

Д.И.Чернобровкин, С.А.Кутолин, В.В.Волкова, И.Д.Мишанин,
М.Н.Лиганов

ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ И ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ КОНДЕНСАЦИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ МИКРОСХЕМ

Основные свойства, качество и надежность тонкопленочных конденсаторов интегральных микросхем в первую очередь зависят от материалов и технологических процессов напыления диэлектрических пленок [1]. В связи с этим для тонкопленочной микроэлектроники очень важна разработка критериев выбора эффективных материалов и оптимальной технологии.

Особую практическую ценность представляют исследования зависимости параметров пленок от технологии испарения сложных соединений редкоземельных элементов металлного типа, на основе которых можно получать конденсаторы с повышенной удельной емкостью [2] - [3].

Как показали исследования [4], окислы редкоземельных элементов (РЗЭ), обладая диэлектрической проницаемостью 10-20 при ширине запрещенной зоны 4,5-5,4 эВ, являются хорошими диэлектриками. Однако для данных окислов характерны сравнительно невысокие значения удельного сопротивления $10^{10}-10^{13}$ Ом·см и существенная зависимость электропроводности от температуры в области 240-1300°C (для некоторых из них). Это можно объяснить полярным эффектом (возможностью перехода диэлектрика скачкообразно в проводящее состояние), если значение кажущейся энергии активации электропроводности невелико и составляет примерно 0,8-1,8 эВ [5]. Следовательно, полярный эффект может служить показателем годности (перспективности) определенного материала в качестве диэлектрика.

Если полярный эффект для данного окисла велик, то отношение значения кажущейся энергии активации электропроводности E_a к ширине запрещенной зоны окисла E_g составляет величину менее 0,5, такой материал непригоден для изготовления емкостных элементов с высокими электрофизическими показателями. Однако он пригоден для изготовления бистабильных или астабильных элементов, что подтверждается результатами экспериментов.

Как видно из табл. I, в которой приведены физико-химические и оптические свойства некоторых окислов РЗМ, окислы неодима, лантана диспрозия, гольмия, иттербия имеют коэффициент полярного эффекта

$\epsilon_0 - \epsilon_a / E_g$ более 0,5. Они нашли практическое применение в качестве диэлектрика конденсаторов [2], [3], [6], [9] - [11]. На основе окислов титана, празеодима, европия, имеющих $K_n < 0,5$, получены переключающие устройства с $N_{\text{УС}}$ - образными характеристиками [13].

Т а б л и ц а I

Оксид	Диэлектрическая проницаемость ($f = 1 \text{ кгц}$)	Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	Энергия активации электропроводности E_a , эВ	Коэффициент поляронного эффекта K_n	Практическое использование
UO_2	16-20	5,4	2,86	0,53	емкостные элементы
ZrO_2	15,0	5,0	2,68	0,53	то же
HfO_2	11,5	4,98	3,08	0,62	- " -
ThO_2	14,0	5,0	2,84	0,57	- " -
Yb_2O_3	11,0	5,2	2,99	0,58	- " -
Pr_6O_{11}	20,0	4,5	1,2	0,27	переключающие элементы
Pa_2O_3	8,0	4,6	1,84	0,4	то же
K_2O_3	10,5	4,9	0,86	0,18	- " -

Таким образом, коэффициент поляронного эффекта $K_n = \frac{E_a}{E_g}$ может служить одним из критериев выбора материалов для диэлектрика тонкопленочных элементов и сложных кислородных соединений РЗЭ металлического типа, таких как скандиаты, цирконаты, алюминаты и т.п. Данные соединения являются тугоплавкими ($T_{\text{пл}}$ более 2100°K), имеют пикнометрическую плотность порядка $6-7 \text{ г/см}^3$, большинство из них обладают структурой типа перовскита. Величина диэлектрической проницаемости соединений как и для окислов РЗЭ составляет $10-20$, а удельное сопротивление $10^{15} - 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что на $2-5$ порядков выше.

