АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

На правах рукопису

ГЕРМАШ ЛЮДМИЛА ПАВЛІВНА

РОЗПОДІЛ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА ФАЗАМИ ТА СТАНАМИ В СИСТЕМАХ "КОНДЕНСОВАНА МЕТАЛЕВА ПЛІВКА-КРИСТАЛІЧНА ПІДКЛАДКА"

Спеціальність 01.04.07 - Фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук

КИЇВ 1993

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00815219 (Q)
Ав27.531

Робота виконана на кафедрі загальної фізики та фізики твердого тіла Київського політехнічного інституту

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор БІЛОУС М.В.

Офіційні опоненти: член-кореспондент АН України, доктор фізико-математичних наук, професор ЧЕРЕПІН В.Т.

доктор технічних наук, професор ПОПОВ В.І.

доктор фізико-математичних наук, професор ПРОЦЕНКО І.Ю.

Провідна організація: ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ

Захист відбудеться "27" 04 1993 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої Ради Д.016.23.01 при Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича АН України за адресою: 252180, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича АН України

Автореферат розіслано "25" 03 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої Ради кандидат технічних наук — ПАДЕРНО Ю.Б.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми

Розвиток наукового та аналітичного приладобудування, мікроелектроніки, радіотехніки, технології виготовлення електронно-обчислювальної апаратури та інших областей сучасної техніки потребують безперервного удосконалення вже існуючих промислових способів виробництва тонкоплівкових елементів з наперед заданими властивостями. Прогрес у цьому напрямку неможливий без детального аналізу фізико-хімічних процесів, що протікають у вакуумних конденсатах за їх одержання та термічної обробки та обумовлених характером взаємодії матеріалу напиленої плівки з кристалічною підкладкою.

З точки зору сучасних тенденцій розвитку технології мікроелектроніки, надзвичайно перспективним є використання в тонкоплівкових структурах вакуумних конденсатів тугоплавких металів. Звичайно, кінцеві властивості таких структур зумовлені розподілом елементів за фазами та станами в об"ємі тонкоплівкового вакуумного конденсату та процесами, що протікають на межі розділу плівка-підкладка, тобто в перехідному шарі.

Дослідження вакуумних конденсатів тугоплавких металів та структур "тугоплавка плівка-кристалічна підкладка" повинні дозволити визначити фактори, що чинять рішучу дію на фізичні та технологічні властивості тонкоплівкових елементів, їх температурну та часову стабільність.

Технологічні труднощі отримання вакуумних конденсатів тугоплавких металів призвели до того, що до моменту початку досліджень, покладених в основу даної роботи, відомості про процеси фазоутворення в тонких плівках найбільш перспективних з точки зору тонкоплівкової технології тугоплавких металів були обмежені та носили епізодичний характер. Тому в

даній роботі було розпочато систематичне вивчення розподілу елементів за фазами та станами в системах "вакуумний конденсат тугоплавкого металу-кристалічна підкладка"; при цьому була зроблена спроба інтерпретувати експериментально встановлені закономірності на основі аналізу електронної будови конденсатних фаз.

Методи дослідження

Тонкоплівкові конденсати V, Cr, Ni, Mo та W отримували резистивним, електронно-променевим, термоіонним та магнетронним методами нанесення на підкладки з монокристалу $NaCl$, монокристалу кремнію КДФ 4,5 <III>, монокристалу карбіду кремнію 6H-SiC з концентрацією нескомпенсованих донорів /3-5/ 10^{18} $см^{-3}$, кварц, слюду, сегнетоп"єзокераміку ЦТС-19, ситал СТ-50-1 в умовах промислового вакууму /установки УВН-2М-1, ВУ-1ЕО-2, УРМ-027013/.

Аналіз залишкових газів під час напилення та термічної обробки проводили за допомогою мас-спектрометру РОМС-2. Для вивчення структури та фазового складу конденсатів застосовували стандартні методики рентгеноструктурного та електронографічного аналізу /ДРОН-2М, УРС-2.0, ЕМР-100, ЕМР-100М/. Використовували також електронну та растрову мікроскопію. Елементний склад та хімічний стан, дифузійні процеси та процеси силіцидоутворення, оксидоутворення та карбідоутворення досліджували за допомогою оже-електронної спектроскопії /09-ІОС-10-000, ЭАМР-10/, вторинної іонної мас-спектрометрії /МС-7201/, рентгенофотоелектронної спектроскопії. Виміри електричного опору проводили за стандартною чотирьохзондовою методикою. Для інтерпретації результатів, отриманих дослідженням розподілу елементів за фазами та станами був виконаний аналіз на основі напівемпіричного методу кластерного розрахунку, модифікованого частковим нехтуванням диференцій-

ним перекриттям.

Мета роботи

- Дослідження впливу конденсованого металу та умов нанесення моно- та біметалевих плівок на склад конденсатів, стан атомів на поверхні металевої плівки, розподіл елементів за глибиною та формування перехідного шару "плівка-підкладка".

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- провести порівняльне дослідження конденсатів тугоплавких металів, отриманих резистивним, електронно-променевим, термоіонним та магнетронним методами нанесення, виявити основні особливості їх кристалічної будови, фізичні властивості та технологічні характеристики;

- дослідити елементний склад конденсатів та хімічний стан атомів тугоплавких металів в плівках, отриманих різними методами нанесення;

- встановити закономірності розподілу кисню, вуглецю та азоту на поверхні конденсатів, в приповерхневому шарі, та в об"ємі плівки, та в перехідному шарі "плівка-підкладка";

- проаналізувати закономірності концентраційних змін в киснескладових вакуумних конденсатах на основі сучасних уявлень про електронну будову кисневих сполук;

- дослідити процеси, що проходять за відпалу конденсатів тугоплавких металів, отриманих різними способами вакуумного нанесення в умовах промислового вакууму;

- встановити діапазони припустимих значень параметрів вакуумного нанесення, за яких формуються плівки тугоплавких металів з необхідною структурою та властивостями та розробити на цій основі рекомендації по технології отримання конкретних тонкоплівкових структур.

