

11;12

©1994

О МЕХАНИЗМЕ ДЕГРАДАЦИИ СИСТЕМЫ ТАНТАЛ-АМОРФНЫЙ ОКИСЕЛ ТАНТАЛА

Л.С.Палатник, Ю.Л.Поздеев, В.В.Стариков

Слоистая система, состоящая из тантала и аморфной пентоксида тантала $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ широко используется в различных электронных компонентах [1]. Известно [2,3], что структурная стабильность и диэлектрические свойства пленки $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ухудшаются со временем либо спонтанно, либо под действием сильного электрического поля, что приводит к отказам соответствующих компонентов. Исследование этого явления применительно к системе на основе чистого тантала [3,4] показало, что природа деградации связана с термодинамической неустойчивостью такой системы и ее переходом в более равновесное состояние путем взаимосвязанных кинетических процессов переноса кислорода из $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ в Ta и кристаллизации пленки $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

В реальных электронных компонентах тантал содержит различные примеси, которые существенно влияют как на свойства самого тантала, так и выращенной на его поверхности пленки $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ [5,6]. Наиболее активной примесью внедрения в тантале является кислород, который по сравнению с другими типичными примесями внедрения (азотом, углеродом, водородом) характеризуется максимальной теплотой растворения [7]. В связи с этим представляло интерес исследовать структурные и электронные аспекты деградации слоистой системы, сформированной на основе твердого раствора кислорода в тантале Ta(O).

В качестве базового металла в работе использовалась электрополированная и отожженная в вакууме $P = 1 \times 10^{-4}$ Па при температуре $T = 2300$ К танталовая фольга марки ТВЧ толщиной $5 \cdot 10^{-4}$ м. Насыщение тантала кислородом производилось за счет различной продолжительности экспозиции образцов в атмосфере кислорода при $P = 2 \cdot 10^{-3}$ Па и $T = 1950$ К. Содержание кислорода в тантале контролировалось методом лазерной масс-спектрометрии, а также косвенными методами по периоду кристаллической решетки (a) и по величине микротвердости (H_μ). Выращивание пленок $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ толщиной $3 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-7}$ м методом анодирования тантала и формирование прижимного

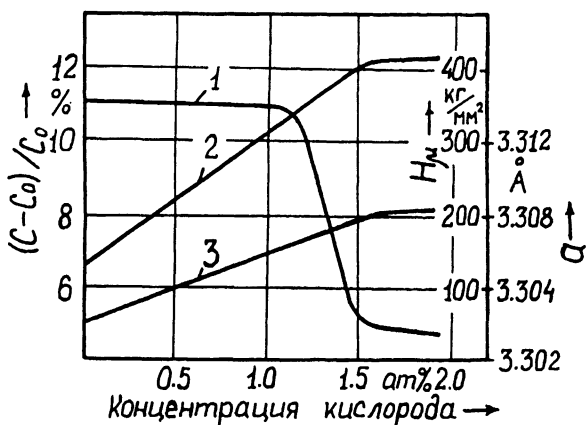


Рис. 1. Зависимости $(C-Co)/Co$ (1) H_{μ} (2) и α (3) от концентрации кислорода в тантале.

электрода из пиролитической двуокиси марганца производилось по методике [3,4].

Для интенсификации деградационных процессов проводился вакуумный отжиг системы $Ta(O)/\alpha-Ta_2O_5$ при $T = 615$ К в течение 1 часа. В качестве параметра, характеризующего степень деградации, использовалось относительное увеличение электрической емкости C сэндвич-структуры $Ta(O)/\alpha-Ta_2O_5/MnO_2$ в результате отжига по сравнению с исходным значением Co до отжига. Согласно [2], увеличение емкости обусловлено уменьшением эффективной толщины и ростом диэлектрической проницаемости пленки $\alpha-Ta_2O_5$ за счет ее частичного восстановления танталом при отжиге.

