

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКОЙ

А.М. Назаров, А.И. Камардин, Ш.З. Курбанбаев  
*Ташкентский государственный технический университет,  
ул. Университетская 2, Ташкент, Узбекистан,  
nazarov\_58@rambler.ru, kadmon@bk.ru, shuhrat7969@mail.ru*

Были проведены исследования режимов формирования, морфологии и физико-химических свойств наноразмерных покрытий  $ZrO_2$  на Si, полученных методом магнетронного распыления сплава циркония. Покрытия диоксида циркония на кремниевых пластинах исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рамановской микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Исследования показали, что толщина формируемых покрытий  $ZrO_2$  пропорциональна времени их осаждения при прочих равных условиях (ток разряда, давление газов, расстояние). Скорость осаждения покрытий достигает 1.0 нм/с, что в несколько раз меньше скорости осаждения циркония. Снижение концентрации кислорода приводит к осаждению металлического слоя, а рост давления кислорода резко снижает скорость осаждения, вплоть до нулевых значений. Исследованы химическая стойкость покрытий  $ZrO_2$  в растворе плавиковой кислоты и напряжения пробоя между зондом на поверхности оксида и кремниевой подложкой с металлическим покрытием на тыльной стороне. Исследования показали возможность реактивного магнетронного нанесения покрытий  $ZrO_2$  со скоростью осаждения до 1 нм/с при оптимальном составе смеси Ar- $O_2$ . Покрытия  $ZrO_2$  толщиной до 500 нм отличаются высокой химической стойкостью. Напряжение пробоя покрытия достигает 190 В и более.

**Ключевые слова:** плазма; цирконий; реактивное распыление; кремний; покрытие; химическая стойкость; электрический пробой.

## FORMATION OF ZIRCONIUM OXIDE COATINGS WITH BEAM-PLASMA TREATMENT

A.M. Nazarov, A.I. Kamardin, Sh.Z. Kurbanbaev  
*Tashkent State Technical University, 2 University Str., Tashkent, Uzbekistan,  
nazarov\_58@rambler.ru, kadmon@bk.ru, shuhrat7969@mail.ru*

The modes of formation, morphology and physicochemical properties of nanosized  $ZrO_2$  coatings on Si obtained by magnetron sputtering of zirconium alloy were studied. Zirconium dioxide coatings on silicon wafers were studied by scanning electron microscopy, Raman microscopy and energy-dispersive X-ray microanalysis. Studies have shown that the thickness of the formed  $ZrO_2$  coatings is proportional to the time of their deposition, all other conditions being equal (discharge current, gas pressure, distances). The coating deposition rate reaches 1.0 nm/s, which is several times lower than the deposition rate of zirconium. A decrease in oxygen concentration leads to deposition of a metal layer, and an increase in oxygen pressure sharply reduces the deposition rate, down to zero values. The chemical resistance of  $ZrO_2$  coatings in a hydrofluoric acid solution and the breakdown voltage between a probe on the oxide surface and a silicon substrate with a metal coating on the back side were investigated. The studies have shown the possibility of reactive magnetron deposition of  $ZrO_2$  coatings with a deposition rate of up to 1 nm/s with an optimal composition of the Ar- $O_2$  mixture.  $ZrO_2$  coatings up to 500 nm thick are characterized by high chemical resistance. The breakdown voltage of the coating reaches 190 V and more.

**Keywords:** plasma; zirconium; reactive sputtering; silicon; coating; chemical resistance; electrical breakdown.

### Введение

Вакуумные методы осаждения покрытий обладают определенными достоинствами. Так, осаждение тонких покрытий

оксидов циркония и других металлов в условиях вакуума используется для многих задач микроэлектроники. Целесообразность использования того или иного

метода формирования оксидных покрытий определяется с учетом имеющегося оборудования, материалов и параметров формируемых покрытий [1].

Важную роль играет создание качественных тонких покрытий с высокой диэлектрической прочностью. Диоксид циркония  $ZrO_2$  представляет собой полиморфный материал с тремя кристаллическими фазами.