Наукова новизна дисертації полягає в наступному:

В роботі вперше проведено систематичне дослідження розподілу елементів за фазами та станами в системах "вакуумний конденсат тугоплавкого металу-кристалічна підкладка". Встановлено загальні закономірності утворення декількох характерних зон /за глибиною нанесеного шару/ в таких системах. Досліджено особливості фазового складу, зеренної та кристалічної структури вакуумних конденсатів тугоплавких металів /хрому, молібдену, вольфраму та ванадію, а також сплавів системи нікель-хром, отриманих термоіонним, електронно-променевим, резистивним та магнетронним методами нанесення, досліджено характер розподілу кисню, вуглецю та азоту на поверхні конденсатів в приповерхневому шарі, в об"ємі плівки та в перехідному шарі "плівка-підкладка".

Вивчено процеси, що проходять в різних інтервалах температур в вакуумних конденсатах тугоплавких металів за відпалу в промисловому вакуумі. Встановлено, що при цьому мають місце окисно-відновлювальні реакції, напрям яких визначено термодинамікою утворення окисних сполук відповідних елементів.

На основі напівемпіричного методу кластерного розрахунку виконаний аналіз можливих причин змін концентрації кисню за відпалу та дано пояснення деяким особливостям ожеспектрів перехідних металів в тонких плівках.

Практичне значення роботи

Створені фізичні основи технології отримання плівок тугоплавких металів на кристалічних підкладках з використанням різних методів нанесення.

Встановлено діапазон допустимих параметрів нанесення, за яких формуються конденсати молібдену, хрому, ніхрому,

вольфраму та ванадію з об"ємним опором, близьким до опору масивного матеріалу. Сформульовані умови, які забезпечують за обраної технології отримання плівок, необхідну адгезію до різних кристалічних підкладок, стабільність електрофізичних властивостей, стійкість проти окислення та карбідоутворення, достатню швидкість хімічного травлення.

На основі досліджень елементного складу, хімічного стану, фазового складу, структури та фізичних властивостей моношта біметалевих вакуумних конденсатів та межі розділу "вакуумний конденсат тугоплавкого металу-напівпровідник" розроблені технології отримання та термічної обробки ряду виробів та елементів, таких як металеві електроди сегнетоп"єзозапам"ятовуючих елементів, датчиків тиску вибухової хвилі, датчиків швидкості повітряних та рідинних потоків, металевих електродів твердотільних мікросхем на кремнії та ін.

Твердження, які виносяться на захист

1. Загальною закономірністю формування плівок тугоплавких металів на кристалічних підкладках є створення в кожній із цих систем трьох основних зон: поверхня та приповерхневий шар конденсату, збагачені в порівнянні з об"ємом плівки киснем та вуглецем; власне конденсат металу; перехідний шар між металом та матеріалом підкладки.

2. Вакуумний відпал конденсатів тугоплавких металів на кристалічних підкладках спричинює розвиток дифузійних процесів, в результаті чого проходить формування фаз, що відповідають відповідним діаграмам станів, окисних фаз та кластерних утворень, що містять кисень та інші домішки.

3. Зміна концентрації кисню в тонких плівках перехідних металів за вакуумного відпалу зумовлена відмінністю енергії зв"язку Me-O в ряду металів V, Cr, Nb, Mo та W і відповідним перерозподілом кисню між окислами та сегрегаціями на поверхнях розділу.

4. Використання різних варіантів модифікованих вакуумних технологій дозволяє отримувати тонкі плівки перехідних металів з великою корозійною стійкістю та іншими необхідними характеристиками, які використовуються для тонкоплівкових елементів різного функціонального призначення та систем високонадійної металізації.

Апробація роботи

Основні результати дисертації доповідались та обговорювались на таких міжнародних та республіканських конференціях та нарадах: II міжгалузева конференція "Тонкі плівки в інтегральних схемах та іонні методи створення плівкових структур" /Київ, 1976/, Всесоюзний семінар "Отримання та властивості плівкових структур" /Київ, 1977, 1979/, Всесоюзний семінар "Отримання, дослідження та застосування тонких плівок в обчислювальній техніці" /Київ, 1977, 1979/, IУ міжгалузева конференція "Тонкі плівки у виробництві напівпровідникових приладів та інтегральних схем" /Тбілісі, 1981/, республіканський семінар з фізики та технології тонких плівок /Івано-Франківськ, 1982/, Всесоюзний семінар "Індукційні трансформатори, надійність мікроелектронних схем та елементів" /Київ, 1983/, II Всесоюзна конференція "Структура та електронні властивості меж зерен в металах та напівпровідниках" /Воронеж, 1987/, Всесоюзна нарада "Електронна будова та властивості окисів, фторидів та халькогенідів d та f елементів" /Одеса, 1987/, Всесоюзна нарада-семінар "Діагностика поверхні за допомогою іонних пучків" /Донецьк, 1988/, Всесоюзна конференція з фізики та технології тонких плівок /Київ, 1988/, IX науково-технічна нарада "Матеріали та нові технологічні процеси в мікроелектроніці" /Дрогобич, 1988/, Всесоюзна нарада-семінар "Діагностика поверхні іонними пучками" /Одеса, 1990/, УІІІ Всесоюзна конференція з фізики

низькотемпературної плазми /Мінськ, 1991/, Всесоюзна науково-технічна нарада "Нові матеріали для мікроелектроніки" /Канів, 1983, Одеса, 1987, Кацівелі, 1991, Юрмала, 1992/, Всесоюзна нарада-"Хром-91" /Київ, 1991/,

Tenth Symposium Record of Allov Semiconductor Physics and Electronics (ASPEcs-10) (Japan, July 18-19, 1991), Proceedings of 4th European Conference on Applications of Surface and Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA 91) Budapest (October 14-18, 1991).

а також на інших нарадах та конференціях.

Апробація роботи проводилась в наступних установах та організаціях: завод "Аврора" /Волгоград/, Арзамаське приладобудівне об"єднання /Арзамас/, СКТБ Інституту геофізики АН України /Київ/, НВО Термоприлад /Львів/, СКТБ ММС Інституту кібернетики АН України та ін.

