

УДК 546.45.65.832

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИСТЕМ $ZrO_2-Y_2O_3$, $HfO_2-Nd_2O_3$, $HfO_2-Y_2O_3$

© 1994 г. Ю. Г. Сухарев, И. Л. Акулюшин, В. С. Миронов,
А. В. Андриянов, В. В. Жеревчук

Одесский политехнический университет

Поступила в редакцию 17.06.93 г.

Одной из важных задач материаловедения, особенно в области микроэлектроники, является поиск новых диэлектрических покрытий, обладающих высокой удельной емкостью, достаточной электрической прочностью и малыми диэлектрическими потерями.

Пленки на основе твердых растворов оксидов, в том числе РЗЭ, используют при создании новых диэлектрических материалов [1 - 3]. В твердых растворах возможно изменять диэлектрическую проницаемость (ϵ), тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), электрическую прочность ($E_{\text{пр}}$) и их температурные зависимости в широких пределах.

Цель данной работы – исследование зависимостей электрофизических свойств пленок систем $ZrO_2-Y_2O_3$, $HfO_2-Nd_2O_3$, $HfO_2-Y_2O_3$ от условий их получения.

Слои оксидов и их смесей Y_2O_3 , ZrO_2 , $ZrO_2 + Y_2O_3$ и т.д. толщиной 0.15 - 0.80 мкм получали электронно-лучевым испарением. Для изучения электрофизических свойств слоев изготавливали тонкопленочные конденсаторные структуры типа металл-диэлектрик-металл на стекле и ситале. В качестве металлических электродов использовали прозрачные токопроводящие слои In_2O_3 и SnO_2 , а также Al. Заданную конфигурацию электродов получали с помощью фотолитографии.

Для определения толщины пленок использовали микроскоп МИИ-4. Тангенс угла диэлектрических потерь и емкости на частоте 1 кГц определяли измерителем Е7-8. Напряжение пробоя измеряли на частоте 50 Гц характеристикографом EMG-1579. По формулам для тонкопленочного конденсатора [4] рассчитывали значения ϵ и $E_{\text{пр}}$ материала диэлектрической пленки.

Осаждение диэлектрических пленок проводили как в вакууме $\sim 1 \times 10^{-4}$ Па, так и в среде кислорода при $p = 1 \times 10^{-2}$ Па. Скорость конденсации изменяли в интервале 20 - 240 нм/мин, температуру подложки варьировали от 370 до 550 К.

При осаждении слоев использовали также ионное уплотнение пленки бомбардировкой ее ионами кислорода, применяя специальный электронно-лучевой испаритель.

Экспериментальные данные для пленок ZrO_2 , Y_2O_3 и твердого раствора состава 80 мол. % $ZrO_2 + 20$ мол. % Y_2O_3 представлены в табл. 1.

Пленки твердого раствора системы $ZrO_2-Y_2O_3$ имеют меньшие значения $\text{tg } \delta$ и большие ϵ , чем пленки Y_2O_3 без дополнительного отжига. Это свидетельствует о перспективности применения таких пленок в микро- и оптоэлектронике. Выбор состава обусловлен тем, что при концентрации более 85 мол. % ZrO_2 твердый раствор с Y_2O_3 не образуется и возрастает степень диссоциации оксидов при электронно-лучевом испарении. Нижний предел (70 мол. % ZrO_2) ограничен уменьшением ϵ изолирующих слоев.

Для уменьшения числа кислородных вакансий пленки напыляли в среде кислорода, затем в ряде случаев отжигали в кислородсодержащей среде при температуре 550 - 600 К в течение 1 ч.

Данные табл. 1 показывают, что использование среды кислорода при напылении оксидов редкоземельных металлов позволяет уменьшить $\text{tg } \delta$

Таблица 1. Режимы обработки и диэлектрические свойства пленок из оксидов Y_2O_3 , ZrO_2 и их твердого раствора

Материал	p , Па	Отжиг в кислороде	ϵ	$\text{tg } \delta \times 10^{-2}$	$E_{\text{пр}}$, МВ/см
Y_2O_3	10^{-4}	Нет	12 - 14	0.8 - 0.1	4 - 5
Y_2O_3	10^{-2}	»	11 - 12	0.4 - 0.6	4 - 5
Y_2O_3	10^{-4}	Да	11 - 12	0.2 - 0.3	4 - 5
Y_2O_3	10^{-2}	»	11 - 12	0.2 - 0.3	4 - 5
ZrO_2	10^{-4}	Нет	19 - 24	10 - 20	2 - 3
ZrO_2	10^{-2}	»	18 - 21	6.0 - 8.0	2 - 3
ZrO_2	10^{-4}	Да	17 - 18	0.9 - 1.1	2 - 3
ZrO_2	10^{-2}	»	17 - 18	0.9 - 1.0	2 - 3
$ZrO_2 + Y_2O_3$	10^{-4}	Нет	17 - 18	0.6 - 0.7	4 - 5
$ZrO_2 + Y_2O_3$	10^{-2}	»	17 - 18	0.4 - 0.6	4 - 5
$ZrO_2 + Y_2O_3$	10^{-4}	Да	17	0.3 - 0.5	4 - 5
$ZrO_2 + Y_2O_3$	10^{-2}	»	17	0.3 - 0.5	4 - 5

Примечание. p – давление в камере при напылении ($p = 10^{-2}$ Па соответствует давлению в камере при подаче кислорода).

пленок в 2 - 3 раза, при этом значения ϵ снижаются на 15 - 20%. Отжиг в кислороде также приводит к понижению $\text{tg } \delta$ и ϵ , но не оказывает существенного влияния на величину $E_{\text{пр}}$ диэлектрических пленок, что связано с уменьшением концентрации кислородных вакансий. В пленках твердого раствора системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ отжиг слабо влияет на изменения параметров.

