

# Влияние кислородной плазмы на свойства пленок оксида тантала

© В.М. Калыгина<sup>†</sup>, А.Н. Зарубин, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, М.С. Скакунов,  
О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова при Томском государственном университете,  
634050 Томск, Россия

(Получена 30 декабря 2009 г. Принята к печати 18 января 2010 г.)

Исследовано влияние кислородной плазмы на токи утечки, величину диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь тонких слоев (300–400 нм)  $Ta_2O_5$ . Предложено использовать обработку пленок оксида тантала в кислородной плазме для управления их электрическими и диэлектрическими характеристиками.

## 1. Введение

Тонкие диэлектрические пленки нашли широкое применение в различных областях микроэлектроники. Электрические характеристики диэлектрических слоев в значительной степени определяются технологией получения и последующей обработкой, включая термический отжиг, воздействие излучением с различной длиной волны, выдержкой в атмосферах с соответствующими составами газовых смесей и т.д. [1–5].

В данной работе обсуждаются результаты исследований тонких слоев оксида тантала на подложках из арсенида галлия в связи с предполагаемым использованием пленок  $Ta_2O_5$  в твердотельных преобразователях изображения (ТПИ) на основе GaAs:Cr. В эксперименте использовали структуры двух типов: пленки оксида тантала, полученные высокочастотным (ВЧ) магнетронным распылением мишени аналогичного состава, и пленки, полученные реактивным ВЧ магнетронным распылением мишени из Ta в аргон-кислородной газовой смеси. Оценка качества напыленных пленок проводилась путем измерения электрических характеристик конденсаторных структур металл–диэлектрик–металл (МДМ).

## 2. Методика эксперимента

В структурах первого типа пленки оксида тантала получали на установке AUTO 500 в аргон-кислородной плазме (75% Ar + 25% O) путем распыления мишени  $Ta_2O_5$ . В качестве подложек использовали либо пластины из слитка GaAs, либо эпитаксиальные слои, выращенные газовой эпитаксией. Подложки подвергали стандартной очистке и затем электронно-лучевым испарением наносили слой алюминия или слой никеля с подслоем Cr или V. Верхний электрод (Cr/Ni или V/Ni) формировали электронно-лучевым напылением через маски с диаметром окон 1150 мкм. Толщина пленок варьировалась в пределах 350–400 нм.

Образцы второго типа получали на эпитаксиальных слоях GaAs, выращенных на подложках *n*-типа проводимости с концентрацией донорной примеси  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В качестве нижнего электрода к пленке оксида тантала

использовали пленку Ta. Пленку оксида тантала получали ВЧ магнетронным распылением Ta-мишени в аргон-кислородной газовой смеси. Верхний электрод (пленка золота с подслоем ванадия) формировали в виде квадратов со стороной 450 мкм с помощью фотолитографии.

Подложки GaAs с напыленным нижним электродом и пленкой  $Ta_xO_y$  разрезали на четыре части. Одну часть оставляли без обработки, а три остальные подвергали воздействию кислородной плазмы в течение 10, 20 и 30 мин при каждой из температур 20, 50 или 70°C на установке Plasmalab 80 plus.

Статические вольт-амперные характеристики (ВАХ) измеряли на автоматизированном комплексе, предназначенном для исследования ВАХ на постоянном токе. Измерения частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) и относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) проводили с использованием измерителя иммитанса E7-20 и специально разработанной программы, позволяющей осуществлять автоматизированные измерения указанных параметров. Для морфологического исследования поверхности полученных пленок до и после воздействия кислородной плазмы использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ) марки „Ntegra Prima“ фирмы NT-MDT.

