

Е. М. ДУБИНИНА, М. СААД ЭЛЬДИН, С. С. ЕЛОВИКОВ, Н. Е. РАДЗЕВИЧ

О ФОРМИРОВАНИИ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Получена проводимость пленок методом полимеризации различных органических соединений под воздействием электронного потока. Варьируя интенсивность паров металла в рабочем объеме, удалось получить изменение сопротивлений в интервале. Хорошие диэлектрические свойства ряда полимеров позволяют использовать их в качестве диэлектрической прослойки в структурах типа металлы — диэлектрик — металлы. Проверка показала преобладание надбарьерной инжекции носителей в зону проводимости диэлектрика.

Для нормального функционирования пленочных микросхем необходимы пленочные резисторы с широким диапазоном значений сопротивлений.

Обычно пленочные сопротивления изготавливают на основе металлов и их сплавов, причем наибольшую трудность представляет производство высоксо姆ных резисторов ($>10^6 \Omega/\square$). В попытках получить такие сопротивления на малых площадях почти достигнут предел разрешающей способности фотолитографического метода. В связи с этим имеет значение изыскание других методов их получения.

Определенный интерес представляет метод полимеризации пленок различных органических соединений под воздействием электронного потока. Варьируя природу мономера и мощность потока электронов, можно получить определенный диапазон изменения сопротивлений. Дальнейшее расширение диапазона возможно за счет наполнения полимерной пленки металлом путем введения его паров под определенным давлением в рабочий объем. Такие эксперименты были проведены в работе [1], однако резистивные покрытия были получены на основе паров диффузионного масла, которое не может обеспечить достаточную стабильность параметров пленочных элементов.

В настоящей работе указанный метод получения проводящих пленок был опробован на ряде других органических веществ; были изучены также электрофизические свойства полученных пленок. В качестве исходных веществ были взяты следующие соединения: 1) стирол, 2) метилметакрилат, 3) триметилтри (γ -трифторилолил) циклотетрасилоксан, 4) смешанные диметилметил γ -трифторпропил циклосилоксаны, содержащие трех-, четырех- и пятизвенные циклы. Соотношение диметильных и метил γ - (трифторпропильных) звеньев равно один к одному,

и, наконец, 5) $[(CF_3CH_2CH_2)(CH_3SiO)_n] n=3, 4, 5$ метил(γ -трифторпропил) циклосилоксаны, содержащие трех-, четырех- и пятизвенные циклы. Схематический разрез установки, в которой проводили опыты, представлен на рис. 1. В металлическую камеру из нержавеющей стали (1) помещали источник электронов (2) и передвижной механизм (4) с блоком подложек, обеспечивающий их перемещение перпендикулярно электронному лучу, что позволяло получить серию пленок при прочих равных условиях. В блоке подложек была предусмотрена возможность изменения температуры подложки введением нагревательного элемента и охлаждающей рубашки. Подложками служили полированные ситалловые пластинки, диски и пластинки из полированной нержавеющей стали. Электронный пучок создавали трехэлектродной пушкой (2) с вольфрамовым катодом. Смотровое окно (3) позволяло наблюдать за ростом пленок.

В систему, предварительно откаченную до давления 10^{-6} мм рт. ст., через специальный газонатекатель (6) напускали пары мономера и направляли на подложку через отверстие диаметром 0,7 мм. Пары металла в объеме задавали путем нагрева никелевой фольги (5) вплоть до температуры $\sim 800^\circ C$, что соответствует парциальному давлению паров никеля ($\sim 10^{-8}$ мм рт. ст.). Поскольку камера была предназначена для работы с различными органическими веществами, все уплотнения были выполнены из металла, а пары масла от паромасляного диффузионного насоса тщательно вымораживали специальной азотной ловушкой. (Эффективность ловушки проверяли по отсутствию пленки загрязнений на поверхности, подвергавшейся длительное время электронной бомбардировке.)

Толщину полученных полимерных пленок определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-5 (при толщинах ≥ 300 Å) или эллипсометра (при толщинах ≤ 500 Å). Поверхностное сопротивление пленок измеряли автоматическим мостом Р-336 или терраомметром МОМ-4 (точность определения сопротивления в среднем $\approx 10\%$). При определении толщины и сопротивления пленок брали среднее из семи и более измерений. Следует отметить, что все полимерные пленки обладали хорошей адгезией к поверхности подложки.