Все пленки, представленные в табл. 1, прозрачны в видимой области спектра и имеют полные потери света менее 1%. Показатель преломления пленок на длине волны 0.63 мкм лежит в пределах 1.87 - 2.1. Сочетание высоких диэлектрических и оптических свойств пленок системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ делает их весьма перспективными для микро- и оптоэлектроники.

Характеристики пленок системы $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ [5] получены усреднением значений по шести подложкам (табл. 2), на каждой из которых создавали "мозаику" из 120 тонкопленочных конденсаторов.

Диаграмма состояния системы $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ [5] свидетельствует об образовании соединения состава $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (кубической структуры типа пироклора с параметром элементарной ячейки $a = 10.629 \pm 0.003 \text{ \AA}$), плавящегося конгруэнтно при 2450°C. Область гомогенности пироклорной фазы при 2300°C простирается от 20 до 50 мол. % Nd_2O_3 . По-видимому, именно образование химического соединения и твердых растворов на его основе приводит к улучшению диэлектрических параметров слоев, возможно, в связи с тем, что испарение соединения происходит без разложения [2, 5].

Следует, однако, отметить, что температурный коэффициент диэлектрической проницаемости (ТК ϵ) в твердых растворах больше, чем в исходных соединениях. Таким образом; сопоставление изменения электрофизических свойств в зависимости от состава для системы $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ с ее диаграммой состояния показывает, что лучшими свойствами обладают пленки химических соединений и твердых растворов на их основе. Из данных табл. 2 видно, что пленки системы $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ перспективны для получения термостабильных тонкопленочных конденсаторов.

Имеются сведения о том, что в системе $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ может существовать соединение $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. На изотерме электропроводности этой системы вблизи состава 40 мол. % Y_2O_3 - 60 мол. % HfO_2 обнаружен минимум, соответствующий максимуму на кривой ликвидуса [5]. Поэтому для получения диэлектрических пленок системы $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ целесообразно использовать состав в интервале 20 - 60 мол. % Y_2O_3 , где возможно испарение с минимальной диссоциацией и соответственно параметры пленок лучше, чем пленок из исходных компонентов. Результаты исследова-

Таблица 2. Диэлектрические свойства пленок системы $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$

HfO_2 , мас. %	ϵ	$\text{tg } \delta$	$E_{\text{пр}}$, МВ/см	ТК $\epsilon \times 10^4$, град $^{-1}$
100.00	18	0.030	3.6	2.8
92.25	18	0.025	3.4	3.0
84.94	17	0.018	3.6	3.0
78.02	26	0.005	5.3	3.0
71.48	27	0.003	7.0	2.5
65.27	27	0.003	6.4	2.9
48.45	17	0.008	1.7	8.2
38.52	16	0.012	1.6	12.3
0.00	15	0.015	1.3	30.2

Таблица 3. Диэлектрические свойства пленок системы $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

p , Па	Отжиг в кислороде	ϵ	$\text{tg } \delta$	$E_{\text{пр}}$, МВ/см	ТК $\epsilon \times 10^4$, град $^{-1}$
10^{-4}	Нет	20 - 26	15 - 32	2.8 - 3.7	-
10^{-4}	Да	20 - 23	2 - 3	2.8 - 3.7	-
10^{-2} (в O_2)	Нет	17 - 20	0.4 - 0.6	2 - 3	7 - 9

Примечание. p - давление в камере при напылении.

ний таких пленок с содержанием 20 мол. % Y_2O_3 представлены в табл. 3.

Пленки системы $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ также были успешно использованы в качестве диэлектрических слоев тонкопленочных электролюминесцентных структур [6], а также тонкопленочных конденсаторов.

Тонкие пленки, полученные при температурах подложки ниже 420 К, аморфны, а выше 480 К - мелкозернисты. С ростом температуры подложки увеличиваются показатели преломления, коэффициенты светорассеяния, ϵ , $\text{tg } \delta$, но $E_{\text{пр}}$ пленок при этом уменьшается. Последующий обжиг слоев в окислительной атмосфере, а также введение кислорода в вакуумную камеру в процессе осаждения слоев позволили улучшить и стабилизировать электрофизические свойства пленок.

ВЫВОДЫ

Изучены электрофизические свойства пленок систем $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в зависимости от условий их получения. Введение в пленки ZrO_2 и HfO_2 , оксидов РЗЭ позволило стабилизировать электрофизические параметры пленок в широких интервалах температур подложки и скоростей роста слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М.: Мир, 1975. С. 396.
2. Белова А.Н., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения стабилизированных оксидов из твердых растворов ZrO_2-MeO // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1980. Т. 16. № 12. С. 2200 - 2205.
3. Сухарев Ю.Г., Бойко В.А., Цацко В.И. и др. Получение и диэлектрические свойства пленок окислов редкоземельных элементов // Электрон. техника. Сер. 6. Материалы. 1987. Вып. 4(225). С. 62 - 65.
4. Технология тонких пленок: Справочник / Под ред. Майссела Л., Глэнга Р. М.: Сов. радио, 1977. Т. 2. С. 768.
5. Глушкова В.Б., Кравчинская М.В., Кузнецов А.К., Тихонов П.А. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1984. С. 176.
6. Сухарев Ю.Г., Антонов С.Ю., Тростянская Н.И. Тонкопленочная электролюминесцентная панель: А.с. 1398757 СССР // МКИ⁴ H 05 B 33/22.