

Исследование внутренних механических напряжений, возникающих в структурах Si-SiO₂-ЦТС

Д.А. Коваленко, В.В. Петров

Южный федеральный университет, ул. Чехова, 2, 347900 Таганрог, Россия

(Получено 23.06.2015; опубликовано online 20.10.2015)

В работе описываются исследования направленные на выявление механизмов роста сегнетоэлектрических тонких пленок цирконата-титаната свинца (ЦТС) на окисленных кремниевых подложках. Показано, что скорость роста сегнетоэлектрической пленки составляет порядка 15-18 нм/мин, а пленки формируются по механизму Странски-Крастанова. Приведены результаты теоретических исследований внутренних механических напряжений, возникающих в связи с разницей в коэффициентах термического расширения материалов кремниевой подложки, подслоя оксида кремния и пленки ЦТС. Представлены результаты экспериментальных исследований внутренних механических напряжений, показавшие их хорошее совпадение с результатами расчетов в диапазоне толщин пленок ЦТС 100-300 нм.

Ключевые слова: Механические напряжения, Сегнетоэлектрические пленки, Кремневая подложка, Цирконат-титанат свинца, Механизм роста пленок.

PACS numbers: 61.46. ± w, 68.35.Dv

1. ВВЕДЕНИЕ

Возможность формирования тонких сегнетоэлектрических пленок на металлических, полупроводниковых и диэлектрических подложках открывает широкие возможности для конструирования функциональных устройств изготавливаемых по интегральной технологии микроэлектроники [1-3]. Используя это преимущество, возможно формирование в одном процессе и функциональные элементы на основе сегнетоэлектрических пленок и устройства обработки сигналов.

В связи с этим более перспективными являются вакуумные методы получения тонких сегнетоэлектрических пленок. Здесь с одной стороны, обеспечивается возможность управления характеристиками пленки за счет изменения температуры подложки, скорости осаждения, состава среды и других технологических параметров, а с другой - многообразие режимов и приемов получения слоев позволяет решить проблему технологической совместимости формирования многослойных структур.

Однако, все вакуумные методы, так или иначе, связаны с высокими температурами формирования. В связи с чем, из-за различия коэффициентов термического расширения (КТР) сегнетоэлектрического материала и подложки, в системе будут образовываться внутренние механические напряжения сжатия и растяжения, которые в свою очередь могут повлиять на работу функциональных элементов на основе сегнетоэлектрических пленок. Кроме того, важную роль в процессах появления и релаксации внутренних механических напряжений играют механизмы роста пленочных структур.

К числу наиболее эффективных сегнетоэлектриков относятся пьезокерамические материалы системы цирконата-титаната свинца (ЦТС), представляющие собой твердые растворы цирконата свинца PbZrO₃ и титаната свинца PbTiO₃

[4], которые могут быть получены не только в виде объемных материалов, но и в виде тонких пленок.

Целью данной работы является исследование механизмов роста тонких пленок ЦТС и механических напряжений, возникающих в структурах Si-SiO₂-ЦТС.

2. ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы сегнетоэлектрических пленок ЦТС состава Pb(Ti_x, Zr_{1-x})O₃ [5] были получены методом высокочастотного реактивного распыления на установке «Плазма 80-СЭ». Пленки напылялись на кремниевые пластины марки КЭФ-4,5, кристаллографической ориентации <111> и толщиной 200 мкм. Поверхность кремниевых подложек была окислена. Толщина SiO₂ составляла 150 ± 20 нм, что обеспечивало минимизацию токов утечки (I_{yn}) с сегнетоэлектрической пленки на подложку. Методом фотолитографии на поверхность сегнетоэлектрической пленки ЦТС формировалась контактная металлизация [6].

После формирования структуры Si-SiO₂-ЦТС проверялись адгезионные свойства системы подложка (с подслоем SiO₂)-пленка-контакты. Для этого с одного края образец жестко закреплялся, а с другого края на провода, припаянные к контактным площадкам, навешивался набор грузов. Максимально допустимым с точки зрения конструктивных особенностей сформированной структуры Si-SiO₂-ЦТС являлся груз весом 200 г, что соответствовало напряжению разрыва порядка 3,5·10⁴ кг/м².

Исследования механизмов роста пленок ЦТС были проведены методом рентгено-электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе «NovaNanoLab 600» (FEI, Нидерланды).

