

05;11;12

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОДЛОЖКА-ПЛАТИНА-ТИТАНАТ-ЦИРКОНАТ СВИНЦА НА СТРУКТУРУ, СОСТАВ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

© В.П.Афанасьев, С.В.Богачев, Н.В.Зайцева, Е.Ю.Каптелов,
Г.П.Крамар, А.А.Петров, И.П.Пронин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 11 января 1995 г.)

Методами рентгенографического и электронографического анализа изучена кристаллическая структура пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) и нижнего платинового электрода, методом электронной оже-спектроскопии получены профили распределения элементов по глубине в системе ЦТС-Pt-диэлектрическая подложка, с помощью растрового туннельного профилометра исследована морфология поверхности пленок Pt и ЦТС. Показано, что температурные режимы осаждения и последующей термообработки Pt определяют степень шероховатости платинового подслоя, что сказывается на условиях формирования перовскитовой фазы пленок ЦТС, а также изменяет вероятность закороток и пробоя тонкопленочных конденсаторов. Установлено, что при повышенных температурах подложки в процессе осаждения пленок ЦТС имеет место не только нарушение стехиометрического состава, но и неоднородное распределение свинца и кислорода по толщине. Вследствие взаимодиффузии наблюдается размытие границ раздела материалов, причем толщина переходных областей превышает 50 нм.

Введение

Широкие возможности применения сегнетоэлектрических пленок в микроэлектронике, оптоэлектронике и других направлениях электронной техники [1] в существенной мере сдерживаются проблемой их получения в составе многослойных композиций. Как показывает анализ литературы, наибольший интерес среди исследователей вызывают пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС), осаждаемые на подложки по золь-гельной технологии [2] либо методом высокочастотного распыления в газовом разряде [3,4]. Однако многослойные тонкопленочные структуры приборного качества (например, сегнетоэлектрик-полупроводник [5]) до сих пор не получены, так как остаются открытыми вопросы совместимости используемых материалов, взаимосвязи свойств пленок ЦТС с режимами нанесения отдельных слоев и формирования сегнетоэлектрической фазы.

Для выяснения влияния на структуру, состав и свойства пленок ЦТС условий получения многослойных композиций, сформированных на диэлектрических подложках, в работе методами рентгенографического и элеткронографического анализа изучена кристаллическая структура пленок ЦТС и нижнего платинового электрода, методом электронной оже-спектроскопии получены профили распределения элементов по глубине системы ЦТС–Pt–диэлектрическая подложка, с помощью растрового туннельного профилометра исследована морфология поверхности пленок Pt и ЦТС.

Получение структуры диэлектрическая подложка–Pt–ЦТС

В работе использовались стандартные подложки пленочных и гибридных микросхем — поликоровая керамика и ситалл СТ50-1. Пленки платины толщиной 50–200 нм, выполняющие функцию нижнего электрода, осаждались методом ионно-плазменного распыления на постоянном токе в установке трехэлектродного типа в двух режимах: в режиме 1 температура подложки $T_s = 300^\circ\text{C}$, скорость роста 2.8 нм/мин; в режиме 2 — 550°C и 1 нм/мин соответственно.

Исследования кристаллической структуры платиновых пленок на электронографе ЭРМ-102 показали, что на ситалловых подложках пленки Pt имеют поликристаллическую структуру независимо от режима, в то время как на поликоре при осаждении во втором режиме проявляется текстура с преимущественной ориентацией [111].

Морфология поверхности пленок платины изучалась по микрофотографическим изображениям поверхности, полученным на растровом туннельном профилометре РТП-1. Сравнительный анализ трехмерных топограмм показал существенное различие микрорельефа для пленок, осажденных в разных режимах на ситалловые и поликоровые подложки (рис. 1). Так, на ситалловых подложках пленки платины, нанесенные при температуре 300°C , имеют гладкую поверхность (рис. 1,а), которая свидетельствует, с одной стороны, о высоком качестве обработки ситалла, а с другой — о мелкодисперсности поликристаллической структуры пленки, что подтверждается данными электронографии. Более низкий класс чистоты обработки поликора объясняет проявление микроцарапин, по существу не изменяющих характеристики поверхности. Значительное изменение морфологии поверхности Pt пленок, осажденных при температуре 550°C , по-видимому, обусловлено ростом кристаллитов и приводит на ситалловых подложках к среднему размеру шероховатости около 120–150 нм (рис. 1,б). На поликоровых подложках изменение микрорельефа поверхности пленок платины, нанесенных при той же температуре, проявляется в меньшей степени (рис. 1,в).