На рис. 1 приведены зависимости $(C-Co)/Co$, H_{μ} и α от концентрации кислорода в тантале. Видно, что при концентрации кислорода 1.65 ат.% (близкой к пределу его растворимости в тантале [5]) наблюдается стабилизация емкости сэндвич-структуры (кривая 1). Одновременно с этим стабилизируются значения H_{μ} (кривая 2) и α (кривая 3) после их закономерного роста в результате увеличения содержания кислорода в $Ta(O)$, что соответствует [5]. Поскольку коэффициент диффузии кислорода в металле много больше, чем в окисле [8], то стабилизация емкости может быть связана с замедлением окислительно-восстановительной реакции

на границе $Ta(O)/\alpha-Ta_2O_5$ при насыщении тантала кислородом.

Из рис.1 видно, что при концентрации менее 1 ат. % кислород в тантале не оказывает влияния на изменение емкости сэндвич-структуры и, следовательно, на перенос кислорода из $\alpha-Ta_2O_5$ в $Ta(O)$. Этот результат согласуется с [4]: при низкой концентрации кислорода в тантале лимитирующей стадией такого переноса является диффузия кислорода в объеме $\alpha-Ta_2O_5$. В связи с этим приведенный на рис.1 пороговый характер стабилизации емкости сэндвич-структуры может означать, что при концентрации кислорода в тантале ~ 1 ат. % происходит смена лимитирующего звена транспорта кислорода через систему $Ta(O)/\alpha-Ta_2O_5$. При низкой концентрации кислорода в тантале таким лимитирующим звеном является пленка $\alpha-Ta_2O_5$, а при высокой концентрации - межфазная граница $Ta(O)/\alpha-Ta_2O_5$.

Наряду с перечисленными характеристиками нами исследовалась зависимость тока через сэндвич-структуру от приложенного постоянного напряжения и от толщины диэлектрика. Эти характеристики были измерены в свежеприготовленных образцах при отрицательной поляризации базового металла, когда протекающий через $\alpha-Ta_2O_5$ ток имеет инжекционную природу [4]. Установлено, что по мере увеличения концентрации кислорода в тантале наблюдается рост инжекционного тока и ослабление его толщиной зависимости. По данным электрографических исследований [8], практически весь инжекционный ток в свежеприготовленных образцах на основе насыщенного кислородом тантала локализован в отдельных микроскопических участках пленки $\alpha-Ta_2O_5$ (рис.2). В отличие от этого в свежеприготовленных образцах на основе чистого тантала участки повышенного протекания тока через $\alpha-Ta_2O_5$ практически не выявляются.

Токовые характеристики сэндвич-структур на основе $Ta(O)$ могут быть связаны с механизмом деградации, который реализуется уже на стадии изготовления таких структур и состоит в следующем.

В результате локального пересыщения кислородом твердого раствора $Ta(O)$ возникает процесс старения, сопровождаемый выделением микроскопических частиц кристаллического окисла Ta_2O_5 либо метастабильных кристаллических фаз низших окислов тантала. Эти окисные фазы преимущественно располагаются по границам кристаллических зерен, дислокациям, некоторым примесям замещения. Поскольку анодный рост пленки $\alpha-Ta_2O_5$ частично происходит в глубь танталовой подложки [6], то расположенные вблизи поверхности металла выделения окисных фаз оказываются "замурованными" в пограничный с металлом слой

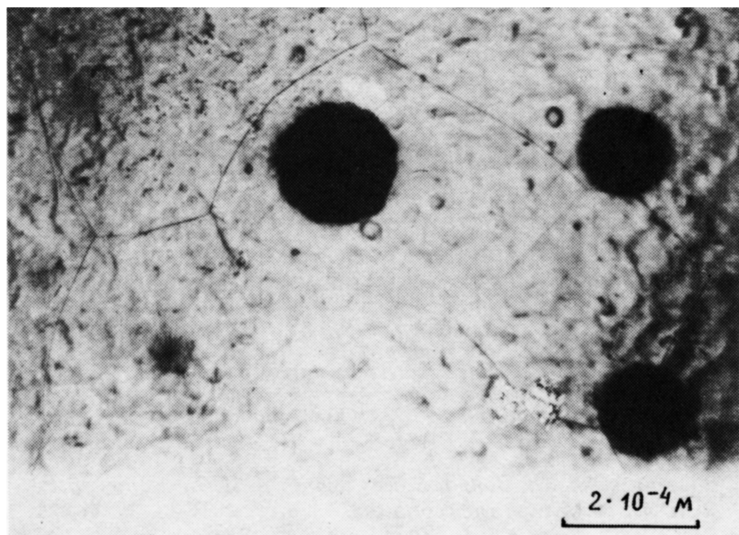


Рис. 2. Электрограмма системы $Ta(O)/\alpha-Ta_2O_5$ на основе насыщенного кислородом тантала.

