

УДК 537.226

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ
ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ
АЛМАЗОПОДОБНЫХ И
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**М.С. Афанасьев, П.А. Лучников*, А.Ю. Митягин,
Г.В. ЧучеваФилиал института радиоэлектроники
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино
*Московский государственный технический
университет радиотехники, электроники и автоматики
E-mail: g_chucheva@mail.ru; fisika@mail.ru;
alexandr-mityagin@yandex.ru;
egorov@ipmt-hpm.ac.ru

Исследованы возможности формирования гетероструктур на основе алмазоподобных и сегнетоэлектрических материалов. Определены оптимальные технологические условия формирования структур. Проведен анализ кристаллической структуры и фазового состава алмазоподобных и сегнетоэлектрических пленок. Показано, что формирование двухслойной гетероструктуры с алмазоподобным слоем при температуре подложки выше 700 °С перовскитный слой не обладает сегнетоэлектрическими свойствами.

Ключевые слова:

Гетероструктура, сегнетоэлектрическая пленка, алмазоподобная пленка, ВЧ-распыление.

Введение

Прогресс развития устройств СВЧ электроники связан не только с уменьшением геометрических размеров элементов электронных схем, но и с повышением качественных характеристик на основе новых эффектов и материалов [1]. В этой связи в последние годы ведется интенсивный поиск новых функциональных материалов и способов изменения свойств у известных материалов за счет создания комбинаций пленочных слоев – гетероструктур. Сегнетоэлектрики и алмазоподобные материалы в пленочном состоянии вызывают особый интерес в связи с перспективами создания на их основе различных устройств СВЧ электроники и элементов энергонезависимой памяти [2]. Сочетание алмазоподобных пленок (АП) с сегнетоэлектрическими слоями позволяет создавать эффективные активные элементы электроники с повышенным быстродействием при минимальных потерях мощности. Так, использование сегнетоэлектрических и алмазных пленок в конструкции линий задержки расширяет диапазон рабочих частот до

Афанасьев Михаил Сергеевич, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаб. № 251 Фрязинского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук.

E-mail:

michaela2005@yandex.ru

Область научных интересов: тонкие пленки, нанoeлектроника, физика полупроводников.

Лучников Петр Александрович, зав. лабораторией технологических исследований НИИ «Информатика» Московского государственного технического университета радиотехники, электроники и автоматик.

E-mail: fisika@mail.ru

Область научных интересов: микроэлектроника, материаловедение.

Митягин Александр Юрьевич, д-р физ.-мат. наук, глав. науч. сотр. Фрязинского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук.

E-mail:

alexandr-mityagin@yandex.ru

Область научных интересов: физика полупроводников, спиновой и ионный транспорт, магнитные полупроводники.

Чучева Галина Викторовна, д-р физ.-мат. наук, зав. лабораторией № 251 Фрязинского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук.

E-mail: g_chucheva@mail.ru

Область научных интересов: микроэлектроника, физика полупроводников и диэлектриков, электронно-ионные явления на границе раздела полупроводник/диэлектрик и полупроводник/полупроводник.

80,0 ГГц и снижает прямые потери до 1,0 дБ при возможном увеличении предельной мощности входного сигнала до 3,0 дБ [3].

Основные физические свойства алмазоподобных плёнок (АП), определяющие возможность их практического применения: высокие механические характеристики и теплопроводность (в 5 раз выше, чем у меди) в сочетании с высокой электрической прочностью и низкой диэлектрической проницаемостью.

Сегнетоэлектрические пленки имеют высокую диэлектрическую проницаемость > 1000 и малый тангенс угла диэлектрических потерь, который не превышает $\sim 10^{-3}$ на частотах до 50 ГГц, а также высокое напряжение пробоя, не менее 10^6 В/см. При их использовании в управляемых конденсаторах они обеспечивают коэффициент управления емкостью на уровне 2,5...3,0 в слабых электрических полях при малой постоянной времени переключения поляризации $\sim 10^{-9}$ с.