Публікація результатів досліджень

Основні матеріали дисертації вміщені в 35 роботах, в тому числі 3 авторських свідоцтвах. Список основних робіт наведено в кінці автореферату.

Об"єм роботи

Дисертація складається із вступу, пяти розділів та закінчення. Робота викладена на 229 сторінках машинописного тексту, вміщує 44 малюнка, 24 таблиці. Список літератури складається із 219 найменувань.

Зміст роботи

У вступі - подано коротку характеристику роботи, сформульовано мету роботи, актуальність, наукову новизну, прак-

тичну цінність роботи, перелічено основні твердження що виносяться на захист.

В першому розділі описані результати досліджень елементного складу конденсатів та розглянуті особливості хімічного стану ванадію в системах "моно- та біметалева плівка-кристалічна підкладка". Встановлено, що критерієм ступеня окислення ванадію, може служити відношення інтенсивностей оже-піків $R = I_{LMM}/I_{LMV}$, що змінюється при окисленні. Для ванадію $R < 1$, а для окисленого ванадію $R \approx 1$. Встановлені температурно-концентраційні умови утворення різних модифікацій окисних шарів при застосуванні магнетронного реактивного нанесення ванадію в киснево-аргонних сумішах з різним вмістом кисню: при 30% кисню та при температурі підкладки 773 К формується окис ванадію VO_2; при 40% кисню та при температурі підкладки 673 К формується окис V_2O_5; при 10% кисню та температурі підкладки 573 К формуються безструктурні шари. Показано, що в конденсатах ванадію, сформованих в умовах промислового вакууму існує три області: I - поверхня та приповерхневий шар, який складається із суміші окисів, гідроокисів та вуглецю; II - плівка ванадію з рівномірно розподіленими за товщею вуглецем та CH-сполуками; III - перехідний шар плівка-підкладка, який вміщує крім ванадію, вуглець, кисень, OH та CH-групи. Встановлено, що відпал конденсатів ванадію при температурі 873 К призводить до формування карбідної фази на поверхні плівки, а в перехідному шарі - формуванню гідрооксидів ванадію. Показано, що гідроокиси ванадію є дифузійним бар"єром для проникнення C та CH-сполук в середні шари конденсату ванадію. Досліджено елементний склад та хімічний стан межі розділу ванадій-карбід кремнію. Показано, що при температурі 873 К існує чотири області: поверхня та приповерхневий шар плівки, збагачені киснем та вуглецем; плівка ванадію; перехідний шар між конденсатом ванадію та карбідом кремнію та підклад-

ка монокристалу карбіду кремнію. Відпал при температурі 1273 К та вище призводить до формування перехідного шару, який складається із суміші силіцидів VSi_2, V_2Si_3 та V_3Si. За цих умов карбіди ванадію не спостерігаються. На основі розгляду властивостей двошарових тонкоплівкових композицій та термодинамічного аналізу можливих хімічних реакцій були вибрані матеріали для електродів на сегнетоп"єзокераміці: в ролі основного провідного шару – алюміній, а в ролі підшару до нього – плівки ванадію. Досліджена кристалічна структура, фазовий склад та розподіл елементів по товщині двошарових конденсатів ванадій-алюміній. Показано, що фазовий склад не змінюється за нагріву до 520 К; інтенсивне окислення алюмінію та формування твердого розчину ванадію в алюмінії відбувається, починаючи з 770 К.

Другий розділ присвячено описові експериментальних даних, що отримані за дослідження структури та фізичних властивостей вакуумних конденсатів молібдену, нанесених різними методами. Було докладно розглянуто елементний та фазовий склад плівок молібдену. Отримані такі основні результати:

– вакуумні конденсати молібдену, отримані термоіонним методом характеризуються наявністю текстури. Підвищення температури підкладки призводить до підсилення текстури. Відпал конденсатів молібдену в промисловому вакуумі не супроводжується їх окисленням;

– за термоіонного напилення плівок молібдену адгезія збільшується в 3-6 раз в порівнянні з електронно-променевим нанесенням;

– встановлено діапазон припустимих значень параметрів нанесення за яких формуються конденсати молібдену з об"ємним опором, близьким до опору масивного матеріалу для даної конструкції напиловального пристрою: $T_{під}$ = 470-770 К та $U_{зм}$ = (-1) – (-3) кВ. Зі збільшенням товщини конденсату, швидкості нанесення, густини іонного струму і поліпшенням вакууму

критичні значення Тпід та Ізм зменшуються;

– досліджено елементний склад та хімічний стан плівок молібдену, отриманих електронно-променевим напиленням. Встановлено характер розподілу концентрацій кисню, вуглецю та азоту на поверхні та в об"ємі плівки. Максимальна концентрація вуглецю та кисню спостерігається на поверхні конденсатів молібдену. В приповерхневому шарі концентрація вуглецю та кисню зменшується в порівнянні з концентрацією на поверхні плівок. Відпал зменшує концентрацію молібдену на поверхні плівок молібдену. Концентрація азоту на поверхні та в об"ємі плівки, як після нанесення, так і після відпалу залишається незмінною;

– в конденсатах молібдену, отриманих електронно-променевим нанесенням, на поверхні присутні адсорбований кисень та вуглець /в формі графіту/; окиси молібдену не спостерігались. В об"ємі плівки молібдену вуглець знаходиться в карбідній фазі;

– досліджена межа розділу плівка молібдену-кремній<III> та система "плівка молібдену-карбід кремнію (6Н-SiC)". Показано, що в цих системах за температур 1073 К існує чотири зони: 1/ поверхня та приповерхневий шар конденсату, що збагачені в порівнянні з об"ємом плівки киснем та вуглецем; 2/ власне конденсат молібдену; 3/ перехідний шар між плівкою молібдену та кремнієм, або карбідом кремнію; 4/ підкладка /кремній або карбід кремнію/. Відпал молібдену на кремнії та карбіді кремнію в умовах промислового вакууму за температур 673, 873 та 1073 К призводить до розвитку дифузійних процесів. Формування силіцидних та карбідних фаз не має місця. Дифузійні процеси в системі "плівка молібдену-кремній" протікають більш інтенсивно та за значно нижчих температур, ніж в системі "плівка молібдену-карбід кремнію".

