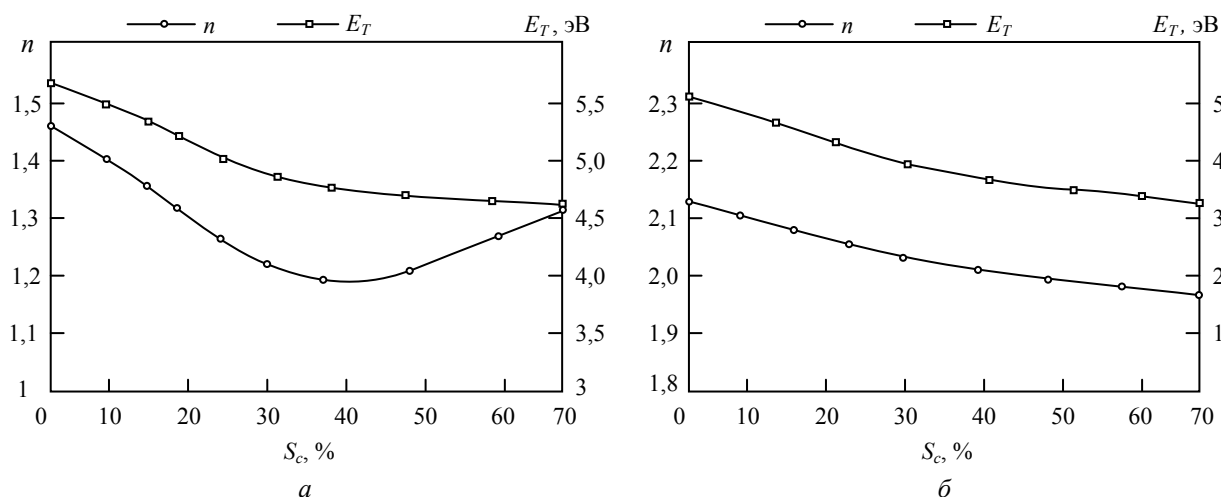


Рис. 2. Зависимость показателя преломления n (на длине волны $\lambda=632$ нм) и ширины оптической щели E_T от S_c для структуры Al-SiO₂-Al (а) и Al-Ta₂O₅-Al (б)

Поведение показателя преломления коррелирует с изменением диэлектрической проницаемости, что хорошо согласуется с теорией. Уменьшение ширины оптической щели может быть связано как с изменением электронной структуры самих диэлектрических пленок, так и с наличием газа в порах.

Исследование пористости диэлектрических пленок показало, что поры достаточно равномерно распределены по поверхности диэлектриков. При визуальном наблюдении можно выделить мелкие поры с диаметром менее 1 мкм и крупные поры с диаметром более 5–10 мкм, однако стоит отметить, что сами поры имеют меньшие размеры, поскольку при процессе электрохимического высаживания меди над порой формируется «купол», размеры которого определяются параметрами самого процесса. С ростом значения S_c количество мелких пор значительно увеличивается, достигая максимума при $S_c \sim 50\%$, затем рост сменяется участком насыщения. При этом качественный вид зависимости для пленок SiO₂ и Ta₂O₅ одинаков. Плотность пор на участке $S_c = 0 \div 70\%$ меняется более чем на порядок, от значения 400 до 4500 мм⁻². При этом морфология поверхности претерпевает значительные изменения (рис. 3).