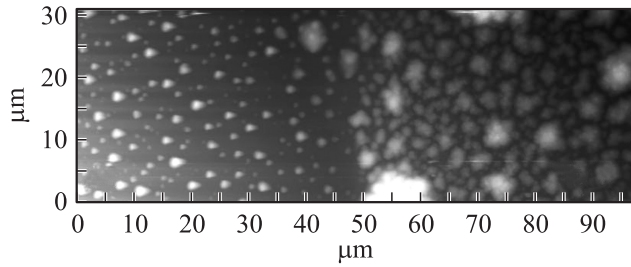
## 3. Результаты эксперимента

### 3.1. МДМ структуры первого типа: GaAs–Al(V/Ni)– $Ta_xO_y$ –V/Ni(Cr/Ni)

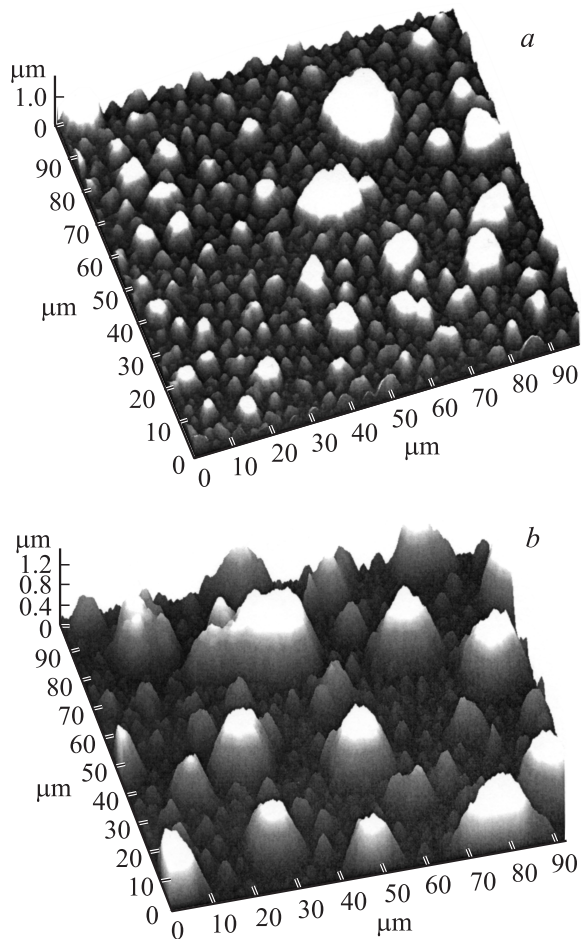
На рис. 1 приведено изображение границы раздела Al– $Ta_xO_y$  без обработки в кислородной плазме. Видно, что пленка Al имеет неоднородную зернистую поверхность. Эти же неровности проявляются в пленке  $Ta_xO_y$ , повышая тем самым ее шероховатость. Вполне возможно, что неоднородности пленки Al являются затравками для роста несовершенств слоя оксида тантала.

После напыления на поверхности поликристаллической пленки  $Ta_xO_y$  преобладают кристаллиты с размерами 100–200 нм (рис. 2, а), которые на отдельных участках пленки образуют крупные блоки с размерами до 2000–5000 нм. Средняя высота шероховатостей не превосходит 1000–1200 нм. После обработки в плазме

<sup>†</sup> E-mail: kalygina@ngs.ru



**Рис. 1.** Изображение поверхности пленки Al (слева) и пленки  $Ta_xO_y$ , напыленной на Al-пленку, (справа) без обработки в плазме кислорода.



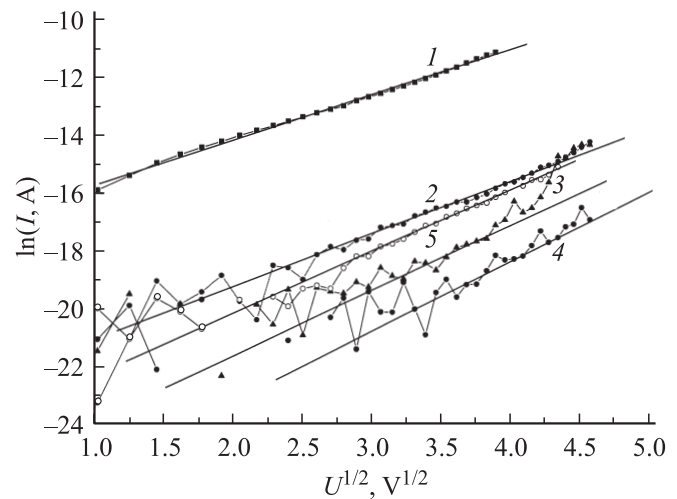
**Рис. 2.** Трехмерные изображения поверхности пленки  $Ta_xO_y$  до (a) и после (b) обработки в плазме кислорода (30 мин,  $20^\circ C$ ).

кислорода при температуре  $20^\circ C$  происходит укрупнение неоднородностей и увеличение их площади (рис. 2, b). Большинство кристаллитов имеют размеры 5000 нм и выше, при этом средняя высота неоднородностей практически не изменяется.

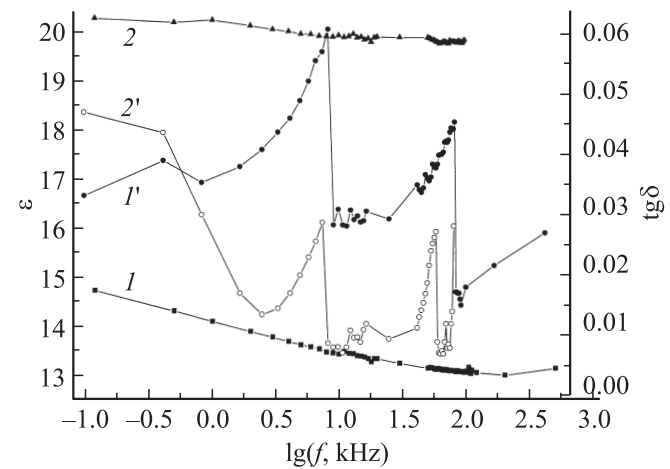
Статические вольт-амперные характеристики не зависят от полярности напряжения  $U$ . В слабых электрических полях зависимость тока  $I$  от напряжения определяется законом Ома. С увеличением  $U$  ток растет с

напряжением по экспоненциальному закону ( $\ln I \propto U^{1/2}$ ) (рис. 3, кривая 1). Предполагается, что ВАХ определяются объемными свойствами пленки оксида тантала (вероятно, эффектом Пула–Френкеля), а не контактными явлениями на границах Al– $Ta_xO_y$  и Cr/Ni– $Ta_xO_y$ .

