

Національна академія наук України
Інститут кібернетики імені В. М. Глушкова

На правах рукопису

УДК 583.945
539.216.2:691.5

ЛЕБЕДЕВА Тетяна Станіславівна

РОЗРОБКА МЕТОДУ АНОДНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ
ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМУВАННЯ
АНОДНИХ ОКИСНИХ ПЛІВОК
СТОСОВНО ДО ТОНКОПЛІВКОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

05.27.01 — твердотільна електроніка, мікроелектроніка

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ 1997



Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті кібернетики імені В. М. Глушкова НАН України.

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор технічних наук, професор
ВОЙТОВИЧ І. Д.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
БЕЛЄВСЬКИЙ В. П.,
кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
НЕВІРКОВЕЦЬ І. П.

Провідна організація: Харківський державний політехнічний
університет.

Захист відбудеться «26» червня 1997 р. 01400
год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.39.04 при
Інституті кібернетики імені В. М. Глушкова НАН України
за адресою:
252022 Київ 22, проспект Академіка Глушкова, 40.

З дисертацією можна ознайомитися в науково-технічному
архіві інституту.

Автореферат розісланий «21» травня 1997 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

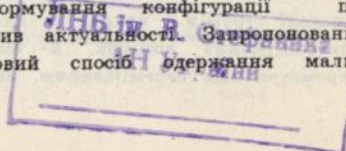
Гуменюк-Сичевський В. І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дана дисертація є комплексною роботою по застосуванню анодного окислювання, в якій тісно переплетені технологічні та науково-дослідні задачі. Контроль процесу анодного окислення дозволяє оперативно отримувати інформацію стосовно плівок та тонкопліткових структур, що й стало основою для розвитку методу анодної спектроскопії в даній роботі і паралельно за кордоном [1-6]. За умов, коли активно розвиваються тонкопліткові технології для різних використань, особливо актуальним є одержання інформації про тонкі плівки і тонкопліткові структури, а також розвиток методів їх досліджень. Для дослідження таких об'єктів звичайно використовуються методи пошарового аналізу, які базуються на іонному розпиленні поверхні (Оже-спектроскопія, вторинна електронна емісія та ін.). Для проведення цих досліджень необхідне дуже коштовне та малодоступне обладнання вартістю в сотні тисяч доларів. Процес таких досліджень дуже трудомісткий, на кожен зразок необхідно як мінімум декілька годин. Не завжди означені методи забезпечують можливість оперативного дослідження шарів з товщиною близько нанометра і менше, що особливо важливо при розробці та контролі тонкопліткових технологій [4-5].

Метод анодної спектроскопії, що розглядається в дисертації, доступний для будь-якої лабораторії. Це новий перспективний метод здобуття інформації про стан поверхні твердих тіл, про парам три плівок та багатшарових структур, про межі поділу плівок. За чутливістю по глибині метод анодної спектроскопії не поступається методам пошарового аналізу, однак має переваги - відсутнє розширення профілів концентрацій, аналіз виконується протягом декількох хвилин, обладнання на кілька порядків дешевше. Особливості, що наведені вище, роблять метод не тільки перспективним для досліджень, але й дають можливість використання його як метод експрес-контролю при розробці і впровадженні конкретних тонкопліткових технологій. Це особливо актуально, оскільки на сьогоднішній день не існує альтернативного методу експрес-контролю тонкопліткових технологій з таким високим розрешенням за глибиною.

Практично для всіх тонкопліткових технологій одною з головних операцій є одержання топології шарів. Традиційне розв'язання цієї задачі шляхом проведення прямої фото- або електронної літографії з травленням шарів або оберненої літографії не завжди можливий. Зокрема це стосується здобуття шарів джозефсонівських мікросхем на основі ніобію та алюмінію при формуванні структур Nb/AlO_x-Al/Nb в єдиному вакуумному циклі. В даному випадку складності формування малюнку шарів, які пов'язані з відсутністю виборності травлення по верхньому і нижньому ніобієвих електродах, долають як застосуванням іонного травлення, так і рідинного анодного окислення ніобію. Технологія джозефсонівських мікросхем на сьогоднішній день знаходиться у розвитку, пошук нових технологічних розв'язків для формування конфігурації шарів джозефсонівських структур не втратив актуальності. Запропонований і реалізований в даній роботі новий спосіб одержання малюнку



джозефсонівських контактів з використанням двостадійного анодування має ряд переваг, головні з яких - дешевизна, швидкість і можливість оцінки робочих параметрів елементів безпосередньо в процесі виготовлення.

Описані в дисертації розробки в області технології надпровідникової електроніки, прецизійних ніобієвих резисторів, тонкоплівкових газових сенсорів відповідають актуальним задачам науки і техніки.

Мета роботи. Розробка методу анодної спектроскопії стосовно до тонкоплівкової технології, дослідження за допомогою цього методу тонкоплівкових структур, створення системи експрес-контролю для тонкоплівкової технології, дослідження формування анодних окисних шарів, розробка тонкоплівкових технологій з різнобічним застосуванням анодного окислення.

Наукова новизна.

1. Розроблено метод анодної спектроскопії для оцінки і розрахунку мікроструктурних параметрів плівок та тонкоплівкових систем (товщина плівок, ширина меж поділу, шорсткість поверхні, вміст кисню у плівках, ступінь нестехіометрії окисних шарів, профілів концентрації на межі поділу металів). Для реалізації методу розроблений і створений комплекс обладнання, який містить спеціальні джерела струму і напруги, вихідний пристрій, набір оригінальних електролітичних комірок.