Исследование механических напряжений, возникающих в процессе формирования пленочных структур, включало в себя расчеты данных

напряжений для трехкомпонентных систем, экспериментальные исследования, которых были проведены на установке для измерения напряженных состояний в тонких пленках Tencor FLX-2320 (Япония).

Для проведения расчетов напряжений возникающих в трехслойных структурах Si-SiO₂-ЦТС предполагалось, что основной вклад в изгиб вносят процессы осаждения ЦТС, что позволяет применять к кремниевым структурам теорию изгиба трехслойных структур. При этом были сделаны следующие предположения:

- каждый слой хорошо связан с соседними слоями системы;
- толщины слоев и всей трехслойной системы гораздо меньше линейных размеров образца;
- каждый слой находится в состоянии плоского напряжения, и модули Юнга слоев не стремятся к нулю;
- пластина деформируется по сфере, сечения остаются плоскими;
- деформации в монокристаллическом кремнии, двуокиси кремния и ЦТС, в основном, определяются термическими напряжениями;
- деформация каждого слоя является упругой, т. е. релаксация напряжений отсутствует.

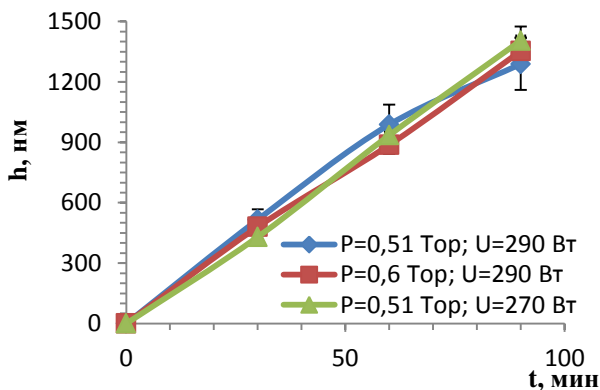
Существуют два условия равновесия для всех внутренних сил, действующих на поперечное сечение трехслойной системы:

- 1) сумма всех нормальных сил к сечению пластины равна нулю;
- 2) сумма моментов всех нормальных сил относительно граничного слоя равна нулю [7]:

Таким образом, для расчетов использовалась упрощенная формула для расчета радиуса кривизны структуры Si-SiO₂-ЦТС [8]:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{6}{h_1} \left[\frac{E_2 h_2 (1-\nu_1)(\Delta_1 - \Delta_2)}{E_1 h_1 (1-\nu_2)} + \frac{E_3 h_3 (1-\nu_1)(\Delta_1 - \Delta_3)}{E_1 h_1 (1-\nu_3)} \right] \quad (1)$$

где ρ – радиус кривизны структуры Si-SiO₂-ЦТС;
 E_1, E_2, E_3 – модуль Юнга для Si, SiO₂, ЦТС, соответственно;
 ν_1, ν_2, ν_3 – коэффициент Пуассона для Si, SiO₂, ЦТС, соответственно;



а)

$\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ – температурная усадка слоя, $\Delta_i = \alpha_i T_i$;
 h_1, h_2, h_3 – толщина Si, SiO₂, ЦТС, соответственно.

А затем через радиус кривизны структуры находили величину напряжений, возникающие в структуре Si-SiO₂-ЦТС по следующей формуле [9]:

$$\sigma = \frac{q\rho}{2h} \quad (2)$$

где σ – напряжение, q – нагрузка, h – общая толщина структуры ($h_1 + h_2 + h_3$).

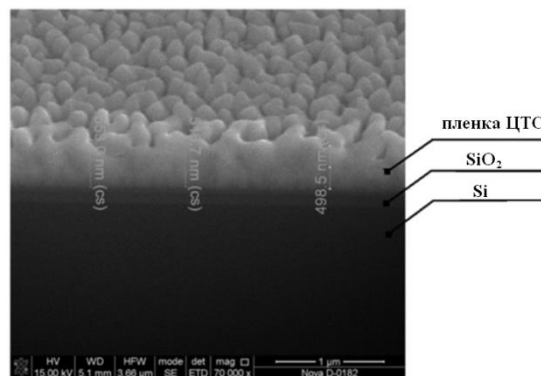
3. ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Исследование роста тонких сегнетоэлектрических пленок на кремниевых подложках

Результаты исследования зависимостей толщин сегнетоэлектрических пленок от времени напыления (рис. 1а) показали, что скорость роста толщины пленки прямо пропорциональна времени напыления и составляет порядка 15-18 нм/мин. На рис. 1б приведено РЭМ-изображение скола исследованного образца.