С помощью оптических исследований были определены значения энергии активации E_0 локализованного состояния зоны проводимости соединений. Установлено [8], что для аморфных веществ величина E_0 равна значению кажущейся энергии активации E_a . Следовательно, для цирконатов, алюминатов и скандиатов $E_0 = E_a = 2,5-2,8 \text{ эВ}$,

а для боратов и двойного бората стронция-диспрозия эти величины равны соответственно 2,3 и 1,8 эВ. Величину E_g можно рассчитать из известной квадратичной зависимости коэффициента поглощения α с энергией фотона для прямых переходов: $\alpha^2 = A(h\nu - E_g)$. Таким образом можно определить коэффициент поляронного эффекта K_n для исследуемых материалов и по его величине сделать заключение об эффективности применения их в качестве диэлектрика емкостных элементов. В частности, для алюминатов, цирконатов и скандиатов РЗЭ $K_n \geq 0,5$, а электрофизические характеристики и стабильность конденсаторов на их основе более высокие, чем на основе боратов, имеющих $K_n \leq 0,5$.

Другим критерием выбора материалов в качестве диэлектрика емкостных элементов может быть величина упорядоченной электронной поляризации η (отношение электронной поляризации к полной поляризации соединения):

$$\eta = \frac{\rho_{эл}}{\rho_{полн}} = \frac{(\eta^2 - 1)}{(\eta^2 + 1)} \left(\frac{\epsilon' + 2}{\epsilon' - 1} \right), \quad (I)$$

где η - показатель преломления;

ϵ' - диэлектрическая проницаемость соединения.

Чем ближе величина η к единице, тем выше эффективность использования данного материала в качестве диэлектрика конденсатора (табл. 2). В табл. 2 указаны физико-химические критерии перспективного применения металлных соединений на основе окислов РЗМ в качестве диэлектрика емкостных элементов.

Т а б л и ц а 2

Ма- териал	Коэффи- циент поля- ронно- го эф- фекта K_n	Фактор упоря- дочен- ной элек- тричес- кой по- ляриза- ции η	Электрофизические свойства пленок				Приме- чание
			ϵ ($f=1\text{кгц}$)	$\text{tg } \delta$	$E_{пр}$ В/см	$C_{уд}$ мкф/см ²	
$YScO_3$	0,54	0,68	12-14	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	$(1-5) \cdot 10^6$	0,03-0,1	перс- пектив- но
$NdAlO_3$	0,52	0,70	14-22	$(1-3) \cdot 10^{-3}$	$(1-3) \cdot 10^6$	0,05-0,15	то же
$Ho_2Zr_2O_7$	0,52	0,70	16-26	$(1-6) \cdot 10^{-3}$	$(1-5) \cdot 10^6$	0,05-0,2	"-

$LnBO_3$	0,48	0,50	10-12	$(3-10) \cdot 10^{-3}$	$(0,5-1) \cdot 10^6$	0,01-0,03	менее перспективно
$Dy_2S_2(BO_3)_2$	0,38	0,50	9-12	$(3-10) \cdot 10^{-3}$	$(0,5-1) \cdot 10^6$	0,01-0,04	то же
Pz_6O_{11}	0,27	0,40	10-60	$(1-10) \cdot 10^{-2}$	$(0,1-1) \cdot 10^5$	не стабильна	не перспективно
Tb_2O_3	0,18	0,36	9-12	нет воспроизводимости		-"-	то же

На основании результатов расчета и полученных экспериментальных данных установлено, что наиболее перспективными материалами для диэлектрика тонкопленочных конденсаторов являются: скандиат иттрия ($YScO_3$), цирконат гольмия ($HO_2Zr_2O_7$) и алюминат неодима ($NdAlO_3$).

В работе [3] рассматриваются технология напыления и электрофизические характеристики тонкопленочных конденсаторов на основе соединений редкоземельных элементов металлнатного типа. В данной работе анализировалось влияние величины вакуума, скорости конденсации, температуры подложки в процессе напыления на диэлектрическую проницаемость ϵ тонких пленок. Исследовались диэлектрические пленки на основе алюмината неодима ($NdAlO_3$), цирконата гольмия ($HO_2Zr_2O_7$), скандиата иттрия ($YScO_3$). Результаты исследований всех материалов хорошо согласуются, поэтому далее рассматриваются пленки алюмината неодима.