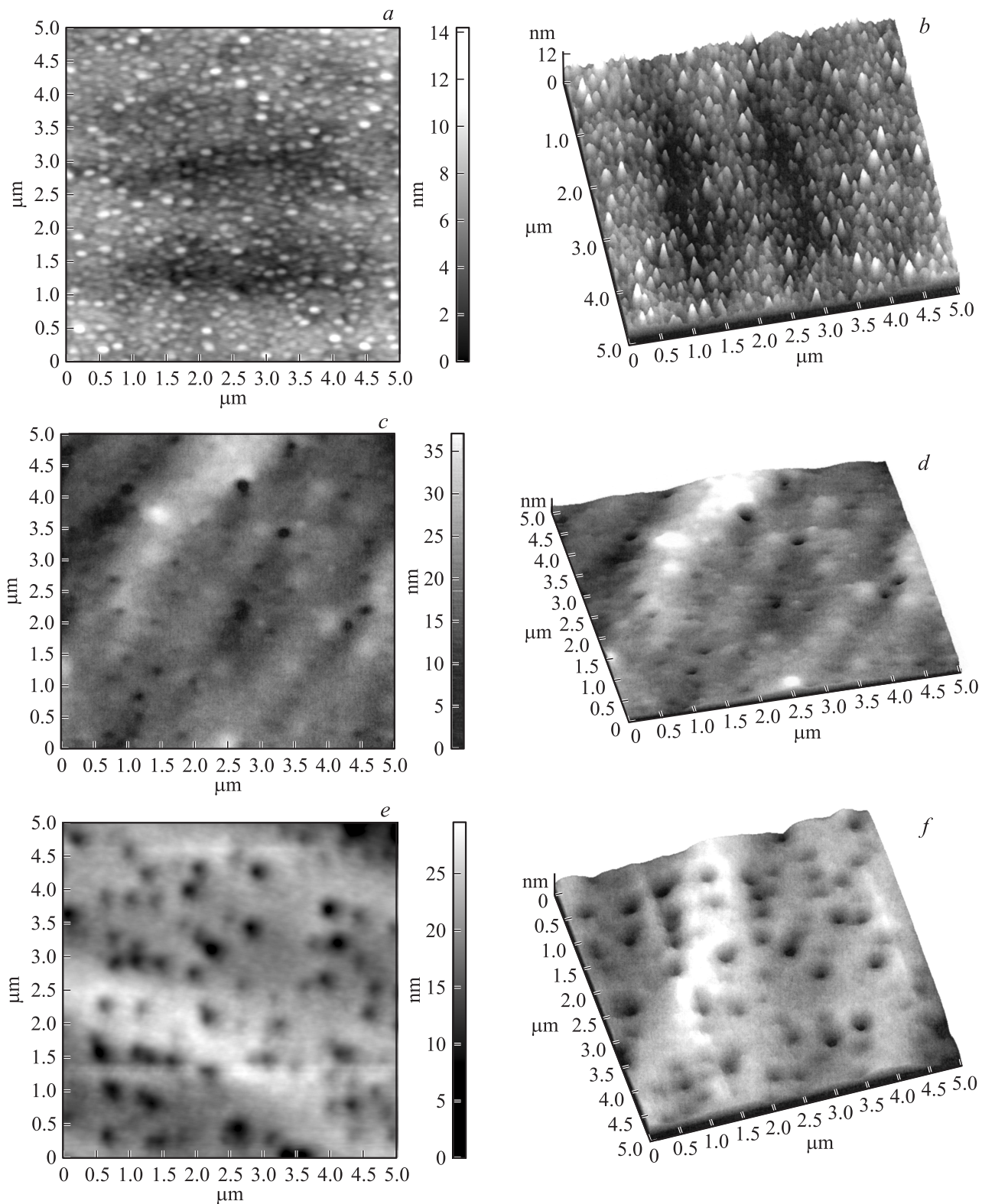
Кривые 2–5 на рис. 3 соответствуют вольт-амперным характеристикам структур Al– $Ta_xO_y$ –Cr/Ni после воздействия кислородной плазмы в течение 20 мин при  $20^\circ C$  (кривая 2) и в течение 10, 20 и 30 мин при температуре  $50^\circ C$  (кривые 3–5). Из представленных данных следует, что обработка в плазме кислорода приводит к снижению токов более чем на 3 порядка. При этом максимальное изменение тока наблюдается при воздействии плазмы в течение 20 мин при температуре  $50^\circ C$  (рис. 3, кривая 4).