Нами были исследованы зависимости поверхностного сопротивления пленок от плотности электронного потока на подложку, энергии бомбардирующих электронов и парциального давления паров никеля в системе при среднем времени напыления каждой пленки ~ 20 мин. Данные по исследованию пяти перечисленных выше веществ приведены в таблицах, скорость роста пленок для метилметакрилата составляла

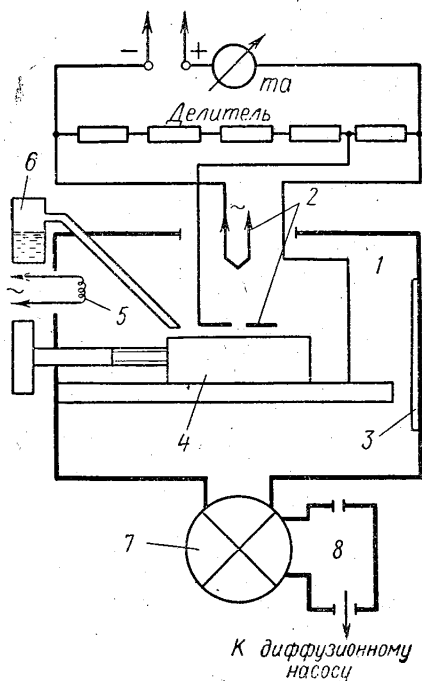


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 — камера, 2 — источник электронов, 3 — смотровое окно, 4 — передвижной механизм, 5 — никелевая фольга, 6 — газонатекатель, 7 — кран, 8 — азотная ловушка

~ 1 А/сек, для стирола $\sim 0,7$ А/сек, для триметилтри (γ -трифторилолил) циклотетрасилоксана ~ 4 А/сек; изменение температуры подложки от комнатной до 80°C не сказалось на электрических параметрах полученных пленок.

Приведенные результаты показали, что можно изменять электрическое сопротивление пленок в широких пределах путем изменения давления паров металла в системе (табл. 1), плотности тока электронов (табл. 2) и их энергии (табл. 3).

Таблица 1

Зависимость поверхностного сопротивления пленок R [Ω/\square] от парциального давления паров никеля в системе P_{Ni}

Температура, $^\circ\text{C}$	Давление, мм рт. ст.	R [Ω/\square]				
		1	2	3	4	5
400	10^{-11}	—	—	—	$20 \cdot 10^{12}$	$3,2 \cdot 10^7$
500	10^{-10}	$6,0 \cdot 10^{12}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$0,3 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^6$
600	10^{-9}	$4,5 \cdot 10^{12}$	$2,7 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^9$	$0,7 \cdot 10^5$
700	10^{-8}	$1,5 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$0,7 \cdot 10^{12}$	—	—

1, 2, 3 — при напряжении $V=600$ в и плотности тока $j=2,5$ ма/см²; 4 и 5 — при $V=1$ кв, $j=5$ ма/см².

Таблица 2

Зависимость поверхностного сопротивления пленок от плотности электронного потока (j)

j , ма/см ²	R [Ω/\square]		
	1	2	3
1,00	$7,0 \cdot 10^{12}$	$5,5 \cdot 10^{12}$	—
2,50	$6,0 \cdot 10^{12}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	$7,0 \cdot 10^{11}$
3,75	—	—	$2,5 \cdot 10^{10}$
5,00	$4,8 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$8,0 \cdot 10^8$

1, 2 — при $V=600$ в; 1, 2 — $T_{Ni}=500^\circ\text{C}$ и 3 — $T_{Ni}=700^\circ\text{C}$.

Таблица 3

Зависимость поверхностного сопротивления пленок от энергии бомбардирующих электронов

V , в	R [Ω/\square]		
	1	2	3
400	$20 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{12}$	—
500	$16 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^9$
600	$6 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{12}$	$0,8 \cdot 10^9$
1000	—	—	$0,2 \cdot 10^9$

1, 2 — при $j=2,5$ ма/см² и 3 — при $j=5$ ма/см²; 1 и 2 — $T_{Ni}=500^\circ\text{C}$ и 3 — $T_{Ni}=700^\circ\text{C}$.

Из таблицы 1 следует, что сопротивление пленок R уменьшается в той или иной степени с увеличением температуры T_{Ni} испаряемого металла. Причем при увеличении температуры никеля на $200-270^\circ$ для соединений 1, 2, 3 сопротивление уменьшается в 1,5—4 раза, а для двух последних (4 и 5) — на три порядка.

