

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ РЕАКТИВНОМ МАГНЕТРОННОМ НАНЕСЕНИИ НА ВРАЩАЮЩУЮСЯ ПОДЛОЖКУ

Нгуен В.Т.А., Доан Т.Х., Нестерчик Р.И.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь*

Научные руководители: Голосов Д.А. – канд. техн. наук, доцент, в.н.с. Центра 2.1,

Аннотация. Проведены исследования профилей распределения толщины и электрофизических свойств пленок оксида циркония, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления Zr мишени в Ar/O₂ смеси газов. Установлено, что при переходе из металлического в реактивный режим работы системы (концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов более 16,7 %) на оси магнетрона формируется пик, где скорость нанесения значительно превышает скорость нанесения, характерную для магнетронного распыления в среде Ar. При нанесении пленок оксида циркония на вращающуюся подложку это приводит к увеличению неравномерности скорости нанесения на подложке Ø 200 мм с ±9,3 % при распылении в среде Ar до ±11,5 % при распылении в среде Ar/O₂. При вращении подложки получены пленки оксида циркония с разбросом диэлектрической проницаемости по площади подложки от 13 до 18 и тангенс угла диэлектрических потерь 0,01 – 0,02 на частоте 1 кГц и 0,08 – 0,11 на частоте 1 МГц.

Ключевые слова: оксид циркония, тонкие пленки, реактивное магнетронное распыление, неравномерность толщины пленки, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

Введение. Основным направлением развития современной микроэлектроники является повышения степени интеграции интегральных схем за счет масштабирования – пропорционального уменьшения геометрических размеров элементов [1]. Согласно этим правилам, уменьшение длины канала транзистора металл – оксид – полупроводник (МОП) сопровождается уменьшением толщины подзатворного диэлектрика, в качестве которого используется оксид кремния SiO₂. При технологических нормах менее 60 нм толщина SiO₂ должна составлять менее 1,2 нм [2]. При дальнейшем уменьшении толщины слоя SiO₂ его диэлектрические свойства значительно ухудшаются. Поэтому в настоящее время проводятся обширные исследования по внедрению в технологию микроэлектроники новых материалов с высокой диэлектрической проницаемостью в диапазоне 15 – 30 единиц (так называемых альтернативных, или *high-k* диэлектриков) [3]. Большие перспективы применения в качестве *high-k* диэлектрика имеет оксид циркония ZrO₂, так как обладает высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ до 20), большой шириной запрещенной зоны ($E_g = 5,1$ эВ) и высокой термической стабильностью с Si (до 1000 °C) [4, 5].

Одним из наиболее перспективных методов для нанесения пленок оксидов является реактивное магнетронное распыление. Метод, обеспечивает высокие скорости нанесения, высокую химическую чистоту и плотность пленки. Однако для промышленного применения технологии реактивного распыления важным вопросом является возможность воспроизводимого нанесения сверхтонких пленок оксидов на Si подложки Ø 200 и более миллиметров с высокой однородностью толщины и диэлектрических свойств. Проблему равномерности толщины пленок при магнетронном распылении чаще всего решают путем увеличения зоны распыления магнетрона. Для нанесения тонких пленок на крупноформатные подложки были разработаны магнетроны с несколькими зонами распыления или зоной распыления сложной формы [6]. Однако это требует изготовления мишеней больших размеров и в ряде случаев это связано с рядом проблем. Одним из способов увеличения однородности толщины наносимых слоев является использование вращения подложек. Данный метод позволяет при небольших размерах зоны распыления магнетрона получать высокую равномерность даже на

подложках, превышающих в несколько раз размер мишени. Однако при реактивном магнетронном распылении образование пленки соединения происходит не только на подложке, но и на поверхности мишени и стенках камеры. При этом стехиометрический состав наносимых пленок зависит от парциального давления реактивного газа, расстояния от точки распыления до точки конденсации, скорости нанесения распыленного материала. Это приводит к тому, что электрофизические характеристики пленок могут зависеть от положения на подложке. Однако практически отсутствуют статьи, в которых бы рассматривались вопросы исследования распределения диэлектрических свойств пленок оксидов при реактивном магнетронном нанесении на вращающуюся подложку.

Таким образом, целью работы являлось исследование влияния параметров процесса реактивного магнетронного распыления на профили распределения скорости нанесения и электрофизических свойств пленок оксида циркония и возможности использования этих пленок в качестве *high-k* диэлектрика МОП структур.

Основная часть. Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления приведена на рисунке 1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-1Б. Камера установки была оборудована высоковакуумной магнетронной распылительной системой (МРС) МАРС.011-80 с мишенью \varnothing 80 мм, ионным источником на основе торцевого холловского ускорителя для предварительной очистки подложек и вращаемым подложкодержателем. Подложкодержатель располагался на расстоянии 120 мм от поверхности мишени.

