

04;05;06

О текущем контроле роста пленок цирконата-титаната свинца в камере газового разряда

© С.П. Зинченко, А.П. Ковтун, Г.Н. Толмачев

Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

E-mail: tres-3@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 декабря 2009 г.

В режиме реального времени (*in situ*) в ходе газоразрядного напыления пленок цирконата-титаната свинца $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (ЦТС) на подложку из нержавеющей стали обнаружена осциллятно затухающая зависимость интенсивности зеркально отраженного от пленки на подложке оптического излучения с длиной волны $0.640 \mu m$. Выявлены зависимость параметров кривых отражения от вводимой в разряд мощности и корреляция этих параметров с типом получаемых пленок (со структурами типа пирохлора и перовскита). Метод позволяет уже на начальной стадии контролировать в режиме *in situ* технологические параметры напыления, определяющие нужные физические характеристики.

Тонкие пленки диэлектрических материалов, в частности ЦТС, являются перспективными для применения в микроэлектронике и широко применяются в настоящее время для разработок целого ряда новых приборов микро- и нанoeлектроники: устройств энергонезависимой памяти [1,2], матриц инфракрасных приемников излучения, пьезотрансформаторов; пьезодвигателей, ультразвуковых линий задержки электрических сигналов и анализаторов спектра, датчиков положений, акселерометров [3,4], акустических датчиков [5], датчиков динамической деформации для мониторинга сложных механических систем [6]. Для каждого из таких применений требуются пленки с определенными характеристиками, которые выявляются после приготовления пленки, когда внести какие-либо изменения в параметры этой пленки уже невозможно. В этой связи актуальной является задача определения параметров пленочных структур в процессе их формирования, начиная с начальной стадии. Актуальность *in situ* контроля определяется тем, что время роста пленки зачастую занимает несколько часов, а нужная

„траектория формирования“ нужных физических характеристик, скорее всего, определяется на начальной стадии напыления.

В работе исследовался процесс катодного распыления керамической мишени $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ в плазме реактивного высокочастотного разряда в атмосфере кислорода при давлении $5 \cdot 10^{-1}$ mm Hg. Технология напыления изложена в работе [7]. В качестве подложки применялась фольга из нержавеющей стали (1X18H9T) толщиной 100 μ m. Во время напыления температура подложки контролировалась с помощью термодпары или по тепловому излучению подложки и поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ$ C. Напыление проводилось при различных температурах подложки (590–650°C) и различной вводимой в разряд мощности.

В качестве измеряемого параметра для текущего контроля использовалась зависимость от времени напыления интенсивности отраженного от объекта пленка–подложка лазерного излучения H -поляризации, т.е. обычный фотометрический контроль по экстремумам, пригодный для измерения как пленок микронной толщины, так и тонких пленок, характерных для начальной стадии напыления. В экспериментах для оптического контроля использовалось излучение лазерного диода в красной области спектра ($\lambda = 0.640$ nm), которое попадало на подложку с пленкой под углом 85° от нормали. Интенсивность отраженного от подложки излучения регистрировалась фотоприемником и далее компьютером. В результате интерференции отраженных световых пучков результирующая интенсивность отраженного оптического излучения имеет осциллирующий вид в зависимости от времени напыления, т.е. от толщины пленки. Исследования фазового состава ЦТС-пленок по окончании напыления проводились по характерным для фаз перовскита и пироклора дифракционным пикам в диапазоне углов от 20 до 70° на установке ДРОН-3М (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5405$ Å).

Для всех исследованных нами образцов зависимость от времени интенсивности отраженного от пленок оптического излучения имеет осцилляторно затухающий характер. При этом скорость затухания различна для пленок, приготовленных при различных параметрах напыления. На рис. 1 приведены кривые, соответствующие двум случаям, когда осцилляции присутствуют все время напыления (рис. 1, *a*) и когда они исчезают через 50–60 min после начала напыления (рис. 1, *b*). В первом случае пленка напылялась при вводимой в разряд мощности 320 W, а средняя скорость напыления материала (определялась методом взвешивания) составляла 4 nm/min, во втором — 500 W и 8 nm/min соответственно. Рентгенодифракционные исследования полученных образцов

