

## МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОНИКИ

УДК (539.23:661.862):621.382.3

И. В. Степанов, С. А. Кутюлин, М. И. Антонов, Г. П. Тепман

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ В МИП-ТРАНЗИСТОРАХ

Описываются свойства диэлектрических пленок, полученных испарением нитрида алюминия в вакууме и в газовой среде (азота и кислорода). Оптическим, рентгеновским и электронографическим методами изучаются фазовый состав и особенности строения продуктов напыления. Обсуждаются явления выпрямления в диодных структурах  $Al-AlN-Si-Al$  и высказывается предположение о влиянии механических напряжений в пленке на вольт-амперную зависимость. Приводятся статические и динамические параметры МИП-транзисторов. Отмечается, что применение пленок на основе нитрида алюминия ведет к снижению напряжения отсечки до 0,3—1 в и повышению предельной частоты усиления до 500 Мгц.

Поиск эффективного диэлектрика для создания активных приборов с МИП-структурой затрагивает все новые группы материалов, методы их синтеза и обработки. В связи с успешным применением нитрида кремния в МИП-транзисторах возрос интерес ко всей группе ковалентно-ионных нитридов и оксинитридов на их основе. Вместе с нитридом кремния привлекает к себе особое внимание и нитрид алюминия. Публикуемые работы чаще всего посвящены получению свойств компактного нитрида алюминия [1, 2], реже — свойствам пленок, изготовленных либо путем пиролитического разложения [3, 4], либо методом катодного распыления [5].

Результаты предварительного исследования свойств пленок нитрида алюминия, полученных методом вакуум-термического напыления на аморфную подложку из стекла, сообщались ранее [6]. Отмечалось, что, обладая достаточно высоким значением диэлектрической постоянной, нитрид алюминия имеет высокое удельное сопротивление, которое при тех же толщинах на 2 порядка превосходит удельное сопротивление пленок нитрида кремния, изготовленных также методом вакуумного напыления [7].

В работе излагаются свойства пленок на кремниевой монокристаллической подложке, а также рассматриваются влияния газовой среды при напылении и активирующего воздействия ультрафиолетового (УФ) излучения на свойства осаждаемых пленок применительно к изготовлению полевых транзисторов с МИП-структурой.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве подложек применялся кремний *n*-типа, легированный фосфором с удельным сопротивлением  $4 \div 15 \text{ ом} \cdot \text{см}$ , после механической шлифовки и химической полировки. Перед напылением для удаления окисной пленки пластины подвергались «освежению» в плавиковой кислоте, с последующей отмывкой в деионизованной воде.

УФ-излучение использовалось в качестве стимулятора при напылении и как средство дополнительной очистки подложек перед напылением. В последнем случае предполагается, что при облучении подложки в вакууме происходит удаление сорбированных на поверхности газов и прочих загрязнений. Десорбция осуществляется как вследствие непосредственного воздействия УФ-излучения на связи хемо- и физической сорбции, так и в результате термического разогрева подложки от излучения до  $100\text{--}200^\circ\text{C}$ . Продолжительность УФ-очистки подложек перед напылением при остаточном давлении до  $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст. составляет  $0,5 \div 1$  час.

Получение пленок осуществлялось испарением порошка нитрида алюминия в вакууме ( $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.), в среде азота и в среде кислорода — при активирующем воздействии УФ-излучения. Необходимое давление в камере плавно регулировалось натекателем с игольчатым клапаном. В процессе эксперимента был перекрыт диапазон давлений от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. В качестве источника УФ-излучения использовалась парортутная кварцевая лампа высокого давления ПРК-2, с коротковолновой границей пропускания (гарантия по паспорту  $2400 \text{ \AA}$ ). Освещенность в месте расположения подложек составляла  $20\ 000 \div 30\ 000 \text{ лк}$  и измерялась люксметром типа Ю16 с фотоэлементом Ф102.

Для изучения влияния структуры подложки на свойства пленки напыление проводилось одновременно на кремниевую монокристаллическую и аморфную подложку из стекла.