<u>В третьому розділі</u> описані закономірності фазоутворення в плівках вольфраму на моно- та полікристалічних підкладках;

значну увагу приділено розподілу в плівках вольфраму, кремнію, вуглецю та інших елементів. Досліджено елементний склад та хімічний стан конденсатів вольфраму, отриманих електронно-променевим, термоіонним та магнетронним методами нанесення. Встановлено характер розподілу концентрацій кисню, вуглецю та азоту на поверхні та в об"ємі конденсатів вольфраму. Максимальна концентрація кисню спостерігалась на поверхні плівок вольфраму, отриманих магнетронним розпиленням; максимальна концентрація вуглецю - на поверхні конденсатів, нанесених з використанням електронно-променевого напилення. В приповерхневому шарі концентрація кисню та вуглецю зменшується в 3-10 раз в порівнянні з концентрацією на поверхні конденсатів вольфраму. Відпал зменшує концентрацію кисню та вуглецю на поверхні конденсатів вольфраму. Концентрація азоту на поверхні та в приповерхневому шарі плівок вольфраму після нанесення та вакуумних відпалів не змінюється. Показано, що зі збільшенням концентрації кисню, виростає амплітуда оже-піку з енергією 163 еВ та зменшується амплітуда оже-піку вольфраму з енергією 169 еВ; зменшується відношення амплітуд оже-піків $I_1(163)/I_2(510)$ та $I_3(169)/I_2(510)$. Встановлено, що в конденсатах вольфраму, отриманих в умовах промислового вакууму існує три характерні області: I/ поверхня та приповерхневий шар, який складається із суміші окисних та карбідних фаз, а також адсорбованого вуглецю та кисню; II/ - власне плівка вольфраму з рівномірно розподілених по товщині вуглецем, киснем та СН-сполуками; III/ - перехідний шар плівка-підкладка, який вміщує крім вольфраму, гідрокарбіди вольфраму та СН-сполуки. Порівняльне дослідження конденсатів вольфраму, нанесених термоіонним, електронно-променевим та магнетронним нанесенням, показало, що найбільш стабільні властивості мають плівки, отримані методом термоіонного напилення. Конденсати вольфраму, отримані термоіонним методом, більш стійкі до окислення та карбідоутворення, ніж плівки, отримані електронно-променевим та магнетронним нанесенням. Встанов-

лено, що кисень на поверхні конденсатів присутній як в адсорбованому стані, так і в складі окисних сполук. При відпалі проходять окисно-відновлювальні реакції, за цих умов напрям реакцій знаходиться у відповідності з відомими значеннями теплот утворення окисних сполук елементів, що входять в систему. Досліджено межу розділу "конденсат вольфраму-кремній <III> та "конденсат вольфраму-карбід кремнію (6Н-SiC)". Показано, що за температур 1173 К в цих областях існує чотири зони: 1/ поверхня та приповерхневий шар конденсату, збагачені в порівнянні з об"ємом плівки киснем та вуглецем; 2/ власне конденсат вольфраму; 3/ перехідний шар між конденсатом вольфраму та кремнієм або карбідом кремнію; 4/ підкладка. Відпал вольфраму на кремнії за температур 573 та 873 К призводить до розвитку дифузійних процесів, а за температури 1173 К до формування в перехідному шарі вольфрам-кремній силіцидів W_5Si_3 та WSi_2. При відпалі вольфраму на карбіді кремнію розвиток дифузійних процесів стає помітним, починаючи з 1173 К. Формування силіцидних чи карбідних фаз в цьому випадку не має місця.

В четвертому розділі міститься опис даних, які були отримані за вивчення впливу умов конденсації на фазовий склад та на розподіл елементів в вакуумних конденсатах хрому, нікелю та сплавів нікель-хром на кристалічних підкладках. Порівняльне дослідження вакуумних конденсатів хрому та ніхрому, отриманих за допомогою резистивного, електронно-променевого та термоіонного методів нанесення показало, що найбільш стабільні властивості мають плівки, нанесені термоіонним методом напилення. Вакуумні конденсати хрому, отримані термоіонним методом, характеризуються наявністю текстури. Конденсати хрому та ніхрому, отримані термоіонним методом, стійкіші що до окислення, ніж плівки, отримані електронно-променевим та резистивним методом. За термоіонного нанесення плівок хрому та ніхрому адгезія збільшується в 3-6 раз в порівнянні з рези-

стивним та електронно-променевим нанесенням. Встановлено, що швидкості хімічного травлення конденсатів хрому та ніхрому істотно залежать від ступеню окислення, який визначається фізико-технологічними параметрами процесу нанесення. Встановлено, діапазон припустимих значень параметрів термоіонного нанесення, за яких формуються конденсати хрому та ніхрому з об"ємним опором, близьким до опору масивного матеріалу; для використаної в роботі конструкції пристрою, що напилює Тпід=470-770 К та Изм=(-1)-(-3) кВ. Зі збільшенням товщини конденсату, швидкості нанесення, густини іонного струму та з покращенням вакууму критичні значення Тпід та Изм зменшуються. Досліджено конденсати технічного ніхрому /Х20Н80/ з використанням резистивного, електронно-променевого та термоіонного методів. Найбільш досконала структура конденсатів ніхрому отримується з використанням термоіонного напилення. Двошарові конденсати, отримані термоіонним методом значно стійкіші, ніж такі конденсати, отримані резистивним чи електронно-променевим нанесенням. На основі даних електронографічного та рентгеноструктурного досліджень та результатів, отриманих методом мас-спектрометрії вторинних іонів, встановлено, що при напиленні двошарових конденсатів ніхром-алюміній на підкладках з температурою 293-573 К проходить формування як кристалічних, так і квазіаморфних фаз, причому конденсати ніхрому мають складний фазовий склад. Показано, що нагрів до 620 К двошарових конденсатів ніхром-алюміній призводить до перетворення квазіаморфних фаз в кристалічні та до підвищення ступеню досконалості кристалічної структури конденсатів. Помітний розвиток процес окислення алюмінію отримує, починаючи з температури 850 К. Досліджено елементний склад та хімічний стан плівок хрому, отриманих електронно-променевим напиленням. Встановлено характер розподілу концентрацій кисню, вуглецю та азоту на поверхні та в об"ємі плівки. Максимальна концентрація кисню та вуглецю спостерігалась на поверхні конденсату. В приповерхневому шарі кон-