Технология получения и параметры пленок исследовались на промышленном оборудовании (вакуумные установки типа УВН-2М-1, УВН-2М-2) и с помощью современных измерительных приборов (ИЗ-4, Р-571, ИСТА-1, КИТ-1, ОПИР-017, микроскопы МИИ-4, УЭМВ-100К, электронограф Э1-100А, установки и спектрометры СФ-4А, ИКС-14, УР -20, ВМР-2) и др.

Удельная емкость тонкопленочных конденсаторов на основе $NdAlO_3$ составляла 0,05-0,15 мкф/см² при рабочем напряжении 10-15В. Тангенс угла диэлектрических потерь изменялся в диапазоне 0,001-0,01 в зависимости от технологических факторов.

Результаты исследований показали, что ϵ для диэлектрических пленок изменяется в диапазоне 10-30 и зависит, в первую очередь, от следующих технологических факторов:

величина вакуума в рабочей камере, P ;
 скорость конденсации пленок, v ;
 степень кислородной активности (окисления)
 металла, γ .

Заметного влияния температуры подложки в интервале 50-200°C на величину \mathcal{E} не обнаружено.

Таким образом, можно предположить, что

$$\mathcal{E} = K_g \gamma \mathcal{E}' ,$$

где \mathcal{E} - диэлектрическая проницаемость пленки;

\mathcal{E}' - диэлектрическая проницаемость исходного диэлектрического материала;

K_g - технологический коэффициент пропорциональности, определяемый как $K_g = f(P, v, \gamma)$;

γ - фактор упорядоченной электронной поляризации, определяемый по формуле (1), изменяется от 0,5 до 1,0 в зависимости от типа соединения (см. табл. 2).

На основании результатов экспериментальных исследований установлено, что тонкие диэлектрические пленки $NdAlO_3$ имеют аморфное строение, независимо от технологических факторов, и не кристаллизуются до температуры $\sim 700^\circ\text{C}$. Однако кристаллические включения в некоторых пленках диэлектрика, напыленных при высокой скорости конденсации и максимально возможном вакууме, позволяют предположить, что исходный материал при интенсивном испарении диссоциирует, в результате чего в пленке могут находиться включения чистого металла (неодима или алюминия). Это предположение подтверждено возрастанием величины $tg\delta$ и диэлектрической проницаемости пленки \mathcal{E} с ростом скорости конденсации и степени вакуума (рис. 1.2). Уменьшение величины \mathcal{E} , характеризующей пленку, напыленные с высокой скоростью, но в сравнительно низком вакууме, можно объяснить доокислением атомов или молекул продиссоциированного соединения.

Коэффициент кислородной активности γ определяется из условия окисления всех частиц металла за время пролета расстояния источник-подложка при определенных вакуумных условиях:

$$\frac{N_{me}}{NO_2} = \gamma \frac{v_0}{P_0} = 1, \quad (2)$$

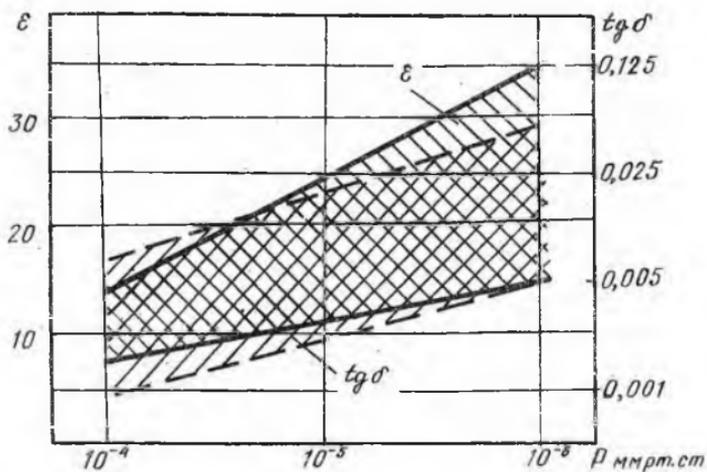
отсюда

$$\gamma = \frac{P_0}{v_0} ,$$

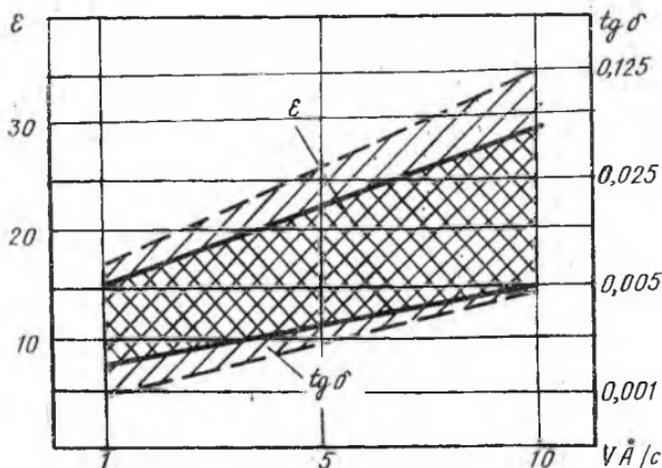
где γ - коэффициент кислородной активности, $\frac{\text{мм ДТ.СТ.}}{\text{А/с}}$;

N_{me} - количество частиц металла в молекулярном потоке;

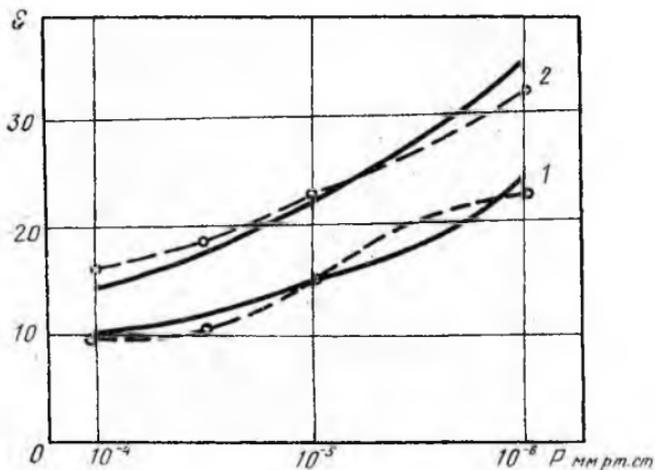
NO_2 - количество атомов кислорода в рабочей камере;



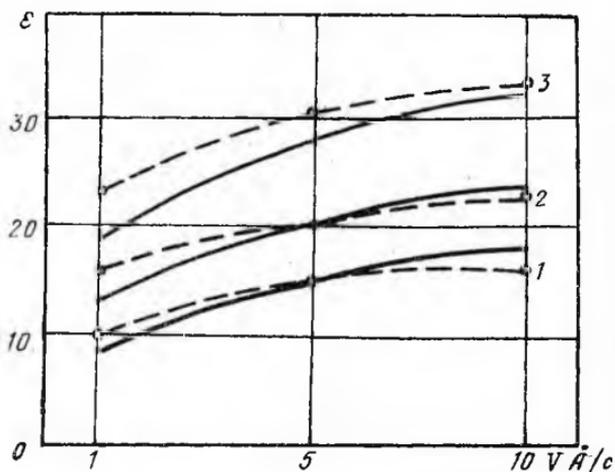
Р и с. 1. Зависимость величины диэлектрической проницаемости тангенса угла диэлектрических потерь пленок $NdAlO_3$ от вакуума при скорости конденсации $1 \text{ Å}/\text{с}$



Р и с. 2. Зависимость величины диэлектрической проницаемости пленок ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $tg \delta$ от скорости конденсации при вакууме $5 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$



Р и с.3. Экспериментальные (—) и расчетные (---) зависимости диэлектрической проницаемости пленок ϵ от степени вакуума: 1 - при скорости конденсации $\sim 1 \text{ \AA} / \text{с.}$; 2 - при $10 \text{ \AA} / \text{с}$



Р и с.4. Экспериментальные (—) и расчетные (---) зависимости диэлектрической проницаемости ϵ от скорости конденсации пленок: 1 - при вакууме $\sim 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$; 2 - при $10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$; 3 - при $10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$

