

А. В. Семченко, В. В. Сидский, В. Е. Гайшун, Д. Л. Коваленко
г. Гомель, ГГУ им. Ф. Скорины
В. В. Колос, А. С. Турцевич
г. Минск, ОАО «Интеграл» – управляющая компания холдинга ОАО «Интеграл»
В. Б. Залесский, В. В. Малютина-Бронская
г. Минск, Институт физики НАН Б им. Б. И. Степанова

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ

Золь-гель методом возможно синтезировать SBT-пленки для последующего изготовления малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью, использования в качестве материалов с большой нелинейностью поляризации для диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств, использование сегнетоэлементов в счетно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти в устройствах энергонезависимой памяти и т. д. Физические и структурные свойства покрытий существенно зависят от состояния ее поверхности, стехиометрии, плотности, микроструктуры и кристаллографической ориентации. Эти свойства покрытий, в первую очередь, зависят от технологии получения пленки. Проблема усложняется также необходимостью высокотемпературного нагрева (600–1000 °С) для кристаллизации пленок, при наличии в их составе химически активных и летучих компонентов (например, висмута).

Свежеприготовленный раствор (золь), как правило, недостаточно чист вследствие неизбежного загрязнения исходных препаратов нерастворимыми примесями, которые могут быть мелкодисперсными и обуславливать общую мутность золя. Для получения чистого золя нерастворимые примеси удаляют центрифугированием, процеживанием или фильтрованием через плотную фильтровальную бумагу. Очистку золя от случайных технологических примесей и частиц, проводили в два этапа: 1 – центрифугирования золя при 2500 об/мин в течение 20 минут; 2 – фильтрования золя через плотную фильтровальную бумагу. После фильтрования проводится контроль чистоты золя. Это осуществляется путем легкого встряхивания и просматривания укупоренного флакона с раствором в прямом и отраженном свете. В случае обнаружения взвешенных частиц золь фильтруют повторно.

Для созревания золя его выдерживают при температуре окружающей среды (22–25 °С) в течение 2–3 дней. По изменению вязкости в зависимости от времени созревания определяли стабильность золя и его пригодность для последующего процесса нанесения пленок. Золь пригоден в течение одного месяца при температуре хранения 5–10 °С. Перед нанесением на подложку золь подогревается до комнатной температуры (20–22 °С), дополнительно проводится очистка золя по вышеперечисленной методике.

Золь наносили в производственных условиях на установке SEMIX TR 6171 UD методом центрифугирования. Перед нанесением поверхность подложки подвергалась адгезионной обработке для улучшения смачиваемости поверхности нижнего электрода. В случае платинового электрода, хороший результат дает низкотемпературная обработка (около 400 °С) в атмосфере кислорода [1]. Нанесение золь-гель-композиции представляет собой многостадийный процесс. Схема установки нанесения золь-гель-композиции показана на рисунке 1.

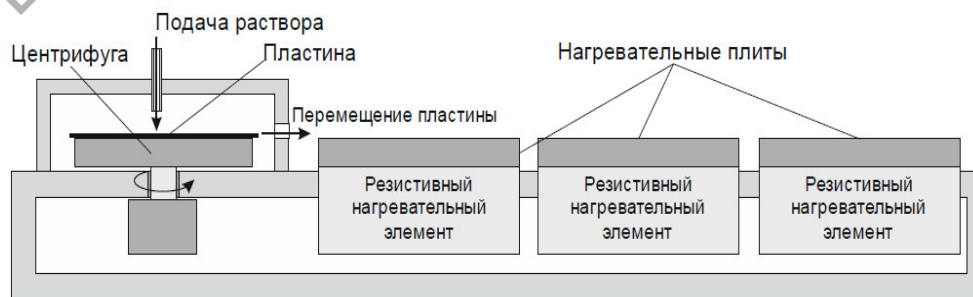


Рисунок 1 – Схема установки нанесения слоев танталата висмута стронция

Золь наносится на пластину, вращающуюся с небольшой скоростью, до 500 об/мин так, чтобы полностью покрыть раствором поверхность пластины. После нанесения, скорость пластины

увеличивается до 500–4000 об/мин. На этом этапе скорость вращения выбирается таким образом, чтобы получить необходимую толщину и равномерность пленки [1; 2]. Толщина пленки зависит как от скорости вращения, так и от вязкости раствора.