**Рис. 3.** Статические вольт-амперные характеристики структур Al– $Ta_xO_y$ –Cr/Ni без обработки (1) и после обработки в кислородной плазме в разных режимах: 2 — 20 мин,  $20^\circ C$ ; 3 — 10 мин,  $50^\circ C$ ; 4 — 20 мин,  $50^\circ C$ ; 5 — 30 мин,  $50^\circ C$ .



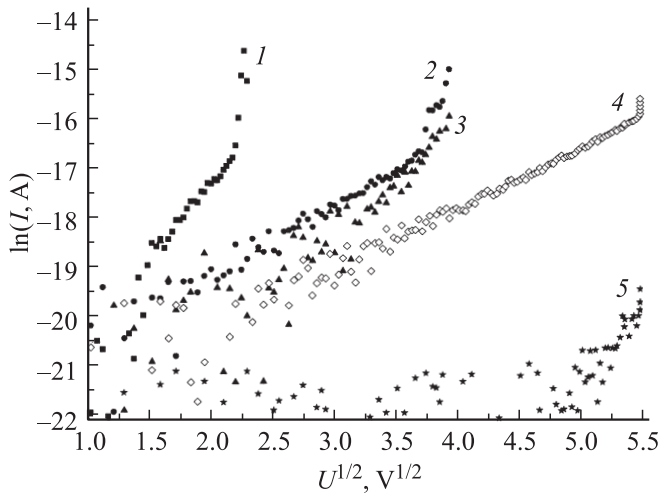
**Рис. 4.** Частотные зависимости  $\epsilon$  (1, 2) и  $\text{tg } \delta$  (1', 2') для пленки  $Ta_xO_y$  на подложке GaAs без обработки (1, 1') и после обработки в плазме кислорода при  $50^\circ C$  в течение 20 мин (2, 2').



**Рис. 5.** Двумерные (*a, c, e*) и трехмерные (*b, d, f*) изображения поверхности пленки  $Ta_xO_y$  с нижним электродом V/Ni на подложке с эпитаксиальным GaAs до обработки (*a, b*) и после обработки в кислородной плазме при  $50^\circ\text{C}$  в течение 20 (*c, d*) и 30 мин (*e, f*).

Напряженность электрического поля, соответствующая пробую, после обработки в плазме повышается до  $1 \cdot 10^6$  В/см. Таким образом, эффект влияния плазмы

на токи в пленках оксида тантала зависит от температуры подложки и длительности обработки. Если образцы во время воздействия кислородной плазмы находятся



**Рис. 6.** Статические вольт-амперные характеристики структур GaAs–V/Ni–Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>–V/Ni в координатах Пула–Френкеля без обработки (1) и после обработки в кислородной плазме при 50°C в течение 10 (2), 20 (3), 30 мин (4, 5). 4, 5 — разные образцы на одной подложке.

при комнатной температуре, то токи снижаются, но значительно меньше, чем при нагреве. Однако повышение температуры подложки до 70°C во время обработки структур в кислородной плазме не приводит к заметному изменению результатов, полученных при 50°C.

При повышении частоты  $f$  в интервале  $1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^6$  Гц относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  снижается с 15 до 13 (рис. 4, кривая 1). После обработки в кислородной плазме  $\epsilon$  возрастает (рис. 4, кривая 2) и становится равной 22–23, что близко к литературным данным [6].

На кривой зависимости  $\text{tg } \delta$  от  $f$  имеются два максимума (рис. 4, кривая 1'). Амплитуды обоих максимумов снижаются примерно в 2 раза в результате воздействия на пленки Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub> кислородной плазмы (рис. 4, кривая 2').