Свойства получаемых гетероструктур на основе пленок во многом определяется их совместимостью при формировании гетероструктуры, т. е. технологическими режимами и последовательностью нанесения слоев, а также возникающими механическими напряжениями в получаемых слоях. Известен ряд методов формирования тонких пленок путем конденсации слоя на твердой поверхности из реакционной газовой среды ВЧ-разряда при использовании в качестве источника газовой фазы продуктов распыляемого исходного вещества мишени органической или неорганической природы [4].

В настоящей работе проведены исследования по определению основных технологических условий формирования слоистых гетероструктур на основе сегнетоэлектрических и алмазоподобных материалов.

Получение алмазоподобных пленок

Пленки наносились на монокристаллическую кремниевую подложку CVD методом. Данный метод позволяет эффективно управлять параметрами процесса формирования пленок, а именно: изменять остаточное давление в диапазоне 0,8...1,33 Па ($6 \cdot 10^{-3}$... $1 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст.); температуру подложки в диапазоне 500...900 °С;

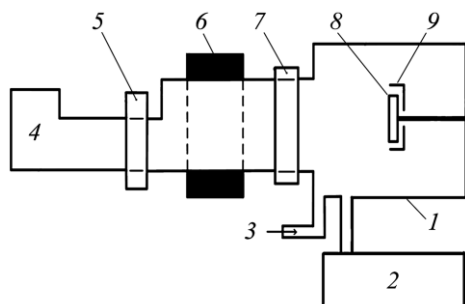


Рис. 1. Схема установки для формирования алмазоподобных пленок в плазме газоразряда низкого давления: 1) реакционная вакуумная камера; 2) система вакуумной откачки; 3) ввод подачи рабочего газа; 4) СВЧ магнетрон; 5) циркулятор; 6) соленоид; 7) окно, прозрачное для излучения СВЧ; 8) подложка; 9) нагреватель подложки

В вакуумной реакционной камере – 1, представляющей цилиндр, установлен нагреваемый держатель подложки – 9 с подложкой – 8, который может перемещаться вдоль оси реакционной камеры. Температура подложки – 8 контролируется с точностью ± 3 °С. Вакуумная система – 2 обеспечивает остаточное давление в реакционной камере не выше $\sim 6,7 \cdot 10^{-3}$ Па. Система подачи реакционной смеси – 3 позволяет одновременно использовать несколько видов рабочих сред. В качестве источника излучения используется магнетрон М-105, работающий на частоте 2,45 ГГц с максимальной мощностью 300 Вт. Цирку-

ратуру подложки в диапазоне 500...900 °С; мощность излучения газоразряда в диапазоне 50...300 Вт; использовать различные газовые и жидкие реакционные среды. Технология формирования пленок на подложке осуществляется путем разложения в СВЧ-разряде газовой смеси $\text{CH}_4\text{-H}_2$ при концентрации 2 % CH_4 -98 % H_2 и остаточном давлении $\sim 0,27$ Па с последующим осаждением алмазоподобного слоя (выращивание) при высокой температуре подложки.

На рис. 1 схематически представлена установка для получения алмазоподобных пленок в плазме газоразряда низкого давления, которая состоит из реакционной камеры – 1, системы вакуумной откачки – 2, газовой системы подачи реакционной смеси – 3, магнетрона – 4, циркулятора – 5, соленоида – 6, диэлектрического окна – 7, прозрачного для прохождения излучения СВЧ магнетрона.

лятор – 5 гасит отраженную волну магнетрона – 4. Зона газового разряда в реакционной камере находится на расстоянии 80 мм от диэлектрического окна – 7. Для стабилизации газового разряда используется соленоид – 6 с магнитным полем 2,5 Тл.