центрація кисню та вуглецю зменшується в порівнянні з концентрацією на поверхні. Відпал зменшує концентрацію хрому на поверхні плівок. Концентрація азоту на поверхні та в об"ємі конденсату, як після нанесення, так і після відпалів залишається незмінною. Вуглець на поверхні плівки та по всьому об"єму мав графітну форму. Досліджена межа розділу плівка хрому на монокристалі кремнію <III> та плівка хрому на монокристалі карбіду кремнію (6H-SiC). Показано, що безпосередньо після напилення та за температури відпалу 653 К в умовах промислового вакууму існує чотири області: поверхня та приповерхневий шар плівки, збагачений киснем та вуглецем; конденсат хрому; перехідний шар між конденсатом хрому та кремнієм, або карбідом кремнію та підкладка. Відпал за температури 653 К призводить до взаємної дифузії кремнію та хрому; відпал системи хром-кремній за температур вищих 653 К призводить до посилення дифузійних процесів та до формування перехідного шару, який складається із суміші силіцидів хрому $CrSi_2$ та Cr_5Si_3; відпал системи хром-карбід кремнію за температур 1073 К приводить до формування перехідного шару, який складається із суміші силіцидів $CrSi_2$ та Cr_5Si_3. За цих умов утворення карбідів хрому не спостерігається. Дифузійні процеси та процеси силіцидоутворення протікають в системі хром-кремній більш інтенсивно та при більш низьких температурах, ніж в системі хром-карбід кремнію. Досліджено елементний склад та хімічний стан меж розділу плівка нікелю на монокристалі кремнію <III> та плівка нікелю на монокристалі карбіду кремнію (6H-SiC). Показано, що безпосередньо після напилення та відпалу за температури 653 К існують чотири області: поверхня та приповерхневий шар плівки, збагачені киснем та вуглецем; конденсат нікелю; перехідний шар між конденсатом нікелю та кремнієм або карбідом кремнію та підкладка. Відпал в умовах промислового вакууму за температури 750 К призводить до взаємної дифузії кремнію, вуглецю та нікелю; відпал системи нікель-кремній за температур вищих

750 К призводить до посилення дифузійних процесів та до формування перехідного шару, який складається із суміші силіцидів нікелю Ni_2Si та Ni_2Si. Відпал системи нікель-карбід кремнію за температур вищих ніж 873 К призводить до формування перехідного шару із суміші силіцидів нікелю Ni_2Si та Ni_2Si. За цих умов карбіди нікелю не були виявлені. Дифузійні процеси та процеси силіцидоутворення в системі нікель-кремній протікають інтенсивніше та за більш низьких температур, ніж в системі нікель-карбід кремнію.

В п"ятому розділі описано результати зрівнювальних досліджень зонної структури V, Cr, Ni, Mo та W, електронної структури окислів V, Cr, Ni, Mo та W, а також електронної структури карбідів та силіцидів в тонких плівках на основі V, Cr, Ni, Mo та W. Ці результати дозволили з"ясувати деякі із експериментально встановлених в роботі закономірностей розподілу елементів за фазами та станами в вивчених вакуумних конденсатах. Порівняння зонної структури окислів V, Cr, Ni, Mo та W, отриманої в наших розрахунках показують, що в цьому ряду зростає зсув $3d(4d)$ -орбіталів в високоенергетичну область, що вказує на збільшення хімічного зв"язку у даному ряді та корелює з оже-спектрами отриманих нами для різних окисних плівок розглянутих перехідних металів V, Cr, Ni, Mo та W. Розподіл електронної густини у вказаних окислах, отриманий в квантово-хімічних розрахунках показує, що VO -іонна сполука є найбільш сильний діелектрик. Навпаки, NiO, MoO та WO - ковалентна сполука з напівпровідниковими властивостями. Цей результат підтверджується нашими експериментальними дослідженнями провідності окисних плівок за різних температур. Відносна зміна розщеплення d -орбіталей в кристалічному полі лігандів /атомів кисню/ $\Delta E_{розщ}$ та величини обмінного розщеплення $\Delta E_{об}$ для розглянутого ряду окислів MeO/ Me = V, Cr, Ni, Mo та W / вказує на реалізацію високоспінового стану d -іонів

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

/ $\Delta E_{резон} > \Delta E_{об}$ /, що підтверджується аналізом оже-спектрів, отриманих для окисних плівок перехідних металів. Порівняння енергій зв"язку $\Delta E_{зв}$ (Me–O) вказує на їх зростання для даного ряду металів, що узгоджується з нашими експериментальними даними відносно зміни концентрації кисню в плівках з підвищенням температури. Ванадій найлегше віддає кисень, а вольфрам сильніше усього утримує кисень, формуючи стійкі окисні плівки. Для карбідів розглянутого ряду металів V, Cr, Ni, Mo та W спостерігається зростання донорно-акцепторної взаємодії за рахунок інтенсивного залучення до взаємодії $3-d$ та $4-d$ орбіталів, що призводить до збільшення енергії зв"язку за рахунок значної обмінної взаємодії, це супроводжується сильним переносом електронної густини з ліганду на метал. На відміну від карбідів комплекси силіцидів ряду металів V, Cr, Ni, Mo та W істотно залежать від розташування молекулярних $3d$ та $4d$ -орбіталів металів. $3d$ -орбіталі розташовані за енергією досить близько до 2р-орбіталей, відповідальних за донорно-акцепторну взаємодію, у зв"язку з чим і спостерігається більш стійкий зв"язок з $4d$ -орбіталями Mo та W, які за енергією знаходяться набагато вище, ніж 2р- орбіталі кремнію.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.

