

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. 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. Чучева

Филиал 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, алмазопобная 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 - гетроструктур. 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 плёнок (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 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 ~  $10^{-3}$  на частотах до 50 ГГц, а также высокое напряжение пробоя, не менее  $10^6$  В/см. При их использовании в управляемых кондесаторах они обеспечивают коэффициент управления емкостью на уровне 2,5...3,0 в слабых электрических полях при малой постоянной времени переключения поляризации ~  $10^{-9}$  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 (6·10<sup>-3</sup>...1·10<sup>-4</sup> мм.рт.ст.); тем-



Рис. 1. Схема установки для формирования алмазоподобных пленок в плазме газового разряда 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

пературу подложки в диапазоне 500...900 °C; мощность излучения газового разряда 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 СН<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> при концентрации 2 % СН<sub>4</sub>-98 % H<sub>2</sub> и остаточном давлении ~ 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 газового разряда 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 про-

хождения излучения СВЧ магнетрона. 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  $\pm 3$  °C. Вакуумная система – 2 обеспечивает остаточное давление в реакционной камере не выше ~ 6,7 · 10<sup>-3</sup> 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-

Серия 5. Инженерные науки

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 ~  $9 \cdot 10^{-3}$  Па при помощи вакуумной системы – 2. В это время подложка – 8 нагревается до заданной температуры (500...900 °C). Затем включается магнетрон – 4 при мощности излучения генератора 200 Вт и в камеру – 1 напускается рабочая газовая смесь состава CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. 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 Cu*Kα*-излучению.

Экспериментально установлено, что получаемые в СВЧ-плазме разряда пленки алмазоподобной структуры формируются при разложении газовой смеси  $CH_4$ - $H_2$  с концентрацией 2 %  $CH_4$ -98 %  $H_2$  при остаточном давлении ~ 0,27 Па и температуре подложки ~ 900 °C. 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 ~ 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 Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub> (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<sub>2</sub> 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 Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) имеет диаметр 47 мм и толщину 3,5 мм. Диэлектрическое окно – 7 состоит из оксида бериллия диаметром 60 мм. Для оптического контроля плазмы BЧ-разряда реактивной газовой среды в рабочей камере – 1 и визуализации процесса напыления используется кварцевое окно – 9.

Серия 5. Инженерные науки



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 ВЧизлучения; 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, переменнапряжение которого с ное частотой 13,56 МГц подводится к коаксиальному ВЧэлектроду – 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 регулируемыми 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 ± 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 °C. Подложка нагревается до 400...420 °C 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 ВЧплазма. Нагреватель подложки – 4 остается включенным до конца процесса нанесения перовскитной пленки на подложке. Температура подложки – 6 в процессе напыления выдерживается близкой ~ 620 °C. Однако возможны отклонения этой температуры в диапазоне 500...800 °C изза 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 проводились методом рентгеноструктурного анализа, что позволяло идентифицировать структурные компоненты в стехиометрическом составе полученных 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* представ-



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

лена рентгенограмма пленки, осажденной при температуре подложки 750 °С, которая показывает отсутствие стехиометрического состава соответствующего для перовскитной пленки с сегнетоэлектрическими свойствами. 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<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub>, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, показали, что наиболее оптимальными режимами их нанесения являются: остаточное давление кислорода в

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

### 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<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> на различных подложках методом высокочастотного распыления // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1259–1262.

Поступила 12.01.2012 г.

Серия 5. Инженерные науки