

Твердотельная электроника

УДК 537.312.6

С.Н. Здольник¹, В.И. Ильченко², канд. техн. наук, В.Я. Петровский^{1,2}, д-р техн. наук, И.В. Чернякова^{1,2}

Электропроводность титаносодержащих СИАЛОНов, полученных с различным темпом охлаждения

Установлено, что технологический режим, а именно, скорость охлаждения образцов после горячего прессования, влияет на морфологию и дефектность структуры многокомпонентного материала, а электропроводность является ключевым структурочувствительным параметром.

It was established that the technological cooling mode after hot-pressing affects the morphology of a multicomponent material and its defect structure formation. It was shown that d.c. conductivity is a key responsible parameter.

Ключевые слова: электропроводность, нитрид кремния, оксид титана, гидрид титана, горячее прессование.

Введение

Технология перевернутого кристалла (Flip-Chip) интенсивно развивается для сверхбольших интегральных микросборок. К подложкам таких микросборок предъявляются жесткие требования по механическим, электрическим и химическим свойствам. Эти требования можно выполнить, используя подложки из Al_2O_3 или AlN . Также необходимые вышеуказанные свойства может обеспечить горячепрессованная керамика на основе нитрида кремния [1–3]. Увеличение содержания окиси алюминия в этой керамике повышает твердость, прочность при статическом и динамическом изгибе, уменьшает пористость [4]. Керамика на основе Si_3N_4 , содержащая примеси Si, Al, O и N, была названа «СИАЛОН» по химическим символам этих элементов. Процесс введения в материал различных примесей может приводить к изменению в материале механизмов проводимости, появлению ловушечных уровней, способных на длительное время (до 10 лет) локализовать носители [5]. Кислород и алюминий в структуре СИАЛОНа являются ловушками для дырок и электронов, и при определенных концентрациях создают кластеры точечных дефектов, играющие основную роль в проводимости материала.

Небольшие добавки соединений титана в шихту для получения СИАЛОНов способствуют снижению температуры и расширению диапазона температур существования расплава зернограничной фазы при получении материала [6].

С участием титана происходит процесс образования твердых растворов, которые являются растворами эвтектоидного типа, и могут распадаться при медленном снижении температуры после окончания выдержки при спекании или существовать в материале в случае охлаждения заготовок со средней и большой скоростью.

Образование жидкости между зернами стимулирует протекание процессов растворения и осаждения через жидкую фазу, в результате чего можно получить материалы, как с мелкозернистой структурой, так и с мало дефектными границами кристаллитов. Скорость охлаждения материала определяет динамику кристаллизационных процессов. Чтобы получить материалы с оптимальным сочетанием свойств, должно быть индивидуально оценено влияние всех факторов и подобран их баланс.

Соединения титана можно вводить в материал в виде TiO_2 или TiH_2 . Применение TiO_2 в диэлектриках подобного состава предотвращает аномальный рост зерен материала при спекании Si_3N_4 [7–9], а также улучшает его электрические свойства за счет уменьшения тока утечки. Для повышения трещиностойкости нитрид кремния легируют соединениями тугоплавких металлов с более высоким коэффициентом диффузии, например TiH_2 [10]. Водород активирует процесс уплотнения материала.

Информация о том, воздействие каких технологических факторов на СИАЛОН приводит к усилению или ослаблению процесса генерации дефектов, какой тип ловушечных уровней возникает в горячепрессованном СИАЛОНе, и каким образом ловушки участвуют в процессах электропереноса и поляризации керамических композитов, в литературе не систематизирована, носит отрывочный характер и нуждается в уточнении.

Поэтому целью данной работы является исследование электропроводности композитов на основе нитрида кремния с добавками титана (оксид, гидрид) при различной скорости охлаждения после горячего прессования.

1. Методы получения и исследования образцов

В качестве исходного сырья для получения материалов использовались порошки β - Si_3N_4 ,

полученные методом печного синтеза (Бакинский завод порошковой металлургии, г. Баку). Зернограничная фаза формировалась из химически чистых порошков Al_2O_3 (Николаевский глиноземный завод, Украина), примеси SiO_2 в исходном Si_3N_4 , а также TiO_2 и TiH_2 (Николаевский глиноземный завод, Украина).