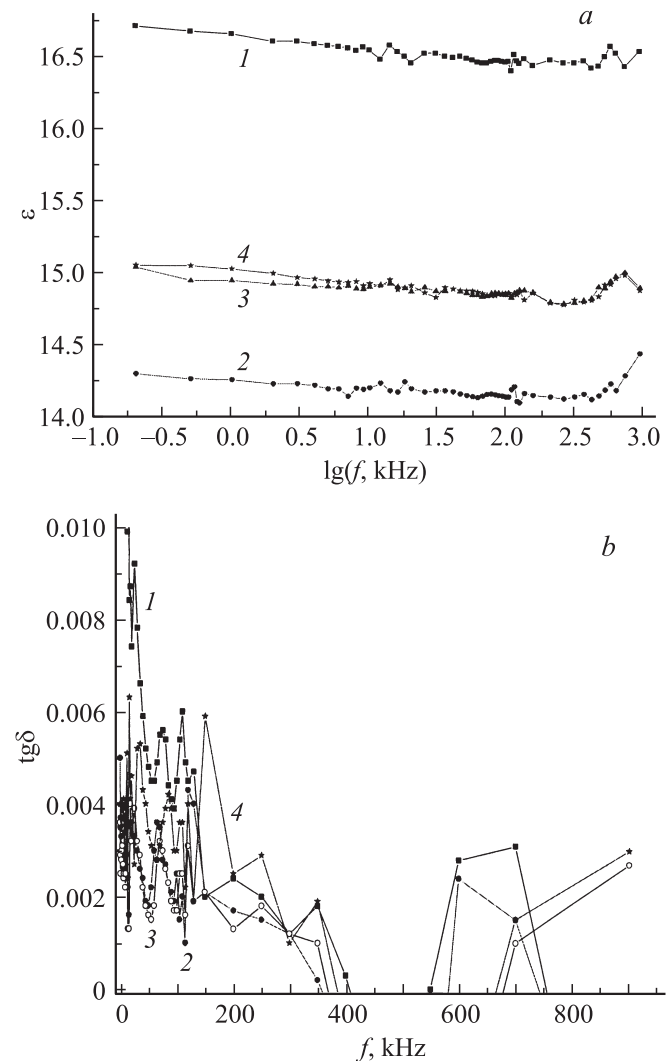
Большая шероховатость пленок Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub> на арсенид-галлиевых подложках с нижним Al-электродом, по-видимому, обусловлена рельефом металлической пленки, который показан в левой части рис. 1. Этот вывод совпадает с данными работы [5], в которой исследовали пленки оксида тантала на кремниевых подложках с нижним Ti-электродом.

Для проверки высказанного предположения проведены эксперименты с пленками Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, полученными на слоях эпитаксиального арсенида галлия с нижним и верхним электродами V/Ni. Подготовка подложек перед напылением нижнего электрода проводилась по той же технологии, что и для пластин GaAs без эпитаксиального роста. Как следует из данных рис. 5, *a, b*, высота шероховатостей диэлектрической пленки не превышает 12 нм, что на порядок меньше по сравнению с пленкой оксида тантала на подложке GaAs/Al. Обработка в кислородной плазме при 50°C в течение 20 (рис. 5, *c, d*) и 30 мин (рис. 5, *e, f*) показала существенно большее

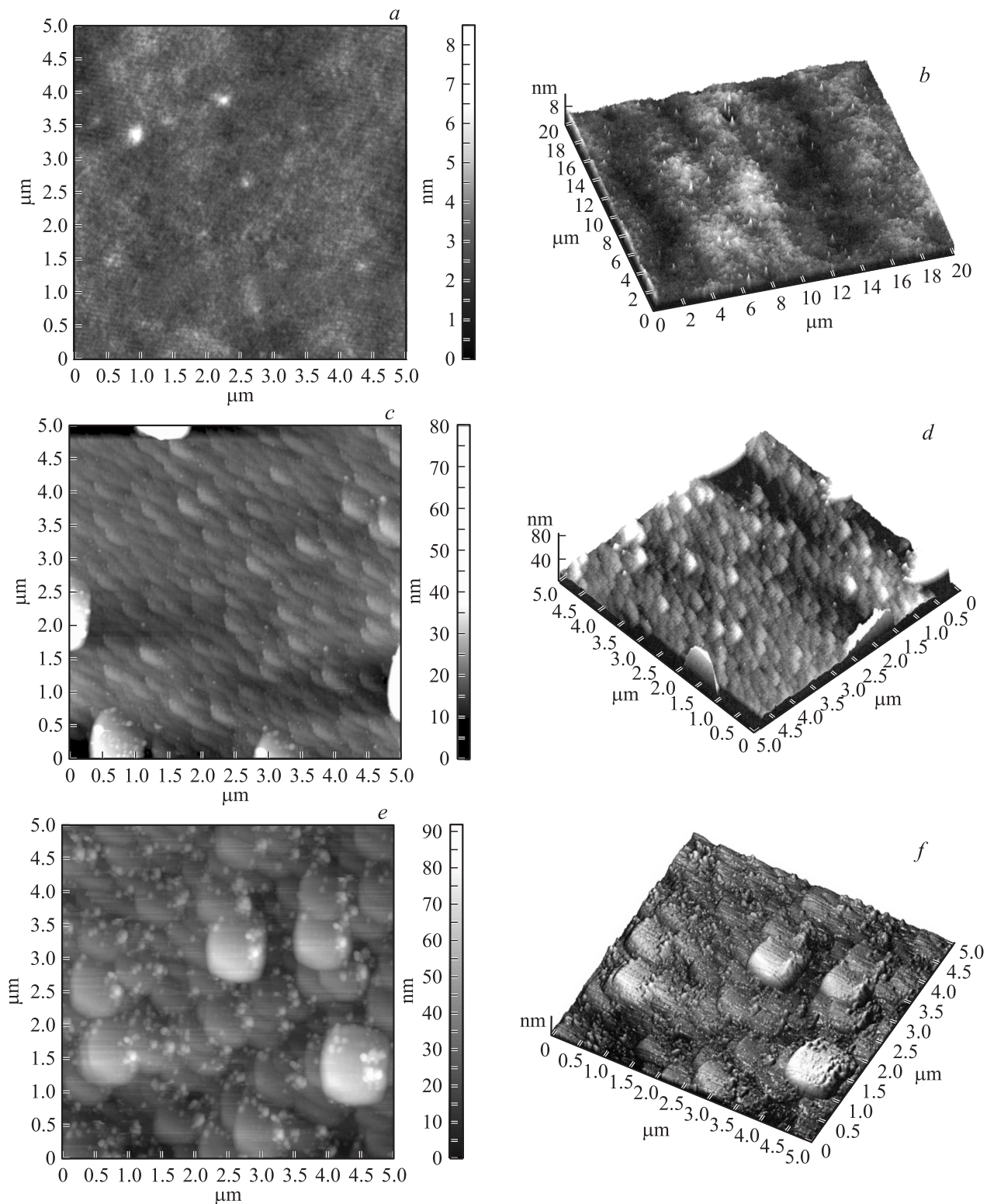
выравнивание поверхности пленок Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, напыленных на подложки с эпитаксиальным GaAs.

