



(51) МПК  
*H01L 21/316* (2006.01)  
*B05D 5/12* (2006.01)  
*C23C 18/12* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012121325/28, 23.05.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 23.05.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.05.2012

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2013 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 10.04.2014 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5683614 A, 04.11.1997. US 5468679 A, 21.11.1995. US 7220598 B1, 22.05.2007. US 2007/0272959 A1, 29.11.2007. WO 2009/077498 A1, 25.06.2009. EP 0878837 A2, 18.11.1998. JP 2008141117 A, 19.06.2008. JP 2000327311 A, 28.11.2000. RU 2434078 C2, 20.11.2011.

Адрес для переписки:

246019, Республика Беларусь, г.Гомель, ул. Советская, 104, Учреждение образования "Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины"

(72) Автор(ы):

Семченко Алина Валентиновна (BY),  
 Сидский Виталий Валерьевич (BY),  
 Гайшун Владимир Евгеньевич (BY),  
 Турцевич Аркадий Степанович (BY),  
 Колос Владимир Владимирович (BY),  
 Сорока Сергей Александрович (BY),  
 Асадчий Андрей Николаевич (BY)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение образования "Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины", ул. Советская, 104 (BY),  
 Открытое акционерное общество "Интеграл" (BY)

(54) **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТРОНЦИЙ-ВИСМУТ-ТАНТАЛ-ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии полупроводниковой микро- и нанoeлектроники, а именно к золь-гель технологии получения сегнетоэлектрических тонких стронций-висмут-тантал-оксидных пленок на интегральных микросхемах, применяемых в частности в устройствах энергонезависимой памяти типа FRAM. Техническим результатом изобретения является обеспечение однородности изготавливаемой сегнетоэлектрической пленки, упрощение контроля над процессом приготовления золя и увеличение срока хранения исходного золя, снижение энергоемкости процесса и снижение его стоимости. В золь-гель способе формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки готовят исходные

растворы хлорида стронция, хлорида висмута и хлорида тантала. Каждый полученный раствор подвергают ультразвуковой обработке в течение 20-40 минут, выдерживают в течение суток при комнатной температуре и фильтруют. Смешивают растворы в один и выдерживают его в течение суток при комнатной температуре. Образуется пленкообразующий раствор, который наносят на подложку, сушат подложку с нанесенным пленкообразующим раствором при температуре 50-450°С и отжигают пленку в присутствии кислорода при температуре 700-800°С в течение 1-2 часов. В результате получают сегнетоэлектрическую стронций-висмут-тантал оксидную пленку. 5 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*H01L 21/316* (2006.01)  
*B05D 5/12* (2006.01)  
*C23C 18/12* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012121325/28, 23.05.2012

(24) Effective date for property rights:  
23.05.2012

Priority:

(22) Date of filing: 23.05.2012

(43) Application published: 27.11.2013 Bull. № 33

(45) Date of publication: 10.04.2014 Bull. № 10

Mail address:

246019, Respublika Belarus', g.Gomel', ul.  
Sovetskaja, 104, Uchrezhdenie obrazovanija  
"Gomel'skij gosudarstvennyj universitet imeni  
Frantsiska Skoriny"

(72) Inventor(s):

Semchenko Alina Valentinovna (BY),  
Sidskij Vitalij Valer'evich (BY),  
Gajshun Vladimir Evgen'evich (BY),  
Turtsevich Arkadij Stepanovich (BY),  
Kolos Vladimir Vladimirovich (BY),  
Soroka Sergej Aleksandrovich (BY),  
Asadchij Andrej Nikolaevich (BY)

(73) Proprietor(s):

Uchrezhdenie obrazovanija "Gomel'skij  
gosudarstvennyj universitet imeni Frantsiska  
Skoriny", ul. Sovetskaja, 104 (BY),  
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Integral"  
(BY)

(54) **SOL-GEL METHOD OF FORMING FERROELECTRIC STRONTIUM-BISMUTH-TANTALUM OXIDE FILM**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to semiconductor micro- and nanoelectronics and specifically to a sol-gel technique of producing ferroelectric strontium-bismuth-tantalum oxide thin films on integrated circuits, which are used in nonvolatile FRAM. The technical result of the invention is ensuring homogeneity of the obtained ferroelectric film, easy monitoring of the sol preparation process and longer shelf life of the initial sol, low power consumption of the process and low cost thereof. The sol-gel method of forming a ferroelectric strontium-bismuth-tantalum oxide film involves preparation of starting solutions of strontium chloride, bismuth chlo-

ride and tantalum chloride. Each obtained solution undergoes ultrasonic treatment for 20-40 minutes, held for a day at room temperature and then filtered. The solution are mixed into one solution and then held for a day at room temperature. A film-forming solution is obtained, which is deposited on a substrate. The substrate with the film-forming solution is dried at 50-450°C and the film is annealed in the presence of oxygen at 700-800°C for 1-2 hours.

EFFECT: obtaining a ferroelectric strontium-bismuth-tantalum oxide film.

5 dwg

Изобретение относится к технологии полупроводниковой микро- и наноэлектроники, а именно к золь-гель технологии получения сегнетоэлектрических тонких стронций-висмут-тантал-оксидных пленок, далее  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленок, на интегральных микросхемах, применяемых, в частности, в устройствах энергонезависимой памяти типа FRAM.

В настоящее время в развитии микроэлектроники наметились серьезные проблемы, которые связаны с принципиальными ограничениями конструктивно-технологических приемов, лежащих в основе традиционной планарной технологии. Не всегда удается остаться в рамках стандартных технологий многослойных интегральных схем, хорошо отработанных в современной полупроводниковой микроэлектронике.

Одна из причин этого состоит в необходимости использовать новые нетрадиционные материалы, изготовление которых по тем или иным причинам в стандартную технологию не вписывается.