Образцы для исследований готовились из шихты состава $Si_3N_4:Al_2O_3:TiO_2$ (TiH_2) в соотношении 92:5:3 по объему, методом слоисто-градиентной технологии [11]. Перед прессованием шихта увлажнялась водой. Температура прессования контролировалась оптическим пирометром ОПИР-17 по стенке графитовой матрицы через отверстие в экране с точностью ± 10 К и составляла около 1973 К. Изотермическая выдержка составляла 30 мин под давлением 20 МПа. Скорость охлаждения образцов варьировали в диапазоне 10...90 К/мин. Измерение электрофизических и механических характеристик выполнялось на образцах $10 \times 10 \times 5$ мм.

Электропроводность образцов на постоянном токе измерялась электрометром с входным сопротивлением 10^{12} Ом при рабочем напряжении 100 В в режиме нагрев-охлаждение образцов во внешней печи со скоростью изменения температура 4 ± 1 К/мин в измерительной ячейке, обеспечивая постоянный контакт с усилием 10 кПа [12].

Рентгенофазовый анализ проводился с помощью рентгеновской установки DRON-3. Относительное количество фаз V_α и V_β определялось по отношению их пиков интенсивности друг к другу (выражение (1)):

$$\frac{I_{HKL}^\alpha}{I_{H_1K_1L_1}^\beta} = K_{\alpha\beta} \frac{V_\alpha}{1-V_\alpha}, \quad (1)$$

где α, β – присутствующие фазы; H, K, L – индексы Миллера. Коэффициент взаимодействия $K_{\alpha\beta}$ определялся экспериментально, путем сравнения рентгеновских пиков известных соединений. Относительная объемная доля одной из двух фаз определялась в соответствии с выражением

$$V_\beta = 1 - V_\alpha. \quad (2)$$

2. Электропроводность на постоянном токе

Результаты исследования температурной зависимости электропроводности приведены на рис. 1, 2.

При нагреве образцов наблюдается нелинейная зависимость электропроводности от

температуры, которая связана с освобождением слабо связанных носителей, локализованных на уровнях прилипания.

На кривых температурной зависимости электропроводности (рис. 1, 2), полученных при спаде температуры, мы видим Аррениусовский вид зависимости (проводимость осуществляется носителями, термически активированными с локализованных уровней в запрещенной зоне), отличающийся величиной энергии активации для различных скоростей охлаждения композита после горячего прессования. В этой зависимости E_a характеризует глубину расположения уровней локализации носителей. Информацию об истинном расположении уровней локализации носителей E_a в керамике Si_3N_4 можно получить из температурной зависимости проводимости:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT), \quad (3)$$

где σ_0 – параметр, 1/Ом·см; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

На графике температурной зависимости электропроводности можно выделить две характеристические зоны, отличающиеся величиной E_a : зону E_1 в диапазоне температур 373...623 К и зону E_2 в диапазоне температур 623...873 К.

Рассчитана величина энергии активации носителей в материалах с добавками TiO_2 и TiH_2 , значения которой при различных скоростях охлаждения после горячего прессования (ГП) приведены на рис. 3 и 4. Из рис. 3, 4 следует, что существует несколько характерных областей корреляционной связи.

Если электрическое поле приложено вдоль направления ГП (рис. 3, а, 4, а), можно выделить две характеристические зоны, разделенные критической скоростью охлаждения, при которой начинается кристаллизация структурных компонентов. Это скорость 30 и 50 К/мин для керамики $Si_3N_4-TiO_2$ и $Si_3N_4-TiH_2$, соответственно. При легировании материала добавками TiH_2 и скорости охлаждения больше критической, глубина залегания энергетического уровня не зависит от технологической скорости охлаждения и составляет $0,8 \pm 0,05$ эВ. Для материалов с добавками TiO_2 также наблюдается независимость глубины залегания двух энергетических уровней от скорости охлаждения: $0,8 \pm 0,05$ эВ, и более глубокого – $1,2 \pm 0,05$ эВ.