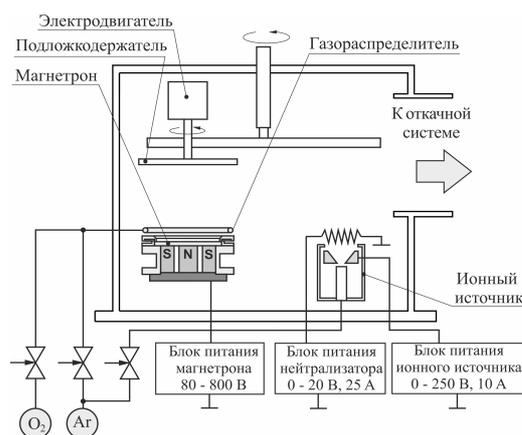


Рисунок 1 – Схема установки магнетронного нанесения тонких пленок FERO-001

Пленки оксида циркония наносились на пластины из высоколегированного монокристаллического кремния ЭКЭС 0.01 (100) \varnothing 200 мм. В ходе экспериментов подложки устанавливались на подложкодержатель. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па и производилась ионная очистка подложек. Для этого подложка подводилась в зону очистки и в ионный источник подавался Ar. Поток аргона составлял $Q_{Ar} = 30$ мл/мин. Время очистки, напряжение и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли 6 мин, 80 В, 7,0 А соответственно.

Затем подложка подводилась в зону нанесения и производилось нанесение пленок. Распыление Zr мишени (чистота 99,9 %) \varnothing 80 мм и толщиной 6 мм осуществлялось в среде Ar/O₂ газов. Содержание кислорода в камере (Γ_{O_2}) изменялось от 0 до 33,3 % при общем расходе 60 мл/мин. При этом давление в камере составляло 0,08 Па. Для питания магнетрона использовался униполярный импульсный ток (частота следования импульсов $F = 10$ кГц, коэффициент заполнения $D = 80$ %). При исследовании профилей распределения скорости нанесения пленок подложка располагалась стационарно на оси магнетрона и расстоянии мишень – подложка 120 мм. При нанесении пленок на вращающуюся подложку ось вращения подложки находилась на расстоянии 100 мм от оси магнетрона. Скорость вращения под-

ложкодержателя 24,5 об/мин. Ток разряда магнетрона во всех экспериментах поддерживался постоянным и составлял $I_t = 1,5$ А. При этом напряжение разряда (U_t), в зависимости от концентрации кислорода в Ag/O_2 изменялось от 285 до 334 В. Средняя толщина нанесенных пленок составляла около 150 нм и регулировалась временем нанесения.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Скорость нанесения рассчитывалась исходя из толщины пленки и времени нанесения. Диэлектрические характеристики пленок оксида циркония измерялись на тестовых МОП структурах. Для этого на пленку оксида циркония методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Площадь конденсаторов составляла 0,096 мм². Емкость, тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1 кГц и 1 МГц получены с использованием измерителя иммитанса Е7-20. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины слоя диэлектрика и емкости конденсаторной структуры.

Проведены исследования влияния параметров процесса реактивного распыления на профили распределения толщины пленок оксида циркония, наносимых на стационарную подложку. На рисунке 2 представлены нормированные профили распределения скорости нанесения пленок при размещении подложки на оси магнетрона на расстоянии 120 мм от поверхности мишени. При распылении Zr мишени в среде Ag (кривая а) профиль распределения скорости нанесения имел типичную для процессов магнетронного распыления форму, определяемую близким к косинусному угловому распределению распыленных частиц. На краях подложки \varnothing 200 мм скорость нанесения пленки составляла 0,58 от скорости нанесения на оси магнетрона. При увеличении концентрации кислорода до 12,5 % форма профиля не изменялась. Однако при $\Gamma_{O_2} = 16,7$ % (кривая б) происходило изменение формы профиля и при Γ_{O_2} более 20,8 % профиль распределения скорости нанесения пленок имел неоднородное распределение (кривая в). В центре подложки (на оси магнетрона) формировался пик, где скорость нанесения значительно превышала скорость нанесения, характерную для магнетронного распыления. При дальнейшем увеличении Γ_{O_2} от 20,8 % до 33,3 % скорость нанесения на краях подложки уменьшалась, и пик становился более узкий (кривая г).