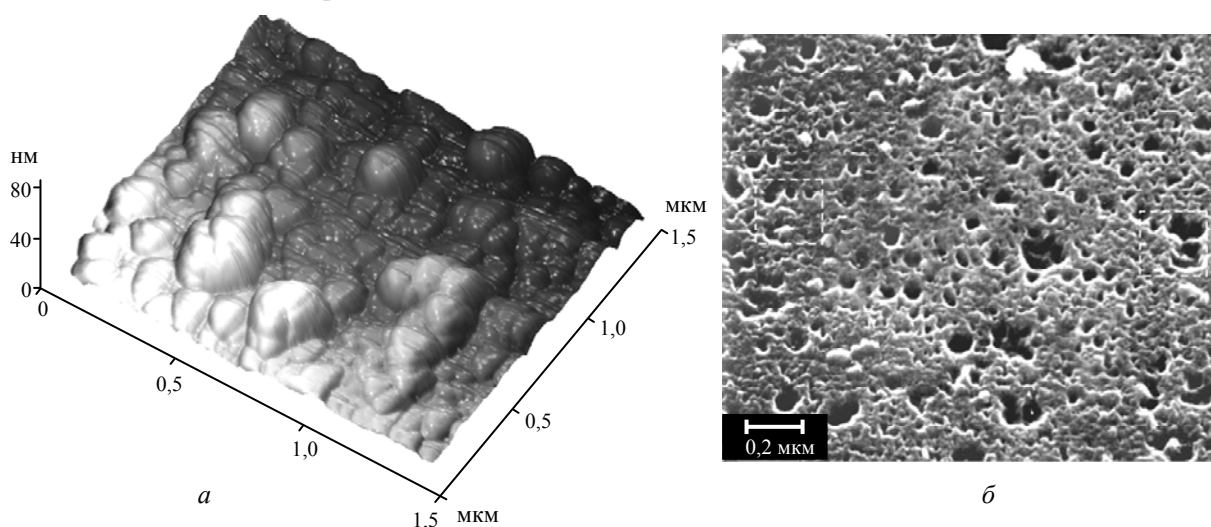


Рис. 3. Фотография поверхности пористого диэлектрика SiO₂ ($S_c = 60\%$), полученная с помощью зондового микроскопа – а; с помощью просвечивающего электронного микроскопа (после травления) – б

Спектральный анализ. Анализ состава исследуемых пленок SiO₂, выполненный с помощью микроанализатора, показал некоторое увеличение количества кислорода с ростом S_c , аналогичный рост наблюдался и в пленках Ta₂O₅. При этом ИК-спектры исследуемых пленок показывают резкое увеличение поглощения при длинах волн 2350 и 1650 см⁻¹, соответствующие колебаниям связей

С–О и О–Н соответственно. Предположительно это может быть связано с наличием воды в порах за счет капиллярного эффекта, а также продуктов реакции – газов СО или СО₂. При длительном пребывании на воздухе амплитуда данного пика заметно возрастает, при отжиге в вакууме – уменьшается.

Заключение

1. Эксперименты показали, что введение углерода в процессе формирования пленок SiO₂ и Ta₂O₅ приводит к формированию самоорганизующейся пористой структуры. При этом размер и плотность пор определяются количеством вводимого углерода.

2. Электрофизические параметры пленок SiO₂ и Ta₂O₅ во многом определяются количеством вводимого углерода и имеют схожие тенденции в некоторых интервалах, однако общий вид зависимости определяется химическими свойствами самого распыляемого материала.

3. Наличие общих тенденций в изменениях электрофизических свойств пленок SiO₂ и Ta₂O₅ при введении в них углерода позволяет полагать, что аналогичные изменения будут проявляться и в других оксидных диэлектриках, формируемых в плазме тлеющего разряда, однако качественный вид зависимости будет различным.

4. Введение углерода приводит к изменению не только электрических свойств, но и оптических свойств исследуемых диэлектриков SiO₂ и Ta₂O₅. В частности, уменьшаются показатель преломления и ширина оптической щели.

5. Формирование пористой структуры способствует повышению адсорбционной способности исследуемых диэлектриков.

Литература

1. Белов А.Н. Наноструктуры на основе пористых анодных оксидов металлов. Изд-во LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 308 с.

2. Микропористый нанокompозитный материал, синтезируемый по золь-гель технологии в присутствии циклодекстринов / Ю.А. Щипунов, А.В. Кречотень, В.Г. Курявый, И.Н. Топчиева // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67, № 3. – С. 421–425.

3. Пат. 2 439 743 РФ. Способ получения пористого диоксида кремния РФ / П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров, С.П. Усов (РФ). № 2 010 118 778 / 28; заявл. 11.05.2010; опубл. 10.01.2012. Бюл. № 1.

4. Коншина Е.А. Корреляция оптической щели и особенностей структуры аморфных гидрогенизированных углеродных пленок // ФТТ. – 1995. – Т. 37, вып. 4. – С. 1120–1125.

Сахаров Юрий Владимирович

Канд. техн. наук, доцент каф. физической электроники ТУСУРа

Тел.: +7-923-408-06-76

Эл. почта: sakh99@mail.ru

Троян Павел Ефимович

Д-р техн. наук, профессор, зав. каф. физической электроники ТУСУРа

Тел.: +7 (382-2) 41-39-36

Эл. почта: p.e.troyan@mail.ru

Жидик Юрий Сергеевич

Аспирант каф. физической электроники ТУСУРа

Тел.: +7-952-160-55-36

Эл. почта: Zhidikyur@mail.ru

Sakharov Yu.V., Troyan P.E., Zhidik Yu.S.

The technology of synthesis and properties of porous oxide films

A physical method to obtain porous oxide films in vacuum conditions is proposed. The structure and the properties of the porous films obtained by self-organization during magnetron sputtering the composite target are investigated. Correlations between the quantity and size of the pores, as well as the structure and properties of porous films are established.

Keywords: porous films, silicon dioxide, tantalum pentoxide, carbon.