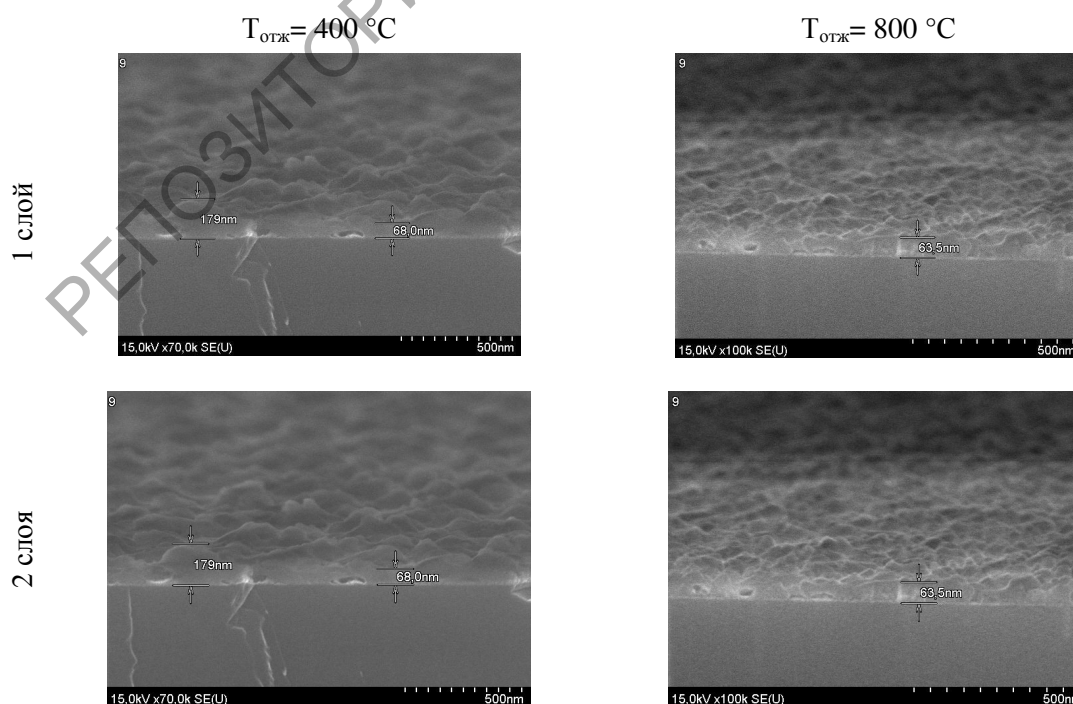
После нанесения золя пластины прошли ступенчатую термообработку 80–150 °С, 200–250 °С, 300–350 °С по 60 с, а затем отжиг в атмосфере кислорода при температуре 500–750 °С в течение двух часов и 1000 °С в течение 20 минут. В ходе термообработки происходит испарение растворителя и усиление поликонденсационных процессов, образование пространственной структуры полимера с последующим уплотнением. Однородное SBT-покрытие получается только при равномерном прогреве подложки. В качестве подложки использовали монокристаллический кремний и монокристаллический кремний с платиновым слоем. При необходимости получения толстых пленок стадии нанесения, сушки и пиролиза повторяются до достижения желаемой толщины. В результате получены одно-, двух- и трехслойные SBT-покрытия. Синтезированные покрытия имеют высокую адгезию к поверхности подложки, высокую сплошность.