2. Застосування методу анодної спектроскопії до ніобієво-алюмінієвої технології відкрило можливості прослідкувати зміну мікроструктурних параметрів в залежності від умов виготовлення. Показано, що за профілями анодування можна передбачити надпровідні властивості плівок і робочі параметри джозефсонівських тунельних контактів.

3. Запропонований і реалізований новий спосіб виготовлення тунельних контактів при використанні двостадійного анодного окислення з анодноспектроскопічним контролем. Спосіб дозволяє спростити і здешевити технологію виготовлення, підвищити надійність і збільшити вихід придатних.

4. На основі методу анодної спектроскопії запропонована нова система експрес-контролю для тонкоплівкових технологій, яка включає тестування технологічних операцій і контроль мікросхем в процесі їх виготовлення.

5. За допомогою методу анодної спектроскопії обґрунтовані і реалізовані умови виготовлення пористих плівок для газопроникних елементів сенсорних структур.

Дані положення є основними і виносяться до захисту.

Практична цінність і реалізація результатів роботи.

1. Розроблено комплект обладнання для проведення анодування і анодної спектроскопії, який включає прилад для забезпечення стабілізованих режимів проведення анодного окислення в широкому діапазоні струмів і напруг та для реєстрації $dU/dt(t)$ і $dU/dt(U)$, набір електролітичних комірок, в тому числі мікрокапілярну комірку з мікрометричним переміщенням, що дозволило проводити дослідження

широкого ряду об'єктів. Технологія формування і підготовки площі, що досліджується, вибір режимів анодування і запису профілів анодування дали можливість отримати безшумові профілі анодування з розрешенням не менше 0,5 нм за глибиною.

2. Розроблені методики розрахунку товщини плівок і перехідних шарів, шорсткості підкладок і плівок, вмісту кисню в шарах, профілів концентрацій на межі поділу металів, ступеня нестехіометрії тонких оксидних шарів і оцінки суцільності шарів були використані для плівок і структур на основі ніобію і алюмінію, виготовлених із застосуванням електронно-променевої та магнетронної технологій. Ці методики також лягли в основу розробки системи експрес-контролю тонкоплівкових технологій методом анодної спектроскопії.

3. Дослідження плівок і структур на базі ніобію та алюмінію, що проведені методом анодної спектроскопії, дали можливість одержати нові знання про їх мікроструктурні особливості. На основі одержаних даних виявлені зв'язки між способами та режимами виготовлення, мікроструктурними параметрами і вольт-амперними характеристиками тунельних переходів Джозефсона (ТПД) $Nb/AlO_x-Al/Nb$.

4. Виявлено зв'язок між профілями анодування плівок ніобію, що напilenі магнетроном постійного струму при різних тисках аргону та їх властивостях, що дає можливість оцінювати надпровідні якості ніобієвих плівок за профілями анодування.

5. Розроблений спосіб одержання конфігурації ТПД було використано при виготовленні надпровідних мікросхем на основі ТПД $Nb/AlO_x-Al/Nb$.

6. Система експрес-контролю методом анодної спектроскопії, що була створена для технології надпровідникових джозефсонівських мікросхем, дала можливість контролювати однорідність напilenня та окислення плівок, розмір підтравки та піданоування, суцільність плівок металів та діелектричних шарів, а також опологію робочих областей магнетронних систем осадження плівок та іонних джерел травлення, дозволила оцінювати робочі характеристики тонкоплівкових елементів до повного завершення технологічного циклу. Система експрес-контролю була використана для ефективного відпрацювання технологічних маршрутів і для контролю виготовлення криоелектронних та інших мікросхем, зокрема СКВІДів, планарних градієнтметрів для магнітометрії, елементів надпровідникових АЦП, SIS-детекторів та генераторів СВЧ-діапазону, багатофункціональних тестових мікросхем для комплексу лабораторних робіт по криоелектроніці, резистивних плівкових датчиків температури, тонкоплівкових датчиків газів.

Методики та обладнання, розроблені при виконанні роботи, можуть бути використані для інших тонкоплівкових технологій, які використовують матеріали, що піддаються анодному окисленню.

Апробація роботи. Основні положення та результати роботи доповідались на

- VII-XVII (1980-1995) семінарах по прикладній надпровідності;

-Міжнародному симпозиумі "Фізика низьких температур та кріоелектроніка" (Йена, ГДР, 1981);

-14-й Міжнародній конференції по кріогенній техніці та матеріалах (ICEC-92) (Київ, 92);

-Європейській конференції по прикладній надпровідності (EUCAS'93) (Геттінген, Німеччина, 1993);

-2-й Європейській робочій нараді по низькотемпературній електроніці (VOLTE-2) (Лівен, Бельгія, 1996);

- 8-му Міжнародному симпозиумі "Тонкі плівки в електроніці" (Харків, 1997), де рішенням симпозиуму тематика доповіді була відзначена як перспективний напрямок.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 12 наукових праць.

Структура і обсяг роботи.

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти глав, висновків і списку літератури. Робота викладена на 201 сторінці, з яких 148 сторінок машинописного тексту, 77 рисунків, 3 таблиці.

ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

Розділ 1 містить аналіз особливостей побудови джозефсонівських структур Nb/AlO_x-Al/Nb, а також аналітичний огляд застосування традиційних фізичних методів (Оже-, XPS-, AFM-спектроскопії, електронної мікроскопії та ін.) для дослідження цих структур. Відзначено, що застосування цих методів, безумовно, поглиблює розуміння зв'язку між мікроструктурою, технологією виготовлення і робочими характеристиками ТПД. Однак усі вищеперелічені методи коштовні і трудомісткі, в той час як існує нагальна потреба в зручному і швидкому методі контролю для супроводження технології. Таким методом може стати метод анодної спектроскопії. Проведений аналіз робіт по застосуванню анодної спектроскопії показав, що метод, який володіє високим розрішенням за глибиною (до 0,02 нм [3]), не потребує коштовної апаратури і тривалого часу для проведення аналізу. Він може служити простим і надійним способом експрес-контролю як стосовно до ніобієво-алюмінієвої технології для кріоелектроніки, так і для інших тонкоплівкових технологій.