Поскольку формирование перовскитовой фазы пленки ЦТС достигается термообработкой при температурах $550\text{--}750^\circ\text{C}$ [2–4,6] в кислородсодержащей среде, то возникает необходимость контролировать состояние нижнего платинового электрода после таких воздействий. С этой целью на воздухе проводился отжиг платиновых пленок, осажденных на ситалловые и поликоровые подложки в режимах 1 и 2. После термообработки при температуре 500°C существенных изменений морфологии поверхности Pt пленок не наблюдалось ни на одном из образцов. Однако последующая термообработка при 700°C в течение часа приводила к значительной трансформации микрорельефа

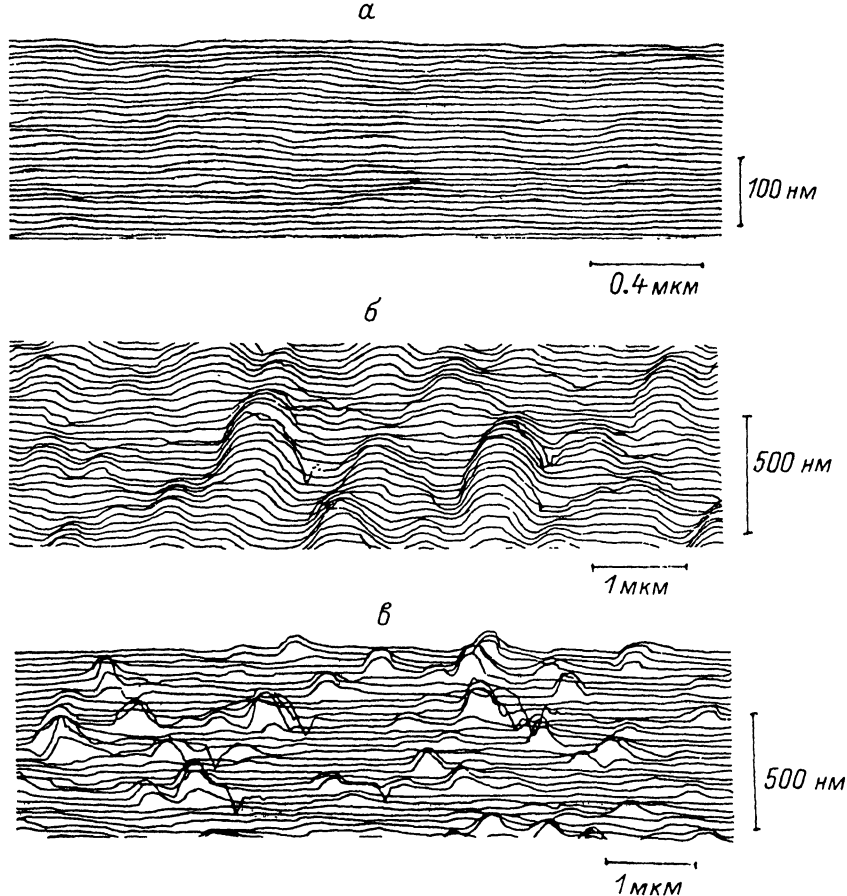


Рис. 1. Микротопографические изображения поверхности платиновых пленок, осажденных при температуре 300 (*а*) и 550°С (*б*) на ситалловые подложки и на поликоровую подложку при температуре 550°С (*в*).

поверхности (рис. 2). Наибольшее влияние рекристаллизация платины оказывает на состояние поверхности мелкодисперсных Pt пленок в результате интенсивного роста кристаллитов в направлении, перпендикулярном поверхности подложки (рис. 2, *а*). Выросшие холмики достигают в высоту 1000 нм, которая существенно превышает толщину платиновой пленки (160 нм). Наличие таких образований на нижнем электроде конденсаторной структуры Pt-ПТС-Ме может приводить к закорачиванию электродов при толщинах сегнетоэлектрической пленки, меньших или соизмеримых с их высотой. Поскольку плотность таких дефектов составляет $1-2 \cdot 10^4 \text{ мм}^{-2}$, то даже использование электродов с малой площадью не решает этой проблемы. Влияние отжига на платиновые слои, нанесенные при 550°С, проявляется значительно слабее (рис. 2, *б*, *в*), т. е. микрорельеф несколько увеличивается за счет разрастания кристаллитов. Подобные явления наблюдались в многослойных структурах типа ПТС-Pt-Ti-SiO₂-Si на кремниевых подложках [7,8].