Наибольшее многообразие возможностей открывает использование сегнетоэлектриков, то есть веществ, кристаллическая структура которых допускает существование в некотором диапазоне температур и давлений спонтанной электрической поляризации (отличного от нуля результирующего дипольного момента единицы объема образца), модуль и пространственная ориентация которой могут быть изменены под действием внешнего электрического поля.

Однако при таком многообразии уникальных свойств сегнетоэлектрики до сих пор получали узкое применение в микроэлектронике. Это связано с тем, что их практическое использование в микроэлектронике оказалось невозможным из-за отсутствия технологии получения тонкопленочных сегнетоэлектрических материалов высокого качества с воспроизводимыми свойствами. И лишь в последнее десятилетие удалось добиться контролируемой совместимости тонких слоев сегнетоэлектриков с полупроводниковыми коммутационными матрицами в рамках планарной технологии полупроводниковых приборов. Такая интеграция, с одной стороны, открывает возможность создания целого ряда новых устройств, а с другой - позволяет избежать дорогих и ненадежных гибридных конструкций.

Благодаря вышеперечисленным уникальным свойствам тонкие сегнетоэлектрические пленки находят применение при создании устройств энергонезависимой памяти.

В последние годы активно развивается вариант золь-гель способа получения сегнетоэлектрических пленок, который дает наибольшие преимущества.

В основе этого варианта способа лежат реакции гидролиза и поликонденсации металлоорганических соединений, главным образом алкоксидов металлов, ведущие к образованию металл-кислородного каркаса, постепенное разветвление которого вызывает последовательные структурные изменения по схеме раствор-золь-гель-оксид. Такой способ обеспечивает возможность очень точного управления структурой получаемого вещества на молекулярном уровне, получение многокомпонентных оксидных соединений с точным соблюдением стехиометрического соотношения элементов, высокой гомогенностью и низкой температурой образования оксидов.

Известен золь-гель способ формирования  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленки (см. фиг. 1), включающий выбор исходного растворимого соединения металла, входящего в состав пленки, приготовление исходного раствора выбранных соединений металлов, получение золя, нанесение его на подложку с образованием геля, пиролиз геля при температуре 300-450°C с образованием аморфной пленки на подложке, отжиг и формирование кристаллической  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленки при температуре 750°C [1].

При этом используют один из трех главных способов приготовления исходного раствора соединений металлов:

- для приготовления исходного раствора берут алкоксиды металлов, входящих в состав покрытия

5 - для приготовления исходного раствора берут алкоксиды металлов, входящих в состав покрытия, и соли органических кислот;

- для приготовления исходных растворов берут цитраты металлов, входящих в состав покрытия.

10 В варианте, когда все соединения металлов берут в виде алкоксидов, первым шагом является выбор алкоксида для каждого металла. В общем случае в раствор смеси алкоксидов металлов добавляют воду для прохождения реакции гидролиза, продукты которого затем преобразуются в гель, пригодный для формирования аморфной пленки.

Известен золь-гель способ формирования  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленки, включающий получение золь-гель раствора из исходного раствора алкоксид-карбоксилата, при этом 15 концентрация раствора составляла 0,1 моля стронций-висмут-таллий-оксида ( $\text{Sr}_{1,1}\text{Bi}_{2,4}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ), добавления 20 мол.% висмута для понижения температуры кристаллизации и компенсирования его улетучивания при дальнейшей сушке, двухступенчатое нанесение центрифугированием золь-гель раствора на подложку при 20 скоростях вращения 2000 об/мин в течение 5 сек и 4000 об/мин в течение 25 сек, сушку при температуре  $170^\circ\text{C}$  для испарения растворителя, предварительный отжиг при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 30 сек в атмосфере кислорода и окончательный отжиг пленки при температуре от  $600^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  в потоке кислорода в течение 1 часа для кристаллизации пленки и отжиг при температуре  $400^\circ\text{C}$  в присутствии азота ( $\text{N}_2$ ) [2].

25 Известен также золь-гель способ получения сегнетоэлектрических (ферроэлектрических) тонких пленок с заданной структурой, включающий приготовление исходного раствора на основе как минимум двух алкоксидов металлов, нанесение раствора на подложку, сушку при температуре  $700^\circ\text{C}$  [3].

30 Пленки, полученные известным способом, обладают требуемыми сегнетоэлектрическими свойствами.

Однако использование органических соединений металлов, как известно, приводит к снижению степени кристалличности синтезируемых материалов, что в свою очередь приводит к снижению сегнетоэлектрических свойств.

Кроме того, существенными недостатками являются:

35 - сложность обеспечения одновременного прохождения гидролиза трех либо двух исходных соединений металлов;

- снижение сроков хранения исходного золя из-за прохождения в нем процесса поликонденсации;

40 - формирование в материале частиц размера 100-200 нм, что в свою очередь приводит к значительному росту числа дефектов в материале.

Кроме того, всем приведенным известным способам формирования  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленок присущи общие недостатки, заключающиеся в сложности выбора алкоксидов металлов для приготовления исходного раствора, а также возникновении затруднений при их использовании.

45 Это объясняется тем, что некоторые алкоксиды металлов обладают низкой растворимостью в желаемом растворителе и/или недостаточной стабильностью в течение промежутка времени, требуемого для проведения нужной технологической операции.

Большинство алкоксидов очень чувствительны к влаге, содержащейся в воздухе, что затрудняет регулирование скорости гидролиза и, более того, может приводить к преждевременному гидролизу одного из компонентов начального раствора и, как следствие, неомогенному составу пленки.

5 Универсального алкоксида для катионов любого вида в настоящее время не существует.

Главная проблема при формировании гомогенного многокомпонентного раствора - это неодинаковые условия гидролиза и скорости конденсации для каждого вида алкоксидов металлов. Это может приводить к разделению фаз при гидролизе, либо при  
10 термической обработке и, как следствие, к повышению температуры кристаллизации или даже к формированию посторонних фаз.