Дотепер, судячи за літературними даними, застосування методу анодної спектроскопії закордонними авторами обмежується якісним і порівняльним аналізом [1-6 та ін.].

Далі в розділі подані теоретичні основи методу анодної спектроскопії на постійному струмі і практичні аспекти його реалізації.

Швидкість зростання напруги на електролітичній комірниці може бути подана у вигляді

$$dU/dt = \lambda(M/nZ\rho F)jE_{\text{ан}}, \quad (1)$$

де $j=I/S$ - щільність струму, M -молекулярна вага окислу; ρ - щільність окислу; nZ - валентність реакції окислення; F - число Фарадея; λ - ефективність формовки; $E_{\text{анф}}=dU/dx$ - диференціальна напруга поля в зростаючому анодному окислі; I - струм через поверхню, що досліджується;

S - площа цієї поверхні. Змінювання dU/dt на профілі анодування буде означати і змінювання одної з величин, які входять у вираз (1) і які тісно пов'язані з мікроструктурою об'єкта, що досліджується.

При проведенні анодної спектроскопії для отримання безшумових відтворних профілей анодування необхідно забезпечення високого рівня стабільності струму, сталості досліджуваної площі і чистоти її поверхні.

Розроблено і створено комплект обладнання для анодної спектроскопії, який містить прилад для забезпечення режимів анодування в широкій області стабілізованих струмів і напруг та запису профілів анодування (рис. 1), а також набір електролітичних комірок, який дозволяє проводити анодну спектроскопію для широкого ряду об'єктів, у тому числі мікрокапілярну комірку оригінальної конструкції (рис. 2).

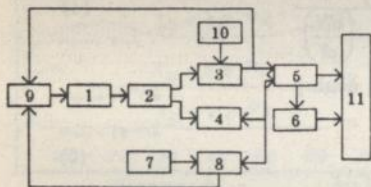


Рис. 1. Блок-схема приладу для анодування і анодної спектроскопії. 1 - блок керованого струму живлення; 2 - анодна комірка; 3 - індикатор струму; 4 - індикатор напруги; 5 - комутатор; 6 - блок диференціювання; 7 - генератор; 8 - компаратор; 9 - аналоговий комутатор; 10 - блок регулювання струму; 11 - самописець.

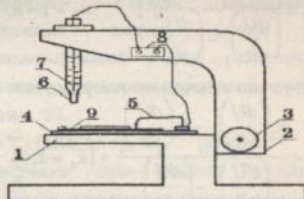


Рис. 2. Пристрій для проведення анодування в мікрокапілярній комірці. 1 - столик для зразка; 2 - тримач для зразка; 3 - мікрометричний гвинт; 4 - зразок; 5 - притискний контакт; 6 - капіляр з електролітом; 7 - катод (платинова дротинка).

Проаналізовані причини погіршення якості профілів анодування за різними способами фіксування поверхні, що вивчається. Запровадження таких технологічних операцій як додаткове задублення фоторезистивної маски та очистка поверхні в плазмі ВЧ-розряду дали змогу одержати безшумові профілі анодування в широкій області досліджуваних площ (від десятків квадратних сантиметрів до площ мікронних розмірів), у тому числі для проведення анодної спектроскопії одночасно з одержанням конфігурації джозефсовівських контактів при виготовленні мікросхем.

У розділі 2 проведена розробка методик оцінки і розрахунку параметрів поверхонь, плівок і тонкопліткових структур за експериментально одержаними профілями анодування. Показано, що для

структур, які містять метали та стехіометричні оксиди, товщина плівок може бути з високою точністю визначена так:

$$d = \Delta U \cdot K, \quad (2)$$

де ΔU - величина зростання напруги на електролітичній комірці при анодному окисленні досліджуваної плівки; K - постійна анодування матеріалу плівки. У випадку, коли анодне окислення шарів металів відбувається без інверсії окислів [7,8], $(dU/dt)_1 < (dU/dt)_2$, а межа поділу не містить інтерметалідів,

$$\frac{dU}{dt} = n_1 \left(\frac{dU}{dt} \right)_1 + n_2 \left(\frac{dU}{dt} \right)_2, \quad (3)$$

профілі концентрації металів 1 і 2 на межі поділу або в дифузійній ділянці

$$n_1 = \frac{\frac{dU}{dt} - \left(\frac{dU}{dt} \right)_1}{\left(\frac{dU}{dt} \right)_2 - \left(\frac{dU}{dt} \right)_1}; \quad n_2 = 1 - n_1 = \frac{\left(\frac{dU}{dt} \right)_2 - \frac{dU}{dt}}{\left(\frac{dU}{dt} \right)_2 - \left(\frac{dU}{dt} \right)_1}. \quad (4)$$

Поточне значення координати на межі поділу

$$x = \frac{k_2 \left(\frac{dU}{dt} \right)_2 - k_1 \left(\frac{dU}{dt} \right)_1}{\left(\frac{dU}{dt} \right)_2 - \left(\frac{dU}{dt} \right)_1} + (k_2 - k_1) \int_{U_1}^{U_2} \frac{dU}{dt}. \quad (5)$$

За значеннями $(dU/dt)_y$ шару, що містить кисень, з умовною формулою Me_2O_y , за відомими значеннями $(dU/dt)_{Me}$ металу з формулою анодного окису Me_2O_x , можна розраховувати вміст кисню у шарі, що анодується

$$y = z \left[1 - \frac{\left(\frac{dU}{dt} \right)_{Me}}{\left(\frac{dU}{dt} \right)_y} \right]. \quad (6)$$

Шорсткість H діелектричних підкладок і плівок з напиленням на них шаром металу може бути оцінена так:

$$H = \Delta U_{\text{шор}} \cdot K_{Me}, \quad (7)$$

де $\Delta U_{\text{шор}}$ - величина стрибка при анодному окисленні ділянки поблизу підкладки; K - стала анодування металу.