Идентификация состава продуктов напыления проводилась комплексом методов исследования: оптического, рентгеновского, электронографического, структурной рефрактометрии. Исследования спектров пропускания в ИК-области проводились в диапазоне длин волн  $2,5 \div 25 \text{ мк}$  с помощью ИК-спектрофотометра типа UR-20.

Для измерения электрических параметров пленок применялись экспериментальные диоды, изготовленные методом вакуумного напыления алюминиевых (АВ-000) контактов (площадь индивидуального контакта  $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ ). Вольт-амперные характеристики по постоянному току в области малых токов (до  $10^{-15} \text{ а}$ ) измерялись с помощью электрометра TR-1501. При токах выше  $10^{-6} \text{ а}$  для визуального наблюдения и отсчета диодных характеристик применялся прибор наблюдения характеристик транзисторов ПНХТ-3 с использованием лишь цепи коллектора. Измерение вольт-емкостных характеристик осуществлялось на частоте  $2 \text{ Мгц}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [6] отмечалось, что значение удельной емкости пленок нитрида алюминия на стеклянной подложке на частоте  $1 \text{ кгц}$  составляет величину  $C_{уд} = 50\ 000 \div 80\ 000 \text{ пф/см}^2$  при диэлектрической постоянной  $\epsilon = 6,66 \div 8,33$ . Вольт-амперная характеристика емкостной структуры

Al—AlN—Al по напряжению постоянного тока симметрична в пределах воспроизводимости условий на контактах. Удельное сопротивление наилучших образцов, рассчитанное из вольт-амперной характеристики при напряжении 6 в, достигает значения  $\rho = 6 \cdot 10^{15}$  ом · см.

Поскольку на стеклянной подложке электрическое сопротивление пленок нитрида алюминия достигает значительной величины, мы надеялись получить близкие к этому значения и на кремниевой пластине. Однако осаждение на монокристаллическую подложку обусловило иной характер проводимости в пленках нитрида алюминия на кремнии по сравнению с пленками нитрида алюминия на стекле (и металлическом контакте). Вольт-амперная характеристика структуры Al—AlN—Si—Al имеет вид, подобный характеристике полупроводникового *p-n*-переходного вентиля. Прямую и обратную ветви вольт-амперной характеристики такой системы можно описать степенной функцией

$$J \approx U^n$$

с несколькими значениями  $n \approx 2; 3; 9$  (рис. 1). Плотность тока в пропускном направлении на свежеприготовленных пленках достигает  $0,5$  а/см<sup>2</sup> при напряжении 10 в. В обратном направлении запирающее слабое, коэффициент асимметрии  $K = \frac{I_{\text{пр}}}{I_{\text{обр}}}$  равен  $10^2 \div 10^3$ , в отдельных случаях  $K > 10^5$ . За  $I_{\text{пр}}$  обозначен ток при положительном напряжении со стороны пленки,  $I_{\text{обр}}$  — при отрицательном.

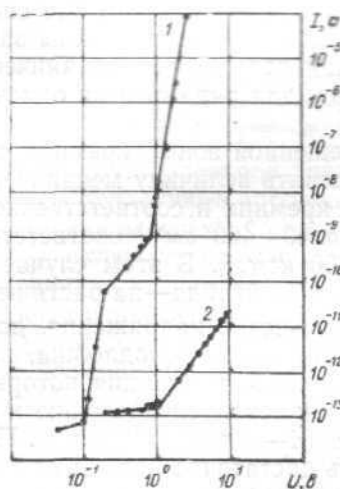


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика МИП-структур:

1 — прямая ветвь (+ со стороны пленки) структуры с пленкой, осажденной в вакууме ( $P_{\text{ост}} = 5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.); 2 — обратная ветвь структуры с пленкой, осажденной в вакууме, и прямая — для пленки, осажденной при УФ-облучении в кислороде ( $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.)