1. Досліджено елементний склад та хімічний стан атомів тугоплавких металів в плівках вольфраму, молібдену, хрому, ванадію та нікрому, отриманих резистивним, електронно-променевим, термоіонним та магнетронним методами нанесення. Встановлено характер розподілу кисню, вуглецю та азоту на поверхні, в приповерхневому шарі, в об"ємі плівки та в перехідному шарі плівка–підкладка. Максимальна концентрація вуглецю та кисню спостерігається на поверхні конденсатів металів. В залежності від природи металу, складу залишкових газів та температури підкладки можливе формування окисних та карбідних

фаз на поверхні, в об"ємі та в перехідному шарі метал-підкладка. Встановлено, що в вакуумних конденсатах металів існує "верхній перехідний" шар /або приповерхневий шар/, що відокремлює поверхню плівки від власне об"єму нанесеного металу. В приповерхневому шарі концентрація кисню та вуглецю значно зменшується в порівнянні з концентрацією на поверхні плівок металів. Концентрація азоту на поверхні та в об"ємі плівки, як після нанесення, так і після відпалів залишається незмінною.

2. Зрівнювальне дослідження конденсатів хрому, молібдену, вольфраму, ванадію та нікрому, одержаних термоіонним, електронно-променевим, резистивним та магнетронним методами нанесення, показало, що для конденсатів, нанесених термоіонним методом напилення, характерними є слідуючі особливості їх властивостей: адгезія збільшується в 3-6 раз в порівнянні з адгезією плівок, отриманих іншими методами нанесення; підвищення температури підкладки призводить до підсилення текстури; конденсати усіх досліджуваних металів, отриманих термоіонним методом, мають найбільш стабільні властивості; плівки вольфраму, молібдену, хрому та нікрому стійкі проти карбідоутворення; термоіонні конденсати хрому, нікрому та молібдену характеризуються більшою швидкістю хімічного травлення, ніж конденсати, отримані іншими методами нанесення; концентрація кисню та вуглецю менше в термоіонних конденсатах в порівнянні з конденсатами, які отримують іншими методами.

3. Встановлено, що при магнетронно-реактивному розпиленні, механізм формування різних модифікацій окислів ванадію визначається різним вмістом кисню в кисне-аргонних сумішах. Показана можливість керування процесом отримання окисних шарів ванадію різних модифікацій зміною температурно-концентраційних умов в процесі магнетронно-реактивного розпилення ванадію.

4. Встановлено діапазон припустимих значень параметрів напилення, за яких формуються конденсати молібдену, хрому,

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ніхрому, вольфраму та ванадію з об"ємним опором, близьким до опору масивного матеріалу для даної конструкції напилюючого пристрою: Тпід=470–770 К та Изм=(-1)–(-3)кВ. Зі збільшенням товщини плівки, швидкості напилення, густини іонного струму та з поліпшенням вакууму критичні значення Тпід та Изм зменшуються.

5. Встановлено, що в якості критерію для визначення ступеню окислення ванадію можливо використовувати відношення інтенсивностей оже-піків $R = I_{VMN} / I_{VM_1}$, які змінюються при окисленні. Для ванадію $R < 1$, а для окисленого ванадію $R > 1$. Для плівок вольфраму аналогічна залежність виявляється в тому, що зі збільшенням концентрації кисню зростає амплітуда оже-піку вольфраму з енергією 163 еВ та зменшується амплітуда оже-піку з енергією 169 еВ; зменшується відношення амплітуди оже-піків $I_W(163)/I_O(510)$ та $I_W(169)/I_O(510)$.

6. Встановлено, що за відпалу конденсатів металів, отриманих термоіонним, резистивним, електронно-променевим та магнетронним методами напилення в умовах промислового вакууму, відбуваються окисно-відновлювальні реакції; при цьому напрямок реакцій знаходиться у згоді з відомими значеннями теплот утворення окисних сполук елементів, що входять в систему.

7. Експериментально виявлені закономірності формування характерних областей в системах конденсат металу V, Cr, Ni, Mo та W –монокристал кремнію. Показано, що після відпалів за температур 653 К в системі конденсат металу–монокристал кремнію існує чотири зони: 1/ поверхня та приповерхневий шар конденсату, збагачені в порівнянні з об"ємом плівки киснем та вуглецем; 2/ власне конденсат металу; 3/ перехідний шар між конденсатом металу та кремнієм; 4/ монокристалічна підкладка (Si). Встановлено, що в залежності від природи металу, складу залишкових газів та температури відпалу можливий розвиток дифузійних процесів, формування силіцидних та окисних фаз. В системі молібден–кремній за температури відпалу 673 К відбувається розвиток дифузійних процесів. В системі хром-

кремній дифузійні процеси проходять з помітною швидкістю за температури відпалу 653 К, формування силіцидів хрому спостерігається за температур відпалу вищих 653 К. В системі вольфрам-кремній розвиток дифузійних процесів приводить до формування твердих розчинів, що реєструються при температурах відпалу 873 К; за температур відпалу 1173 К відбувається формування силіцидів вольфраму. В системі нікель-кремній взаємна дифузія відбувається за температури відпалу 653 К; за температури відпалу 750 К має місце формування силіцидів нікелю.