У цьому розділі проведено дослідження взаємозв'язку між ділянками профілів анодування джоєфсонівських структур $Nb/AlO_x-Al/Nb$ і відповідними до них шарами структур. Такий аналіз дозволив продемонструвати можливість оцінки і розрахунку параметрів джоєфсонівських структур (товщини плівок і меж поділу, суцільності і шорсткості шарів та ін.) за їх профілями анодування. Показано також, що вигляд профілю анодування може бути основою для створення мікроструктурної моделі.

Необхідно зазначити, що отримані методики можуть бути використані як для структур на основі ніобію і алюмінію, так і для інших тонкоплівкових систем.

У розділі 3 подані результати застосування методу анодної спектроскопії для дослідження плівок і структур на базі ніобію і алюмінію, які

виготовлені за електронно-променевою технологією і з використанням магнетронного розпилення на постійному струмі. Ці технології застосовуються нами для виготовлення криоелектронних джозефсонівських мікросхем, тонкоплівкових сенсорів та інших мікроелектронних елементів. Отже, інформація про зв'язок умов виготовлення, мікроструктурних особливостей і робочих характеристик тонкоплівкових структур являє собою як науковий, так і практичний інтерес.

Аналіз профілів анодування плівок ніобію, осаджених за різних умов, і порівняння з даними інших досліджень [5] показали, що профілі анодування відображають щільність пакування плівок та вміст кисню в

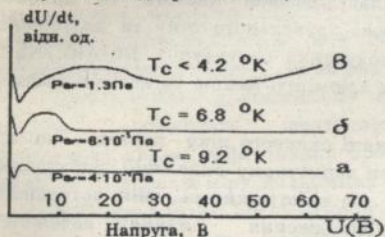


Рис. 3. Профілі анодування плівок ніобію, осаджених при різних тисках аргону

них. Уперше показано, що у випадку плівок надпровідних металів метод може бути використаний для попередньої оцінки надпровідних властивостей (рис. 3).

Наведені у роботі дані свідчать про високу чутливість методу анодної спектроскопії для виявлення навіть незначних забруднень плівок зрештованими газами вакуумної камери та іншими домішками (рис. 4).

Методом анодної спектроскопії відслідкована динаміка зростання окислу при термічному окисленні плівок ніобію на повітрі, показано, що він складається з двох шарів - шару Nb_2O_5 та перехідного субокисного шару (рис. 5). На прикладі структури $Nb/AlO_x/Nb$ з неоднорідним окисним шаром показано, що профілі анодування можуть дати більш точну інформацію про розподіл елементів у тонкоплівковій структурі, ніж Оже-аналіз.

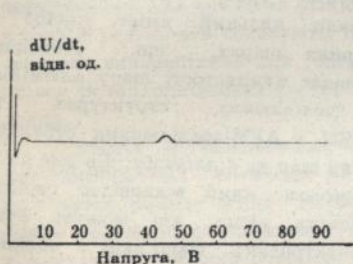


Рис. 4. Профілі анодування структури Nb/Nb сформованої при гетеруванні залишкових газів камери на протязом 5-секундної перерви в осадженні.

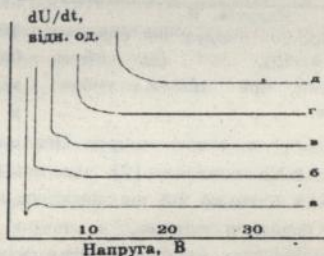


Рис. 5. Профілі анодування структур Nb_2O_5-Nb : а - плівка ніобію з природним окислом; б - $T=150^\circ C$, $t=1$ год.; в - $T=200^\circ C$, $t=1$ год.; г - $T=250^\circ C$, $t=1$ год.; д - $T=270^\circ C$, $t=1$ год.

Порівняльний аналіз структур, сформованих електронно-променевим та магнетронним способами показав, що інтердифузія ніобію та алюмінію, а, можливо, й шорсткість на межі поділу при магнетронному осадженні менша, ніж у випадку електронно-променевого напылення. Присутність дифузійних шарів значної товщини в структурах $\text{Nb}/\text{AlO}_x\text{-Al}/\text{Nb}$, виготовлених електронно-променевим напыленням з термічним окисним шаром, підтверджується зниженими значеннями надпровідної щільності ($\Delta=1,2-2,2$ мВ) ТПД, виготовлених на цих структурах.

Дослідження показали, що збільшення швидкості осадження ніобію, формування при цьому плівок більш високої чистоти та щільного упакування спричиняє більш різкі межі тунельного піку та поліпшення якості ТПД. Із аналізу профілів анодування структур $\text{Nb}/\text{AlO}_x/\text{Nb}$ і $\text{Nb}/\text{Al-AlO}_x/\text{Nb}$ видно, що осадження алюмінію менше ушкоджує окисний бар'єр, ніж осадження ніобію.