Статические ВАХ структур GaAs–V/Ni–Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>–V/Ni до и после обработки в кислородной плазме показаны на рис. 6. Воздействие кислородной плазмы повышает напряжение пробоя и приводит к снижению токов на несколько порядков. Наиболее заметное уменьшение токов наблюдается в области сильных электрических полей.

Относительная диэлектрическая проницаемость, равная  $\sim 16.5$  для пленок без обработки (рис. 7, *a*, кривая 1), снижается до 14.3 после обработки в кислородной плазме в течение 10 мин при 50°C (рис. 7, *a*, кривая 2) и увеличивается до 15 в результате воздействия кислородной плазмы в течение 20 и 30 мин (рис. 7, *a*, кривые 3 и 4). Следует отметить слабую частотную зависимость  $\epsilon$  для конденсаторных структур первого



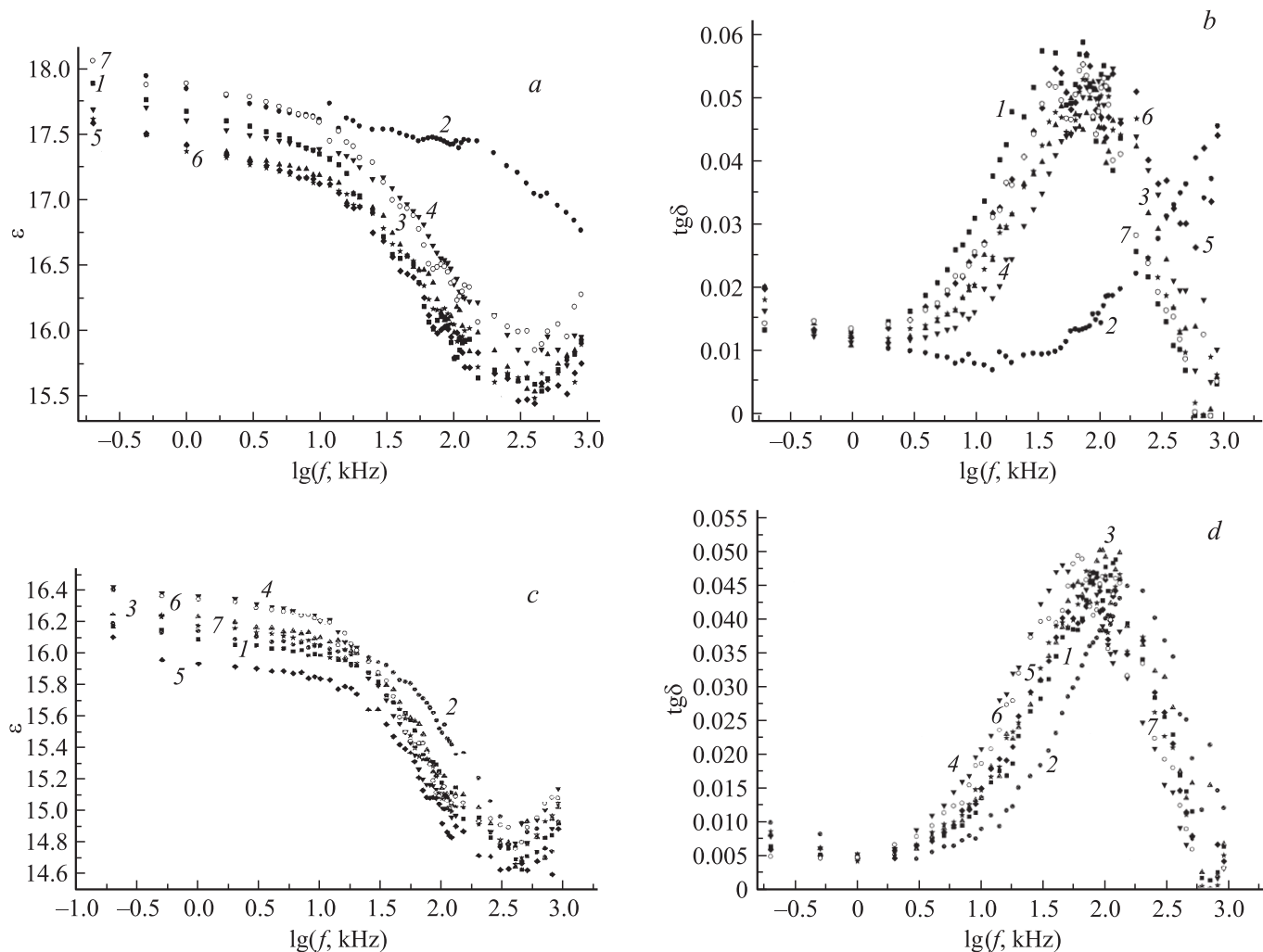
**Рис. 7.** Частотные зависимости  $\epsilon$  (*a*) и  $\text{tg } \delta$  (*b*) структур GaAs–V/Ni–Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>–V/Ni без обработки (1) и после обработки в кислородной плазме при 50°C в течение 10 (2), 20 (3), 30 мин (4).