Для исследования механизма роста пленок ЦТС на окисленных кремниевых подложках были получены РЭМ-изображения поверхностей образцов сегнетоэлектрических пленок, отличающихся временем напыления, которое варьировалось от 0,5 до 60 мин., представленные на рис. 2.

В течение первых 5 минут благодаря хорошей адгезии ЦТС к окисленному кремнию происходит равномерный рост двумерной пленки толщиной до 20-30 нм (рис. 2 а-б). Далее происходит спонтанный переход к трехмерному островковому росту (рис. 2в). Предположительно это происходит потому, что при формировании пленки на подложке происходит образование разного рода несовершенств ее кристаллической структуры (вакансии, примесные атомы, дислокации и т.д.), что и сопровождается возникновением внутренних напряжений в пленке ЦТС, которые не способствуют двумерному росту. Процесс формирования структуры начинает происходить по островковому типу, так как он энергетиче-



б)

Рис. 1 – Графики зависимости толщины пленки от времени напыления, при различных технологических режимах (а) и РЭМ-изображение скола пленки ЦТС (б)

чески более выгодный, даже несмотря на то, что происходит увеличение площади поверхности (рис. 2в, г). При дальнейшем формировании пленки ЦТС от 400 нм и выше происходит объемная упругая релаксация и происходит укрупнение островков (рис. 2 г-е). При этом РЭМ-изображения показывают, что более энергетически выгодной является пирамидальная форма островков (рис. 2е) [10].

В литературе известны три основных механизма роста тонких эпитаксиальных пленок: послойный рост (layer-by-layergrowth) [11]; островковый рост или рост по механизму Фольмера-Вебера (islandgrowth, Vollmer-Weber, VW) [12]; послойно-островковый рост или рост по механизму Странски-Крастанова (Stransky-Krastanov, SK, layer-plus-islandgrowths) [13].

Таким образом, из проведенных исследований следует, что процесс формирования сегнетоэлектрической пленки ЦТС происходит по механизму послойно-островкового роста (Странски-Крастанова) и в процессе формирования пленок, в

зависимости от их толщины возможны проявления двух механизмов упругих релаксаций внутренних механических напряжений.

3.2 Исследование внутренних механических напряжения тонких сегнето-электрических пленок сформированных на окисленных кремниевых подложках

Внутренние механические напряжения и радиус кривизны определялись для структуры Si-SiO₂- ЦТС с учетом их геометрических размеров и различных физико-механических свойств, представленных в таблице 1 по формулам (1) и (2).

Подставив все имеющиеся величины, мы получили график зависимости напряжений трехслойных структур (Si-SiO₂-ЦТС) от толщины сегнетоэлектрической пленки ЦТС, изображенные на рис. 3, кривая 2. Данная зависимость показывает,