Таким образом, большую сложность представляет выбор таких алкоксидов и растворителя, которые имеют достаточную для стехиометрического соотношения растворимость при их совместном присутствии, а также не взаимодействуют друг с  
15 другом при комнатной температуре.

Существует также вариант золь-гель метода, когда металл переводят в устойчивые комплексы, например, цитраты и затем, добавляя этиленгликоль, стимулируют полимеризацию. Полимерный гель в дальнейшем используют для формирования пленки [4].

20 В этом случае недостатком является высокая температура синтеза, превышающая термическую устойчивость некоторых компонентов микросхемы, а также большой размер наночастиц, формирующих сегнетоэлектрическую пленку, приводящий к неоднородности ее структуры, что впоследствии способствует росту числа дефектов за счет диффузии по границам зерен.

25 Наиболее близким к заявляемому изобретению является золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки, включающий приготовление исходных растворов солей стронция, висмута, тантала, смешивание полученных исходных растворов в один и образование стронций-висмут-танталового пленкообразующего раствора, нанесение пленкообразующего раствора  
30 на подложку, термообработку подложки с нанесенным пленкообразующим раствором и отжиг пленки в присутствии кислорода при температуре 700-800°C в течение 1-2 часов [5].

Кроме того, образование пленкообразующего раствора стимулируют испарением смешанного раствора.

35 Недостатками известного способа являются:

- высокая стоимость пленкообразующего раствора, обусловленная стоимостью исходных реактивов;
- неоднородность структуры синтезируемой сегнетоэлектрической пленки;
- недостаточная (малая) длительность срока хранения пленкообразующего раствора  
40 (золя) вследствие самопроизвольных процессов полимеризации и поликонденсации.

Техническая задача, решаемая данным изобретением, заключается в усовершенствовании золь-гель способа формирования сегнетоэлектрических стронций-висмут-тантал-оксидных пленок на интегральных микросхемах, применяемых в устройствах энергонезависимой памяти типа FRAM.

45 Технический результат, достигаемый заявляемым изобретением, заключается:

- в обеспечении высокой однородности изготавливаемой сегнетоэлектрической пленки;
- в упрощении контроля над процессом приготовления золя и увеличении срока

хранения исходного золя;

- в снижении энергоемкости процесса;
- в снижении его стоимости.

Указанный технический результат достигается тем, что в золь-гель способе формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки, включающем приготовление исходных растворов солей стронция, висмута, тантала, смешивание полученных исходных растворов в один и образование стронций-висмут-танталового пленкообразующего раствора, нанесение пленкообразующего раствора на подложку, термообработку подложки с нанесенным пленкообразующим раствором и отжиг пленки в присутствии кислорода при температуре 700-800°C в течение 1-2 часов, исходные растворы готовят растворением хлоридов стронция, висмута и тантала в растворителе, при следующем соотношении компонентов растворе, в мас. %:

15	хлорид стронция	7,5 - 18
	растворитель	остальное
	хлорид висмута	35-40
	растворитель	остальное
	хлорид тантала	30-40
	растворитель	остальное

Каждый полученный раствор подвергают ультразвуковой обработке в течение 20-40 минут, выдержке в течение суток при комнатной температуре и фильтрации, стронций-висмут-танталовый пленкообразующий раствор выдерживают в течение суток при комнатной температуре, термообработку подложки с нанесенным пленкообразующим раствором осуществляют сушкой при температуре 50-450°C.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Сегнетоэлектрические пленки для устройств энергонезависимой памяти (FRAM) должны обладать определенным набором свойств, которые необходимы для практического применения. Идеальная сегнетоэлектрическая пленка должна иметь малую диэлектрическую константу, приемлемое значение спонтанной поляризации ( $P_r \sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) и температуру Кюри, превышающую температурный диапазон использования разрабатываемого устройства. Она также должна обладать низким рабочим напряжением ( $< 5 \text{ V}$ ), что требует формирование рабочего элемента в виде субмикронных пленок, а также низким коэрцитивным полем и достаточным значением величины пробоя диэлектрика.

Пленки должны быть гомогенными по составу и толщине, иметь хорошие усталостные характеристики (т.е. не изменять значение остаточной поляризации после многократного проведения циклов «включение/выключение») и обладать малым током утечки.

Большинству этих требований удовлетворяет ионный сегнетоэлектрик стронций-висмут-тантал-оксид ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ).

Выбор золь-гель способа для формирования  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленки обеспечивает получение кристаллической структуры с кубической объемноцентрированной симметрией элементарной ячейки, в центре которой находится атом стронция. Этот атом может занимать два устойчивых положения, соответствующие «0» и «1» при записи информации в энергонезависимой памяти, что является необходимым условием при использовании сегнетоэлектрической пленки в устройствах типа FRAM.

Применение известных вакуумных технологий при формировании  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленок не обеспечивает не только формирование кристаллической структуры с кубической

объемноцентрированной симметрией элементарной ячейки, но часто и твердой фазы стехиометрического состава  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ .

Один из самых важных параметров синтеза  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленок является температура. С одной стороны, она должна быть достаточна для формирования кристаллической структуры с кубической объемноцентрированной симметрией элементарной ячейки, но и необходимой мобильности ионов, обеспечивающей кристаллизацию монофазного соединения.

Кроме того, возрастает шероховатость поверхности, а также образуются трещины и/или пустоты в пленке, что также сопровождается деградацией сегнетоэлектрических параметров  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленок, что очень существенно для устройств FRAM высокой плотности.

В настоящее время наиболее распространенным режимом отжига  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  является термообработка при  $700\text{-}800^\circ\text{C}$  в течение 1-2 часов.