**Рис. 8.** Двумерные (*a, c, e*) и трехмерные (*b, d, f*) изображения поверхности пленки  $Ta_xO_y$  с нижним Ta-электродом на подложке с эпитаксиальным GaAs до обработки (*a, b*) и после обработки в кислородной плазме при  $50^\circ\text{C}$  в течение 10 (*c, d*) и 20 мин (*e, f*).

типа (пленка оксида тантала получена распылением мишени аналогичного состава) как без обработки, так и после воздействия на пленку  $Ta_xO_y$  кислородной плазмы при любой из указанных температур.

Тангенс угла диэлектрических потерь для пленок оксида тантала в структурах GaAs–V/Ni– $Ta_xO_y$ –V/Ni даже для слоев оксида тантала, не подвергнутых обработке, практически во всем диапазоне частот



**Рис. 9.** Частотные зависимости  $\varepsilon$  (*a, c*) и  $\operatorname{tg}\delta$  (*b, d*) для 7 МДМ структур второго типа на одной подложке (1–7), без обработки (*a, b*) и после обработки в кислородной плазме при  $50^\circ\text{C}$  в течение 20 мин (*c, d*).

$f = 1\text{--}1000$  кГц оказывается меньше 0.01 (рис. 7, *b*, кривая 1) и снижается примерно в 3–4 раза после обработки в кислородной плазме (рис. 7, *b*, кривые 2–4). Наибольшее снижение потерь имеет место на низких частотах.

### 3.2. МДМ структуры второго типа: GaAs–Ta–Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>–V/Au

На рис. 8 показаны АСМ-изображения пленок Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub> с нижним Ta-электродом, полученных реактивным методом на эпитаксиальных слоях арсенида галлия. После воздействия кислородной плазмы происходит укрупнение размеров кристаллитов до 250–300 нм (ср. рис. 8, *a* и *c*) и выстраивание их с образованием некоторой структуры (рис. 8, *c*). При этом отчетливо прослеживается сглаживание отдельных микровыступов (рис. 8, *b* и *d*). Острые пики на поверхности пленки (рис. 8, *b*) исчезают после обработки в плазме в течение 10 мин. При увеличении времени обработки до 20 мин размер

кристаллитов в плоскости, параллельной подложке, превышает 500 нм, а их высота практически не изменяется. Таким образом, обработка пленок оксида тантала в кислородной плазме существенно меняет их структуру.

Напряжение пробоя конденсаторных структур Ta–Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub>–Au после воздействия кислородной плазмой возрастает с 90 до 140–150 В при толщине пленок оксида тантала 0.4 мкм.

Частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь до и после обработки пленок Ta<sub>x</sub>O<sub>y</sub> в кислородной плазме при  $50^\circ\text{C}$  в течение 20 мин показаны на рис. 9. После воздействия кислородной плазмой  $\varepsilon$  снижается с 17.5–18.0 (рис. 9, *a*) примерно до 16.0–16.4 (рис. 9, *c*), что аналогично поведению структур первого типа при использовании эпитаксиальных слоев GaAs. Однако в отличие от пленок, полученных распылением мишени Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, конденсаторные структуры с пленкой оксида тантала, напыленной из Ta-мишени, имеют более сильную зависимость относительной диэлектрической

проницаемости от частоты как без обработки, так и после воздействия кислородной плазмы.

На частотной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  имеется широкий пик при  $f \approx 100$  кГц (рис. 9, *b*). После обработки в кислородной плазме его положение на оси частот практически не изменяется, максимальное значение снижается с 0.05–0.06 до 0.04–0.05 и уменьшается ширина на полувысоте пика (рис. 9, *d*).