ρ_0 и v_0 - вакуум и скорость конденсации, при которых данное равенство справедливо (как правило, величины ρ_0 и v_0 должны быть минимально возможными). В данном эксперименте

$$\rho_0 = 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}, v_0 = 1 \text{ \AA} / \text{с}.$$

Анализируя качественные и количественные зависимости величины ε от степени вакуума, скорости конденсации при испарении диэлектрика и состава пленок, можно записать:

$$K_g = \ln \left(\sqrt[3]{\frac{\rho v}{\rho}} + 1 + 1 \right).$$

Тогда

$$\varepsilon = K_g \eta \varepsilon' = \left[\ln \left(\sqrt[3]{\frac{\rho v}{\rho}} + 1 + 1 \right) \right] \eta \varepsilon'. \quad (3)$$

На рис. 3,4 показаны зависимости, полученные экспериментальным путем $\varepsilon = f(\rho, v)$ и рассчитанные по формуле (3). Как видно из рисунков, экспериментальные и расчетные данные достаточно хорошо согласуются.

Эмпирическое выражение (3) представляет собой математическую модель технологического процесса напыления диэлектрических пленок на основе кислородных и металлных соединений редкоземельных элементов. Она позволяет выбирать оптимальные технологические режимы для получения пленок с заранее заданными свойствами, либо по данным технологического процесса рассчитывать величину диэлектрической проницаемости пленок.

Данная модель может быть использована при оптимизации технологии напыления и прогнозирования свойств напыленных пленок на основе других тугоплавких диэлектрических материалов.

В ы в о д ы

1. Предложенные физико-химические критерии - коэффициент полярного эффекта K_n и фактор упорядоченной электронной поляризации η - позволяют выбрать и установить перспективность применения соединений металлного типа в качестве диэлектрика тонкопленочных емкостных элементов с высокими электрофизическими характеристиками.

2. Разработанная модель технологического процесса напыления диэлектрических пленок на основе соединений металлного типа позволяет оптимизировать технологические режимы получения пленок с заранее заданными свойствами и прогнозировать качество и свойства тонкопленочных емкостных элементов.

1. Х о л л э н д Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М., "Энергия", 1963, с. 4.
2. Ч е р н о б р о в к и н Д.И. и др. - В сб.: "Материалы научно-технической конференции. М., ГИРЕДМЕТ, 1974.
3. Ч е р н о б р о в к и н Д.И., К о р ж И.А., П и г а - н о в М.Н. "Приборы и техника эксперимента", 1976, № 3.
4. Ч е р н о б р о в к и н Д.И. и С а х а р о в Ю.Г. "Микроэлектроника", т. 2, вып. I, 1973, с. 82.
5. C.V. Chandrasekhar, P.N. Mezatra at all Trans. Farad. Soc., 63, 1295, 1967.
6. Ч е р н о б р о в к и н Д.И. "Приборы и техника эксперимента", 1971, № 3, с. 159.
7. Ч е р н о б р о в к и н Д.И. и др. - В сб.: "Труды совещания по применению РЭМ в микроэлектронике", М., ГИРЕДМЕТ, 1975.
8. К у т о л и н С.А. и др. "Электронная техника", сер. I2, вып. 1(7), 1971, с. 64.

УДК 620.179.14

Ю.И.Стеблев, в.Н.Буров, В.В.Шатерников

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ
И МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ
ТОЛЩИНЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕНОК ЗАМКНУТЫХ ОБОЛОЧЕК

Проведение точных электромагнитных измерений параметров металлических изделий ограниченных размеров и сложной формы, например металлических стенок замкнутых оболочек, связано с определенными трудностями, так как из-за кривизны поверхности изделия возникает значительная погрешность измерений.

В работе анализируется влияние кривизны изделия на точность измерения толщины накладными вихретоковыми преобразователями (ВТП). Идеализированной расчетной моделью для теоретического анализа служит сплюснутый двухслойный эллипсоид вращения, расположенный в однородном квазистационарном магнитном поле $H_0 \exp(i\omega t)$, которое направлено параллельно оси вращения эллипсоида (рис. I).

Решение задачи приведем относительно электрического векторного потенциала \vec{A} , связанного с электрическим и магнитным полем