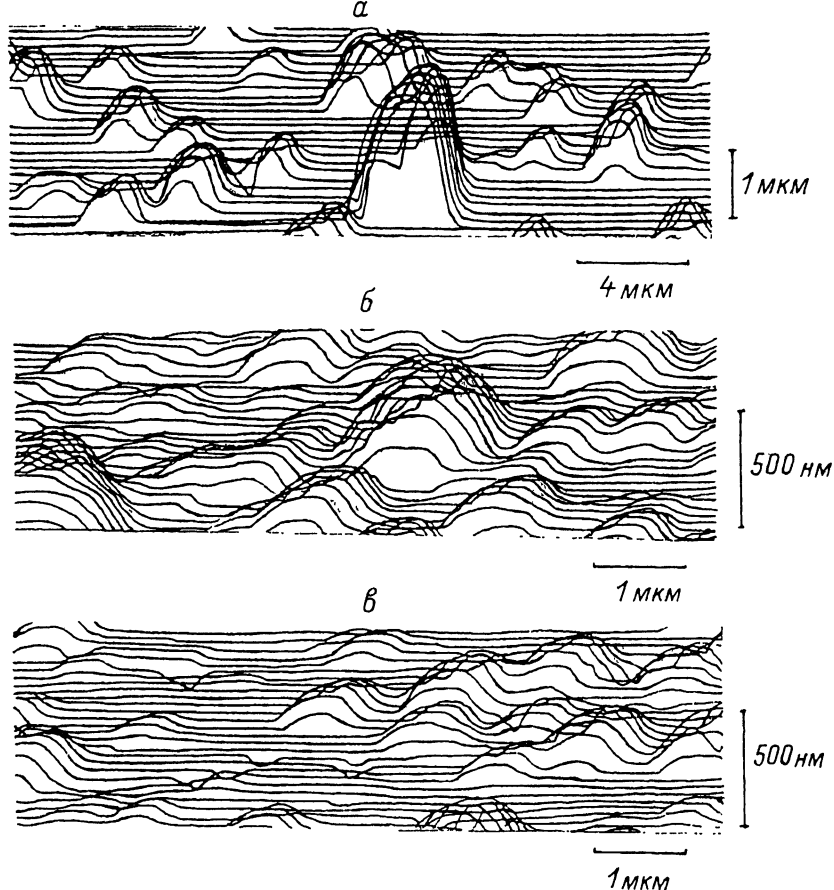


Рис. 2. Микротопографические изображения поверхности платиновых пленок, осажденных при температуре 300 (а) и 550°С (б) на ситалловые подложки и на поликоровую подложку при температуре 550°С (в), после термообработки на воздухе при температуре 700°С.

Нанесение пленок ПТС на подложки с подслоем платины осуществлялось ВЧ магнетронным распылением стехиометрической мишени состава $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ на установке типа "Оникс". Мишень диаметром 100 мм состояла из поликристаллических пластинок ПТС, спеченных при температуре 1200°С и притертых друг к другу. Распыление мишени осуществлялось при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. газовой смеси 76% $\text{Ar} + 24\% \text{O}_2$, мощности ВЧ разряда 100 Вт и при температурах подложки 130 и 320°С. Скорость роста пленок ПТС при увеличении температуры подложки с 130 до 320°С уменьшалась примерно в полтора раза (от 3.3 до 2.2 нм/мин соответственно) независимо от свойств платинового подслоя, что обусловлено, по-видимому, уменьшением коэффициента прилипания атомов при осаждении. Толщина пленок варьировалась от 0.2 до 0.5 мкм. Пленки, осажденные при 130°С, имели аморфную структуру [9], а при 320°С, согласно рентгенографическим исследованиям, структуру типа пироклора. Формирование перовскитовой структуры проводилось в процессе последующего отжига в течение 0.5 ч при температурах в диапазоне 550–700°С.