Золь-гель способ формирования пленки  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  дает возможность приготовления гомогенного золя перед нанесением, что позволяет сформировать сегнетоэлектрическую пленку со структурой перовскита при температуре отжига  $700\text{-}800^\circ\text{C}$  за счет уменьшения энергетических затрат, необходимых для обеспечения достаточной мобильности ионов при формировании кристаллической решетки. Это обеспечивает формирование  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленок высокого качества на подложках большой площади при относительно низкой стоимости технологического процесса. Этот способ также хорошо совместим с основными процессами классической технологии получения большинства полупроводниковых микросхем, широко используемых в современных электронных устройствах.

Применение хлоридов стронция, висмута и тантала для приготовления исходных растворов позволяет избежать технологических трудностей, связанных с одновременным прохождением гидролиза для трех различных металлоорганических соединений стронция, висмута и тантала, поскольку они характеризуются различными скоростями прохождения реакции. В других случаях трудно подобрать общий растворитель, практически невозможно добиться гомогенности исходного золя, существенно снижаются сроки его хранения.

Выбор растворителя для приготовления исходных растворов осуществляют из известных растворителей, обеспечивающих хорошую растворимость в нем всех трех хлоридов исходных металлов: стронция, висмута, и тантала.

Процентное содержание хлоридов стронция, висмута, и тантала и растворителя в составе исходных растворов определено экспериментально исходя из стехиометрической формулы синтезируемой сегнетоэлектрической пленки.

Ультразвуковая обработка исходных растворов в течение 20-40 минут приводит к повышению однородности (гомогенности)готавливаемых растворов, и, как следствие, к повышению однородности сегнетоэлектрической пленки, а значит, и ее качества. При этом если производить обработку менее 20 минут не будет получен желаемый результат. При ультразвуковой обработке исходных растворов более 40 минут золь перегревается, в результате из-за повышения температуры ухудшаются свойства пленкообразующего раствора.

Выдержка исходных растворов в течение суток при температуре окружающей среды ( $22\text{-}25^\circ\text{C}$ ) приводит к полному растворению хлоридов металлов, что повышает однородность золя и в конечном итоге сегнетоэлектрической пленки.

Фильтрация исходных растворов приводит к сепарации посторонних включений и

твердого осадка, что приводит к снижению числа дефектов в сегнетоэлектрической пленке.

5 Выдержка стронций-висмут-танталового пленкообразующего раствора в течение суток при температуре окружающей среды (22-25°C) обеспечивает прохождение реакции гидролиза.

Нанесение стронций-висмут-танталового пленкообразующего раствора предлагается осуществлять распылением и одновременным вращением подложки с нанесенным раствором.

Толщина пленки зависит от скорости вращения и вязкости раствора.

10 Скорость вращения подложки варьируют от 500 до 2000 об/мин, а время - от 5 до 120 секунд.

Осуществление отжига пленки при температуре ниже 700°C не приводит к формированию кристаллической структуры с кубической объемно-центрированной симметрией элементарной ячейки, и, как следствие, делает невозможным использование 15 изготовленной пленки в устройствах типа FRAM.

Осуществление отжига при температуре выше 800°C является несовместимым с технологическим процессом изготовления интегральных микросхем (превышает термическую стойкость некоторых из ее компонентов).

20 Заявляемый золь-гель способ формирования SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> пленки отличается от прототипа тем, что для приготовления исходных растворов берут хлориды стронция, висмута и тантала, при этом каждый исходный раствор выдерживают в течение суток при температуре окружающей среды (22-25°C) и фильтруют. Далее исходные растворы смешивают в один стронций-висмут-танталовый пленкообразующий раствор, который выдерживают в течение суток при температуре окружающей среды (22-25°C) для 25 получения пленкообразующего раствора, а термообработку подложки с нанесенным пленкообразующим раствором осуществляют сушкой при температуре 50-450°C.

Таким образом, заявляемый способ формирования сегнетоэлектрических стронций-висмут-тантал-оксидных пленок отличается от прототипа исходными материалами, 30 последовательностью операций и условиями получения сегнетоэлектрической пленки.

По отношению к прототипу заявляемый золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки является новым и 35 соответствует критерию изобретения «новизна».

Анализ научно-технической и патентной информации не выявил в известных технических решениях заявляемых существенных признаков и заявляемая совокупность 40 существенных признаков не является суммой известных признаков. Кроме того, заявляемое изобретение явным образом не следует из уровня техники, что позволяет сделать вывод о том, что заявляемый золь-гель способ формирования сегнетоэлектрических стронций-висмут-тантал-оксидных пленок соответствует критерию изобретения «изобретательский уровень».

Заявляемый золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки является промышленно применимым, так как в случае его 45 осуществления возможна реализация указанной области назначения, решения указанной технической задачи и достижения указанного технического результата.

Заявляемый способ формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки поясняется фигурами.

Фиг.1 - схема формирования кристаллической пленки SrBi<sub>2+x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> по аналогу [1].

Фиг.2 - схема формирования кристаллической пленки SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> по заявляемому

способу.

Фиг.3 - РЭМ-скол  $\text{SrBi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленки, нанесенной на платиновый подслои и отожженной при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 2 часов в атмосфере кислорода.

Фиг.4 - рентгенограмма  $\text{SrBi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленки, нанесенной на платиновый подслои и отожженной при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 2 часов в атмосфере кислорода.

Фиг.5 - сегнетоэлектрический гистерезис в  $\text{SrBi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленке, нанесенной на платиновый подслои и отожженной при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 2 часов в атмосфере кислорода.

Золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки осуществляют следующим образом (см. Фиг.2).