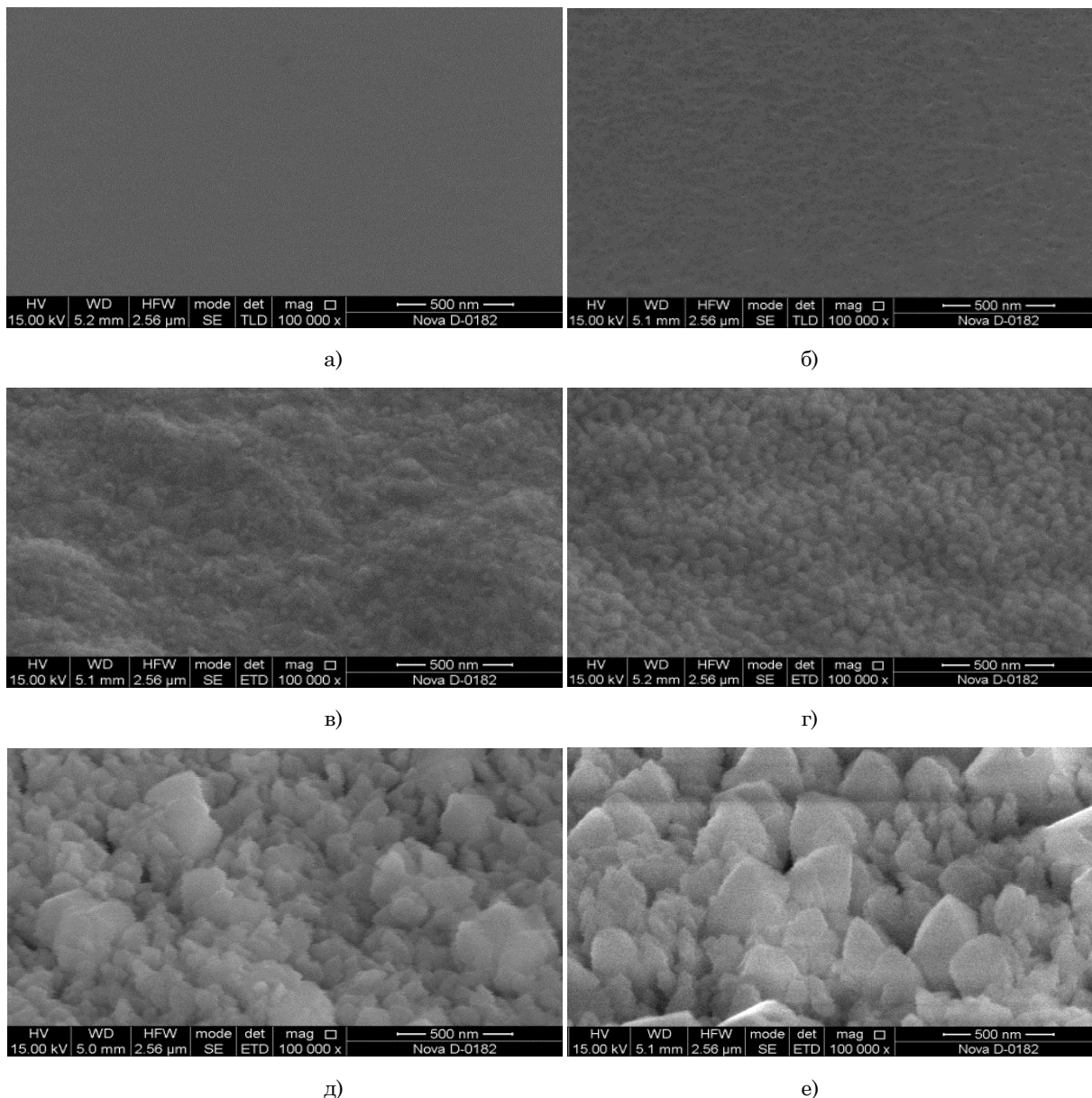


Рис. 2 – РЭМ-изображения поверхности пленок ЦТС, сформированные в течение (мин): а) 0.5; б) 1; в) 5; г) 10; д) 30; е) 60

Таблица 1 – Физико-механические свойства материалов системы Si-SiO₂-ЦТС

Материал	ν	E , ГПа	KTR , $10^{-6} 1/^\circ C$	Толщина слоя, мкм
Si	0,28	109	2,54-3,93	300
SiO ₂	0,17	70	5,0-6,25	0,05-0,15
ЦТС	0,31	194	1,0-4,2	0,3-1,5

что в районе толщин 0,9 мкм напряжения сжатия становятся примерно равными модулю Юнга для ЦТС. Это говорит о том, что при толщинах больших 0,9 мкм возможны возникновения условий нарушения целостности поверхности пленки ЦТС. Однако выше было показано, что в процессе формирования тонких сегнетоэлектрических пленок ЦТС происходит релаксации механических напряжений, вследствие перехода послойного механизма роста к островковому, тем самым не позволяя пленке ЦТС растрескиваться.

Экспериментальная зависимость поверхностных механических напряжений образцов сегнетоэлектрической пленки ЦТС от толщины пленки приведен на рис.3, кривая 1, а типичное распределение механических напряжений по поверхности окисленной кремниевой подложки, показан на рис. 4.

Из графика видно, что в процессе увеличения толщины пленки происходит две релаксации механических напряжений. Предположительно, первая релаксация происходит (при толщинах меньше 100 нм) вследствие изменения механизма роста пленки с послойного на островковый, а вторая (при толщинах больших 400 нм) – благодаря образованию островков пирамидальной формы.