Исследование состава, морфологии поверхности и структуры пленок ЦТС

Исследование элементного состава пленок ЦТС, распределения элементов по глубине, анализ границ раздела структур ЦТС-Pt-ситалл проводились методом электронной оже-спектроскопии (ЭСО-3). Послойное травление поверхности образцов осуществлялось путем бомбардировки ее ионами Ar^+ с энергией 3 кВт. Профили распределения элементов по глубине структур ЦТС-Pt-ситалл сняты на образцах с платиновым подслоем, полученным в режимах 1 и 2, непосредственно

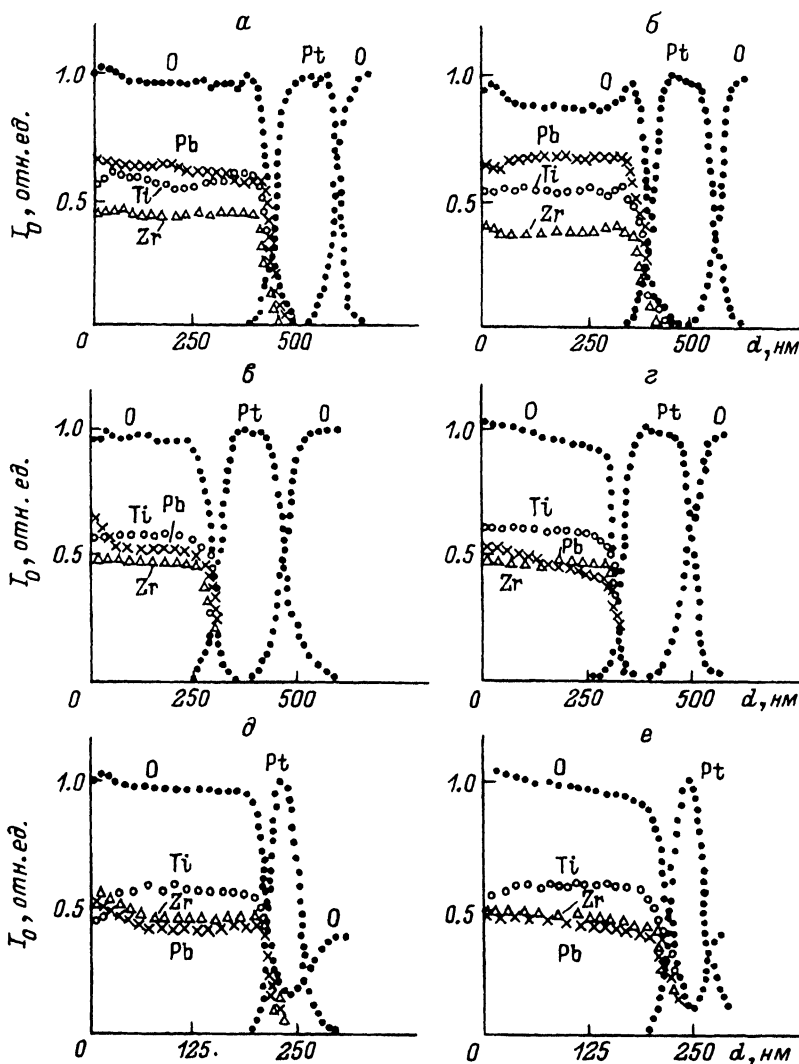


Рис. 3. Профили распределения элементов по глубине в структуре ЦТС-Pt-ситалл для образцов с платиновым подслоем, полученным при температуре 300 (а-з) и 550°С (д-е), и пленкой ЦТС, осажденной при температуре 130 (а,б) и 320°С (в-е), сняты непосредственно после нанесения (а, в, д) и после термообработки на воздухе при 650°С (б, з, е) в течение 0.5 ч.

после осаждения при температурах подложки 130 и 320°C пленок ПТС (рис. 3, *a, в, д*) и после их отжига при температуре 650°C (рис. 3, *бз, е*). Следует отметить, что после термообработки, призванной сформировать перовскитовую структуру в пленках ПТС, профили распределения элементов изменяются незначительно. В результате локального перераспределения элементов профили становятся более гладкими, кроме того, имеет место некоторое расширение переходного слоя ПТС-Pt, особенно для структур с платиновым подслоем, осажденным при температуре 550°C (рис. 3, *е*).