Готовят три исходных раствора хлоридов стронция, висмута и тантала при следующем соотношении компонентов, в мас. %:

1) хлорид стронция	7,5-18
Растворитель	остальное
2) хлорид висмута	35-40
растворитель	остальное
3) хлорид тантала	30-40
растворитель	остальное

Каждый полученный раствор подвергают ультразвуковой обработке в течение 20-40 минут, выдерживают в течение суток при температуре окружающей среды ( $22-25^\circ\text{C}$ ) и фильтруют. Смешивают полученные исходные растворы в один и выдерживают его в течение суток при температуре окружающей среды ( $22-25^\circ\text{C}$ ). Образуется стронций-висмут-танталовый пленкообразующий раствор (золь), который наносят на подложку. Подложку с нанесенным пленкообразующим раствором сушат при температуре  $50-450^\circ\text{C}$ , при этом при температуре от  $50$  до  $200^\circ\text{C}$  происходит удаление растворителя, а далее - пиролиз при температуре от  $250-450^\circ\text{C}$  для разложения остатков органических веществ и формирования аморфной пленки синтезируемого вещества. Далее пленку отжигают в течение 1-2 часов в присутствии кислорода при температуре  $700-800^\circ\text{C}$ . В результате получают сегнетоэлектрическую стронций-висмут-тантал оксидную пленку.

Пример осуществления заявляемого способа.

Заявляемый золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки осуществляли в производственных условиях ОАО «Интеграл».

Готовили исходные растворы хлоридов стронция, висмута и тантала, для чего в три стеклянные пробирки залили по 8 г растворителя и поочередно в одну засыпали 0,7 г заранее взвешенного хлорида стронция, в другую - 4,5 г хлорида висмута, в третью - 3,8 г хлорида тантала. Провели ультразвуковую обработку каждого раствора в течение 1 часа до полного растворения компонентов. Выдержали растворы при температуре окружающей среды ( $22-25^\circ\text{C}$ ) в течение суток. Провели фильтрацию растворов методом центрифугирования, для чего стеклянные пробирки с растворами поместили в специальные держатели, закрепленные на роторе внутри центрифуги. Растворы фильтровали при скорости вращения 3000 об/мин в течение 10-15 минут. После этого смешали три раствора в один стронций-висмут-танталовый пленкообразующий раствор (золь), который выдерживали при температуре окружающей среды ( $22-25^\circ\text{C}$ ) в течение суток.

Приготовленный пленкообразующий раствор (золь) может храниться в течение 1 месяца при температуре  $4-16^\circ\text{C}$ .

Нанесение пленкообразующего раствора на подложку осуществляли на установке

SOG 02 SEMIX on Glass центрифугированием; частота вращения подложки составляла от 500 до 1000 об/мин, в результате чего на подложке образовалась пленка. Толщина пленки составляла 150-1000 нм. После этого подложку сушили при температуре 150-200°C до удаления растворителя, а затем подвергли термообработке с прохождением  
 5 пиролиза при температуре 250-450°C для разложения остатков органических веществ и формирования аморфной сегнетоэлектрической  $\text{SrBi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленки. Затем провели отжиг пленки в атмосфере кислорода при температуре 750°C в течение двух часов.

При необходимости получения толстых пленок стадии нанесения, сушки и термообработки повторяют до достижения желаемой толщины.

10 Синтезированная в результате вышеуказанных технологических операций  $\text{SrBi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленка имеет высокую адгезию к подложке, однородность, сплошность, планарность. Так, на РЭМ-сколе  $\text{SrBi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленки, нанесенной на платиновый подслон и отожженной при температуре 750°C в течение 2 часов в атмосфере кислорода  
 15 (Фиг.3), видно, что она состоит из наночастиц, достаточно однородных по размерам (40-70 нм), образующих сплошную плотноупакованную пленку.

Из рентгенограммы  $\text{SrBi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленки, нанесенной на платиновый подслон и отожженной при температуре 750°C в течение 2 часов в атмосфере кислорода (Фиг.4),  
 20 видно, что она имеет требуемую структуру перовскита, обеспечивающую существование заявленных сегнетоэлектрических свойств, необходимых для использования вышеуказанной пленки в устройствах типа FRAM.

Из графика, приведенного на Фиг.5, видно, что синтезированная  $\text{SrBi}_{2+x}\text{Ta}_2\text{O}_9$  пленка характеризуется требуемыми нелинейными сегнетоэлектрическими свойствами, в  
 25 частности, остаточная поляризация составляет  $P_r \sim 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Таким образом, синтезированная золь-гель методом сегнетоэлектрическая тонкая стронций-висмут-тантал-оксидная пленка пригодна для использования в устройствах энергонезависимой памяти типа FRAM.

Источники информации:

- 30 1. Nanomaterials: From Research to Appliicatin. H.Hosono, Y.Mishima, H.Takezoe, and K.J.D. MacKenzie, 2006 Elsevier, p.448.
2. Jang Kyu Yim and Ho Jung Chang. Preparation and Characterization of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. Journal of the Korean Physical Society, Vol.39, December 2001, pp. S 232~236.
- 35 3. Патент США №7220598, МПК H01L 21/00, опубл. 2007.05.22
4. S.M.Zanettia, E.R.Leitea, E.Longoa, J.A.Varelab. Preparation of Ferroelectric Bi-Layered Thin Films Using the Modified Polymeric Precursor Method Mat. Res. vol.4, no. 3, pp.157-162. July 2001.
5. Патент США №5683614, U.S. Class 252/62.9R, опубл. 1997.11.4 - прототип.

