

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Н. Вилья¹⁾, Д.А. Голосов²⁾, С.М. Завадский³⁾, С.Н. Мельников⁴⁾, Д.Э. Окоджи⁵⁾

¹⁻⁵⁾Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, Минск, Беларусь

¹⁾nomarv@gmail.com, ²⁾dmgoloso@mail.ru, ³⁾szavad@mail.ru,

⁴⁾goldtwin@mail.ru, ⁵⁾ehis_jacobs@yahoo.com

Проведены исследования возможности использования аморфных пленок оксида циркония (ZrO_2) в качестве high-k диэлектрика для МДП полевых транзисторов. Пленки оксида циркония наносились методом реактивного магнетронного распыления металлической мишени. Установлены зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и ширины запрещенной зоны от содержания кислорода в Ar/O_2 смеси газов в процессе нанесения пленок оксида циркония. Без нагрева подложек и последующего отжига получены пленки оксида циркония с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 9 - 14$, тангенсом угла диэлектрических потерь $\tan\phi = 0.05 - 0.09$ на частоте 1.0 МГц и шириной оптической запрещенной зоны 5.67 – 5.87 эВ. Оптимум концентрации кислорода в процессе нанесения пленок составляет около 17 %. При данной концентрации кислорода пленки характеризуются сравнительно хорошим значением диэлектрической проницаемости, низким значением $\tan\phi$ и большой шириной запрещенной зоны.

Введение

Основным направлением развития современной микроэлектроники является уменьшение топологических размеров полупроводниковых элементов с целью достижения максимальной плотности компоновки, максимального быстродействия и минимальной потребляемой мощности. При уменьшении технологических норм эффективная толщина подзатворного диэлектрика в МДП структурах также масштабируется. Как результат, при технологических нормах 60 нм толщину подзатворного диэлектрика на основе SiO_2 в полевых транзисторах необходимо уменьшать до 1.2 нм. Дальнейшее уменьшение толщины слоя невозможно, так как его изоляционные свойства значительно ухудшаются вследствие резкого увеличения туннельных токов утечки [1, 2]. 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]. В качестве high-k диэлектриков в МДП приборах в настоящее время рассматриваются такие материалы, как оксид гафния HfO_2 ($\epsilon \approx 25$), оксид циркония ZrO_2 ($\epsilon \approx 25$), оксид титана TiO_2 ($\epsilon \approx 80$), оксид алюминия Al_2O_3 ($\epsilon \approx 10$), оксид тантала Ta_2O_5 ($\epsilon \approx 22$) [4-6]. Среди этих диэлектриков оксид циркония имеет большие перспективы применения в качестве high-k диэлектрика, так как обладает высокой диэлектрической проницаемостью, большой шириной запрещенной зоны ($E_g = 5.1$ эВ) и высокой термической стабильностью с Si (до 1000°C) [7, 8].

Таким образом, целью работы было исследование диэлектрических характеристик аморфных пленок оксида циркония, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления, с целью их использования в качестве диэлектрика МДП структур.

Эксперимент

Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления приведена на рис. 1. Установка выполнена на базе вакуумного

поста ВУ-2МП. Камера вакуумной установки была оборудована магнетронной распылительной системой (МРС) MAC-80 с мишенью $\varnothing 80$ мм и ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем (ИИ).

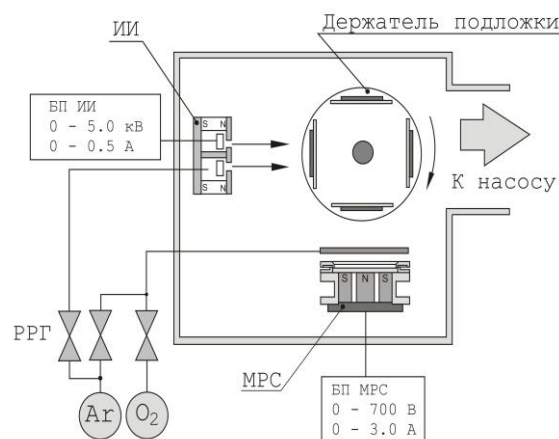


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления: ИИ – ионный источник для очистки, МРС – магнетронная распылительная система, РРГ – регулятор расхода газа

Пленки оксида циркония наносились на подложки из высоколегированного монокристаллического кремния КДБ0.005 (111) и полированного кварца. В ходе экспериментов подложки устанавливались на вращаемый положкодержатель карусельного типа на расстоянии 85 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Для этого рабочий газ Ar подавался ионным источником до рабочего давления $2.0 \cdot 10^{-2}$ Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах было постоянным и составляло соответственно 5 мин (режим вращения подложкодержателя), 500 эВ, 70 мА соответственно.