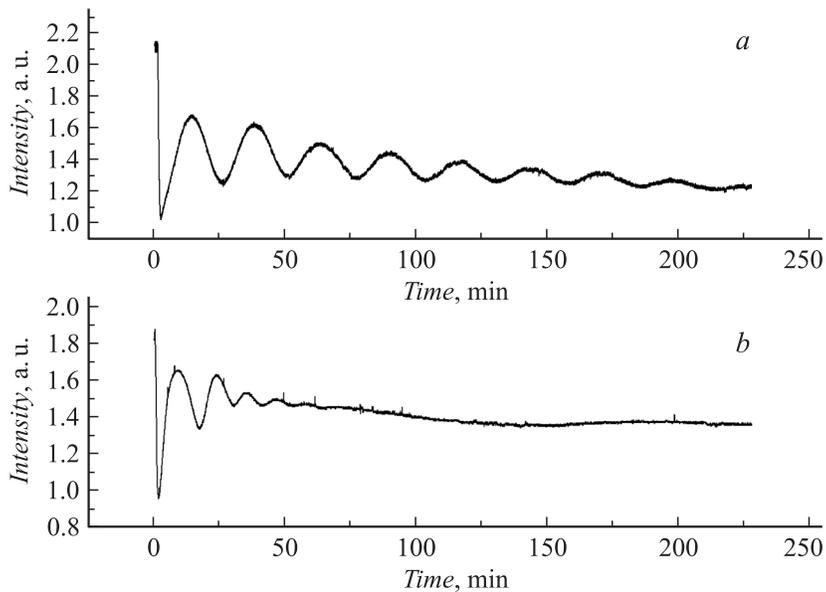


Рис. 1. Измеренные зависимости интенсивности отраженного излучения с длиной волны 633 nm от времени при напылении пленок ЦТС: *a* — напыление пленки в фазе пирохлора, *b* — в фазе перовскита.

показали, что их структуры принципиально различны. В первом случае пленка ЦТС формировалась исключительно в несегнетоэлектрической фазе пирохлора, во втором — в основном в сегнетоэлектрической фазе перовскита. Для этих двух фаз характерны не только различная продолжительность осцилляций интенсивности, но и различный их период, который может определяться как скоростью напыления материала пленки, так и его показателем преломления. Следует отметить общую, неизменную для обеих фаз особенность, относящуюся к начальной стадии напыления. В течение первой минуты напыления наблюдается резкое снижение (примерно в два раза) интенсивности отраженного зондирующего оптического излучения, после чего имеет место ее осцилляционная зависимость от времени напыления.

Для облегчения понимания характера кривых, представленных на рис. 1, нами были проведены теоретические исследования возможной