Аналіз профілів анодування в ділянці окисного піку показав, що при збільшенні часу експозиції в кисні при термічному окисленні відбувається швидше загальне потовщення шару, що вміщує кисень, аніж потовщення стехіометричного оксидного шару. Дослідження виявили залежність профілів анодування в ділянці окисного піку від способу та режиму окислення (рис. 6).

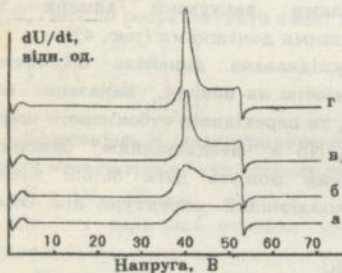


Рис. 6. Профілі анодування структур $\text{Nb}/\text{AlO}_x\text{-Al}/\text{Nb}$, що були сформовані при різних умовах окислення.

Були використані наступні режими: без окислення алюмінію (рис. 6,а), термічне окислення (тиск кисню $P_{\text{O}_2}=133$ Па, час $t_{\text{ок}}=45$ хв. (рис. 6,б), окислення у плазмі магнетрона ($P_{\text{O}_2}=-1$ Па, струм $I=0,15$ А, $t_{\text{ок}}=10$ с) (рис. 6,в), та комбінований режим, при якому після окислення алюмінію в плазмі здійснювали термічне окислення (рис. 6,г). Розрахунки показали низький вміст кисню в бар'єрних шарах, що, очевидно, відповідає хвилястості шару алюмінію в досліджених структурах та несучільності окисного шару. Недавні ТЕМ і AFM-дослідження структур $\text{Nb}/\text{AlO}_x\text{-Al}/\text{Nb}$ показали [9], що бар'єрний шар не є плоским, він має явну хвилястість близько 2-5 нм висотою, з періодом, який відповідає періоду зерен базового ніобію, а також містить місця, які можуть бути ідентифіковані як мікрозакоротки між електродами. Наші дані з анодної спектроскопії узгоджуються з результатами цих досліджень.

Величина dU/dt на схилах піку окислу характеризує доокислення шарів, які вміщують як молекули окислу алюмінію, так і атоми металу (з одного боку, із-за нестехіометрії та несучільності окисного шару, а з

іншого - в силу хвилястості меж поділу Nb/AlO_x і Al/Nb). Вимірювання вольт-амперних характеристик джозефсонівських контактів, що були виготовлені на базі структур Nb/AlO_x-Al/Nb з різними режимами одержання AlO_x, показали, що параметр якості R_I/R_N при плазменому та комбінованому окисненні досягає 25, в той час як при термічному він не перевищує 13. Таким чином, окисний бар'єр, одержаний нами в плазмі магнетрону, більш якісний, ніж сформований при термічному окисненні.

Дослідження структур із різною товщиною алюмінію показали, що товщина алюмінію впливає на вигляд профілів анодування, причому не тільки плато алюмінію, але й окисного піку, а також схилу Al/Nb. При товщинах алюмінію, більших ніж 20 нм, ми спостерігали на цьому схилі зворотний стрибок напруги, який раніше не був описаний.

Дослідження, проведені на багатобар'єрних структурах (Nb/AlO_x-Al)_n/Nb, показують ідентичність двох верхніх бар'єрів, а також підвищення числа "дефективних профілів анодування", що відбиває зріст дефектності шарів в міру збільшення їх числа в багатшаровій структурі.

Методом анодної спектроскопії показано, що плівки ніобію товщиною, меншою ніж 20 нм, осаджені магнетроном постійного струму при зниженому струмі розряду, мають пористу структуру і можуть бути використані для тонкоплівкових газових сенсорів. З використанням таких плівок ми виготовляєм смісні сенсори вологи з полімерним індикаторним шаром.

Супроводження формування пористих анодних окислів контролем $dU/dt(U)$ і $dU/dt(t)$ показало, що методом анодної спектроскопії можна одержати інформацію не тільки про структури, що аноднуються, але й про кінетику зростання як суцільних, так і пористих анодних окислів на цих структурах.

Проведений комплекс робіт по дослідженню плівок і тонкоплівкових структур на основі ніобію та алюмінію демонструє плідність методу анодної спектроскопії для вивчення різних мікроструктурних параметрів. Наведені в розділі результати показують, що метод анодної спектроскопії може бути з успіхом використаний для одержання інформації про зміну структури плівок та тонкоплівкових систем і виявлення їх залежності від умов виготовлення.

Розділ 4 присвячений формуванню конфігурації тунельних джозефсонівських контактів за допомогою анодного окислення. Поданий на початку розділу огляд літератури свідчить, що анодне окислення є одним з основних способів формування робочої ділянки тунельних контактів, у тому числі джозефсонівських. Розвиток технології джозефсонівських мікросхем з обома ніобієвими електродами призвів до створення ряду процесів формування топології (SNAP, SNEP, SAWW та ін.), більшість з яких включає процес анодного окислення. Вирішення завдань одержання ТПД мікронної та субмікронної площі, захисту від впливу оточуючого середовища, а також підвищення надійності міжшарової ізоляції потребує

застосування складних способів, які включають напилення допоміжних шарів, спеціальних процесів зміцнення масок та ін., що значно ускладнює та здорожує виробництво мікросхем.

У дисертації запропонований новий процес формування джозефсонівських переходів з використанням двох процесів анодування (Two Anodization Process - TAP) з контролем профілів анодування, який дозволяє спростити й здешевити технологію виготовлення, скоротити час розбракунання зразків та оцінки їх параметрів, збільшити вихід придатних виробів та знизити їх собівартість, одержати вироби, що захищені від оточуючого середовища та механічних дій. Процес придатний для отримання площ мікронних розмірів.