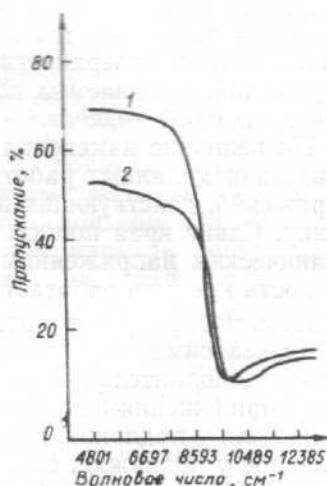


Рис. 2. Спектры пропускания:

1 — пластина кремния с пленкой нитрида; 2 — пластина кремния после стравливания пленки

Явление выпрямления тонкими диэлектрическими пленками описано в литературе [8]. Выпрямление диэлектрическими пленками, полученными при окислении металлических пластин, объясняется неоднородностью окисла по толщине пленки с выделением в пленке  $p$  и  $n$ -областей. Слой неполного окисла с избытком металла определяется как  $n$ -область, с избытком кислорода — как  $p$ -область. Таким образом, выпрямление объясняется существованием  $p$ — $n$ -перехода.

Как уже отмечалось, вакуум-термическое испарение нитрида алюминия связано с диссоциацией. Поэтому даже при малых скоростях испарения в пленке нитрида имеется определенное количество нестехиометрического алюминия. Избыток алюминия в рассматриваемом случае проявляет себя в определении характера токопрохождения через пленку, однако решающее значение принадлежит не ему, так как пленка на стекле имеет тот же состав, но симметричную вольт-амперную характеристику.

Резко выраженная асимметрия вольт-амперной характеристики в обсуждаемых структурах определяется условиями токопрохождения через границу полупроводник-диэлектрик. В отличие от аморфных пленок нитрида алюминия на стекле пленки нитрида на кремнии имеют поликристаллическую гексагональную структуру (рис. 5 б) и параметр решетки  $a = 3,11 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$ . Кристаллизация пленок сопровождается возникновением механических напряжений как в самой пленке, так и в поверхностном слое кремния. Появление механических напряжений связано с пространственно-потенциальными деформациями кристаллической решетки. Экспериментально этот факт отмечается по изменению положения и формы края полосы поглощения кремниевой подложки под пленкой нитрида алюминия. На рис. 2 показаны спектры пропускания кремниевой пластины под пленкой нитрида алюминия и тот же спектр от участка подложки, где пленка стравлена. Изменения ширины запрещенной зоны в поверхностном слое кремния вследствие механических напряжений, вызываемых пленками нитрида, для ряда опытов отмечены в пределах  $0,006 \div 0,08 \text{ эв}$ .

По величине изменения ширины запрещенной зоны кремния с использованием данных работы [9] можно оценить величину механических напряжений, действующих на поверхность кремния и соответственно на пленку. Сдвиг края полосы поглощения на  $50 \div 400 \text{ см}^{-1}$  соответствует механическим напряжениям  $\sigma = 4100 \div 33\,000 \text{ кг/см}^2$ . В этом случае поверхность кремния работает на сжатие, пленка нитрида — на растяжение.

Помимо продуктов диссоциации, механические напряжения, достигающие максимального значения на границе пленка — подложка, могут создать дополнительную концентрацию дефектов, ионизация которых в случае приложения напряжения  $U$  приводит к перераспределению и усилению поля у подложки выше среднего  $U/d$  ( $d$  — толщина пленки). Поле, усиленное у подложки, способно обеспечить достаточно большие плотности токов [10].

Таким образом, нестехиометрический алюминий, поликристаллическая структура и механические напряжения в пленке определяют вентильный характер вольт-амперной зависимости структуры кремний-пленка нитрида алюминия.

Процесс диссоциации нитрида алюминия



можно сдвинуть влево, создав избыточное давление азота. Однако, как показал эксперимент, при напылении в среде азота изменение давления в пределах  $5 \cdot 10^{-6} + 5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. не приводит к ожидаемому эффекту. Очевидно, для газовой среды требуется возбуждающий фактор, в качестве которого использовалось УФ-излучение.

Напыление в среде кислорода при активирующем УФ-облучении привело к подавлению вентильного эффекта в системе металл-изолятор-полупроводник. Проводимость пленки (толщина  $1000 + 2000 \text{ \AA}$ ) в случае приложения прежней полярности и значения напряжения в пропускном направлении значительно уменьшилась.