8. Вперше експериментально встановлено закономірності формування характерних областей в системах конденсат металу V, Cr, Ni, Mo та W -монокристал карбіду кремнію (6H-SiC). Показано, що як і в випадку з підкладкою з монокристалічного кремнію, після відпалу при температурі 673 К в системі плівка металу-монокристал карбіду кремнію існує чотири зони: 1/ поверхня та приповерхневий шар, збагачені в порівнянні з об"ємом плівки киснем та вуглецем; 2/ власне плівка металу; 3/ перехідний шар між плівкою металу та карбідом кремнію; 4/ монокристалічна підкладка (6H-SiC). Встановлено, що в залежності від природи металу, складу залишкових газів та температури відпалу можливий розвиток дифузійних процесів, формування силіцидних, карбідних та окисних фаз. В системі ванадій-карбід кремнію за температури відпалу 1073 К проходить інтенсивний розвиток дифузійних процесів. В системі ванадій-карбід кремнію за температури відпалу 1273 К відбувається взаємна дифузія вуглецю, кремнію та ванадію; за температури відпалу 1473 К відбувається формування силіцидів ванадію. В системі вольфрам-карбід кремнію за температур відпалу 1173 К відбуваються дифузійні процеси. В системі хром-карбід кремнію при температурі відпалу 873 К відбуваються дифузійні процеси; при температурі відпалу 1073 К відбувається формування силіцидів хрому. В системі нікель-карбід кремнію за температури відпалу 750 К відбуваються

дифузійні процеси; за температури відпалу 873 К спостерігається формування силіцидів нікелю. Встановлено, що дифузійні процеси та процеси силіцидоутворення в системі метал (V, Cr, Ni, Mo та W) -монокристалічний карбід кремнію відбуваються за температур більш високих, ніж в системі метал-монокристалічний кремній. Таким чином, в системі метал-монокристалічний карбід кремнію, дифузійні процеси в твердому розчині розвиваються, починаючи з температури 673 К; процеси силіцидоутворення протікають в інтервалі більш високих температур; карбідоутворення не має місця.

9. В зв"язку з необхідністю інтерпретації результатів, отриманих за дослідження розподілу елементів за фазами та станами в системі "конденсована металева плівка - монокристалічна підкладка", був виконаний аналіз можливих причин зміни концентрації кисню за відпалу; аналіз було проведено на основі напівемпіричного методу кластерного розрахунку, модифікованого з частковим нехтуванням диференціальним перекриттям. Для рішення цієї задачі було проведено розрахунок зонної структури окислів (V, Cr, Ni, Mo та W); виявлений у цьому ряду зсув 3d(4d) -орбіталей в високоенергетичну область вказує на посилення хімічного зв"язку в сполуках даного ряду. Знайдений розподіл електронної густини дозволяє пояснити характер електрофізичних властивостей досліджених окислів. Особливості оже-спектрів, отриманих для плівок перехідних металів, обумовлені реалізацією високоспінового стану d-іонів ($\Delta E_{розщ} > \Delta E_{об}$), що виявляється в відносному розщепленні d-орбіталів в кристалічному полі лігандів та у величині обмінного розщеплення для розглянутого ряду окислів. Зміна концентрації кисню в плівках за підвищення температури вакуумного відпалу зумовлена зміною енергії зв"язку в ряду V, Cr, Ni, Mo та W.

10. На основі досліджень елементного складу, хімічного стану та фізичних властивостей моно- та біметалевих

вакуумних конденсатів та межі розділу метал-напівпровідник були розроблені технології отримання та термічної обробки металевих електродів інтегральних матриць сегнетоп"єзоелектричних запам"ятовуючих елементів багатократнопрограмуючих сталих та напівсталих запам"ятовуючих пристроїв на основі двошарових композицій ванадій-алюміній та ніхром-алюміній; двошарових конденсатів термоіонного хрому-нікелю для серійного виробництва датчиків тиску /сили вибухової хвилі/; двошарових конденсатів хром-нікель і тантал-нікель для датчиків швидкості повітряних та рідинних струменів; чутливих елементів датчиків та болометричних пристроїв на основі конденсатів ніхрому; конденсатів молібдену, отриманих термоіонним напиленням для металевих електродів твердотільних матриць на кремнії; шарів окислів ванадію VO_2 та V_2O_5 методом реактивного магнетронного розпилення ванадію в киснево-аргонних сумішах на різних підкладках; металевих електродів світлодіодів на основі карбіду кремнію (6Н-SiC).

Основні твердження дисертації опубліковані в наступних роботах:

1. Белевский В.Л., Гермаш Л.П., Костин Е.Г., Сидоренко С.И. Коррозионная стойкость металлических пленок, полученных термоионным методом // Электронная техника. Сер. Материалы. - 1977. - Вып. 5/84/. - С.92-94.

2. Гермаш Л.П., Сидоренко С.И., Сердюкова Н.В. Исследование влияния термической обработки на свойства двухслойных металлических пленок // Электронная техника. Сер. Материалы.- 1977. - Вып. 5/84/. - С.48-56.

3. Гермаш Л.П., Костин Е.Г., Сидоренко С.И. Коррозионная стойкость тонких металлических пленок // Получение и свойства тонких металлических пленок // Киев: ИПМ АН УССР, 1977. - С.70-77.

4. Гермаш Л.П., Кит В.И., Мартынюк А.В. и др. Особенности металлизации керамики ЦТС-19 // Тонкие пленки в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем. - Тбилиси: ТГУ, 1981. - 284 с.

5. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Сидоренко С.И. Термообработка пленок нихрома, полученных термоионным методом // Тонкие пленки в производстве полупроводниковых приборов и интегральных схем. - Тбилиси: ТГУ, 1981. - 284 с.

6. Гермаш Л.П. Нанесение металлических пленок на сегнетопьезокерамику // Получение и свойства тонких пленок. - Киев: ИПМ АН УССР, 1981. - С.83-86.

7. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Макогон Ю.Н., Сидоренко С.И. Исследование влияния термической обработки на свойства молибденовых пленок, полученных термоионным методом // Получение и свойства тонких пленок. - Киев: ИПМ АН УССР, 1981. - С.87-90.

8. Белевский В.П., Гермаш Л.П., Сидоренко С.И. Получение чистых пленок хрома методом "геттерного" осаждения // Электронная техника. Сер. Материалы. - 1982. - Вып. 2. - С.18-19.

9. Белоус М.В., Гермаш Л.П. Сидоренко С.И. Датчик-измеритель истинной скорости воздушных и жидкостных потоков // Приборостроение. - Киев: Издательство "Техника", 1984. - Вып. 36. - С.3-5.