Методика напыления

Перед началом процесса осаждения АП давление в реакционной вакуумной камере – 1 установки рис. 1 понижается до значения $\sim 9 \cdot 10^{-3}$ Па при помощи вакуумной системы – 2. В это время подложка – 8 нагревается до заданной температуры (500...900 °С). Затем включается магнетрон – 4 при мощности излучения генератора 200 Вт и в камеру – 1 напускается рабочая газовая смесь состава $\text{CH}_4\text{-H}_2$ до остаточного давления в пределах 0,14...0,4 Па. Под воздействием излучения магнетрона в камере – 1 зажигается ВЧ-плазма разряда, в которой протекают реакции ионизации и разложения рабочей газовой смеси $\text{CH}_4\text{-H}_2$. Вследствие плазмохимических реакций на подложке из монокристаллического кремния КДБ-12 с ориентацией [100] осаждается алмазоподобное покрытие. Время нанесения алмазоподобного покрытия определяется от заданной величины толщины наносимого слоя пленки и составляет 50...120 мин.

Для контроля толщины получаемой АП использовался ряд методов. При толщине алмазоподобной пленки превышающей 1 мкм использовался интерференционный метод, реализованный в микроскопе «МИИ-4», на длине световой волны $\lambda = 605$ нм с абсолютной погрешностью, не превышающей 20 нм. Пленки нанометровых толщин контролировались с помощью электронного и атомно-силового микроскопов.

Структура алмазоподобных пленок контролировалась с помощью дифрактограмм и электронограмм, снятых на установке ДРОН-4, а также по $\text{CuK}\alpha$ -излучению.

Экспериментально установлено, что получаемые в СВЧ-плазме разряда пленки алмазоподобной структуры формируются при разложении газовой смеси $\text{CH}_4\text{-H}_2$ с концентрацией 2 % CH_4 -98 % H_2 при остаточном давлении $\sim 0,27$ Па и температуре подложки ~ 900 °С. Рентгенографические исследования полученных АП показали, что их структура имеет компоненты кубического алмаза с преимущественной ориентацией [100].

Диэлектрическая проницаемость АП покрытий составляет значение ~ 5 при теплопроводности $\sim 6,7$ Вт/см·К.

На втором этапе технологического процесса формирования планарной гетероструктуры осуществляется нанесение слоя пленки перовскитной структуры, обладающей сегнетоэлектрическими свойствами, на нанесенный ранее на подложке алмазоподобный слой.

Получение сегнетоэлектрических пленок

Перовскитные сегнетоэлектрические пленки формировались методом высокочастотного (ВЧ) реактивного распыления исходной перовскитной мишени состава $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (BST) в атмосфере кислорода [5]. Основным преимуществом такого метода является возможность напыления структурно совершенных пленок оксидов металла с сохранением стехиометрии по кислороду. Метод обладает широкими возможностями по изменению режимов роста (температура, давление кислорода, скорость роста, геометрия размещения подложки относительно ВЧ-электрода).

Конструкция установки напыления схематично представлена на рис. 2. Вакуумная камера напыления – 1 представляет собой цилиндр из нержавеющей стали, на основании которого закреплен внешний ВЧ-электрод. Вакуумная система соединяется с насосом откачки – 8. Рабочий газ аргон Ar или кислород O_2 подается из баллона через ввод – 2 в камеру – 1. Керамическая мишень – 3 приклеивается клеем К 400 к диэлектрическому окну – 7. Клей К 400 имеет наполнитель из нитрида бора, что обеспечивает высокую теплопроводность между катодом и мишенью – 3. Это защищает последнюю от перегрева и растрескивания. Керамическая мишень – 3 состава $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (BST) имеет диаметр 47 мм и толщину 3,5 мм. Диэлектрическое окно – 7 состоит из оксида бериллия диаметром 60 мм. Для оптического контроля плазмы ВЧ-разряда реактивной газовой среды в рабочей камере – 1 и визуализации процесса напыления используется кварцевое окно – 9.