Прямая и обратная ветви в пределах полпорядка имеют одинаковый вид. Линейность первого участка имеет место вплоть до напряжений  $10 + 12 \text{ в}$  (см. рис. 1—2). Изучение вольт-емкостных характеристик показало, что МИП-структуры с напыленными пленками имеют относительно небольшую величину плотности поверхностных состояний  $N_{ss} = 5,5 \cdot 10^{10} + 1,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ .

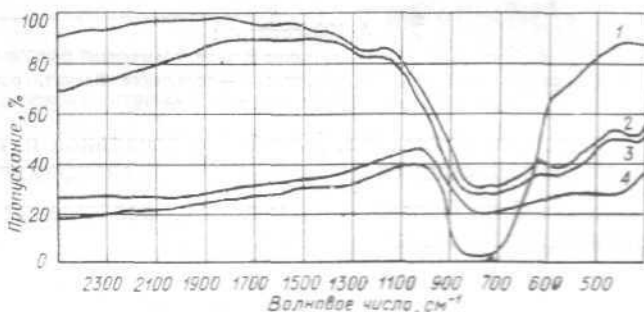


Рис. 3. ИК-спектры пропускания:

1 — исходный порошок AlN; 2 — пленка, осажденная в среде кислорода ( $7 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.); 3 — пленка, осажденная в среде кислорода  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.); 4 — пленка, осажденная в вакууме ( $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.)

Анализ ИК-спектров пропускания (рис. 3) показал, что пленки, полученные испарением порошка нитрида в вакууме, по сравнению с исходным порошком имеют более широкую полосу поглощения  $500 + 900 \text{ см}^{-1}$ , которая включает в себя характерную для нитрида алюминия полосу поглощения связи Al—N, расположенную на  $714 \text{ см}^{-1}$  [11]. Пленки, изготовленные испарением нитрида алюминия в среде кислорода, помимо полосы поглощения алюминий—азот имеют полосы, связанные с поглощением связей алюминий—кислород на  $575$  и  $430 \text{ см}^{-1}$ . Это является спектроскометрическим подтверждением окисления продуктов термической диссоциации.

В УФ-спектрах отражения пленки, осажденные на кремний в вакууме, имеют полосу поглощения с краем на  $2700 + 2900 \text{ \AA}$ , очень похожую на истинный край поглощения (рис. 4—3).

Однако в работах [3, 12] поглощение вплоть до  $3250 \text{ \AA}$  интерпретируется присутствием вакансий азота. Спектр пропускания пленок, осажденных в среде кислорода на кварц, имеет более сложный характер: наблюдаются полосы поглощения на  $2400$ ,  $2850$ ,  $3250$  и  $3950 \text{ \AA}$ . Следует отметить, что в пленках данного типа не обнаруживается поглощение в области  $2,8 \text{ эв}$ , наличие которого указывало бы, по данным работы [3], на

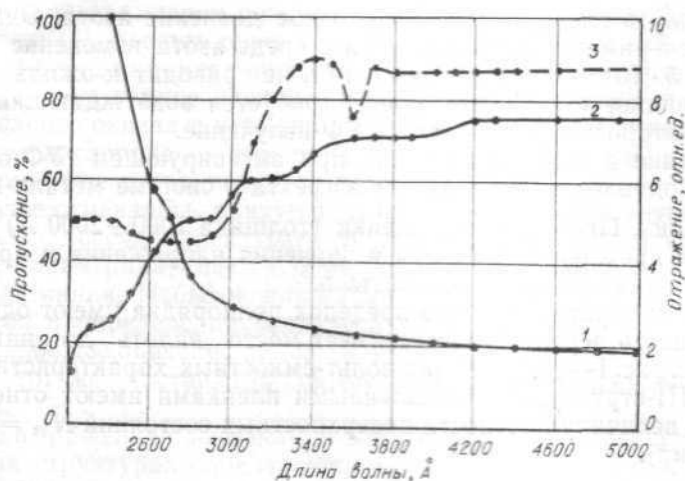
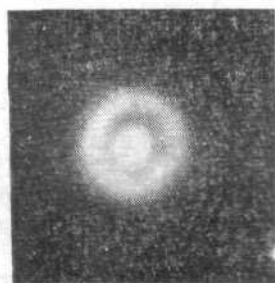


Рис. 4. УФ-спектры:

1 — отражение порошка AlN; 2 — пропускание пленки, осажженной при УФ-облучении в среде кислорода ( $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.); 3 — отражение пленки, осажженной в вакууме ( $5 \cdot 10^{-6}$  мм рт. ст.)