З використанням TAP- процесу розроблені технологічні маршрути і виготовлений ряд кріоелектронних мікросхем для різного використання (СКВІДи для магнітометрії, SIS-детектори СВЧ-діапазону, елементи АЦП та ін.)

Розділ 5 присвячений опису практичного використання анодного окислення й анодної спектроскопії в технології тонкоплівкових мікросхем. Описані методики експрес-контролю в технології тонкоплівкових мікросхем на основі ніобію та алюмінію за допомогою профілів анодування - визначення області однорідності плівок для багатшарових структур, ділянки однорідності при травленні йонним джерелом, а також дослідження інтенсивності травлення по підкладці. Розроблений спосіб, що оснований на дослідженні травлення спеціальної підкладки з анодним окислом ніобію, дозволяє проводити кількісне вивчення профілів травлення, а також править за метод швидкого візуального експрес-контролю топології ділянки іонного травлення та оцінки просторових характеристик іонного джерела. Відзначимо, що методика придатна як для іонного травлення в середовищі інертного газу, так і для реактивного іонного травлення, а також може бути корисна при відпрацюванні рідинного травлення анодних окислів.

Метод анодної спектроскопії було використано при дослідженні інтенсивності окислення по підкладці в плазмі тліючого кисневого розряду між поверхнею магнетрону для напилення алюмінію та підкладкою. З'ясовано, що рівномірність товщини окислу в робочій ділянці діаметром 40 мм становить не менше 0,07 нм.

Розроблено метод контролю за анодуванням торців при TAP- процесі шляхом зняття характеристики dU/dt під час анодування. Контроль за окисленням торців дозволяє безпосередньо в процесі виготовлення мікросхем контролювати відхід площі джозефсонівських переходів в результаті підтравки та піданодування, визначити розмір необхідної корекції для фотомаскаів.

Методом анодної спектроскопії проводиться контроль шорсткості підкладок, вимірювання товщини плівок, ширини меж поділу, чистоти плівок, що напилюються, суцільності тонких окисних шарів та ін. (рис. 7).



Рис. 7. Блок-схема системи експрес-контролю

Метод анодної спектроскопії, не потребуючи коштовного обладнання та значного часу для виконання аналізу, дає можливість оперативного відслідковувати змінення мікроструктурних параметрів при зміні технологічних режимів, тобто він є простим і зручним методом експрес-контролю для технології плівки та тонкоплівкових структур.

Відносно використання плівки анодних окислів як ізолюючих шарів мікросхем показано, що важливі не лише умови формування окислів та забезпечення чистоти оточуючого середовища, але й умови формування базового та верхнього металічних шарів.

Осадження ніобію магнетроном постійного струму за умов, які виключають радіаційні та термічні зміни в діелектричній плівці, дозволило одержати структури Nb/ анодний оксид/Nb з високим виходом придатних, в той час як в разі електронно-променевого осадження ніобію для одержання конденсаторних структур Nb/ анодний оксид/Nb необхідне наплення додаткового ізоляційного шару, наприклад, SiO.

Проаналізовано особливості реалізації групового та індивідуального методів анодного окислення при формуванні мікросхем, а також особливостей проектування фотошаблонів для кожного з цих методів.

Із застосуванням анодного окислення розроблені технології прецизійних терморезисторів із високочистих плівки ніобію, а також методика приведення опору тонкоплівкових резисторів з розкидом по підкладці до заданого значення шляхом контрольованого анодного окислення.

Розроблено конструкцію та технологію виготовлення тонкоплівкових сенсорів газів на базі ніобієвої технології. Досліджено два варіанти - планарні ємнісні сенсори з верхнім пористим електродом і гребічасті структури мікронних розмірів. Плівка анодного оксиду ніобію в цих сенсорах служить не тільки діелектричним шаром конденсаторних структур, але й для завдання робочого діапазону ємностей.

Розроблені технології нанесення пористих плівок ніобію та формування ніобієвих плівок з сіткою регулярних пор для верхнього газопровидного електроду планарних газових сенсорів (рис. 8).



Рис. 8. Електронно-мікроскопічний знімок поверхні плівки ніобію з сіткою регулярних пор

При співробітництві Інституту фізичної хімії виготовлені і досліджені сенсори вологості на базі полімерних чутливих шарів та розроблених нами тонкоплівкових сенсорних структур, які працюють у широкому діапазоні температур (+50°C ... -30 °C) та вологостей (0...100%).

У висновку сформульовані основні результати дисертації та викладені перспективи використання методу анодної спектроскопії.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено метод анодної спектроскопії для оцінки та розрахунку мікроструктурних параметрів плівок та тонкоплівкових систем (товщина плівок, ширина меж розділення, шорсткість поверхні, вміст кисню у плівках, ступінь нестехіометрії окисних шарів, профілі концентрації на межі поділу металів). Для реалізації методу розроблений і створений комплекс обладнання. Комплекс включає спеціальне джерело струму і напруги діапазоном зміни стабілізованого струму 0,1 мкА-10 мА при діапазоні напруги 0-200 В, набір електrolітичних комірок, у тому числі мікрокапілярну комірку оригінальної конструкції, пристрій, який реєструє характеристики процесу анодування. Розроблені методики маскування та проведення анодування для одержання бузшумових профілів анодування в широкій ділянці досліджуваних площ (від десятків квадратних сантиметрів до мікронних розмірів), що забезпечують чутливість по товщині не менше 0,5 нм.

2. Уперше проведена теоретична та експериментальна проробки оцінки та розрахунків ряду мікроструктурних параметрів за профілями анодування:

- визначення товщини плівок та ширини меж поділу для структур, які вміщують метали та стехіометричні окисли;
- визначення шорсткості підкладок та нанесених на них плівок;
- оцінка ступеня нестехіометрії окислів та розрахунок вмісту кисню в шарах;

-розрахунок профілів концентрацій для тяж поділу шарів і для дифузійних ділянок.