Для выявления зависимости поверхностной проводимости полученных пленок от температуры и определения температурного коэффициента сопротивления (т.к.с.) была снята серия вольтамперных характеристик для пленок толщиной $d=800$ А на основе вещества 5 (рис. 2, а). Вольтамперные характеристики были сняты в интервале температур $-60-+60^\circ\text{C}$. На рис. 2, а температура служит параметром. Из вольтамперных характеристик следует, что т.к.с. для исследуемой пленки отрицателен и равен $0,2\%$ град⁻¹. На рис. 2, б представлена зависи-

мость логарифма тока по поверхности пленки от обратной температуры. На кривой можно выделить два прямолинейных участка, т. е. существуют две области температур, где наблюдается экспоненциальная зависимость проводимости σ от $1/T$ с различными константами в показателях экспонент. В работе [2], где была исследована поверхностная

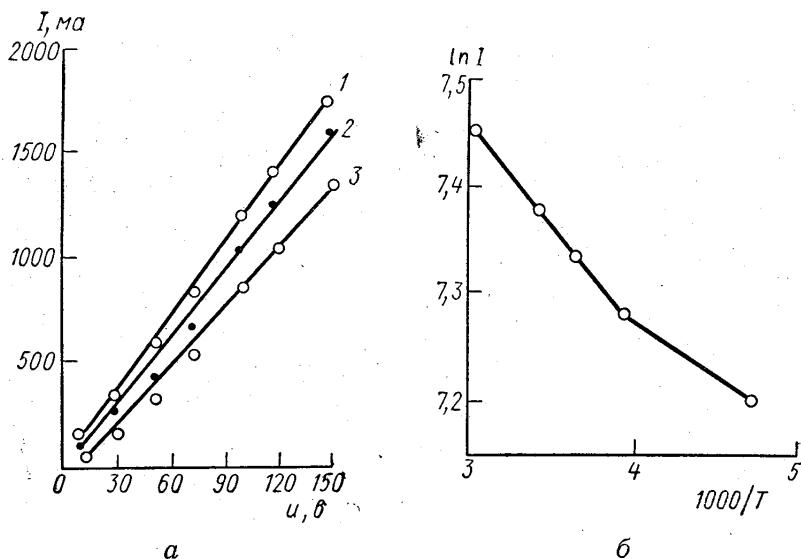


Рис. 2. ВАХ тока I по поверхности полимерной пленки (а): 1 — $T=333$, 2 — $T=293$ и 3 — $T=213^\circ\text{K}$. Температурная зависимость тока I по поверхности полимерной пленки (б)

электропроводность различных полимеров, показано, что такая зависимость является типичной для последних. Действительно, при нагревании полимера до определенной температуры происходит резкое изменение количества колеблющихся независимо звеньев молекулы.

Прямолинейный вид характеристик на рис. 2, а свидетельствует об омическом характере проводимости и о том, что такие пленки с успехом могут быть применены в качестве резисторов. Можно составить определенные представления о природе проводимости полимерных пленок, полученных указанным методом, если провести аналогию между ними и очень тонкими металлическими пленками, имеющими островковую структуру, перенос зарядов в которых осуществляется путем надбарьерной эмиссии или путем туннельного эффекта [3]. Островками в исследованных полимерных пленках служат отдельные атомы металла, которые замещают водород, либо более крупные скопления атомов. Размер и количество металлических островков зависит от температуры подложки, парциального давления металлических атомов, а также от физических свойств материала подложки, металлических паров и мономера.

Если применить модель Френкеля [4] к островковому механизму проводимости [5], то для малых прикладываемых напряжений проводимость можно выразить следующим образом:

$$\sigma \sim \exp \left\{ \frac{-e^2}{4 \pi \epsilon k T a} \right\}, \quad (1)$$

где a — линейные размеры металлических островков, ε — диэлектрическая постоянная пленки. Таким образом, можно предположить, что излом на рис. 2, б связан с изменением величины a .

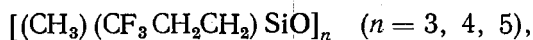
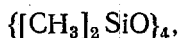
Сопrotивление пленок можно менять также, управляя параметрами электронного потока. Известная из [6] формула для скорости роста полимерной пленки Q под действием электронной бомбардировки дает возможность судить о том, как влияют различные параметры на эту величину:

$$Q = \frac{vF}{1 + \frac{1}{\sigma\tau f}}, \quad (2)$$

где v — объем молекулы полимера, F и f — потоки органического вещества и электронов, σ — сечение полимеризации, τ — время жизни молекулы в адсорбированном состоянии.