избыток металлического алюминия. Для более детальной интерпретации наблюдаемых полос поглощения и особенно идентификации полосы  $2700 + 2900 \text{ \AA}$ , сходной по форме с краем полосы поглощения [6], следует провести дополнительные исследования.



а

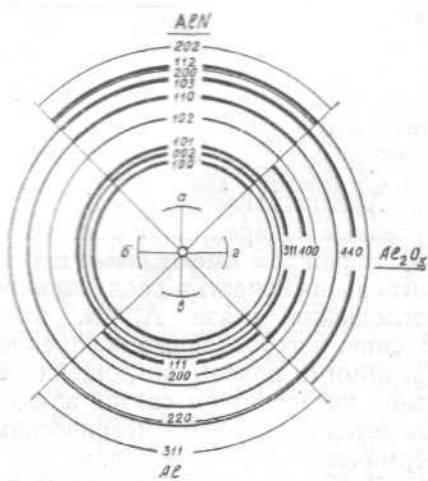


Рис. 5. Электронограммы:

а — исходный порошок AlN; б, в — пленка, осажженная в вакууме при  $T_{\text{исп}} = 1550$  и  $1900^\circ\text{C}$ , соответственно; г — пленка, осажженная на кремний при УФ-облучении в среде кислорода ( $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.); д — пленка осажженная на NaCl при УФ-облучении в среде кислорода ( $7 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.)

Электронографическое исследование (рис. 5) позволило обнаружить, что осажженные в вакууме пленки (без УФ-облучения) имеют поликристаллическую структуру. С повышением температуры испарения помимо линий нитрида алюминия появляются линии металлического алюми-

ния, число и интенсивность которых тем выше, чем больше температура испарения. Осажденные на кремнии в среде кислорода при активирующем УФ-облучении пленки имеют аморфную структуру (рис. 5—д) с меньшей величиной механических напряжений, что хорошо согласуется с высказанным предположением о влиянии механических напряжений на вид вольт-амперной характеристики.

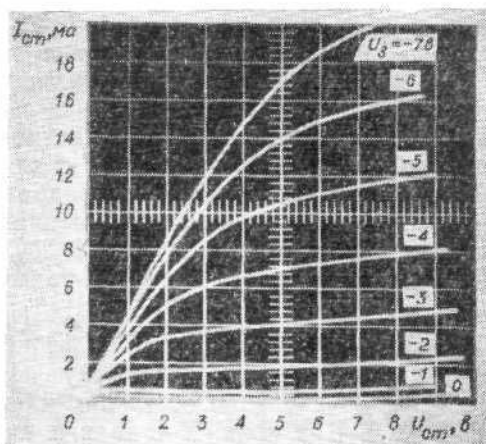


Рис. 6. Оциллограмма вольт-амперной характеристики транзистора с изолятором на основе нитрида алюминия