Из графиков, приведенных на рис.3 видно, что значения, полученные расчетным и экспериментальным путями, из-за различного рода релаксаций коррелируют только в диапазоне толщин 100-300 нм.

4. ВЫВОДЫ

В ходе проведенной работе был выявлен механизм роста пленочных структур сегнетоэлектрических тонких пленок ЦТС на окисленных кремниевых подложках. Данный рост происходит по механизму Странски-Крастанова, рост толщины пленок составляет порядка 15-18 нм/мин.

Проведены исследования механических напряжений, возникающих в тонких сегнетоэлектрических пленках в связи с различием значений коэффициентов термического расширения

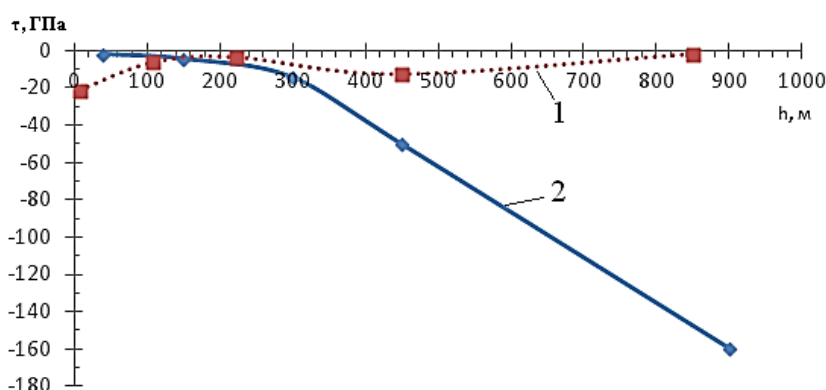


Рис. 3 – Графики зависимости механических напряжений от толщины сегнетоэлектрической пленки ЦТС: 1 – экспериментальные исследования; 2 – расчетные исследования

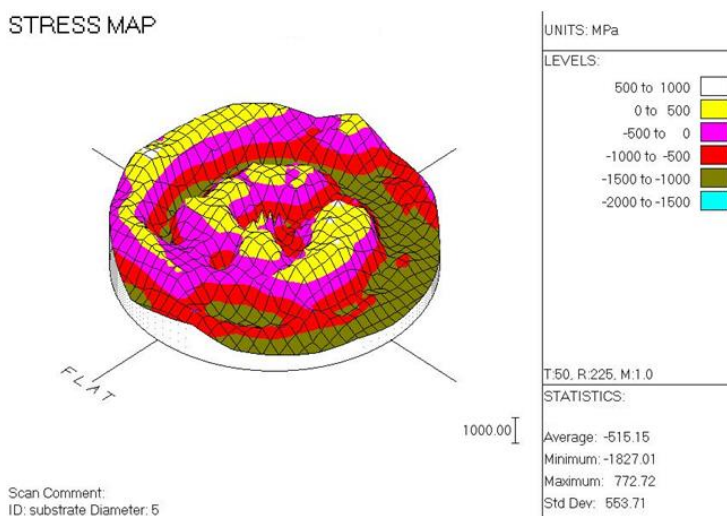


Рис. 4 – Распределение напряжений на поверхности тонких сегнетоэлектрических пленок ЦТС толщиной 850 нм

сегнетоэлектрической пленки и подложки. Теоретические исследования показали, что в районе 900 нм значения механических напряжений становятся близкими к модулю Юнга ЦТС, что должно приводит к нарушению целостности пленочной структуры. Экспериментальные данные показали, что нарушения целостности структуры не происходит за счет релаксаций, возникающих в связи с переходом с послойного на островковый рост и последующим изменением аморфной формы островков на пирамидальную. Представленные результаты экспериментальных исследований внутренних механических напряжений, показали их хорошее совпадение с результатами расчетов в диапазоне толщин пленок ЦТС 100-300 нм, тогда, когда при послойно-островковом механизме роста

пленок ЦТС еще не происходит перехода к образованию островков пирамидальной формы.

Работа выполнена при поддержке базовой части государственного задания Минобрнауки России (проект № 1509, задание № 2014/174).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность НОЦ "Нанотехнологии" ЮФУ и его директору Агееву О.А., НКТБ «Пьезоприбор» и его директору Паничу А.Е. за помощь в проведении исследований, а также сотрудникам центра коллективного пользования «Микросистемной техники и интегральной сенсорики» за помощь в получении образцов.