При скорости охлаждения меньше критической (рис. 3, а, 4, а), наблюдается иная ситуация. Для материалов с добавками TiH_2 существует один стабильный уровень с глубиной

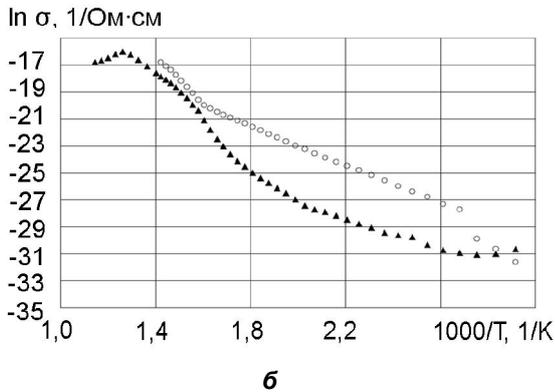
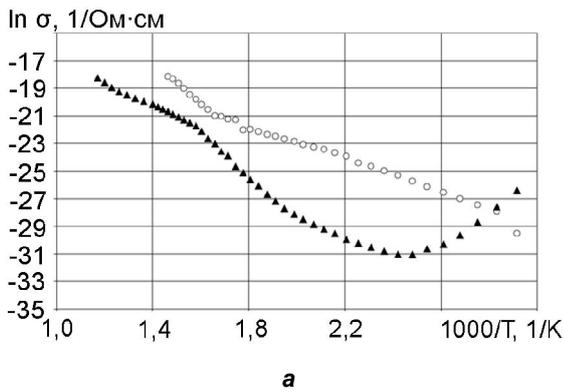


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости образцов с добавками TiO_2 при нагреве (▲) и охлаждении (○): а – $V_{\text{охл}} = 30$ К/мин; б – $V_{\text{охл}} = 90$ К/мин

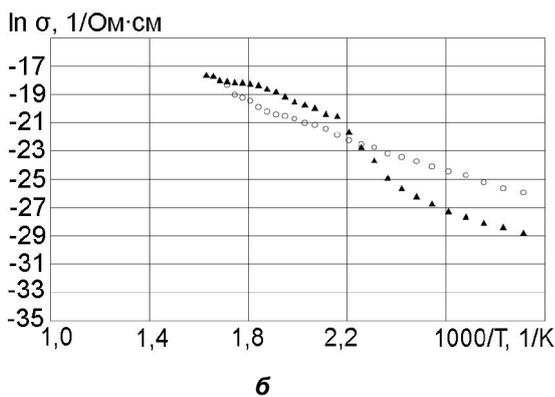
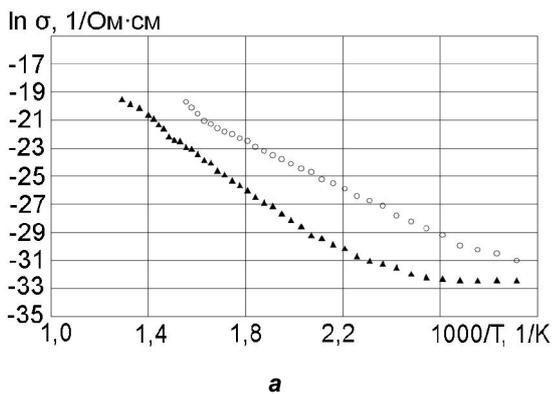


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости образцов с добавками TiN_2 при нагреве (▲) и охлаждении (○): а – $V_{\text{охл}} = 30$ К/мин; б – $V_{\text{охл}} = 90$ К/мин

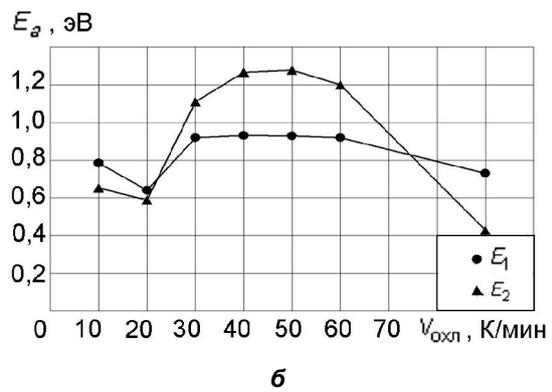
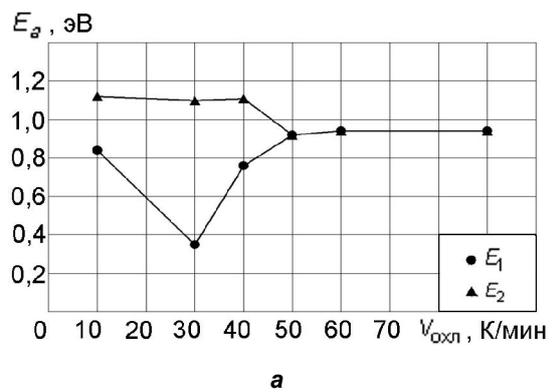