3. Методом анодної спектроскопії проведені дослідження широкого ряду плівок та структур на основі ніобію та алюмінію, проведені розрахунки мікроструктурних параметрів. На прикладі структури Nb/Al₂O₃/Al показано, що профілі анодування дають більш точну інформацію про розподіл елементів у тонкоплівковій структурі, ніж Оже-аналіз. За профілями анодування можна виявляти навіть незначні забруднення плівки, відслідковувати залежність рельєфу, складу і властивостей меж розділення від способів та режимів виготовлення, створювати моделі тонкоплівкових структур, виявляти зв'язок мікроструктурних параметрів з робочими характеристиками елементів, передбачувати характеристики плівок та плівкових структур, що виготовляються.

4. Застосування методу анодної спектроскопії до ніобієво-алюмінієвої технології виявило можливість прослідковувати зміну мікроструктурних параметрів залежно від умов виготовлення,

Порівняльний аналіз структур Nb/AlO_x-Al/Nb, сформованих електронно-променевим та магнетронним способами з використанням термічного та плазменого окислення показав, що інтердифузія та шорсткість на межах поділу при магнетронному осадженні менша, ніж у випадку електронно-променевого напылення, а різкість та стехіометрія окисного бар'єру вищі у випадку окислення в плазмі. Застосування режимів виготовлення ТПД, зкорельованих за допомогою інформації, одержаної анодною спектроскопією, дозволило виготовити ТПД з високими робочими параметрами.

За допомогою методу анодної спектроскопії обґрунтовані та реалізовані умови виготовлення пористих плівок для газопроникних елементів сенсорних структур. Показано, що плівки ніобію товщиною, меншою 20 нм, осаджені магнетроном постійного струму за певних умов, мають пористу структуру й можуть бути використані як газопроникний електрод для тонкоплівкових газових сенсорів.

Проведений комплекс робіт по дослідженню плівок та тонкоплівкових структур на основі ніобію та алюмінію демонструє плідність методу анодної спектроскопії для відслідковування зміни мікроструктурних параметрів при корегуванні технологічних режимів.

5. Запропонований і реалізований новий спосіб виготовлення тунельних контактів при використанні двохстадійного анодного окислення з анодноспектроскопічним контролем, який дозволив спростити та здешевити технологію виготовлення, підвищити надійність та збільшити вихід придатних.

6. На основі методу анодної спектроскопії запропонована нова система експрес-контролю для тонкоплівкових технологій, яка включає тестування технологічних операцій (контроль рівномірності та інтенсивності осадження, йонного травлення і окислення по підкладці), а також контроль мікросхем в процесі їх виготовлення.

Метод анодної спектроскопії, який відрізняється від традиційних методів досліджень мікроструктури дешевиною обладнання та швидкістю проведення аналізу, може бути використаний для цілого ряду тонкоплівкових та інших технологій. Це технології для створення тонкоплівкових конденсаторних та інших структур на основі Ta, Nb, Al, Ti, W, Zr, S, Ge та їх сполук, тонкоплівкових каталізаторів, тонкоплівкових оптичних суцільних та багатопшарових покриттів, шаруноків наноструктур на базі анодних оксидних плівок для вертикального магнітного запису, технології, пов'язані з іонною імплантацією та легіруванням, для нанотехнології.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В ТАКИХ ПРАЦЯХ:

1. Особенности технологии джозефсоновских интегральных микросхем/ И.Д. Войтович, Т.С. Лебедева, И.В. Ниженковский и др. //Тр. 13-го Междунар. симпозиума "Физика низких температур и криоэлектроника".- Йена, 1981.- С.44-48.
2. Исследование процессов старения туннельных контактов Джозефсона на основе пленок ниобия/Т.С. Лебедева, И.В. Ниженковский, В.Ю. Цюкало и др. // Физико-технологические вопросы кибернетики. -Киев, 1985.- С.53-60.
3. Изоляционные слои в криоэлектронных микросхемах на тугоплавких сверхпроводниках/ В.П. Жолоб, Т.С. Лебедева, И.В. Ниженковский и др. //Физико-технологические основы компьютерной техники. - Киев, 1988.- С. 60-68.
4. Лебедева Т.С., Навава С. Я. Особенности технологии изготовления и исследования туннельных контактов Nb/AlO₂-Al/Nb//Физико-технологические разработки в области вычислительной техники. - Киев, 1990.- С. 72-80.
5. Superconducting thin films structures for Josephson junctions/ I.D. Vojtovich, T.S. Lebedeva, V.A. Lobodjuk, S.Ya. Navala //Abstracts 14-th Intern. cryogenic engr. and materials conf.- Kiev, Ukraine, 1992.- P.133-134.
6. Express-control of thin-film SQUID Production by Anodization Spectroscopy/ I.D. Vojtovich, Yu.S. Kolesnik, T.S. Lebedeva, S.Ya. Navala //Appl. Superconductivity (Paper Eur. Conf.).- 1993.- 2.- P.1323-13268.
7. Investigation of thin-film cryoelectronic structures by anodization spectroscopy method/ T.S. Lebedeva, S. Ya. Navala, I.D. Vojtivich et al. //Сверхпроводниковая электроника и биомagnetизм.- Киев, 1994.- С. 24-33.
8. Lebedeva T.S., Shpilevoy P.B. Control of size deviation in the thin-film elements using the anodization profiles of the edges//Там же.- С. 33-38.
9. Express-control of superconducting microcircuits technology by anodization spectroscopy method/T.S. Lebedeva, S.Ya. Navala, P.B. Shpilevoy, I.D. Vojtovich //J. de Phys. IV, C.3, suppl. au J. de Phys. III.- 1996.- 6.- P. 403-408.