Затем производилось нанесение слоев оксида

циркония. Для этого подложки последовательно подводились в зону нанесения. В газораспределительную систему магнетрона подавались рабочие газы. Распыление мишени Zr (чистота 99.6 %) и толщиной 4 мм осуществлялось в Ar/O₂ смеси газов. Расход Ar во всех процессах поддерживался постоянным и составлял Q_{Ar} = 50 мл/мин. Поток кислорода изменялся от 0 до 20 мл/мин. Для поддержания заданного расхода газов использовались автоматические регуляторы расхода газа РРГ-1.

Питание МРС осуществлялось с помощью источника питания мощностью 1.5 кВт с возможностью работы в режимах стабилизации тока или мощности. В процессе нанесения ток разряда магнетрона поддерживался постоянным I_t = 1.5 А. При этом напряжение разряда в зависимости от содержания кислорода изменялось от 313 до 397 В. Время нанесения во всех экспериментах было постоянным и составляло 5 мин. Толщина наносимых пленок зависела от содержания кислорода в смеси рабочих газов и изменялась в пределах от 80 до 100 нм.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Спектры пропускания в диапазоне 200 – 900 нм получены с помощью спектрофотометра Проскан МС-121. Диэлектрические характеристики пленок оксида циркония измерялись на тестовых МДП 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 и вольт-фарадные характеристики получены с использованием измерителя иммитанса Е7-20 на частотах 25 – 10⁶ Гц. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались, исходя из толщины диэлектрического слоя и емкости конденсаторной структуры по формуле:

$$\varepsilon = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}$$

где С – емкость конденсатора, d – толщина слоя сегнетоэлектрика, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, S – площадь конденсатора.

Результаты и их обсуждение

Проведены исследования влияния состава газовой среды в процессе нанесения пленок на их диэлектрические характеристики (диэлектрическую проницаемость ε и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\varphi$). Установлено, что формирование диэлектрических пленок наблюдалось при концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов более 7.5 %. При более низком содержании кислорода нанесенные пленки обладали электропроводностью или имели высокие значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\varphi > 0.2$). При увеличении концентрации кислорода от 7.5 до 17.2 % ε на частоте 1 МГц снижалась с 14 до 9.5 единиц (рис. 2). При этом $\text{tg}\varphi$ снижался с 0.15 до 0.075. При дальнейшем увеличении содержания кислорода диэлектрическая проницаемость увеличи-

валась и достигала значения $\varepsilon = 11.5$ при небольшом увеличении $\text{tg}\varphi$ до 0.095. Данное поведение, по-видимому, связано с изменением стехиометрического состава наносимых пленок. При начальном увеличении содержания кислорода стехиометрический индекс наносимых пленок увеличивается и достигает стехиометрического состава при концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов около 19 %. При дальнейшем увеличении содержания кислорода в разряде в пленках также увеличивается концентрация кислорода. Наличие в пленке избыточного кислорода приводит к формированию большого количества кислородных вакансий. Именно кислородные вакансии обеспечивают ионную проводимость в оксиде циркония, что ведет к увеличению потерь в диэлектрике.

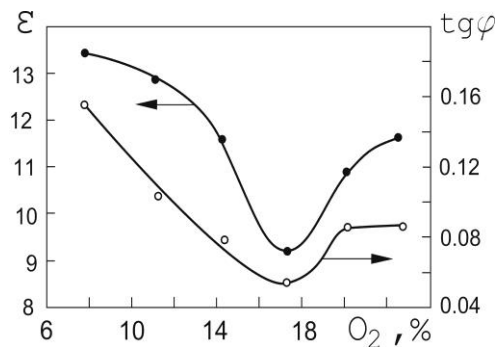


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида циркония от процентного содержания кислорода в смеси Ar/O₂ рабочих газов

Анализ частотных зависимостей емкости и тангенса угла диэлектрических потерь показал, что для всех образцов диэлектрическая проницаемость имела более высокие значения на низких частотах по сравнению с высокими частотами (рис. 3). Пленки, нанесенные при содержании кислорода от 10 до 18 % в диапазоне низких и средних частот имели сравнительно низкий $\text{tg}\varphi$ (менее 0.02). При большом содержании кислорода (более 20 %) диэлектрические потери возрастали во всем диапазоне частот.

Ширина оптической запрещенной зоны определялась по краю собственного поглощения пленок оксида циркония, по методике, описанной в [9]. Для этого были получены спектры оптического пропускания пленок, нанесенных при различном содержании кислорода в Ar/O₂ смеси газов. Из-за большой ширины оптической запрещенной зоны оксида циркония, пленки наносились на подложки из кварцевого стекла, которое имеет высокое оптическое пропускание в ближней ультрафиолетовой области спектра. Рассчитанная по спектрам пропускания ширина оптической запрещенной зоны пленок оксида циркония в диапазоне концентраций кислорода от 7.5 до 24.5 % практически не изменялась и составляла 5.78 – 5.83 эВ (рис. 4). При более низких содержаниях кислорода ширина запрещенной зоны уменьшалась до 5.68 эВ.