Рис. 3. Зависимость энергии активации от скорости охлаждения после горячего прессования композитов с добавкой TiN_2 : а – параллельно ГП; б – перпендикулярно ГП

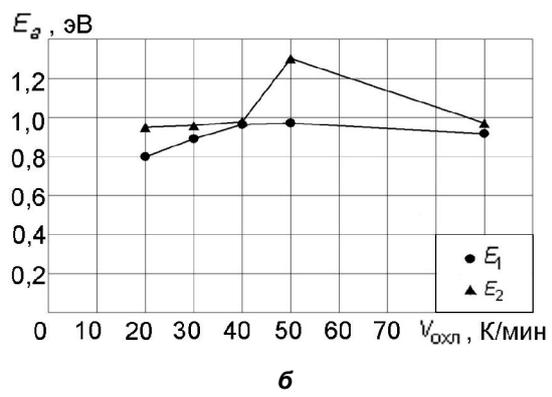
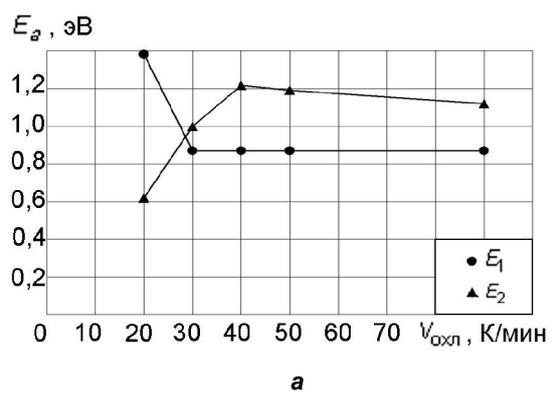


Рис. 4. Зависимость энергии активации от скорости охлаждения после горячего прессования композитов с добавкой TiO_2 : а – параллельно ГП; б – перпендикулярно ГП

ной $1,2 \pm 0,05$ эВ, не зависящий от технологической скорости охлаждения, и спектр ловушечных уровней с энергиями активации $0,8 \pm 0,05$ и $0,4$ эВ с минимальной глубиной залегания при $V_{\text{охл}} = 30$ К/мин. В этом же случае при легировании материала TiO_2 (рис. 4, а) наблюдается уменьшение энергии активации глубоких уровней от $1,2$ до $0,8$ эВ и увеличение энергии активации мелких уровней от $0,4$ до $1,2$ эВ.

При приложении электрического поля перпендикулярно направлению ГП в случае легирования добавками TiH_2 (рис. 3, б) энергия активации носителей зависит практически квадратично от технологической скорости охлаждения. При скоростях охлаждения, близких к критической ($V_{\text{охл}} = 30 \dots 60$ К/мин), существует два характерных уровня залегания носителей: $1,2 \pm 0,05$ и $0,8 \pm 0,05$ эВ. При увеличении технологической скорости охлаждения после ГП наблюдается такой же энергетический уровень $0,8 \pm 0,05$ эВ и резкое уменьшение энергии активации глубоких уровней от $1,2$ до $0,4$ эВ. При легировании добавками TiO_2 (рис. 4, б) возникают структурные компоненты, в запрещенной зоне которых присутствует спектр энергетических уровней с глубиной залегания от $0,8$ до $0,9$ эВ («хвост ловушечных состояний»). И лишь при скорости охлаждения, близкой к критической ($V_{\text{охл}} = 50$ К/мин) появляется устойчивый энергетический уровень глубокого залегания с $E_a = 1,2$ эВ.

Процесс захвата носителей на определенный уровень происходит при условии, что $kT \leq E_a$ [13]. Поэтому случай, когда $E_2 < E_1$ говорит о том, что в материале есть ловушки как для электронов, так и для дырок, а если $E_1 < E_2$,

тогда только для электронов. При нагревании и охлаждении образцов заполнение или освобождение ловушек происходит с разной последовательностью: при нагревании освобождаются сначала мелкие уровни, потом глубокие, а при охлаждении в первую очередь заполняются более глубокие уровни, затем – более мелкие.