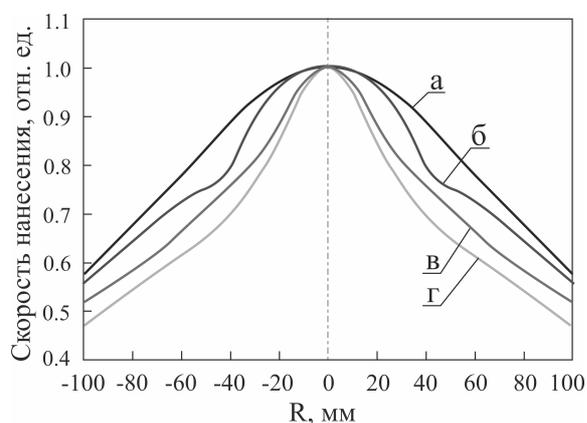


Рисунок 2 – Нормированные профили распределения скорости нанесения пленок оксида циркония, полученных при различной концентрации кислорода в Ag/O_2 смеси газов: а – 0 %, б – 16,7 %, в – 20,8 %, г – 33,3 %

Формирование пика на распределениях скорости нанесения можно объяснить формированием отрицательно заряженных ионов в разрядной области магнетрона. Эти ионы под действием электрического поля ускоряются перпендикулярно поверхности мишени. И угловое распределение направлений их движения сильно вытянуто в направлении нормали к мишени [7]. Данные процессы не свойственны магнетронному распылению металлических мишеней, поскольку для образования отрицательно заряженного иона необходимо, чтобы в распыляемой мишени или рабочем газе присутствовали элементы с высокой электроотрицательностью.

При нанесении пленок оксида циркония на вращающуюся подложку изменение профиля распределения скорости нанесения также приводило к изменению неравномерности тол-

щины пленки. На рисунке 3 представлены нормированные профили распределения скорости нанесения пленок циркония и оксида циркония, нанесенных на вращающуюся подложку при расстоянии мишень – подложка 120 мм и смещении оси подложкодержателя на 100 мм от оси магнетрона. Данная конфигурация процесса выбиралась исходя из наибольшей равномерности толщины при нанесении пленок циркония. Так при распылении Zr мишени в среде Ar неравномерность скорости нанесения на подложке \varnothing 200 мм составила $\pm 9,3$ %. Однако при нанесении пленок в среде Ar/O₂ смеси газов при $\Gamma_{O_2} = 20,8$ % неравномерность скорости нанесения увеличилась до $\pm 11,5$ %.

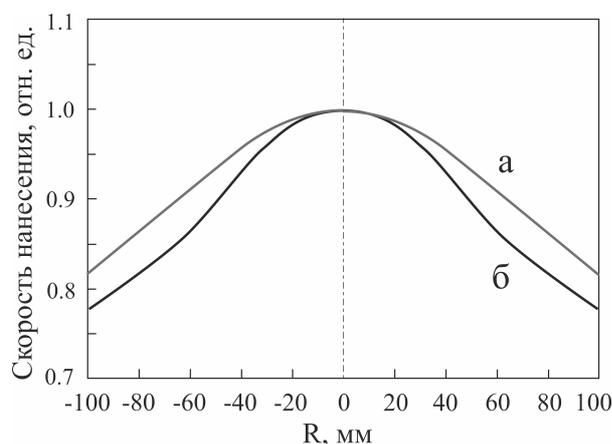


Рисунок 3 – Нормированные профили распределения скорости нанесения пленок циркония (а) и оксида циркония (б), нанесенных на вращающуюся подложку

На рисунке 4 представлено распределение диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\varphi$ пленок оксида циркония, нанесенных на вращающуюся подложку. Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась с учетом профиля распределения толщины пленки.

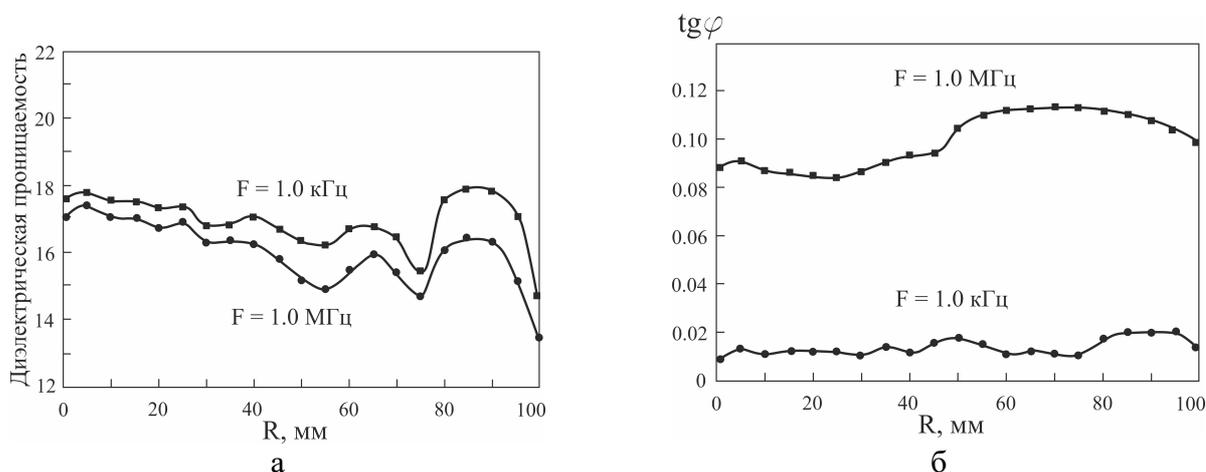


Рисунок 4 – Распределение диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленок оксида циркония, нанесенных на вращающуюся подложку ($\Gamma_{O_2} = 20,8$ %)