#### 4. Обсуждение результатов эксперимента

Независимо от типа структур большие токи в пленках оксида тантала без обработки в кислородной плазме объясняются высокой концентрацией кислородных вакансий, играющих роль донорной примеси в оксидных соединениях. В результате воздействия кислородной плазмы вакансии кислорода „залечиваются“, их концентрация снижается и токи уменьшаются [3,4].

Второй причиной снижения токов после обработки пленок  $\text{Ta}_x\text{O}_y$  в кислородной плазме может быть сглаживание микровыступов, которые являются концентраторами напряженности электрического поля. В этих местах развиваются микроплазмы, обуславливающие резкое нарастание тока, что приводит к локальному пробое тонкопленочных конденсаторов.

Известно, что электронно-релаксационная поляризация играет существенную роль на низких частотах в оксидных полупроводниках, стеклах, керамиках, ситаллах и т.д. [7–9]. Поэтому частотные зависимости  $\epsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  в интервале  $f = 1–1000$  кГц можно объяснить релаксационными процессами ионной и электронной поляризации. Кислородные вакансии в оксидных материалах являются донорными центрами. Для их компенсации в соответствии с принципом электронейтральности вблизи положительно заряженных доноров локализуются квазисвободные электроны, которые обуславливают тепловую электронную поляризацию.

Заметный вклад в релаксационные потери может давать межслойная поляризация [7,8], обусловленная накоплением зарядов на поверхностях неоднородностей в пленках оксида тантала. После обработки в кислородной плазме происходит уменьшение концентрации вакансий кислорода, что вызывает снижение сквозного тока. Кроме того, в результате воздействия кислородной плазмы наблюдается сращивание мелких неоднородностей в более крупные, эффективная площадь поверхности уменьшается, что приводит к снижению потерь.

Более сильная частотная дисперсия тонких слоев  $\text{Ta}_x\text{O}_y$ , полученных реактивным распылением танталовой мишени, объясняется структурными особенностями пленок. Обработка таких слоев в кислородной плазме, хотя и приводит к снижению сквозного тока и небольшому снижению диэлектрических потерь, но не вызывает существенного изменения структурных особенностей, которые определяют релаксационные процессы и связанные с ними частотные зависимости диэлектрической проницаемости и  $\operatorname{tg} \delta$ .

#### 5. Заключение

В результате проведенных исследований установлены режимы нанесения пленок оксида тантала методом ВЧ магнетронного распыления на GaAs-подложки, позволяющие получать пленки со свойствами, соответствующими техническим требованиям. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы:

— токи утечки тонких слоев  $\text{Ta}_x\text{O}_y$  определяются объемными свойствами напыленных пленок и, скорее всего, обусловлены эффектом Пула–Френкеля;

— частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида тантала зависят от способа их получения; меньшая частотная дисперсия  $\epsilon$  и более низкие потери получены для слоев  $\text{Ta}_x\text{O}_y$ , напыленных при использовании мишени аналогичного состава;

— установлено влияние кислородной плазмы на электрические характеристики пленок оксида тантала; эффект влияния плазмы на характеристики тонких слоев  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  зависит от температуры подложки и длительности обработки.

Предлагается использовать обработку пленок оксида тантала в кислородной плазме для управления их электрическими и диэлектрическими характеристиками.

#### Список литературы

- [1] S. Oshio, M. Yamamoto, J. Kuwata, T. Matsuoka. *J. Appl. Phys.*, **71**, 3471 (1991).
- [2] Т.В. Петлицкая. Докл. БГУИР, **1** (1), 70 (2003).
- [3] C.-S. Chang, T.-P. Liu, T.-B. Wu. *J. Appl. Phys.*, **88**, 7242 (2000).
- [4] H. Kozawaguchi, B. Tsujiyama, K. Murase. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 1028 (1928).
- [5] Tsai Kou-Chiang, Wu Wen-Fa, Chao Chuen-Guang, Wu Chi-Chang. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, H512 (2007).
- [6] S. Oshio, M. Yamamoto, J. Kuwata, T. Matsuoka. *J. Appl. Phys.*, **71**, 3471 (1991).
- [7] М.Д. Машкович. *Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ* (М., Сов. радио, 1969).
- [8] П.Т. Орешкин. *Физика полупроводников и диэлектриков* (М., Высш. шк., 1977).
- [9] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. *Материалы электронной техники* (СПб., Лань, 2001).

Редактор Л.В. Шаронова

## Oxygen plasma effect on the tantalum oxide film properties

*V.M. Kalygina, A.N. Zarubin, V.A. Novikov, Y.S. Petrova,  
M.S. Skakunov, O.P. Tolbanov, A.V. Tyazhev,  
T.M. Yaskevich*

V.D. Kuznetsov Siberian Physical–Technical Institute  
at Tomsk State University,  
634050 Tomsk, Russia

**Abstract** The oxygen plasma effect on the leakage current, the relative dielectric permittivity and the dielectric dissipation factor of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films (300–400 nm) was investigated. It was offered to control electrical and dielectric properties of tantalum oxide films by means of treatment in oxygen plasma.