Нитрид кремния – компенсированный полупроводник, содержащий как донорные (за счет легирования кислородом), так и акцепторные (за счет легирования алюминием) уровни. Однако, авторы работ [14, 15] утверждают, что при температурах ниже 773 К преобладает проводимость р-типа, а при температурах выше 1173 К – n-типа.

Для пленок Si_3N_4 было показано [16], что при аморфизации нитрида кремния глубина залегания ловушки достигает $1,2$ эВ, а подвижность носителей уменьшается. При возникновении в азотных тетраэдрах кристаллической структуры нитрида кремния N-H-связей, глубина ловушки уменьшается от $2,5$ до $1,4$ эВ. Такое преобразование происходит при введении водорода, источником которого могут быть протоны, освобожденные при диссоциации паров воды (из-за большой скорости нагревания при ГП до 1073 К вода, которая добавлялась в порошки для увлажнения, диссоциирует), или водорода, полученного при разложении гидрида титана. Гидрированный аморфный кремний $\alpha\text{-Si:H}$ имеет $\Delta E_0 \approx 1,4 \dots 1,6$ эВ. Размытые случайным полем уровни $0,85 \dots 1,2$ эВ можно считать признаками образования пленок аморфного кремния [17, 18].

В работе [5] рассчитана глубина залегания уровней ловушек для различного типа дефектов (табл. 1).

Таблица 1. Электронная структура ловушек [5]

Вид дефекта	Тип ловушки	Глубина залегания уровня, эВ	Примечание
Двухкоординированный атом азота в аморфном Si_3N_4	Для электронов	0,8	Для дырок дефект является ловушкой только в обогащенном кислородом оксинитриде кремния
Кремний-кремниевая связь при образовании азотной вакансии в аморфном Si_3N_4	Для электронов	1,6	—
	Для дырок	1,0	—
Двухкоординированный атом кремния (силуленовый центр) в аморфном SiO_2	Для дырок	1,5	Электрон этим дефектом не захватывается

Таким образом, результаты расчетов и определения энергии активации носителей согласуются с данными рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 5), это говорит о структурной чувствительности электропроводности. Можно утверждать, что технологический режим, а именно, ско-

рость охлаждения заготовок, влияет на морфологию микроструктуры и процесс образования пленок по границам зерен кристаллитов многокомпонентных материалов, в первую очередь – на степень кристаллизации зернограничных фаз.