10. Разработка и применение метода анодной спектроскопии для анализа криоэлектронных тонкопленочных структур/ И.Д. Войтович, Т. С. Лебедева, С.Я. Навала, П.Б. Шпиловой //Тонкие пленки в электронике. - Тр. укр. вакуумного о-ва.- Харьков, 1997.- 3.- С. 371-375.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Rowell J.M., Gurvitch M., Greek J. Modification of tunnelling barriers on Nb by a few nanolayers of Al // Phys. Rev. B.-1981.- 24.-P. 2278-2281.
2. Kadin A.M., Burkhardt R.W., Keem I.P. Multilayer anodization profil (MAP) - a novel depth profile technique for metallic-based layered structures//Proc. Materials Research Society Symp.- 1986.- 56.- P. 473-478.
3. Direct observation of atomic planes in epitaxial multilayers by anodization spectroscopy /M.G. Blamire, K.H. Huang, R.E. Somekh et al. //Appl. Phys. Lett.- 1989.- 55, N 8.- P. 732-734.
4. Imamura T. and Hasuo S. Fabrication of high quality Nb/AlO_x/Al/Nb Josephson junctions: I - sputtered Nb films for junction electrodes//IEEE Trans. on Appl. Supercond. - 1992.- 2, N 1.- P. 1-12.
5. Imamura T., Hasuo S. Fabrication of high quality Nb/AlO_x/Al/Nb Josephson junctions: II - deposition of thin Al layers on Nb films //Ibid.- N 2.- P. 84-94.
6. Imamura T., Hasuo S. Characterization of Nb/AlO_x/Al/Nb junction structures by anodization spectroscopy // IEEE Trans. on Magn.- 1989, 25, N 2, P. 1131-1142.
7. Pringle J.P.S. The anodic oxidation of superimposed niobium and tantalum layers: theory//Electrochem. Acta.- 1980.- 25.- P. 1403-1421.
8. Pringle J.P.S. The anodic oxidation of superimposed metallic layers: theory//Ibid, P. 1423-1437.
9. Transmission electron microscopy and atomic force microscopy analysis of Nb/Al-AlO_x/Nb superconducting tunnel junction detectors /N. Rando, A. Wright, J. Lumley et al. //J. Appl. Phys.- 1995.- 78, N 8.- P. 4099-4105.

ЛЕБЕДЕВА Т.С. Разработка метода анодной спектроскопии и исследование формирования анодных окисных пленок применительно к тонкопленочным технологиям.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01- твердотельная электроника, микроэлектроника, Институт кибернетики имени В.М. Глушкова НАН Украины, Киев, 1997. Защищается 12 работ, которые содержат результаты исследований по применению анодного окисления для тонкопленочных технологий и разработке метода анодной спектроскопии применительно к тонкопленочным технологиям. Для реализации метода создано оборудование и разработаны технологии подготовки исследуемой поверхности, развиты методики для расчета микроструктурных параметров пленок и тонкопленочных систем.

Проведена кореляція умовий виготовлення, мікроструктурних параметрів і вольт-амперних характеристик джоозефсоновських контактів Nb/AlO_x-Al/Nb. Реалізований новий спосіб виготовлення тунельних контактів при використанні двохстадійного анодування. На основі методу анодної спектроскопії запропонована система експрес-контролю для тонкопленочних технологій. Створено тонкопленочні технології з використанням анодного окислення і анодно-спектроскопічним контролем для отримання криоелектронних мікросхем, резистивних датчиків температури і тонкопленочних сенсорів газів. Результати роботи можуть бути використані для широкого ряду тонкопленочних технологій.

LEBEDEVA T.S. Development of anodization spectroscopy method and investigation of anodic oxides formation in connection with thin-film technologies.

Dissertation work for a Scientific Degree of the Candidate of the Technological Science to be earned. Speciality: 05.27.01 - solid state electronics, microelectronics. V.M. Glushkov Institute of Cybernetics of the National Academy of Science of the Ukraine, Kyiv, 1997.

12 scientific papers are defined that contain results concern to development of anodization spectroscopy method and to the investigations of anodic oxidation in connection with thin-film technologies. For realization of the method the equipment is created, the technique of the surface preparation before investigation is worked out, procedures for the estimation and calculation of films and thin-film structures microstructural parameters is proposed. The correlation between fabrication conditions, microstructural parameters and volt-ampere characteristics of Nb/AlO_x-Al/Nb Josephson junctions was carried out by anodization spectroscopy method. New process for tunnel junction fabrication is realised by using of two-stages anodization. System of express-control for thin-film technologies by anodization spectroscopy is realized. Thin-film technologies using anodic oxidation and control by anodization spectroscopy method is created for the fabrications of cryoelectronic microcircuits, resistivity temperatures sensors and thin-film gas sensors. The results of work can be use for other thin-film technologies.

Ключові слова:

тонкі плівки, анодне окислення, тонкоплівкові технології, анодна спектроскопія.



Підп. до друку 14.05.97. Формат 60x84/16. Офс. друк.
Ум. друк.арк. 0,93. Ум. фарбо-в'їдб. 1,05. Обл.-вид. арк. 1,0.
Зам. 184. Тираж 100 прим.

Редакційно-видавничий відділ з поліграфічною дільницею
Інституту Кібернетики Імені В.М.Глушкова НАН України
252022 Київ 22, проспект Академіка Глушкова, 40

436199

AB 37.969