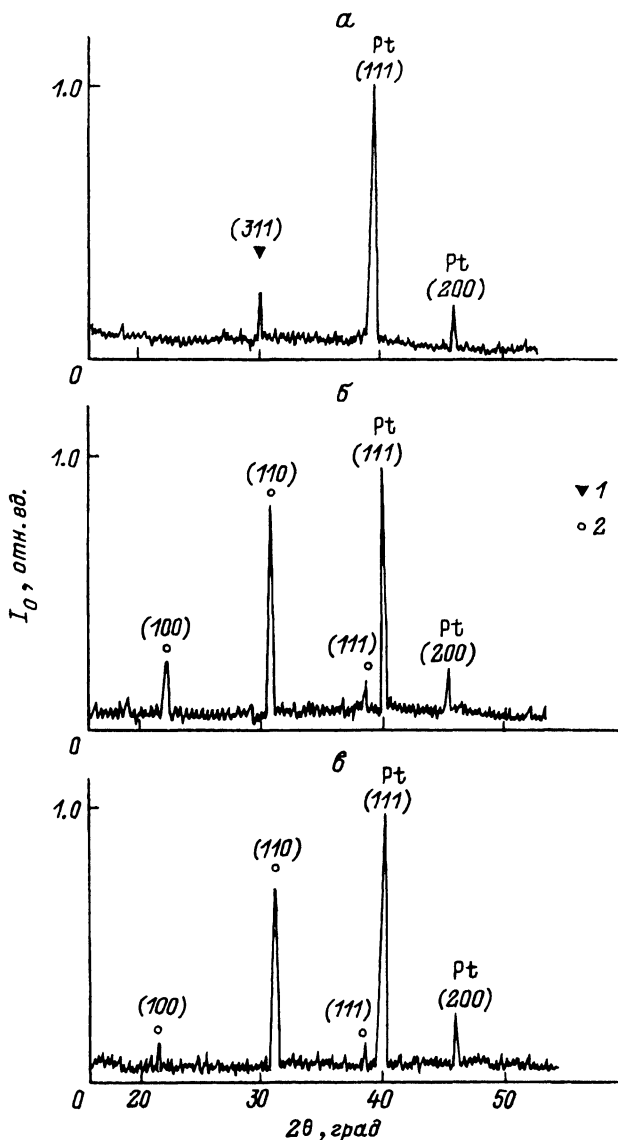


Рис. 4. Дифрактограммы поликристаллических пленок ПТС толщиной 270 нм, осажденных на ситалловые подложки при температурах 130 (*a, б*) и 320°C (*в*) после термообработки при 650 (*a, в*) и 600°C (*б*).

1 — фаза пиррохлора, 2 — фаза перовскита.

Режим нанесения Pt подслоя	Температура осаждения ЦТС, °С	Температура отжига ЦТС, °С	ϵ при 1 МГц	$\text{tg } \delta$ при 1 МГц	P_T , мкКл/см ²	E_c , кВ/см
1	130	550	500	0.067	6.0	45
1	130	600	750	0.092	6.0	35
1	130	650	900	0.10	8.6	30
1	320	650	44	0.05	–	–
2	130	600	70–140	0.07–0.15	–	–

При увеличении температуры подложки наблюдается существенное уменьшение концентрации Pb в пленках ЦТС вследствие реиспарения PbO и Pb при температуре подложки 320°C, а также неоднородность по толщине пленки распределения Pb, концентрация которого возрастает от подложки к свободной поверхности (рис. 3, в и д). Изменение концентрации свинца и кислорода по толщине сохраняется и после отжига (рис. 3, г и е). Следует отметить, что температура подложки при осаждении пленок ЦТС практически не влияет на переходной слой ЦТС–платина, толщина которого составляет около 50 нм. Если платиновый подслоя тонкий ($d_{Pt} = 60$ нм), то в результате взаимодиффузии элементов через границы раздела на разных этапах формирования структур и их проникновения на всю толщину Pt пленки (рис. 3, д, е) возможно существенное увеличение сопротивления нижнего электрода, что по понятным причинам нежелательно. С этой точки зрения целесообразно формировать нижний электрод толщиной не менее 100 нм. Однако увеличение толщины платинового подслоя приводит к возрастанию среднего размера шероховатости поверхности Pt пленок после термообработки. Так, при изменении толщины платинового слоя, осажденного в режиме 1, от 60 до 150 нм средняя высота сформировавшихся после отжига на воздухе холмиков увеличивается более чем в два раза.