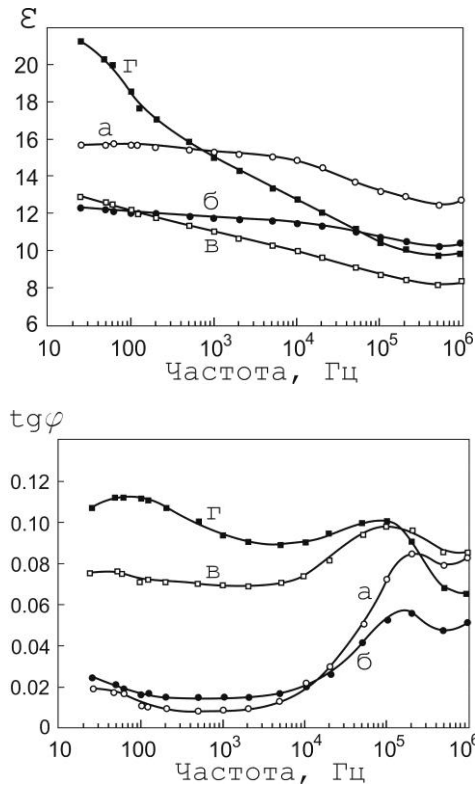


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида циркония, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов: а – 14.2 %, б – 17.2 %, в – 20 %, г – 22.5 %

Заключение

Анализ полученных результатов показывает, что метод реактивного магнетронного распыления Zr мишени в Ar/O₂ смеси газов применим для получения аморфных пленок оксида циркония. Без нагрева подложек и последующего отжига получены пленки оксида циркония с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 9-14$, тангенсом угла диэлектрических потерь $\text{tg}\varphi = 0.05-0.09$ на частоте 1.0 МГц и шириной запрещенной зоны 5.67-

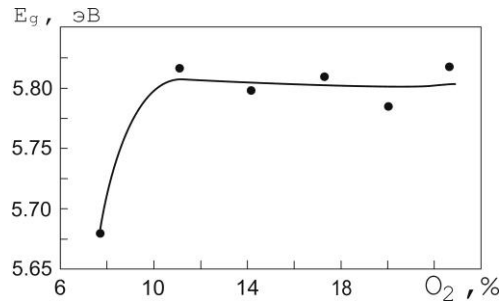


Рис. 4. Зависимость ширины оптической запрещенной зоны пленок оксида циркония от содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов

5.87 эВ. Оптимальная концентрация кислорода в процессе нанесения пленок составляет около 17%. При данной концентрации кислорода пленки характеризуются сравнительно хорошим значением диэлектрической проницаемости, низким значением $\text{tg}\varphi$ и большой шириной запрещенной зоны. Данные пленки могут быть применены в качестве high-k диэлектрика в интегральных МДП транзисторах и конденсаторах.

Список литературы

1. Green M. L., Gusev E. P., Degraeve R., et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 2057.
2. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 5243.
3. Hall S., Buii O., Mitrovic I.Z., Lu Y., Davey W.M. // J. Telecomms and IT. 2007. V. 2. P. 33.
4. Robertson J., Falabretti B. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 014111.
5. Ribes G., Mitard J., Denais M., et al. // IEEE T Device Mat Re. 2005. V. 5. № 1. P. 5.
6. Robertson J. // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. V. 28. P. 265.
7. Lopez C.M., Suvorova N.A., Irene E.A., et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98 № 3. P. 033506.
8. Zhang H.H., Ma C.Y. and Zhang Q.Y. // Vacuum. 2009. V. 83 № 11. P. 1311–1316.
9. Достанко А.П., Голосов Д.А., Завадский С.М., et al. // ФТП. 2014. Т. 48. № 9. С. 1274.

DEPOSITION OF ZIRCONIA FILMS BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING

N. Villa¹⁾, D.A. Golosov²⁾, S.M. Zavadski³⁾, S.N. Melnikov⁴⁾, J. Okojie⁵⁾

¹⁻⁵⁾Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 Brovka str., 220013 Minsk, Belarus,

¹⁾nomarv@gmail.com, ²⁾dmgolosov@mail.ru, ³⁾szavad@mail.ru, ⁴⁾goldtwin@mail.ru, ⁵⁾ehis_jacobs@yahoo.com

The potential for use of amorphous zirconia (ZrO₂) thin films as a high-k dielectric for MOSFET devices has been studied. Zirconia thin films were deposited by reactive magnetron sputtering of a metal target. The dependences of the refractive index, the band gap, the dielectric permittivity on the oxygen content in the Ar/O₂ gas mixture at deposition of zirconia thin films were determined. Without the heating of the substrates and subsequent annealing, zirconia films with a dielectric constant $\epsilon = 9 - 14$, a dielectric loss tangent $\text{tg}\varphi = 0.05 - 0.09$ at a frequency of 1.0 MHz and a width of the optical band gap of 5.67 – 5.87 eV were obtained. Optimum concentration of oxygen during the deposition of films is about 17%. At a given oxygen concentration, the films are characterized by a relatively good dielectric constant, a low value of $\text{tg}\varphi$, and a large band gap.