Researches of the Internal Mechanical Stresses Arising in Si-SiO₂-PZT Structures

D.A. Kovalenko, V.V. Petrov

South Federal University, 2, Chekhova Str., 347900 Taganrog, Russia

The investigations directed on identification of growth mechanisms of ferroelectric thin films of lead zirconate titanate (PZT) on the oxidized silicon substrates are described in the work. It is shown that the growth rate of a ferroelectric film is equal to about 15-18 nm/min, and films are formed by the Stransky-Krastanov mechanism. Results of the theoretical study of the internal mechanical stresses arising because of the difference in the coefficients of thermal expansion of materials of a silicon substrate, oxidized silicon underlayer and a PZT film are given. Results of the pilot studies of internal mechanical stresses which coincide with the calculated results in the thickness range of PZT films of 100-300 nm are presented.

Keywords: Mechanical stresses, Ferroelectric films, Silicon substrate, Zirconate titanate, Mechanisms of growth of films.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi Yan, Jinzhi Fu, Wei Sun, Baohui Qi, Fuxue Liu, *Math. Probl. Eng.* **2014**, ID 909682 (2014).
2. Ling-Sheng Jang, Kuo-Ching Kuo, *Sensors* **7** No 4, 493 (2007).
3. О. Вендик, М. Парнес, *Беспроводные технологии* **3**, 28 (2007) (O. Vendik, M. Parnes, *Besprovodnyye tekhnologii* **3**, 28 (2007)).
4. Ю.Д. Третьяков, Х. Лепис, *Химия и технология твердофазных материалов* (Москва: Изд-во МГУ: 1985) (Yu.D. Tret'yakov, Kh. Lepis, *Khimiya i tekhnologiya tverdogfaznykh materialov* (Moskva: Izd-vo MGU: 1985)).
5. В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк, *Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение* (Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН: 2008) (V.M. Mukhortov, Yu.I. Yuzyuk, *Geterostruktury na osnove nanorazmernykh segnetoelektricheskikh plenok: polucheniye, svoystva i primeneniye* (Rostov-na-Donu: Izd-vo YUNTS RAN: 2008)).
6. Д.А. Коваленко, В.В. Петров, В.Г. Клиндухов, *Иzv. ЮФУ. Тех. науки* **153** No 4, 184 (2014) (D.A. Kovalenko, V.V. Petrov, V.G. Klindukhov, *Izv. YuFU. Tekh. nauki* **153**, No 4, 184 (2014)).
7. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости* (Москва: Физмат: 1966) (L.D. Landau, Ye.M. Lifshits, *Teoriya uprugosti* (Moskva: Fizmat: 1966)).
8. В.А. Пилипенко, В.Н. Пономарь, Т.В. Петлицкая, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* **1**, 19 (2003) (V.A. Pilipenko, V.N. Ponomar', T.V. Petlitskaya, *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature* **1**, 19 (2003)).
9. П.А. Белоус, *Оссимметричные задачи теории упругости* (Одесса: ОГПУ: 2000) (P.A. Belous, *Osesimmetrichnyye zadachi teorii uprugosti* (Odessa: OGPU: 2000)).
10. Д.А. Коваленко, В.В. Петров, В.Г. Клиндухов *Иzv. ЮФУ. Тех. науки* **158** No 9, 124 (2014) (D.A. Kovalenko, V.V. Petrov, V.G. Klindukhov, *Izv. YuFU. Tekh. nauki* **158** No 9, 124 (2014)).
11. Л. Фельдман, Д. Майер, *Основы анализа поверхности и тонких пленок* (Москва: Мир: 1989) (L. Feldman, D. Mayyer, *Osnovy analiza poverkhnosti i tonkikh plenok* (Moskva: Mir: 1989)).
12. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *УФН* **168**, 1083 (1998) (S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Phys.-Usp.* **41**, 983 (1998)).
13. В.Ф. Пичугин, *Материаловедение поверхности и тонких пленок* (Томск: Изд-во ТПУ: 2008) (V.F. Pichugin, *Materialovedeniye poverkhnosti i tonkikh plenok* (Tomsk: Izd-vo TPU: 2008)).