10. Белоус М.В., Гермаш Л.П. Усовершенствованная технология изготовления ИС на сегнетопьезокерамике // Актуальные проблемы радиофизики. - Киев: КГУ, 1985. - 145 с.

11. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Некрасова И.М., Сидоренко С.И. Двухслойная композиция для получения высоконадежных межсоединений в интегральных схемах // Диэлектрики и полупроводники. - 1986. - Вып. 29. - С.67-69.

12. Гермаш Л.П., Бугаенко Л.П., Сидоренко С.И. и др. Действие микроскопических грибов на вакуумные конденсаты металлов // Изв. АН СССР. Защита металлов. - 1986. - Вып. 5. - С.792-794.

13. Гермаш Л.П., Некрасова И.М., Сидоренко С.И., Сердюкова Н.В. Влияние термической обработки на двухслойные металлические композиции // Диэлектрики и полупроводники. - 1986. - Вып. 29. - С.21-24.

14. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Некрасова И.М., Сидоренко С.И. Структура, фазовый состав и свойства конденсатов нихрома, получ нных различными методами // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1987. - Вып. 9. - С.104-108.

15. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Некрасова И.М., Сидоренко С.И. Структура и концентрационные неоднородности в вакуумных конденсатах молибдена // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1987. - Вып. 9. - С.56-62.

16. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Киселев В.С., Алтайский Ю.М. Тонкие пленки никеля и титана на поверхности монокристалла карбида кремния // Электронные свойства границ зерен в металлах и полупроводниках. - Воронеж: ВГУ, - 1987. - 155 с.

17. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Сидоренко С.И., Крат Л.Н. Исследование процессов формирования оксидов на поверхности конденсатов вольфрама // Электронное строение и свойства оксидов, фторидов и халькогенидов. - Одесса: ОГУ, 1987. - 95 с.

18. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Сидоренко С.И. Фазообразование в тонкопленочных системах ПМК металлов с тугоплавкими металлами // Современные методы физико-химического анализа новых материалов для микроэлектроники на основе металлических систем и тугоплавких соединений. - Одесса-Киев: ИПМ АН УССР, 1987. - 120 с.

19. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Якубцов О.А. Оксидообразование в тонких пленках вольфрама, полученных вакуумными методами осаждения // Новые материалы для микроэлектроники. - Киев: ИПМ АН УССР, 1988. - С.56-59.

20. Гермаш Л.П., Богданова А.Ф., Кузнецов М.А. и др. Особенности отжига дефектов структуры в конденсатах молибдена // Диэлектрики и полупроводники. - 1986. - Вып. 34. - С.101-105.

21. Гермаш Л.П., Крутько А.А., Сидоренко С.И. Твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках V-Al и Ti-Al // Диагностика поверхности ионными пучками. - Донецк: ДГУ, 1988. - 154 с.

22. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Вернигора Л.А., Якубцов О.А. Исследование вакуумных конденсатов ванадия методами оже-электронной и вторичной ионной масс-спектрометрии // Новые материалы и новые технологические процессы в микроэлектронике. - Киев: ИПМ АН УССР, 1989. - С.23-29.

23. Гермаш Л.П., Крутько А.А., Сидоренко С.И. и др. Пьезоэлектрический датчик с металлическими электродами // Диэлектрики и полупроводники. - 1989. - Вып. 35. - С.21-26.

24. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Крутько А.А. Анализ состава конденсатов ванадия, полученных методами вакуумного осаждения // Диагностика поверхности ионными пучками. - М.: МАИ, 1990. - 280 с.

25. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Крутько А.А., Якубцов О.А. Изучение тонких слоев ванадия методами оже-электронной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии // Диэлектрики и полупроводники. - 1990. - Вып. 37. - С.87-90.

26. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Крутько А.А., Якубцов О.А. Взаимодействие конденсатов ванадия с остаточной атмосферой при вакуумном напылении // Изв. АН СССР. Металлы. - 1990. - Т.39. - №4. - С.38-39.

27. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Крутько А.А., Якубцов О.А. Концентрационные неоднородности в конденсатах вольфрама, полученных электронно-лучевым и магнетронным методами осаждения // Диэлектрики и полупроводники. - 1990. - Вып. 38. - С.71-74.

28. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Крутько А.А., Сава В.И. Формирование пленок вольфрама и исследование их методами оже-спектроскопии и масс-спектрометрии // Физика низкотемпературной плазмы: Материалы УIII Всесоюзной конф. - Минск: МРИ, 1991. - С.122-123.

29. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Крутько А.А., Якубцов О.А. Оксидообразование и перераспределение кислорода между фазами в тонких пленках вольфрама // Изв. АН СССР. Металлы. - 1991. - Вып. 5. - С.185-186.

30. Белоус М.В., Гермаш Л.П., Котенко И.Е., Сидоренко С.И. Оксидообразование в конденсатах хрома при повышенных температурах // Изв. АН СССР. Металлы. - 1992. - №1. - С.69-70.

31. Belous M.V., Germash L.P., Molchanovskii O.T.A. Auger spectroscopy study of thin vanadium films deposited on the SiO singlecrystal // Tenth Symposium Record of Allov Semiconductor Physics and Electronics (AS'Ecs-10) / Japan. - 1991, - N11-15, - P.321-328.

32. Belous M.V., Germash L.P., Krootko A.A et all. AUGER and SIMS analysis of vacuum condensates of tungsten obtained by different methods of condensation // Proceedinos of 4th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA 91) / Budapest, - 1991, - NTO-57/P, - P.304.

33. Гермаш Л.П., Самофалов К.Г., Мартынюк Я.В. и др. Запоминающая матрица // А.с. №2667055. Заявлено 26.09.78.

34. Гермаш Л.П., Самофалов К.Г., Мартынюк Я.В. и др. Запоминающая матрица // А.с. №2794475. Заявлено 10.07.79.

35. Гермаш Л.П., Самофалов К.Г., Мартынюк Я.В. и др. Способ изготовления пьезоэлектрического элемента // Заявка №4693997/21/070960. Заявлено 22.05.89.

Ав 27.531

КПИ.04.03.93.Зак.204-100.