Химические элементы и их соединения, типичные валентные электронные конфигурации связанных атомов соединения  $ZrO_2$  имеют структуру флюорита и кристаллизуются в кубической пространственной группе.  $Zr^{4+}$  связан с восемью эквивалентными атомами  $O^{2-}$  в объемно-центрированной кубической геометрии. Длина всех связей  $Zr-O$  составляет 0.22 нм.  $O^{2-}$  связывается с четырьмя атомами  $Zr^{4+}$ , образуя смесь чередующихся угловых и реберных тетраэдров  $OZr_4$ . Теплопроводность составляет 0.03 Вт/см·К, диэлектрическая прочность 15. Наночастицы  $ZrO_2$  имеют тетрагональную форму среднего размера в диапазоне 30-50 нм.

Среди многих тонких диэлектрических покрытий  $ZrO_2$  превосходит их по диэлектрическим свойствам. Так, тонкие покрытия диоксида циркония с микроструктурой и определенными оптическими свойствами являются лучшими оксидами металлов при измерениях влажности воздуха.

Однако многообразие параметров формирования оксидных покрытий и режимов обработки структуры покрытие-подложка не позволяют однозначно определить и спрогнозировать их свойства. Практическая реализация методов осаждения оксидных покрытий в ряде случаев осложняется отсутствием обобщенной методики и оптимального технологического процесса получения покрытий.

## Методы исследования

Были проведены исследования режи-

мов формирования, морфологии и физико-химических свойств наноразмерных покрытий  $ZrO_2$  на Si, полученных методом магнетронного распыления сплава циркония. В работе был использован вакуумный магнетронный метод распыления катодов-мишеней циркония (сплав Zr-Nb типа Э-110) с предварительной пучково-плазменной обработкой подложек. В качестве рабочей камеры была использована модернизированная вакуумная установка УВН-75Р-1 со встроенными источниками магнетронного распыления источником пучково-плазменного потока и подвижной оснасткой для образцов [2].

Образцы кремниевых пластин со слоями диоксида циркония исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рамановской микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Морфологию поверхности, микроструктуру и химический состав  $ZrO_2$  изучали на установке (Scios FEI, Quanta 200 3D) в режиме вторичных и обратно рассеянных электронов при ускоряющем напряжении от 5 до 30 кВ. Проводились также сравнительные исследования оптических, электрических и химических параметров покрытий [3].

## Результаты и их обсуждение

Как показали исследования, толщина формируемых покрытий диоксида циркония пропорциональна времени их осаждения при прочих равных условиях (ток разряда, давление газов, расстояния). Скорость осаждения покрытий достигает 1.0 нм/с, что в несколько раз меньше скорости осаждения циркония. Снижение концентрации кислорода приводит к осаждению металлического слоя, а рост давления кислорода резко снижает скорость осаждения, вплоть до нулевых значений. Цвет покрытия (цветовую гамму) для толщин менее 700 нм определяет гасящая интерференция, по которой можно оценить толщину покрытия.

Химическая стойкость покрытий  $\text{ZrO}_2$  оценивалась по скорости разрушения в 5% растворе плавиковой кислоты (HF). Исследования показали, что если покрытие самого циркония толщиной 500 нм растворяется в этом растворе за 2-3 секунды, то слой диоксида циркония толщиной 300 нм не разрушается даже за 10 минут. Покрытие  $\text{SiO}_2$  толщиной 600 нм растворяется менее чем за 50 секунд.

Предварительные исследования напряжения пробоя слоя диоксида циркония толщиной 300 нм (пробой между зондом на поверхности оксида и кремниевой подложкой с металлическим покрытием на тыльной стороне) показали большой разброс напряжения (от 15 В до 190 В). Расчеты показали, что напряженность поля, достаточная для электрического пробоя такого слоя  $\text{ZrO}_2$ , находится в пределах  $(5 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^6)$  В/см.

Данные энергодисперсионного анализа, состав и рентгеноструктурный анализ поверхности  $\text{ZrO}_2$  представлены на рис. 1.

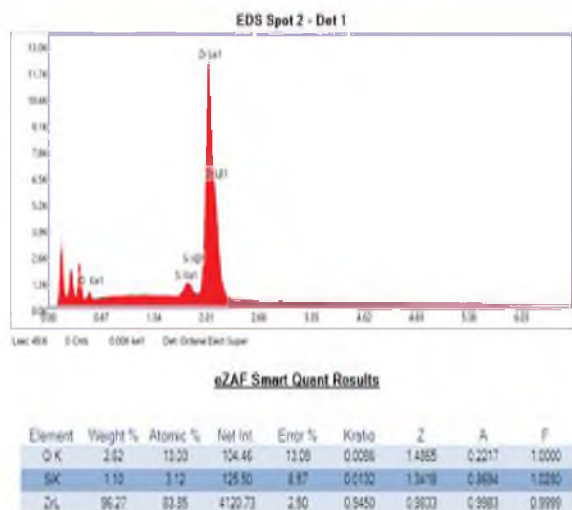


Рис. 1. Энергодисперсионный рентгеновский анализ  $\text{ZrO}_2$

Как видно из полученных результатов, увеличение толщины оксидного покрытия уменьшает количество наноразмерных частиц. Анализ Scios FEI показал, что оксидное покрытие полностью покрывает кремниевую подложку в точках измерения.