Рентгенографические исследования, проведенные на установке Дрон-2, показали, что пленки ЦТС, осажденные при температуре 320°C, и после термообработки имели структуру пирохлора (рис. 4, а), в то время как пленки ЦТС, осажденные при температуре 130°C и отожженные в тех же условиях, имели хорошо сформированную перовскитовую поликристаллическую структуру (рис. 4, б). Сравнение значений относительной диэлектрической проницаемости пленок ЦТС, полученных при разной температуре подложки, подтверждает результаты структурного анализа: $\epsilon = 44$ для пленок, осажденных при 320°C; $\epsilon = 900$ для пленок, осажденных при 130°C (см. таблицу). Принимая во внимание данные оже-спектроскопии, можно заключить, что различие в кристаллической структуре пленок после термообработки обусловлено нарушением стехиометрического состава в пленках, полученных при 320°C, в результате чего отношение Pb/(Zr + Ti) становится существенно меньше единицы. Это делает невозможным формирование перовскитовой фазы из фазы пирохлора [8]. Следует отметить, что формирование поликристаллической перовскитовой структуры в плен-

ках ПТС с составом, близким к стехиометрическому, и однородным распределением элементов по толщине происходит уже при температуре 550°C (см. таблицу). Как и следовало ожидать, при повышении температуры отжига увеличиваются значения диэлектрической проницаемости и остаточной поляризации, а величина коэрцитивного поля уменьшается. Это, очевидно, связано с увеличением размера кристаллитов, снижением их дефектности, а также с уменьшением объема межкристаллических прослоек.

Данные изучения микрорельефа свидетельствуют о том, что морфология поверхности тонких пленок ПТС в основном повторяет морфологию поверхности платинового подслоя. Исследование влияния платинового слоя на условия формирования перовскитовой структуры показало, что разрастание перовскитовой фазы затруднено в тонких пленках, полученных на платине с развитым микрорельефом (рис. 1,б). Формирование поликристаллической фазы из аморфной характеризуется образованием и ростом зародышей наподобие того, как это происходит в ПТСЛ пленках [10].¹ С ростом толщины платины, осажденной при 550°C, и соответственно с увеличением шероховатости поверхности доля перовскитовой фазы после термообработки катастрофически уменьшается (рис. 5, кривая 1). Уменьшается также и средний диаметр зародышей новой фазы (кривая 3 на рис. 5). При анализе процессов зарождения и разрастания фазы перовскита нельзя исключать и влияние механических напряжений, развивающихся в системе из-за различия коэффициентов линейного расширения контактирующих материалов, которые могут изменяться с ростом толщины платинового

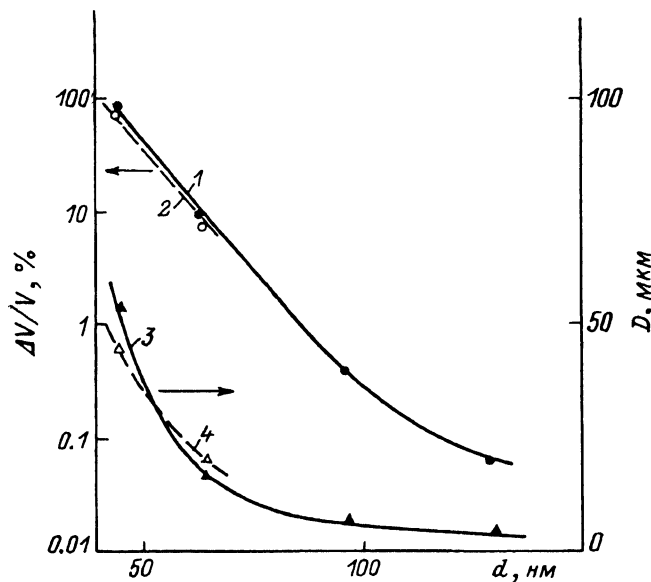


Рис. 5. Влияние толщины платинового подслоя, осажденного на ситалловые подложки в режиме 2, на величину относительного объема ($\Delta V/V$) и диаметра зародышей (D) перовскитовой фазы в пленках ПТС толщиной 270 нм после термообработки при 680 (1, 3) и 620°C (2, 4).

¹ Условиям формирования фазы перовскита будет посвящена отдельная работа.

слоя. Однако провести корректную оценку такого воздействия пока не представляется возможным. Отметим, что изменение температуры отжига с 680 до 620°C слабо влияет на условия образования и роста зародышей перовскита. Наличие двухфазной системы в таких пленках ЦТС подтверждается как анализом дифрактограмм, так и малыми значениями диэлектрической проницаемости.