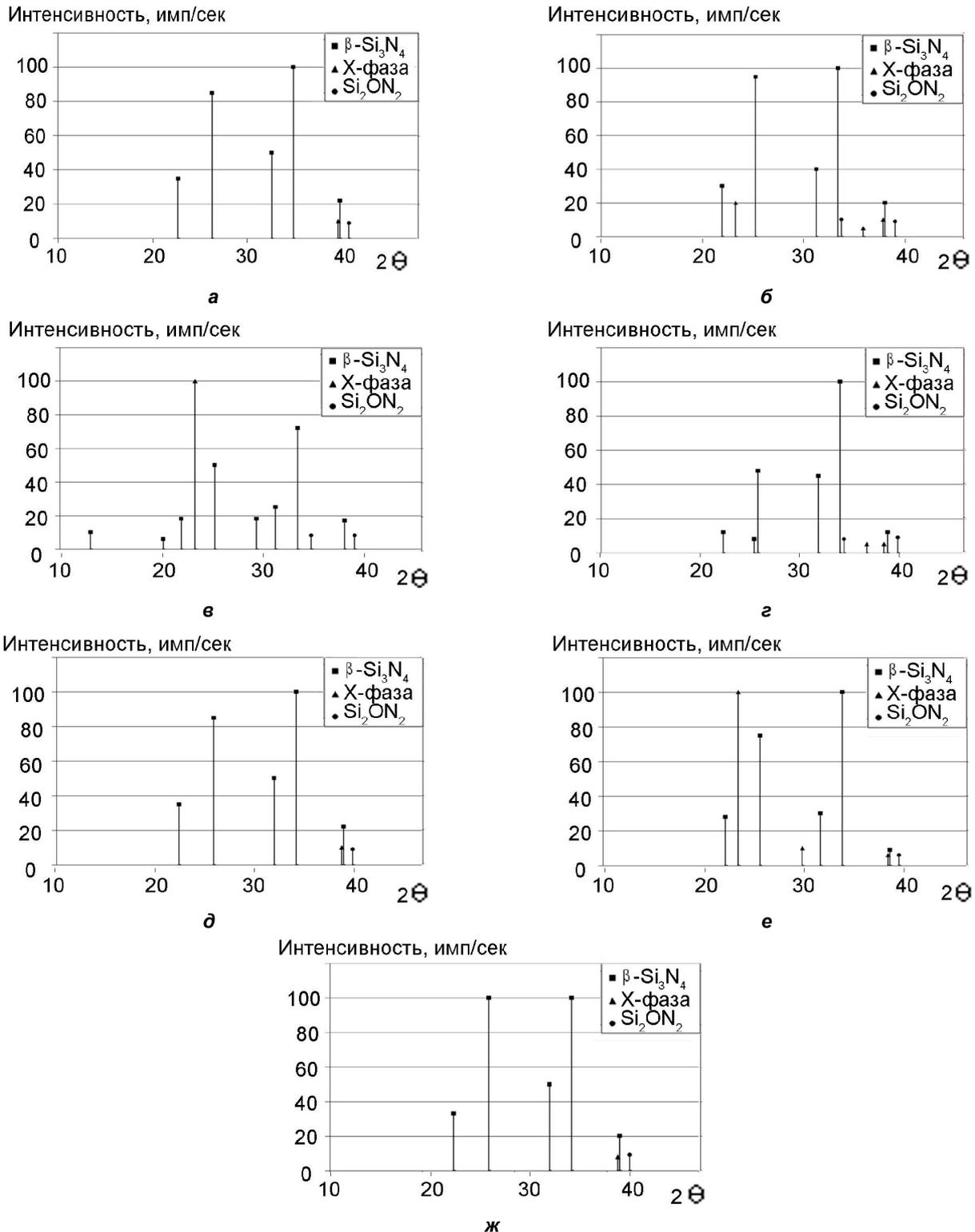


Рис. 5. Результаты РФА керамики Si_3N_4 с добавкой TiO_2 , представленные характеристическими пиками: а – $V_{\text{охл}}=10$ К/мин; б – $V_{\text{охл}}=20$ К/мин; в – $V_{\text{охл}}=30$ К/мин; г – $V_{\text{охл}}=40$ К/мин; д – $V_{\text{охл}}=50$ К/мин; е – $V_{\text{охл}}=60$ К/мин; ж – $V_{\text{охл}}=90$ К/мин

Через реакцию электропроводности определено, что при технологической скорости охлаждения больше критической, характерным дефектом структуры является двухкоординированный атом азота в Si_3N_4 , представляющий собой ловушку для электрона с глубиной залегания 0,8 эВ. Образование в энергетической структуре уровней с энергией активации 1,2 эВ говорит об образовании двухкоординированного атома кремния в аморфном SiO_2 , при чем в этом случае образуется ловушка для дырок. Уменьшение глубины залегания дефектных уровней от 1,2 до 0,8 эВ говорит о преобразовании оксида кремния в аморфный кремний, или о том, что в веществе преобладают кристаллиты Si_3N_4 с двухкоординированными атомами азота. А увеличение от 0,4 до 1,2 эВ – о зарождении дефектов в дегидрогенизованных пленках аморфного кремния, окислении этих пленок и образовании дефектов в аморфном SiO_2 .

Выводы

Установлено, что скорость охлаждения после горячего прессования композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2(\text{TiH}_2)$ влияет на процессы кристаллизации, аморфизации, а, следовательно, и на электропроводность в них. Критическая скорость охлаждения, при которой начинается кристаллизация структурных компонентов, составляет 30 К/мин для композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ и 50 К/мин для композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiH}_2$.

В результате анализа температурной зависимости электропроводности при охлаждении образцов получены данные о глубине залегания дефектных ловушечных уровней и их природе. Наиболее стабильным комплексом свойств обладают композиты, в которых присутствует моноловушечный уровень с глубиной залегания $0,8 \pm 0,05$ эВ, полученные при критической скорости охлаждения и выше.