диэлектрика. Эти кристаллические фазы выполняют роль игл, которые прорастают из базового металла в аморфный диэлектрик и вызывают локализацию и рост инжекционного тока, а также ослабление его толщиной зависимости [10].

Такая ситуация эквивалентна описанной в [4] для протекшей сэндвич-структуры на основе чистого тантала. В этом случае пограничный с танталом слой $\alpha-Ta_2O_5$ постепенно обедняется кислородом, а затем, при достижении нижней границы области гомогенности, аморфная фаза распадается с выделением частиц кристаллической фазы $Ta(O)$ [5].

Кристаллические выделения в $\alpha-Ta_2O_5$ являются не только концентраторами электрического поля, но и эффективными центрами кристаллизации аморфного диэлектрика. При увеличении содержания кислорода в тантале наблюдалось уменьшение устойчивости к полевой кристаллизации анодных пленок $\alpha-Ta_2O_5$. Особенно подвержены кристаллизации пленки $\alpha-Ta_2O_5$ большой толщины. Этот результат также свидетельствует в пользу предложенного механизма деградации системы $Ta(O)/\alpha-Ta_2O_5$.

Заметим в заключение, что в соответствии с диаграммой равновесия системы $Ta-O$ [5] при $T = 2150$ К из расплава состава $Ta_2O_{4.9}$ образуется эвтектика, содержащая фазы $Ta(O)$ и Ta_2O_5 . Согласно [11], при закалке такого расплава

образуется аморфная фаза эвтектического состава, обладающая максимальной устойчивостью против кристаллизации. Отклонение от этого состава в пределах области гомогенности аморфной фазы резко понижает ее стабильность. Естественно предположить, что аналогичная ситуация имеет место и в получаемых нами пленках α -Ta₂O₅. Таким образом, устанавливается сильная связь между изменением химического состава α -Ta₂O₅ и фазовыми превращениями в аморфной пленке, то есть между основными кинетическими процессами, ответственными за деградацию системы Ta(O)/ α -Ta₂O₅.

Список литературы

- [1] *Jackson N.F., Campbell D.S.* // Thin Solid Films. 1976. N 36. P. 331.
- [2] *Smyth D.M., Shirn G.A., Tripp T.B.* // J. Electrochem. Soc. 1963. N 110. P. 1271.
- [3] *Палатник Л.С., Бойко Б.Т., Скотков И.Б., Копач В.Р., Поздеев Ю.Л.* // Микроэлектроника. 1974. Т. 3. В. 3. С. 271-273.
- [4] *Boiko B.T., Kopach V.R., Pancheha P.A., Pozdeev Yu.L., Starikov V.V.* // Thin Solid Films. 1993. V. 229. P. 207-215.
- [5] *Fromm E., Gebhardt E.* Gase und Kohlenstoff in Metallen. Berlin: Springer, 1976.
- [6] *Young L.* Anodic oxide films. New York: Academic Press, 1961.
- [7] *Fromm E.* // Journal of the Less-Common Metals. 1968. V. 16. P. 113-125.
- [8] *Физико-химические свойства окислов.* Справочник под ред. Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1978.
- [9] *Акимов Г.В., Палеолог Е.Н.* // ДАН СССР. 1946. Т. 51. В. 4. С. 291-296.
- [10] *Lampert M.A., Mark P.* Current injection in solids. New York: Academic Press, 1970.
- [11] *Палатник Л.С., Фалько И.И.* // ЖФХ. 1983. Т. 57. В. 10. С. 2398-2412.

Харьковский политехнический
институт

Поступило в Редакцию
10 января 1994 г.