Как видно из рисунка распределение ϵ и $\text{tg}\varphi$ по площади подложки было довольно равномерным. Диэлектрическая проницаемость изменялась от 13,5 до 18 и более высокие значения получены в центре и на краях подложки. Тангенс угла диэлектрических потерь изменялся в небольших пределах и составлял соответственно 0,01 – 0,018 на частоте 1 кГц и 0,8 – 0,11 на частоте 1 МГц.

Заключение. Проведены исследования профилей распределения толщины и электрофизических свойств при нанесении пленок оксида циркония на вращающуюся подложку. Установлено, увеличение концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов приводит к изменению

профиля распределения скорости нанесения пленок и формированию пика на оси магнетрона. Формирование пика на распределениях скорости нанесения можно объяснить формированием отрицательно заряженных ионов в разрядной области магнетрона. Изменение профиля приводит к увеличению неравномерности скорости нанесения пленок при распылении Zr мишени в среде Ar/O₂ рабочих газов. Однако распределение ε и $tg\varphi$ по площади подложки довольно равномерно. Диэлектрическая проницаемость изменялась от 13,5 до 18 и более высокие значения получены в центре и на краях подложки. При нанесении на вращающуюся подложку и концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов 20,8 % получены пленки оксида циркония с разбросом диэлектрической проницаемостью по площади подложки от 13 до 18 и тангенс угла диэлектрических потерь 0,01 – 0,02 на частоте 1 кГц и 0,08 – 0,11 на частоте 1 МГц.

Список литературы

1. *Towards Oxide Electronics: a Roadmap* / M. Coll [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol. 482. – P. 1–93.
2. Robertson, J. *High-K materials and metal gates for CMOS applications* / J. Robertson, R. M. Wallace // *Materials Science and Engineering R.* – 2015. – Vol. 88. – P. 1.
3. Robertson, J. *Band offsets of high K gate oxides on III-V semiconductors* / J. Robertson, B. Falabretti // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – P. 014111.
4. *ZrO₂ film interfaces with Si and SiO₂* / C. M. Lopez [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98, № 3. – P. 033506.
5. Zhang, H. H. *Scaling behavior and structure transition of ZrO₂ films deposited by RF magnetron sputtering* / H. H. Zhang, C. Y. Ma, Q. Y. Zhang // *Vacuum.* – 2009. – Vol. 83, № 11. – P. 1311–1316.
6. *The double ring process module—a tool for stationary deposition of metals, insulators and reactive sputtered compounds* / P. Frach [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – Vol. 90. – P. 75–81.
7. *Effects of energetic ion bombardment on structural and electrical properties of Al-doped ZnO films deposited by RF-superimposed DC magnetron sputtering* / Norihiro Ito [et al.] // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 49. – P. 071103.

UDC 621.3.049.77: 621.793

DISTRIBUTION OF THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM OXIDE FILMS DEPOSITED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING ON A ROTATING SUBSTRATE

Nguyen V.T.A., Doan T.H., Nesterchik R.I.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Golosov D.A. – PhD, associate professor, leading researcher of Center 2.1

Annotation. The thickness and electrophysical properties distribution profiles of zirconium oxide films deposited by reactive magnetron sputtering of a Zr target in an Ar/O₂ gas mixture have been studied. It has been established that upon transition from the metallic to the reactive mode of the system (the oxygen concentration in the Ar/O₂ gas mixture is more than 16,7 %), a peak is formed in the center of the sputtering zone, where the deposition rate significantly exceeds the deposition rate typical of magnetron sputtering in the Ar atmosphere. When zirconium oxide films are deposited on a rotating substrate, this leads to an increase in the nonuniformity of the deposition rate on the substrate \varnothing 200 mm from $\pm 9,3$ % at sputtering in an Ar atmosphere to $\pm 11,5$ % at sputtering in an Ar/O₂ atmosphere. By rotating the substrate, zirconium oxide films were obtained with a spread in the permittivity over the substrate area from 13 to 18 and a dielectric loss tangent of 0,01 – 0,02 at a frequency of 1 kHz and 0,08 – 0,11 at a frequency of 1 MHz.

Keywords: zirconium oxide, thin films, reactive magnetron sputtering, film thickness nonuniformity, permittivity, dielectric loss tangent.