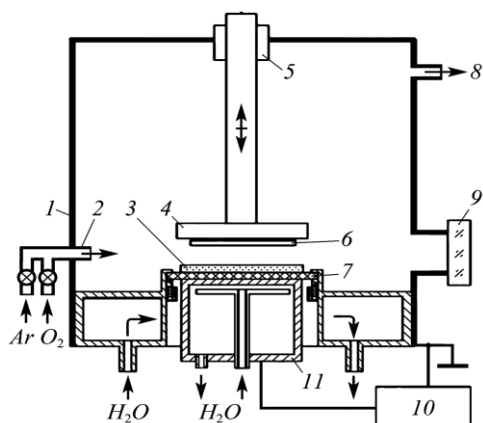


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для напыления сегнетоэлектрических пленок: 1) вакуумная камера; 2) ввод рабочего газа; 3) керамическая мишень; 4) подложкодержатель с нагревателем; 5) вакуумное уплотнение; 6) подложка; 7) диэлектрическое окно ВЧ-излучения; 8) вакуумная откачка; 9) кварцевое окно; 10) ВЧ-генератор; 11) коаксиальный ввод ВЧ-мощности

Подложка – 6 в камере – 1 (рис. 2) закрепляется на резистивном нагревателе – 4 с платиновой спиралью. Нагреватель с подложкой может перемещаться относительно мишени соосно посредством манипулятора, снабженного вакуумным уплотнением – 5. В качестве источника ВЧ-разряда используется высокочастотный генератор УВ-1, переменное напряжение которого с частотой 13,56 МГц подводится к коаксиальному ВЧ-электроду – 11. Задающий кварцевый генератор с первым каскадом усиления выполнены в отдельном корпусе. Буферный усилитель собран на четырех лампах ГУ-50 с выходным каскадом на двух лампах ГУ-80. В качестве согласующего устройства использовался «П» контур с регулируемой индуктивностью и емкостями. Управление выходной мощностью, подводимой к ВЧ-электроду, осуществляется путем изменением сигнала на задающим кварцевом генераторе.

Методика напыления

В вакуумной камере – 1 (рис. 1) подложка – 6 закрепляется на нагревателе – 4 при помощи держателя, выполненного из нержавеющей стали толщиной 0,3 мм.

В исходном состоянии рабочая камера – 1 установки (рис. 1) закрывается герметично и затем с помощью форвакуумного насоса Trivac D30A достигается вакуум ~ 10 Па. Далее в камеру – 1 через ввод – 2 подается кислород марки ОСЧ до достижения в камере остаточного давления ~ 60 Па. Скорость технологической продувки кислородом в камере – 1 составляет $0,4 \pm 0,01$ л/мин. Контроль остаточного давления осуществляется автоматически с помощью системы регулятора расхода газа РРГ-3 с точностью $\pm 0,1$ Па. По достижении необходимого давления включается блок питания нагревателя. Контроль и поддержание температуры подложки осуществляется автоматически при помощи микропроцессорного измерителя ТРМ-101 с точностью ± 5 °С. Подложка нагревается до $400 \dots 420$ °С и выдерживается при этой температуре ~ 5 мин. Затем включается блок питания ВЧ-генератора и в рабочем объеме вакуумной камеры – 1 между мишенью – 3 и подложкой – 6 в газовой среде кислорода зажигается ВЧ-плазма. Нагреватель подложки – 4 остается включенным до конца процесса нанесения перовскитной пленки на подложку. Температура подложки – 6 в процессе напыления выдерживается близкой ~ 620 °С. Однако возможны отклонения этой температуры в диапазоне $500 \dots 800$ °С из-за нестабильности режима ВЧ-разряда и давления в камере. Для наиболее оптимального технологического режима нанесения пленки расстояние мишень–подложка составляет ~ 12 мм.