Исследования толщины полученных покрытий проводили методом сканирующий электронной микроскопии. Толщина пленок является важным параметром оказывающим влияние на сегнетоэлектрические свойства SBT-покрытий. Начиная с некоторого критического значения толщины пленки, которое зависит от температуры отжига, величина спонтанной поляризации ферроэлектрика начинает понижаться с уменьшением толщины пленки, что приводит к резкому снижению выхода годных пленок [3]. Уменьшение толщины пленки состава $\text{Sr}(\text{Bi}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_9$ или размеров образующих ее гранул приведет к изменению сегнетоэлектрических свойств формируемого материала, а именно: температуры Кюри, спонтанной поляризации, диэлектрической проницаемости. В таблице 1 приведены параметры получения однослойных, двухслойных и трехслойных SBT-пленок, полученных золь-гель методом.

Таблица 1 – Технические параметры золь-гель методом получения SBT-пленок на основе пентахлорида с мольным соотношением Sr:Bi:Ta: (1)1,2:2,2:2,0

Номер образца	Параметры нанесения золя, об /мин , в течение 15 с			Количество слоев	Толщина до отжига, нм	Толщина после отжига, нм	Показатель преломления
1	300	500	1500	1	109,0	49,6	1,734
2	300	500	1500	2	179,0	63,5	1,762
3	300	500	1500	3	409,0	306,0	1,769

На рисунке 2 приведен РЭМ – скол SBT-пленок, полученных золь-гель методом при разных температурах отжига и количествах наносимых слоев.



3 слоя

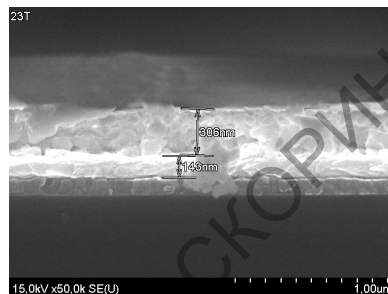
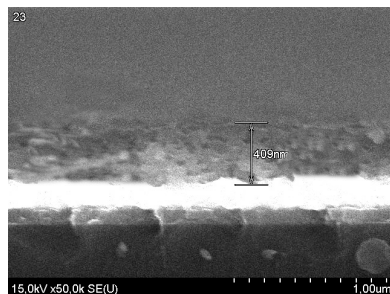


Рисунок 2 – РЭМ-сколы SBT-пленок на монокристаллическом кремнии с платиновым подслоем при температуре отжига 400 °С (а) и 800 °С (б) для однослойных (1), двухслойных (2) и трехслойных (3) покрытий, с мольным соотношением Sr:Bi:Ta: (1) 1,2:2,2:2,0

Как видно из рисунка 2 после отжига происходит уплотнения плёнки, что приводит к увеличению однородности пленки, как по составу, так и по топографии поверхности. После отжига усадка плёнки составляет 20–36 %. При нанесении второго слоя толщина SBT-пленки увеличивается незначительно и составляет 63,5 нм, по сравнению с SBT-пленкой до отжига 49,6 нм. Как видно из таблицы 1 толщина пленки слабо влияет на показатель преломления. Наблюдается незначительное увеличение коэффициента преломления пленок при процессе нанесения в две стадии, как это видно из рисунка, что может быть связано с наличием оптической границы раздела между слоями пленки. Из рисунков и таблицы видно, что при увеличении температуры до 800 °С, происходит уплотнение (усадка) пленки на 25–40 % по сравнению с пленкой, отожженной при температуре 400 °С. Усадка трехслойных пленок меньше, чем усадка одно- и двухслойных. Усадка пленки связана с выгоранием органических примесей в SBT-пленках. При повторении циклов можно добиться нужной толщины.

Список использованных источников

- 1 Провести исследования и разработать технологию формирования сегнетоэлектрических конденсаторов : отчет по заданию 1.1.17 ГНТП «Микроэлектроника» (заключительный) / Министерство промышленности РБ, УП «Завод полупроводниковых приборов» ; рук. темы В. В. Колос. – Минск, 2011. – 105 с. — № ГР 20115206.
- 2 Effect of Annealing Method to Crystallize on Sr_{0,9}Bi_{2,3}Ta₂₀₉+a Thin Film Properties Formed from Alkoxide Solution / Ichiro Koiwa [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 37. – P. 192–197.
- 3 Morrison, D. Ferroelectric nanotubes / D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak [ed. al.] // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2003. – № 4. – P. 114–122.