Из табл. 2 и 3 видно, что сопротивление пленки R , связанное с ее толщиной, уменьшается при увеличении плотности тока электронного луча j и напряжения в луче V . У полистирола и триметилтри (γ -трифторилолил) циклотетрасилоксана при $j > 3$ ма/см² наблюдается значительное уменьшение сопротивления пленки, а у метилметакрилата вплоть до $j = 5$ ма/см² таких изменений не было обнаружено. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что для первых двух веществ величина $1/\sigma\tau f$ становится малой по сравнению с единицей при плотностях тока > 3 ма/см, что соответствует потоку электронов на подложку $f = 10^{15}$ см²сек⁻¹, при этом $Q = Fv$. Несмотря на то что поток молекул веществ составляет $\sim 10^{16}$, т. е. $F > f$, величиной $1/\sigma\tau f$ можно пренебречь, если σ достаточно велико. Для случая метилметакрилата по тем же соображениям σ должно быть значительно меньше. Таким образом, изменением концентрации металлических атомов в правой фазе и параметров электронного пучка можно достаточно эффективно управлять сопротивлением полимерных металлонаполненных пленок.

Нами был рассмотрен также ряд полимерных пленок с диэлектрическими свойствами. Диэлектрические пленки, применяемые в пленочных диодных системах, должны иметь хорошую сплошность, температурную стойкость и обладать удельноустойчивыми диэлектрическими свойствами. Диэлектрические характеристики ряда полимерных пленок определяют возможность их применения в таких системах. Изготовленные методом полимеризации электронным пучком, нами были опробованы полимерные пленки в диодных системах на основе органосилоксанов следующего типа:



$$(n \sim 15), \quad t_{\text{нап}} < 300^\circ/2 \text{ мм},$$

$$\text{ГКЖ} = 94.$$

Пленочную диодную структуру изготовляли в уже описанной экспериментальной камере следующим образом. На оптически полированное стекло напыляли тонкий слой серебра термическим испарением (нижний электрод системы), далее наносили тонкую полимерную плен-

ку путем полимеризации конденсата электронным пучком, на которую снова напыляли тонкий слой серебра (верхний электрод). В исследованных системах толщины полимерных пленок были порядка 10^{-6} см, т. е. присутствовали сильные электрические поля, при которых были возможны различные механизмы переноса заряда. Так как в настоящее время многие из этих механизмов положены в основу пленочных активных элементов, представляло интерес определить, какой из извест-

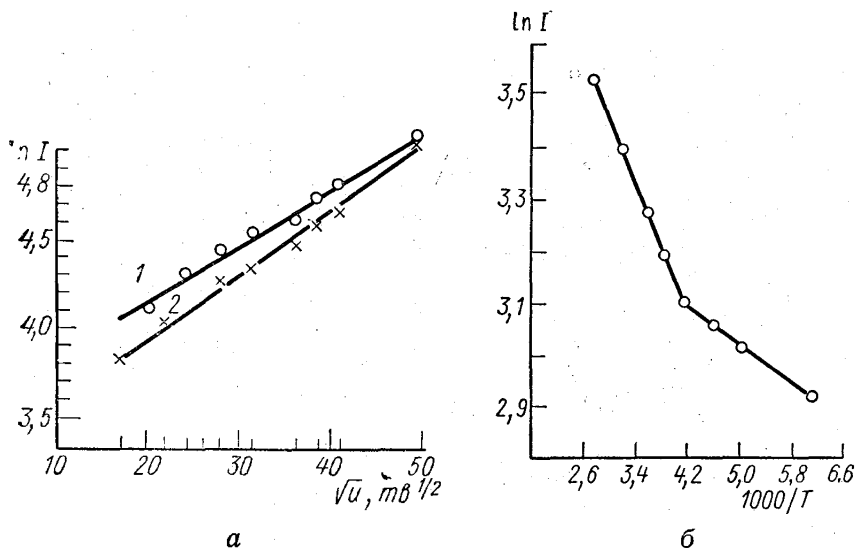


Рис. 3. Зависимость $\ln I$ через полимерную диодную структуру от \sqrt{u} ($1 - T = 363$, $2 - T = 258^\circ\text{K}$) (а). Температурная зависимость $\ln I$ через полимерную диодную структуру (б)

ных механизмов преобладает в нашем случае. Все полимерные пленки, полученные на основе указанных веществ, обладали хорошими диэлектрическими свойствами (поверхностное сопротивление $> 100 \text{ T}\Omega/\square$) и скоростью роста $\sim 0,2 \text{ \AA/сек}$. Толщины пленок были измерены с помощью эллипсометра.