Литература

1. *Torti M.L.* Silicon Nitride and Silicon Carbide. Properties and shape Capability // *Powder Metallurgy International*. – 1974. – Vol.6, № 4. – P.186–189.
2. *Mazdiyani K.S., Cooke C.M.* Consolidation, Microstructure and Mechanical Properties of Si_3N_4 Doped with Rare - Earth Oxide // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1974. – Vol. 57, № 12. – P. 536–537.
3. *Осипова И.И., Погорелова Д.А.* Рекристаллизация порошков нитрида кремния при горячем прессовании // *Порошковая металлургия*. – 1982. – № 10. – С. 43–47.
4. *Карпинос Д.М., Михашук Е.П., Тоцкая Г.А.* Композиционный материал на основе нитрида кремния // *Методы получения, свойства и области применения нитридов: Материалы семинара (13–15 февраля 1980 г.)*. – Рига: Зинатне, 1980. – С. 74.
5. *Гриценко В.А., Новиков Ю.Н., Шапошников А.В., Мороков Ю.Н.* Численное моделирование собственных дефектов в SiO_2 и Si_3N_4 // *ФТП*. – 2001. – Т.35, № 9. – С. 1041–1049.
6. *Петровский В.Я.* Роль жидкой фазы в формировании свойств силаноновой керамики // *CERAMICS* 45. – 1994. – P.41–50.
7. *Zhang J. Yuan J.S., Ma Y., Oates A.S.* Design Optimization of Stacked Layer Dielectrics for Minimum Gate Leakage Currents // *Solid-State Electronics*. – 2000. – Vol. 24., Issue 12. – P. 2165–2170.
8. *Kawai C., Yamakawa A.* Crystal growth of silicon nitride whiskers through a VLS mechanism using $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ oxides as liquid phase // *Ceramics International*. – 1998. – Vol. 24., Issue 2. – P.135–138.
9. *Sabia R., Ukrainczyk L.* Surface Chemistry of SiO_2 and $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Glasses as Determined by Titration of Soot Particles // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 277, Issue 1. – P. 1–9.
10. *Кузенкова М.А., Ивженко В.В.* Влияние добавок гидрида титана на структуру и прочность керамики на основе нитрида кремния // *Методы получения, свойства и области применения нитридов: Материалы семинара (1–3 февраля 1984 г.)*. – Рига: Зинатне, 1984. – С.118.
11. *Петровский В.Я.* Физические принципы и технологические аспекты получения градиентных композитов на основе безкислородной керамики // *Порошковая металлургия*. – 1998. – № 7/8. – С. 50–54.
12. *Гнесин Г.Г., Кириленко В.М., Петровский В.Я.* Контроль качества горячепрессованных нитридокремниевых диэлектрических материалов // *Порошковая металлургия*. – 1982. – № 3. – С. 53–59.
13. *Левинштейн М.Б., Симин Г.С.* Барьеры (От кристалла до интегральной схемы). – М.: Наука, 1987. – 320 с. – Библиотечка «Квант», вып. 65.
14. *Thorp H.S., Sharif R.I.* Electrical conductivity in hot-pressed nitrogen ceramics // *J. Mater. Sci.* – 1976. – Vol.11, № 8. – P. 1494–1500.
15. *Thorp H.S., Sharif R.I. D.C.* electrical properties of hot-pressed nitrogen ceramics // *J. Mater. Sci.* – 1978. – Vol.13., № 2 – P. 441–449.
16. *Ржанов А.В.* Нитрид кремния в электронике. – Новосибирск: Наука, 1982. – 200 с.

17. Голикова О.А. Особенности структуры пленок аморфного гидрированного кремния, осажденных методом разложения силана на постоянном токе в магнитном поле // ФТП. – 1997. – Т.31, № 7. – С. 816–819.
18. Голикова О.А., Казанин М.М. Пленки аморфного гидрированного кремния с повышенной фоточувствительностью // ФТП. – 1999. – Т.33, № 1. – С. 110–113.

¹ *Институт проблем материаловедения НАН Украины им. И.Н. Францевича*

² *Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»*

Поступила в редакцию 1 июня 2009 г.