Таблица 1

Электрические параметры транзисторов с пленкой на основе нитрида алюминия

Напряжение отсечки, $U_{отс}, в$	Напряжение затвора, $U_з, в$	Крутизна, $S, ма/в$	Ток затвора, $I_з, а$	Емкость затвор-исток*, $C_{з\text{и}}, пф$	Емкость исток-сток*, $C_{ис}, пф$	Примечание
-0,8	-4,7	2,7	$<10^{-12}$	5,9	0,95	$S, U_з, I_з$ при $I_{ст} = 7 ма,$ $U_{ст} = -15 в$
-0,5	-4,5	2,8	$<10^{-12}$	5,0	0,88	
-1,0	-4,6	3,3	$<10^{-12}$	6,2	1,50	
-1,0	-4,7	3,4	$<10^{-12}$	6,0	1,20	
-0,5	-4,4	2,8	$<10^{-12}$	6,0	1,30	
-0,3	-4,3	2,85	$<10^{-12}$	5,7	0,93	$U_{отс}$ при $I_{ст} = 10 мка,$ $U_{ст} = -15 в$
-0,6	-4,1	3,2	$<10^{-12}$	5,5	0,87	
-0,6	-4,1	3,2	$<10^{-12}$	6,2	0,87	
-0,6	-4,4	3,05	$<10^{-11}$	5,7	0,87	$C_{з\text{и}}$ и $C_{ис}$ измерены на частоте 40 кГц
-0,8	-4,2	3,3	$<10^{-11}$	5,6	0,90	
-0,9	-4,7	3,0	$<10^{-11}$	5,7	0,85	
-0,8	-4,7	2,8	$<10^{-11}$	5,6	0,72	

Методами базовой планарной технологии с использованием диэлектрических пленок, полученных описанным методом, были изготовлены полевые транзисторы с изолированным затвором. Статические и динамические характеристики представлены в табл. 1—2 и на рис. 6—7.

Усилительные свойства МИП-транзисторов на высоких частотах ограничиваются частотой, на которой коэффициент усиления по мощности  $K_p \geq 1$ . Усиление по мощности нейтрализованного каскада [13] описывается выражением:

$$K_p = \frac{|y_{21} - y_{12}|^2}{4 g_{11} g_{22}}, \quad (2)$$

где  $|y_{21} - y_{12}|$  — модуль крутизны;

$g_{11}$  — активная составляющая входной проводимости;

$g_{22}$  — активная составляющая выходной проводимости.

В области высоких частот активная составляющая входной проводимости значительно возрастает и для большинства полевых транзисторов этот рост пропорционален квадрату частоты [14].

Выходная проводимость  $g_{22}$  в диапазоне до 60 МГц не зависит от частоты, затем также возрастает.

Модуль крутизны для МИП-транзисторов [14] равен:

$$|y_{21} - y_{12}| = g_{21} - j\omega C_{21} - g_{12} + j\omega C_{12} \approx g_{21} = S_{нч}, \quad (3)$$

где  $g_{12}$  — активная составляющая проводимости обратной передачи;

$g_{21}$  — активная составляющая проводимости прямой передачи;

$j\omega C_{12}$  — реактивная составляющая проводимости обратной передачи;

$j\omega C_{21}$  — реактивная составляющая проводимости прямой передачи.

В связи с тем, что в широком диапазоне частот  $g_{12} \approx 0$ , а  $j\omega C_{12} \approx j\omega C_{21}$ , для расчета предельной частоты усиления достаточно измерить  $S_{нч}$  (крутизна на низких частотах), а также знать зависимость  $g_{11}$  и  $g_{22}$  от частоты. На рис. 7 приводится экспериментальная зависимость  $1/g_{11}$  и  $1/g_{22}$  от частоты в диапазоне 30—400 МГц.

Выходное сопротивление  $1/g_{22}$  не изменяется вплоть до частоты 60 МГц и равно внутреннему сопротивлению триода  $R_i$ .

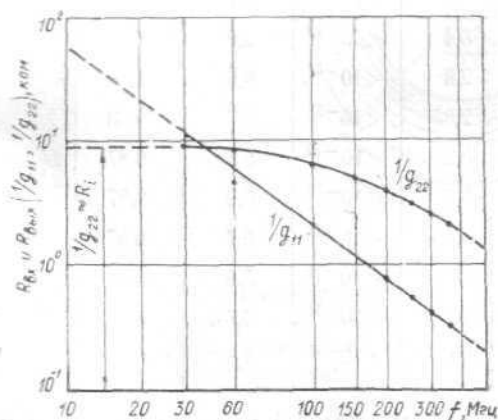


Рис. 7. Зависимость входного и выходного сопротивлений ( $1/g_{11}$ ,  $1/g_{22}$ ) транзистора от частоты



Экспериментальная входная проводимость не имеет квадратичной зависимости от частоты [14], а описывается выражением:

$$g_{11} = \kappa f^{1,46}, \quad (4)$$

что несколько повышает предельную частоту усиления. Здесь  $K = \frac{1}{1730}$ ,  $f$  в  $Mгц$ ,  $g_{11}$  в  $мсим$ .