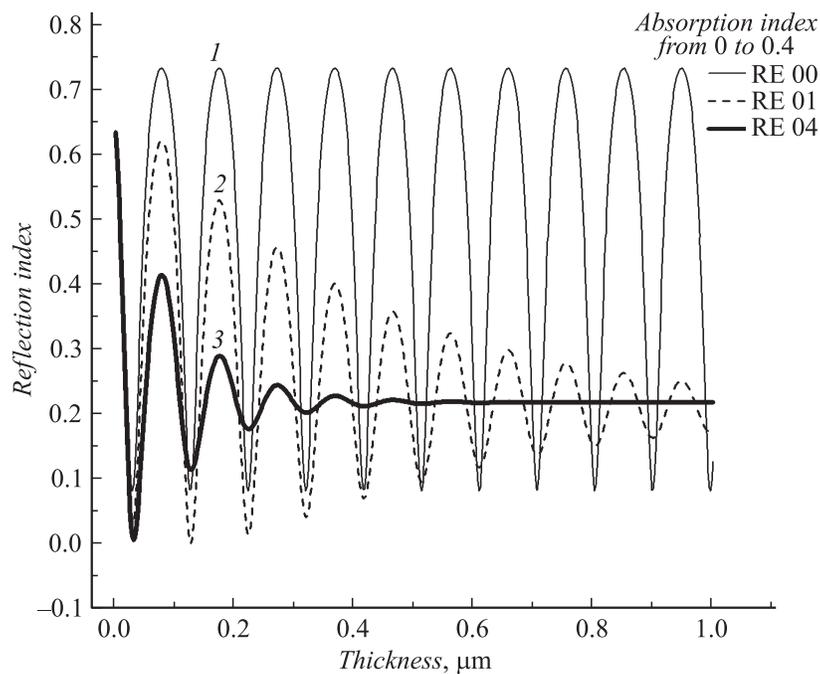


Рис. 2. Рассчитанная для длины волны 640 nm зависимость коэффициента отражения от толщины ЦТС „пленки“ с коэффициентом преломления $n + ik$, где k — индекс поглощения (подложка Fe $\rightarrow n = 1.54 + i \cdot 3.4$ [9]; пленка $\rightarrow 2.6 + ik$). 1 — $k = 0$, 2 — $k = 0.1$, 3 — $k = 0.4$.

природы характера затуханий и осцилляций интенсивности света, отраженного от пленок с различными оптическими константами. Для этого, в рамках простейшей модели — однородная пленка на подложке [8] (см., например, задачу 4 на стр. 412), рассчитана зависимость коэффициента отражения от толщины пленки при различных показателях преломления и поглощения и поляризации падающего излучения. Результаты расчетов показали, что коэффициент зеркального отражения от толщины пленки действительно носит осцилляторно затухающий характер и ответственным за затухание осцилляций является коэффициент поглощения в материале пленки (рис. 2). При определенных значениях показателя поглощения осцилляции интенсивности могут полностью

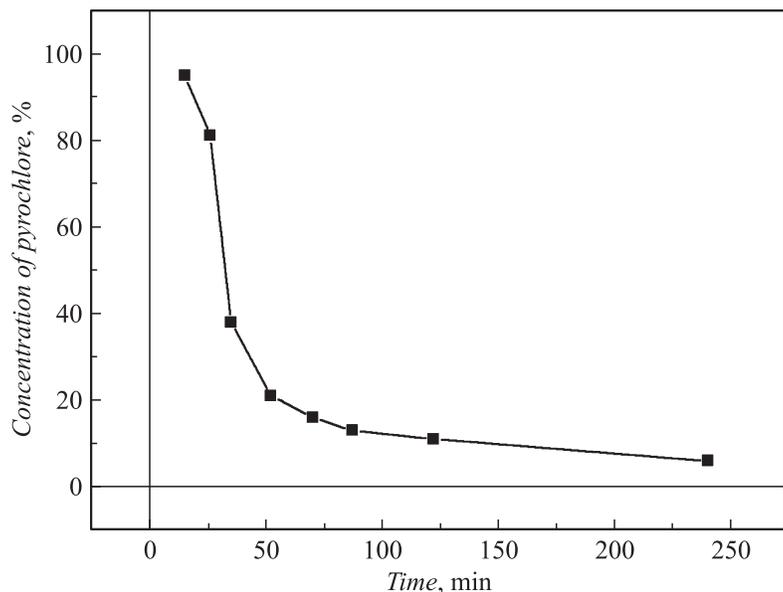


Рис. 3. Зависимость от времени напыления процентного содержания интенсивности брэгговского рефлекса пирохлорной фазы относительно суммарных интенсивностей рефлексов пирохлорной и перовскитной фаз в пленке ЦТС.

исчезнуть. Период осцилляций коэффициента отражения определяется коэффициентом преломления пленки и скоростью напыления. Ясно, что для более уверенной идентификации типа материала напыляемой пленки необходим аналогичный контроль напыления, но с „разверткой“ по длинам волн.

С учетом результатов теоретического расчета (рис. 2) можно достаточно определенно сказать, что пленки ЦТС в пирохлорной фазе прозрачны, в то время как в пленках перовскитовой фазы имеет место сильное поглощение, что и может привести к исчезновению осцилляций (см. рис. 1, *b*).