Возвращаясь к данным таблицы следует обратить внимание на отсутствие петель диэлектрического гистерезиса и низкую величину диэлектрической проницаемости у пленок на платиновом подслое, полученном в режиме 2. Между тем результаты фазового анализа показывают наличие преимущественно перовскитовой структуры такой ЦТС пленки. Можно предположить, что в силу объемного характера кристаллизации перовскитовой фазы развитый микрорельеф поверхности платинового подслоя препятствует распространению фазы перовскита вплоть до границы с нижним электродом. В этой связи низкие расчетные значения ϵ могут быть объяснены последовательным включением емкостей пироклорной или даже аморфной фазы с малой ϵ в приграничной области и сегнетоэлектрической перовскитовой фазы с высокой ϵ в остальном объеме. Отсутствие петли гистерезиса в этом случае можно связать с падением большей части приложенного напряжения на приграничные области с малым ϵ . Такое нарушение фазовой гомогенности пленок ЦТС позволяет объяснить толщинную зависимость диэлектрической проницаемости в субмикронной области толщин для пленок, в которых реализуется объемный характер роста перовскитовой фазы (например, в ряде случаев при золь-гель технологии), так как даже слабо выраженный микрорельеф Pt подслоя может приводить к образованию включений пироклорной фазы на границе Pt-ЦТС. В силу малости объема эта фаза будет едва ли различима средствами современной диагностики, однако может оказать существенное влияние на уменьшение ϵ при субмикронной толщине сегнетоэлектрической пленки.

Выводы

1. Температурные режимы осаждения и последующей термообработки определяют степень шероховатости платинового подслоя, что ограничивает минимальную толщину пленки ЦТС с хорошими диэлектрическими свойствами. Формирование тонких сегнетоэлектрических пленок (толщиной менее 200 нм) на Pt подслое толщиной более 100 нм представляется проблематичным из-за высокой вероятности закороток.

2. Сравнительный анализ профилей распределения элементов по глубине позволяет прогнозировать влияние варьируемых технологических факторов на свойства как пленок ЦТС, так и многослойных структур в целом. Вследствие взаимодиффузии элементов через границы раздела глубина их проникновения в платину достигает 50 нм. Для получения электродов с малым удельным сопротивлением толщина платинового подслоя должна быть не менее 80–100 нм.

3. Следствием повышения температуры осаждения пленок ЦТС до 320°C является не только реиспарение оксида свинца и нарушение стехиометрического состава в пленке, но и изменение концентрации свинца по ее толщине.

4. Микрорельеф поверхности платинового подслоя оказывает влияние на условия формирования перовскитовой структуры пленок ПТС, причем увеличение шероховатости затрудняет процесс образования перовскитовой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ассоциации технических университетов и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 93-02-2604).

Список литературы

- [1] *Scott J.F., Paz de Araujo.* // *Science.* 1989. Vol. 246. P. 1401-1405.
 - [2] *Budd K.D., Dey S.K., Payne A.* // *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1985. Vol. 36. P. 107-121.
 - [3] *Toyama M., Inoue N., Hamakawa Y.* // *Integr. Ferroelectrics.* 1993. Vol. 2. P. 147-155.
 - [4] *Krupanidhi S.B.* // *Integr. Ferroelectrics.* 1992. Vol. 1. P. 161-180.
 - [5] *Afanasjev V.P., Kramar G.P.* // *Ferroelectrics.* Vol. 143. P. 299-304.
 - [6] *Афанасьев В.П., Кантелов Е.Ю., Крамар Г.П. и др.* // *ФТТ.* 1994. Т. 36. Вып. 6. С. 1657-1665.
 - [7] *Spierings G.A.C.M., Van Zon J.B.A., Larsen P.K. et al.* // *Integr. Ferroelectrics.* 1993. Vol. 3. P. 283-292.
 - [8] *Hren P.D., Roy S.H., Al-Shareef H.N. et al.* // *Integr. Ferroelectrics.* 1992. Vol. 2. P. 311-325.
 - [9] *Hirata K., Hosokawa N., Hase T. et al.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 31. N 9B. P. 3021-3024.
 - [10] *Yoon D.S., Kim J.M., Ahn K.C. et al.* // *Integr. Ferroelectrics.* 1994. Vol. 4. P. 93-101.
-