Предельная частота усиления, рассчитанная по выражению (2) с учетом рис. 7, составляла для данных приборов  $f_{пред} \approx 500 Mгц$ .

Основные усилительные параметры сведены в табл. 2 (значения усреднены по 12 приборам).

Таблица 2

Усилительные параметры транзисторов с пленкой на основе нитрида алюминия

Крутизна на низких частотах, $S_{нч}, мав$	Внутреннее сопротивление, $R_{11}, ком$	Прходная емкость, $C_{12}, пф$	Частота измерения 150 МГц				Коэффициент усиления по мощности, $K_p$ , рассчитанный на частоте 150 МГц
			входная емкость при короткозамкнутом выходе, $C_{11}, пф$	выходная емкость при короткозамкнутом входе, $C_{22}, пф$	входное сопротивление, $ g_{11}, ком$	выходное сопротивление, $ g_{22}, ком$	
3,2	10	1	5,4	2,1	1,1	4,65	9,1

Так как по условиям измерения входная емкость при короткозамкнутом выходе  $C_{11} = C_{зи} + C_{зс}$  и выходная емкость при короткозамкнутом входе  $C_{22} = C_{ис} + C_{зс}$ , то входная емкость (затвор-исток) прибора составляет  $C_{зи} = 4,4 пф$ , выходная (исток-сток)  $C_{ис} = 1,1 пф$ . Здесь через  $C_{зс}$  обозначена емкость затвор-сток. Полученных данных достаточно для расчета каскадов усиления высокой частоты.

Коэффициент усиления и коэффициент шума измерялись в схеме резонансного усилителя высокой частоты, вход и выход которого согласованы по мощности и проходная емкость нейтрализована.

На частоте 150 МГц получены следующие результаты:

- усиление мощности — 8,5 (9,3 дб);
- коэффициент шума — 7,9  $\kappa T_0$  (9,0 дб);
- полоса пропускания на уровне 0,7—5,8 МГц, что хорошо согласуется с расчетными данными (см. табл. 2).

Таким образом, показана возможность использования вакуум-термического метода распыления нитрида алюминия в газовой среде в условиях стимулирующего УФ-облучения для синтеза диэлектрика и продемонстрирована возможность его применения в МИП-транзисторах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лютая М. Д., Черныш И. Г., Яременко З. А. «Изв. АН СССР», сер. «Неорганические материалы», 1969, 5, 1929.
2. Репкин Ю. Д. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ. М., ИРЕА, 1967, вып. 10(16), 85.
3. Сох G. A. et al. «J. Phys. Chem. Solids», 1967, 28, 543.
4. Чу T. L. et al. «Solid-State Electron», 1967, 10, 1023.
5. Франсcombe M. N. «J. Electrochem. Soc.», 1967, 114, 53.

6. Степанов И. В., Кутолин С. А., Тепман Г. П. Информационно-справочный листок № 000380. М., МЭП СССР, 1968; РИР, 1969, 13, 12071.
7. Степанов И. В., Кутолин С. А., Тепман Г. П. Информационно-справочный листок № 000370. М., МЭП СССР, 1968; РИР, 1969, 11, 10829.
8. Богородицкий Н. П., Волокобинский Ю. М., Воробьев А. А., Тареев Б. М. Теория диэлектриков. М.—Л., «Энергия», 1965, стр. 137.
9. Кутолин С. А., Остаповский Л. М., Самойличенко И. Г. «Электронная техника», сер. 14, «Материалы», 1967, вып. 8, стр. 86.
10. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. М., «Наука», 1968, стр. 446.
11. Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. М., «Мир», 1964, стр. 30.
12. Kawabe K. et all. «Electr. Engng. Japan.», 1967, 87, 62.
13. A. Van der Ziel. - «Proc. of the National Electronics Conference», Chicago, okt. 1965, 21, 196.
14. Нунеск М. «Nachrichtentechnik», 1966, 12, 451.

*Статья поступила в февраль 1970 г.*