В структурах типа металл — диэлектрик — металл возможны три основных механизма переноса носителей заряда [3]: туннельное прохождение электронов через тонкие диэлектрические слои, надбарьерная (шоттоковая) эмиссия электронов и ТОПЗ (токи, ограниченные пространственным зарядом). Какой из этих механизмов будет преобладающим, зависит от толщины диэлектрического слоя, температуры и приложенного к слою напряжения. Признаком преобладания туннельного прохождение электронов является прямолинейный характер зависимости $\ln I$ от обратного напряжения. В случае преобладания надбарьерного механизма инжекции носителей имеет место прямолинейный характер зависимости $\ln I$ от \sqrt{u} и $\ln I$ от обратной температуры.

Для выяснения механизма инжекции носителей заряда из металла в диэлектрик в изучаемой пленочной диодной структуре и возможностей ее практического применения были сняты вольтамперные характеристики и температурные зависимости тока через диод при постоянном приложенном напряжении. На рис. 3, а представлены типичные экспериментальные зависимости $\ln I$ от \sqrt{u} для двух температур для частного случая, когда рабочим веществом служил октометилцикло-

тетросилоксан. Начиная с напряжения 0,2 в эти зависимости являются прямолинейными, но идут с различным наклоном, определяемым температурой.

Ход зависимости $\ln I$ от обратной температуры, представленный на рис. 3, б, также носит прямолинейный характер, начиная с температуры $\sim 235^\circ\text{K}$. Это свидетельствует в пользу преобладания надбарьер-

ного механизма инжекции электронов из металла в диэлектрик. Было показано, что при температурах ниже 235°K и напряжениях выше 2,5 в возрастает вероятность туннельного механизма прохождения электронов через систему. Для слоистых структур с более толстыми полимерными пленками наклон вольтамперной характеристики резко уменьшается (рис. 4), что, по-видимому, связано с влиянием объемного заряда носителей тока в толще диэлектрика.

На основании проведенного эксперимента можно сделать некоторые выводы.

Методика получения металлонаполненных полимеров, предложенная в [1], позволяет формировать покрытия с заданной электропроводностью, свойства которых делают возможным их применение в качестве технических резисторов.

Варьируя интенсивность паров металла, можно получить изменение сопротивлений в интервале $10^5 - 10^{13} \Omega/\square$.

Хорошие диэлектрические свойства ряда полимеров позволяют использовать их в качестве диэлектрической прослойки в системах типа металл-диэлектрик-металл. Характер проводимости в исследованных структурах свидетельствует о преобладании надбарьерной инжекции носителей в зону проводимости диэлектрика при $T > 235^\circ\text{K}$ и $u < 2,5$ в.

Авторы выражают благодарность проф. Г. В. Спиваку за постоянный интерес к работе и полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ангелова Р., Дубинина Е. М., Нетишенская Г. П. «Радиотехника и электроника», 13, № 1, 1968.
2. Сажин Б. И. Электропроводность полимеров. М., «Химия», 1964.
3. Сб. «Вопросы пленочной электроники», под ред. Д. В. Зернова, М. И. Елинсона, В. Б. Сандомирского, 1966.
4. Френкель Я. И. ЖЭТФ, 8, № 12, 1938.
5. Washara N. M. IEEE, CP-11, 1, 1964.
6. Christy R. W. J. Appl. Phys., 31, 1680, 1960.

Поступила в редакцию
24.3 1971 г.

Кафедра
электроники

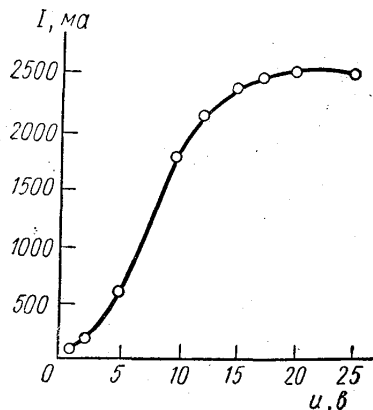


Рис. 4. ВАХ тока через полимерную диодную структуру ($T=293^\circ\text{K}$, площадь контакта 3 мм^2 , $d=2000 \text{ \AA}$)