Анализ с помощью рамановского микроскопа поверхности  $\text{ZrO}_2$  (рис. 2) показывает, что интенсивность рамановских линий увеличивается с увеличением их количества. В спектре присутствуют пики  $146 \text{ см}^{-1}$ ,  $172 \text{ см}^{-1}$ ,  $257 \text{ см}^{-1}$ ,  $466 \text{ см}^{-1}$ ,  $624 \text{ см}^{-1}$ ,  $1340 \text{ см}^{-1}$ , из них  $146 \text{ см}^{-1}$ ,  $172 \text{ см}^{-1}$ ,  $466 \text{ см}^{-1}$  низкой интенсивности, пики комбинационного рассеяния  $257 \text{ см}^{-1}$ ,  $624 \text{ см}^{-1}$  высокой интенсивности, что указывает на то, что  $\text{ZrO}_2$  связи могут быть различными.

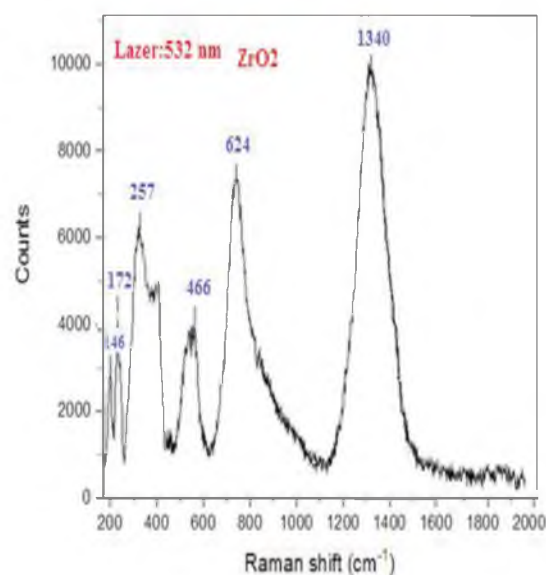


Рис. 2. Рамановский спектр поверхности  $\text{ZrO}_2$

Исследование формирования вакуумных покрытий  $\text{ZrO}_2$  на поверхности пластин кремния показывает возможность реактивного магнетронного нанесения таких покрытий со скоростью осаждения до 1 нм/с при оптимальном составе смеси  $\text{Ar-O}_2$ .

Покрытия  $\text{ZrO}_2$  толщиной до 500 нм отличаются высокой химической стойкостью. Напряжение пробоя покрытия достигает 190 В и более. Исследования морфологии, микроструктуры и химического состава образцов ( $\text{ZrO}_2/\text{Si}$ ) говорят о достаточно однородном покрытии, которое может быть использовано в ряде задач науки и техники.

## Заключение

Исследования вакуумного магнетронного распыления Zr ионами Ag показали слабую зависимость коэффициента распыления от массы используемых ионов. Получены теоретические оценки параметров работы устройства магнетронного распыления для формирования покрытий оксида циркония. Исследованы состав, структура и оптические свойства покрытий ZrO<sub>2</sub> на кремнии.

## Библиографические ссылки

1. Холодкова Н.В. Техника высокого вакуума: лабораторный практикум. Иваново: Ивановский Гос. технол. ун-т; 2014. 143 с.
2. Bekpulatov I.R., Igamov B.D., Imanova G.T., Kamardin A.I. Vacuum devices and ion-assisted processes for forming functional coatings. *Caspian Journal of Energy* 2024; (1): 6-12.
3. Igamov B.D., Kamardin A.I., Ergashov Y., Bekpulatov I.R. ZrO<sub>2</sub> magnetron growth method and investigation of thin film growth. *AIP Conf. Proc.* 2024; 3119: 020003. doi.org/10.1063/5.0214889.