Процесс получения пленок включает два этапа. На первом этапе проводится процесс напыления основного слоя пленки в кислороде перовскитной структуры, который в зависимости от требуемой её толщины может продолжаться 2...10 мин. На втором этапе осуществляется термообработка осажденной пленки в атмосфере кислорода, т. е. насыщение кислородом для восстановления полного стехиометрического состава структуры. Для этого ВЧ-генератор – 11 и нагреватель подложки – 4 выключаются, закрывается вакуумный вентиль откачки – 8, а давление в камере увеличивается посредством напуска в неё кислорода через ввод – 2 до значений ~ 103 Па. Далее в течение 2 часов подложка – 6 охлаждается естественным путем до комнатной температуры.

Исследование кристаллической структуры, фазового состава и качества структуры полученных сегнетоэлектрических пленок проводилось методом рентгеноструктурного анализа, что позволяло идентифицировать структурные компоненты в стехиометрическом составе полу-

ченных перовскитных пленок по набору в их структуре межплоскостных расстояний согласно относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме.

Характерный вид дифрактограмм пленок, полученных методом ВЧ-распыления, представлен на рис. 3, где на рис. 3, а представлена рентгенограмма сегнетоэлектрической плёнки полного стехиометрического состава $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ с ориентацией [100]. На рис. 3, б представлена

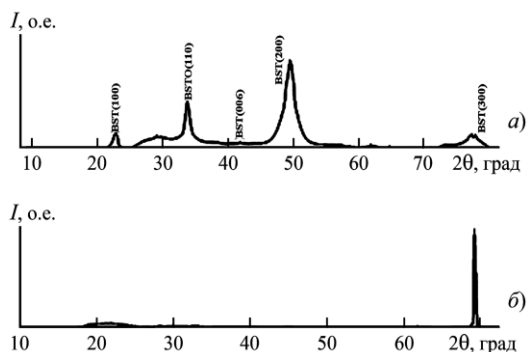


Рис. 3. Рентгенограмма сегнетоэлектрической перовскитной плёнки BST толщиной 0,8 мкм, осажденной при температуре подложки: а) 620 °С и б) 750 °С

камере $\sim 1,2 \cdot 10^{-2}$ Па и температура подложки ~ 620 °С при напряжении катод–анод 250 В. Диэлектрическая проницаемость таких сегнетоэлектрических пленок составляет ~ 720 , а коэффициент управления емкостью конденсатора на их основе составляет $\sim 1,5$.

Здесь при формировании этой пленки, возможно протекают процессы распыления алмазоподобного материала под воздействием высокой температуры.

Технологические исследования процесса формирования в ВЧ-плазме разряда пленок перовскитной структуры состава $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, показали, что наиболее оптимальными режимами их нанесения являются: остаточное давление кислорода в

Выводы

Рассмотренные выше технологические методы хорошо совмещаются в едином технологическом цикле формирования слоистых гетероструктур на основе алмазоподобных и сегнетоэлектрических материалов путем выбора оптимальных режимов их формирования и состава реакционной среды для каждого наносимого слоя при допустимых температурах.

Гетероструктуры могут выполняться многослойными с высокой технологической совместимостью в сочетании с электропроводящими слоями металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации г/к № 16.513.11.3072.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. – Ростов на Дону: ЮНЦ РАН, 2008. – 224 с.
2. Воротилов К.А., Мухортов В.М., Сигов А.С. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2011. – 175 с.
3. Афанасьев М.С., Митягин А.Ю., Чучева Г.В. Перестраиваемая линия задержки сигнала СВЧ-диапазона на основе сегнетоэлектрических и алмазных пленок // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2010. – Т. 87. – № 3. – С. 3–6.
4. Иванов В.И., Лучников П.А., Сигов А.С. Ионные технологии в производстве изделий электронной техники / под ред. чл.-корр. РАН А.С. Сигова. – М.: Энергоатомиздат, 2010. – 206 с.
5. Афанасьев М.С., Иванов М.С. Особенности формирования тонких сегнетоэлектрических пленок $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ на различных подложках методом высокочастотного распыления // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 1259–1262.

Поступила 12.01.2012 г.