Исследования рентгенодифракционными методами серии пленок ЦТС с различным временем напыления позволяет исследовать динамику содержания в пленке фазы пирохлора и перовскита. Качественно оценить долю пирохлорной фазы можно по соотношению

интенсивностей дифракционных пиков перовскитовой и пироклорной фаз (погрешность измерений составляет порядка 10%). На рис. 3 приведены полученные результаты, из которых видно, что на начальном этапе пленка ЦТС кристаллизуется практически в пироклорной фазе. С увеличением времени напыления кристаллизация в пироклорной фазе прекращается и начинает преобладать кристаллизация в перовскитовой фазе. Процентное содержание пироклорной фазы кристаллизации резко сокращается к 50–60 min напыления, а после четырех часов напыления составляет менее 6%. Эта доля пироклора, скорее всего, формируется на начальном этапе в виде некоторого „буферного“ слоя, который в дальнейшем сохраняется неизменным. Приведенную динамику подтверждают результаты оптического текущего контроля (рис. 1, *b*), из которого видно, что через 50–60 min осцилляции интенсивности затухают до нуля, т.е. затухают к моменту времени, когда доля пироклорной фазы кристаллизации низка. Следует отметить, что подбором технологических параметров процесса напыления количество осцилляций интенсивности на начальном этапе можно свести до 1–2, что соответствует кристаллизации пленок ЦТС практически в перовскитовой фазе, и наоборот, наличие осцилляций в течение всего процесса напыления говорит о формировании пленки в пироклорной фазе. Полностью избавиться от осцилляций нам не удалось.

Таким образом, с учетом результатов текущего оптического контроля в качестве рабочей гипотезы нам представляется следующий сценарий образования пленки ЦТС на подложке в плазме высокочастотного емкостного разряда. Контроль выявляет три этапа в формировании пленок ЦТС. Первый (в течение первой минуты напыления) характеризуется резким снижением интенсивности отраженного сигнала. Природа его на сегодняшний день не установлена. По-видимому, в этот период поверхность подложки в разряде сильно модифицируется, может происходить своеобразная полировка поверхности и этому процессу в значительной мере может способствовать пучковый характер разряда. Процесс модификации может сопровождаться как снижением отражательной способности подложки, так и резким увеличением поглощения на ее поверхности. Второй этап — кристаллизация ЦТС в фазе пироклора, который сопровождается осцилляциями интенсивности отраженного оптического излучения. Третий этап представляется заключительным. На этом этапе кристаллизуется ЦТС в фазе перовскита, которая по непонятным причинам сопровождается отсутствием осцилляций интенсивности отраженного оптического излучения.

Таким образом, мы считаем, что для контроля процесса напыления пленок ЦТС можно использовать временную зависимость отраженного от пленки на подложке излучения. Этот метод позволяет в текущем режиме корректировать технологические параметры напыления с целью получения пленок с нужными свойствами. Проведение контроля на различных длинах волн существенно повысит возможность этого метода и позволит более определенно контролировать не только толщину пленки, но и оптические параметры материала пленки (дисперсию коэффициентов преломления и поглощения).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 10-08-00718-а и 10-02-00832-а.

Список литературы

- [1] *Scott J.F.* // *Ferroelectrics Review*. 1998. V. 1. P. 1–29.
- [2] *Shimada Y., Nakao K., Inoue A.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. N 17. P. 2538–2540.
- [3] *Muralt P.* // *Reports on Progress in Physics*. 2001. V. 64. P. 1339–1388.
- [4] *De Araujo C.A.-P., Cuchiario J.D., McMillan L.D.* et al. // *Nature*. 1995. V. 374. P. 627–629.
- [5] *Xiaoming Wu, Yi Yang, Jian Cai, Tianling Ren, Litian Liu* // *Integrated Ferroelectrics*. 2005. V. 69. P. 417–430.
- [6] *Есипов Ю.В., Мухортов В.М.* // *ЖТФ*. 2009. Т. 79. В. 1. С. 82–85.
- [7] *Мухортов В.М., Толмачев Г.Н., Мащенко А.И.* и др. // *ЖТФ*. 1992. Т. 62. В. 5. С. 495–499.
- [8] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* // *Электродинамика сплошных сред*. М.: Наука, 1982. 620 с.
- [9] *Физический энциклопедический словарь.* / Гл. ред. А.М. Прохоров. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 409.