#### Формула изобретения

Золь-гель способ формирования сегнетоэлектрической стронций-висмут-тантал-оксидной пленки, включающий приготовление исходных растворов солей стронция, висмута, тантала, смешивание полученных исходных растворов в один и образование  
 45 стронций-висмут-танталового пленкообразующего раствора, нанесение пленкообразующего раствора на подложку, термообработку подложки с нанесенным пленкообразующим раствором и отжиг пленки в присутствии кислорода при температуре 700-800°C в течение 1-2 часов, отличающийся тем, что исходные растворы

готовят растворением хлоридов стронция, висмута и тантала в растворителе, при следующем соотношении компонентов растворе, в мас. %:

5	хлорид стронция	7,5-18
	растворитель	остальное
	хлорид висмута	35-40
	растворитель	остальное
	хлорид тантала	30-40
	растворитель	остальное

каждый полученный раствор подвергают ультразвуковой обработке в течение 20-40 минут, выдержке в течение суток при комнатной температуре и фильтрации, стронций-висмут-танталовый пленкообразующий раствор выдерживают в течение суток при комнатной температуре, термообработку подложки с нанесенным пленкообразующим раствором осуществляют сушкой при температуре 50-450°C.

15

20

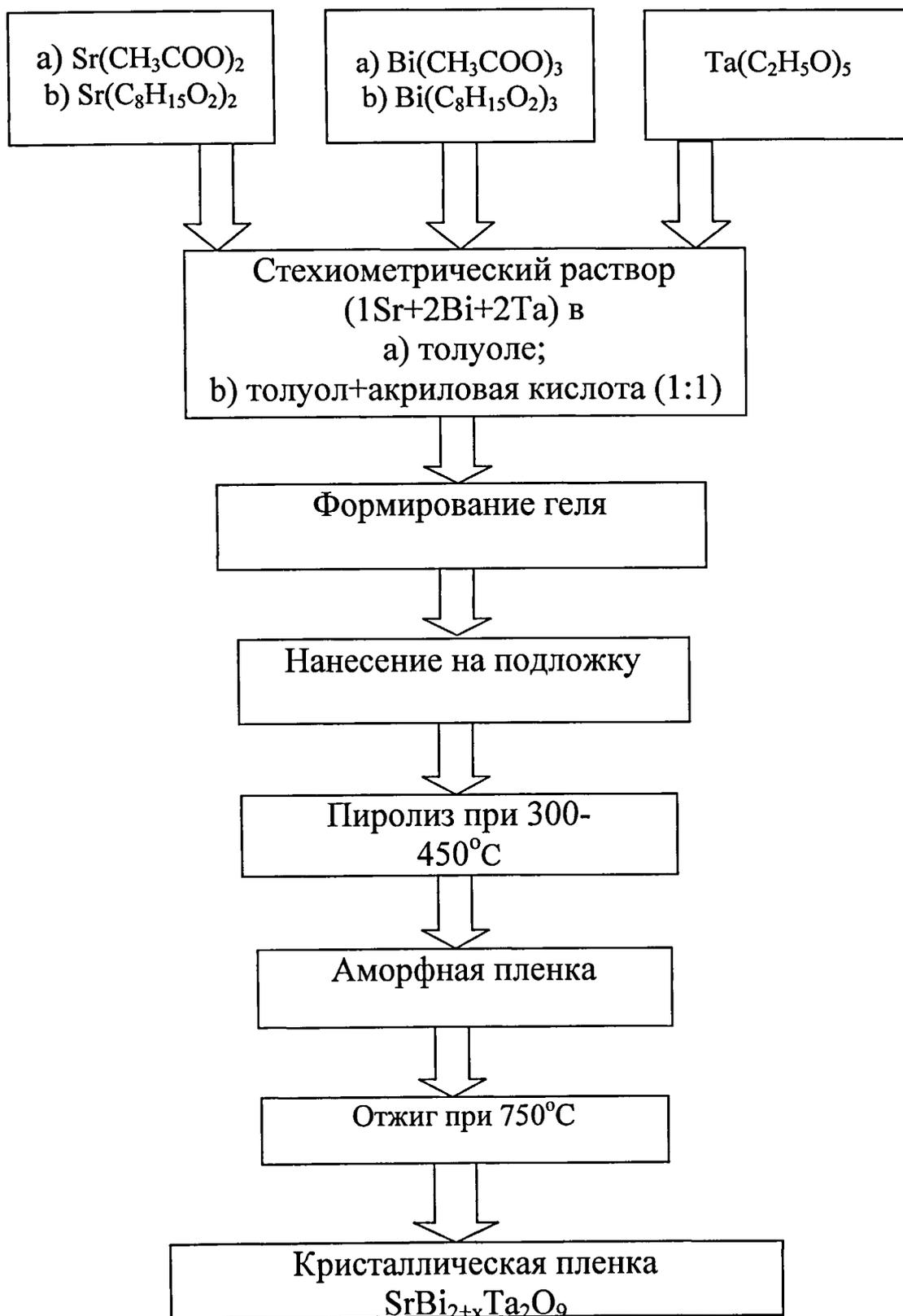
25

30

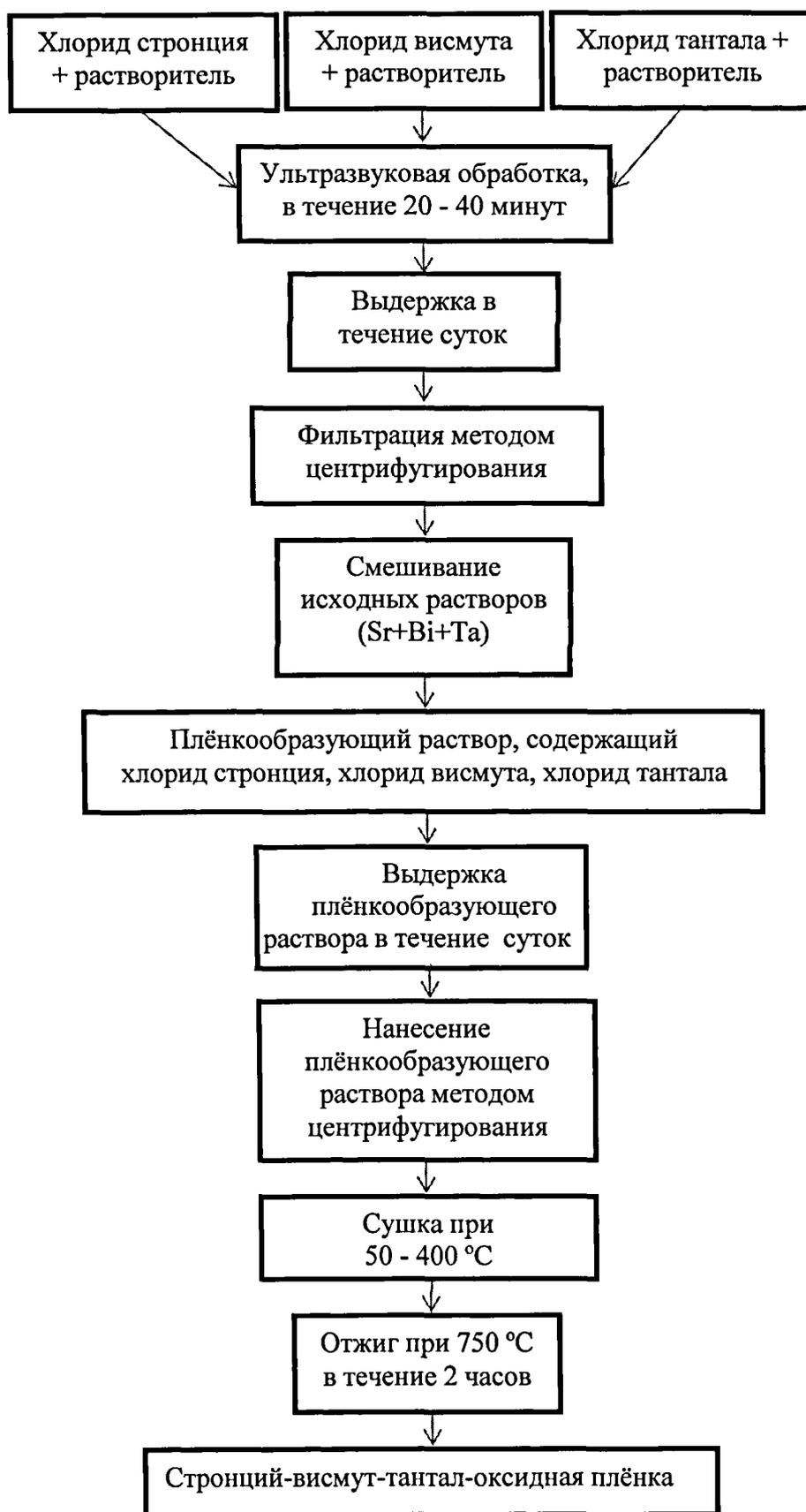
35

40

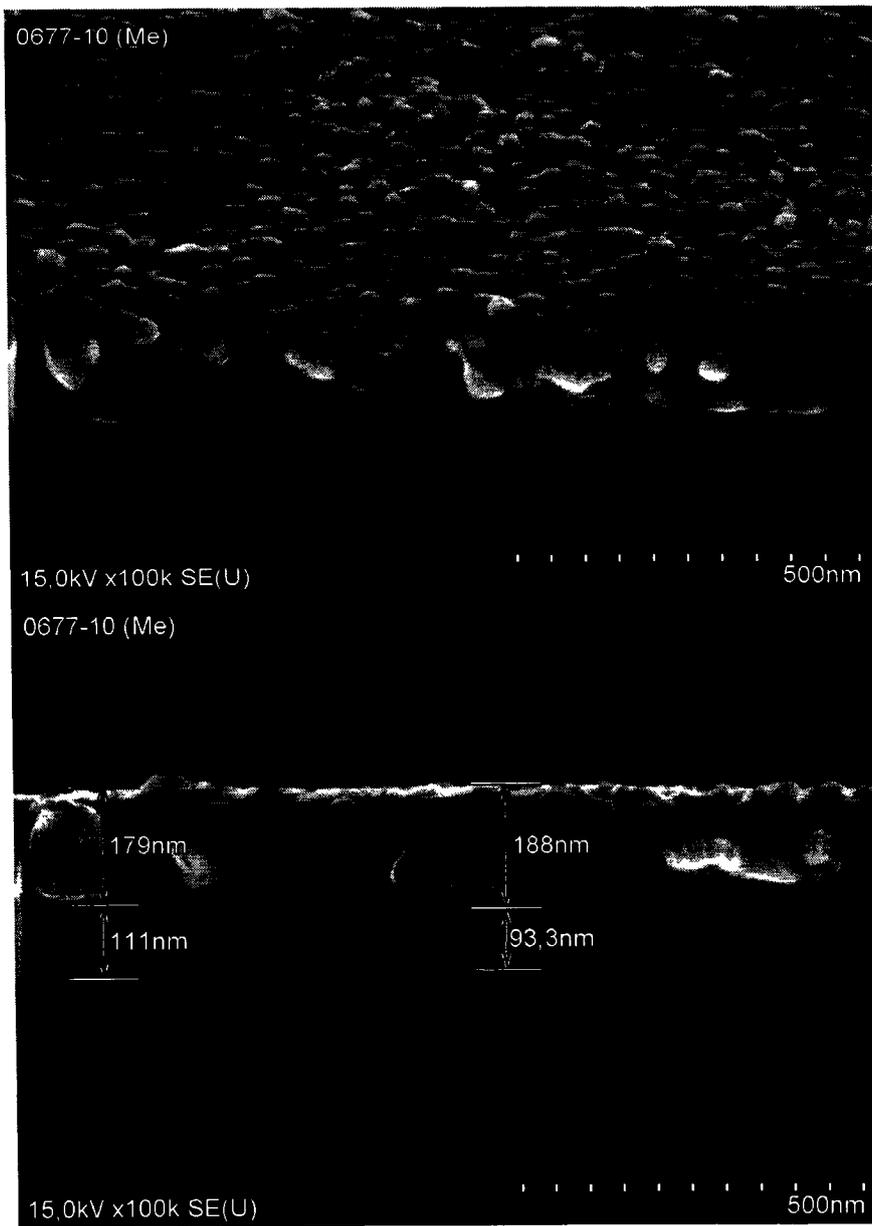
45



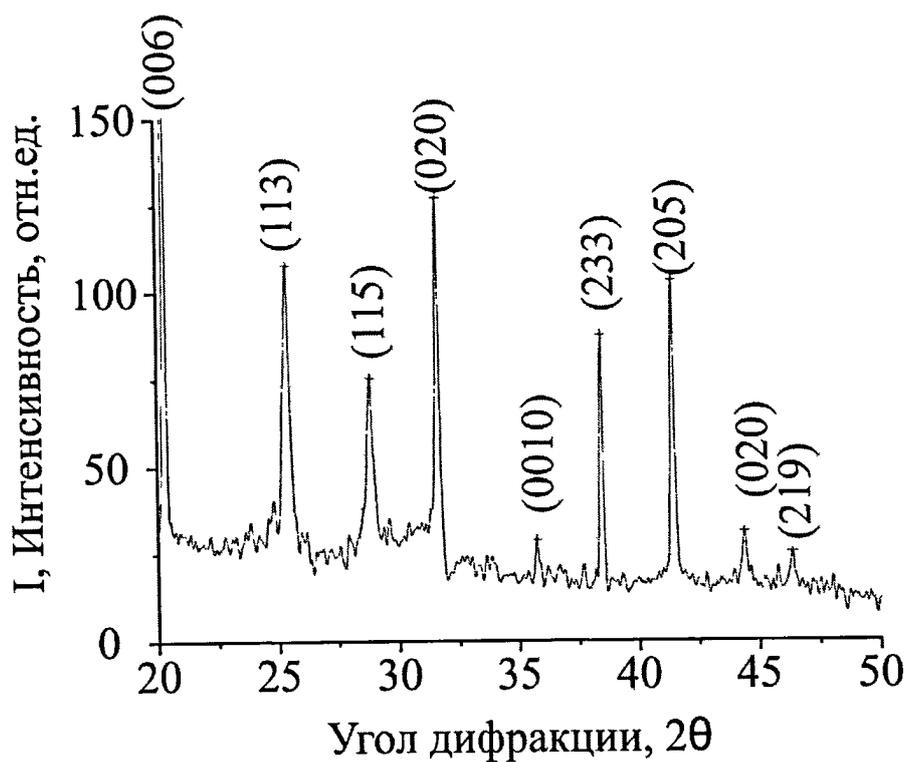
Фиг 1



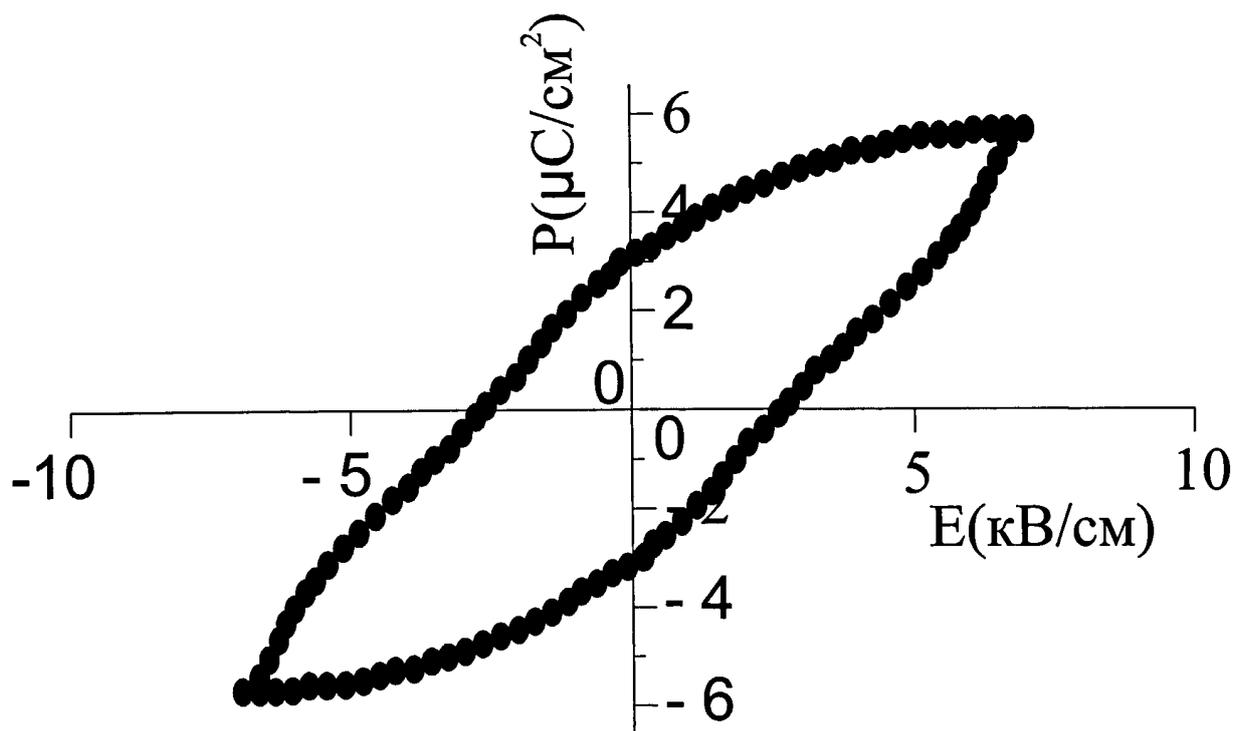
Фиг. 2



Фиг.3



Фиг. 4



Фиг. 5