

На правах рукописи

ЛЕБЕДЕВ Михаил Сергеевич

**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
ДИОКСИДА ГАФНИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ:
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ**

02.00.04. – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:

доктор химических наук Смирнова Тамара Павловна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Васильева Инга Григорьевна

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН

доктор химических наук Васильев Владислав Юрьевич
Новосибирский государственный технический университет

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт физики
полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН

Защита состоится «23 декабря» 2010 г. в 10-00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Учреждении Российской академии наук
Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук Института неорганической
химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан «19» ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Возникший в последнее десятилетие научный и практический интерес к пленкам материалов с высоким значением диэлектрической проницаемости k («*high-k*»-диэлектрики, $k \equiv \epsilon$) обусловлен широкими возможностями их прикладного применения, в первую очередь в электронной технике. Переход к использованию таких материалов является ключевым моментом для продолжения генеральной линии развития полупроводниковой электроники, связанной с уменьшением топологических размеров. Среди оксидов металлов оксиды гафния и алюминия привлекают наибольшее внимание исследователей ввиду высоких значений диэлектрической проницаемости и ширины запрещенной зоны. Термодинамическая стабильность HfO_2 в контакте с кремнием, а Al_2O_3 – с рядом полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ делают эти материалы и композиции на их основе перспективными кандидатами для замены SiO_2 (и $\text{SiO}_x\text{N}_{2-x}$) в качестве затворного диэлектрика МДП (металл–диэлектрик–полупроводник)-транзисторов и элементов флэш-памяти. Эти материалы могут быть полезны в создании приборов на углеродных нанотрубках, оптических и сенсорных устройств, высокопрочных, коррозионностойких, износостойких покрытий и др.

Необходимость создания новых материалов требует расширения круга используемых в процессах их получения исходных соединений (веществ-предшественников), природа которых играет ключевую роль при формировании материалов с заданными свойствами. В качестве перспективных рассматриваются комплексные соединения металлов. Достоинством этих веществ является совокупность физико-химических характеристик, необходимых для реализации CVD (Chemical Vapor Deposition) процессов, а также наличие в их молекулах готовых фрагментов для создания пленок с заданным химическим составом. Использование этих веществ существенно упрощает технологические процессы.

К началу данной работы в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН был накоплен опыт по синтезу, глубокой очистке и исследованию физико-химических свойств летучих соединений, перспективных в качестве исходных веществ для CVD-процессов.

В связи с этим научную и практическую значимость представляет разработка новых способов получения пленок HfO_2 , Al_2O_3 и композиций на их основе, способных реализовать совокупность функций диэлектрика с высоким значением диэлектрической проницаемости. Корреляция условий получения с химическим и фазовым составом, структурой и функциональными свойствами являются базовыми в разработке технологических процессов.

Цель работы. Разработка процессов получения слоев HfO_2 , Al_2O_3 и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ с функцией диэлектрика с высоким значением диэлектрической проницаемости ($k > 10$) на основе получения новых данных о зависимости функциональных свойств синтезируемых материалов от их химического строения, структуры.

В работе решались следующие задачи:

– выбор летучих комплексных соединений для синтеза слоев HfO_2 , Al_2O_3 и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ в условиях, приближенных к кремниевой технологии;

– адаптация метода газофазного химического осаждения к условиям ввода паров летучих соединений; разработка схемы процесса осаждения пленок в соответствии со свойствами веществ-предшественников: нахождение условий процесса осаждения (температура испарителей, подложки, величины газовых потоков), и получение образцов структур на Si с последующим исследованием химического, фазового состава, структуры, физических и электрофизических свойств;

– разработка подходов к исследованию химического, фазового состава и структуры простых и сложных оксидных слоев на кремнии;

– исследование химического состава и структуры композиций HfO_2/Si и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}/\text{Si}$;

– получение данных о физических и электрофизических свойствах исследуемых пленок и тестовых МДП-структур.

Научная новизна.

Разработаны CVD-процессы осаждения пленок HfO_2 , Al_2O_3 и композиций на их основе из 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионата гафния(IV) – **Hf(thd)₄** и ацетилацетоната алюминия(III) **Al(acac)₃** с контролируемой скоростью роста, составом и структурой.

Разработан способ синтеза пленок с изменяющимся по толщине составом, что позволило при использовании результатов послойного анализа таких образцов получить данные, подтверждающие образование трехкомпонентных пленок как результат химического взаимодействия оксидов гафния и алюминия.

Проведены комплексные исследования химического и фазового состава, структуры и свойств осажденных слоев HfO_2 , Al_2O_3 и композиций на их основе, впервые синтезированных из **Hf(thd)₄** и **Al(acac)₃**.

С использованием метода КР-спектроскопии (комбинационного рассеяния) впервые изучены химические и структурные формы включений углерода в пленках «high-k»-диэлектриков, получаемых из металлоорганических соединений.

Практическая значимость.

Полученные данные о взаимосвязи условий синтеза с составом, структурой и свойствами осаждаемых слоев могут быть использованы для

опытно-конструкторских работ с целью разработки технологических процессов осаждения пленок HfO_2 , Al_2O_3 и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ в качестве диэлектриков с высоким значением диэлектрической проницаемости ($k = 9-18$).

Предложено использовать лазерную эллипсометрию как экспрессный неразрушающий метод при оптимизации процессов получения сложных ламинатных и градиентных структур.

Основные принципы используемых подходов носят общий характер и могут быть применены для исследования других тонкопленочных композиций.

На защиту выносятся:

- CVD-методики осаждения как однородных, так и градиентных по составу и структуре пленок HfO_2 , Al_2O_3 и композиций на их основе;
- результаты исследования зависимости скоростей роста от варьируемых параметров процесса осаждения;
- результаты исследования химического и фазового состава, структуры и свойств осаждаемых слоев.

Личный вклад автора.

Автор самостоятельно выполнял экспериментальную работу по осаждению пленок, эллипсометрические и электрофизические измерения и расчеты. Соискатель принимал участие в постановке цели и задач, а также планировании экспериментов; в проведении ИК-, КР-, ЭД (энергодисперсионных)-спектроскопических измерений; в компьютерной обработке всех экспериментальных и аналитических данных; в интерпретации и обсуждении полученных результатов и формулировке выводов; в подготовке научных публикаций.

Апробация работы. Материалы работы представлялись на II-й Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2007» (Новосибирск, 2007); на International Conference «Micro- and nanoelectronics – 2007» (Москва-Звенигород, 2007); на 9th International Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM-2008 (Эрлагол, 2008); на Региональном молодежном научно-техническом форуме Сиб-ХИТ-2008 (Новосибирск, 2008); на Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 2008); на APAM General assembly and Conference «State of materials research and new trends in material science» (India, 2008); на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2009» (Москва, 2009); на III-й Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009» (Екатеринбург, 2009); на 10-й Международной конференции-семинаре по микро/нанотехнологиям и электронным приборам EDM'2009 (Эрлагол, 2009); на IV-й Международной конференции и V Школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов

на его основе «Кремний-2009» (Новосибирск, 2009); на Fourth Joint China-Russia Workshop on Advanced Semiconductors Materials and Devices (Новосибирск, 2009); на Russian-Japanese Workshop (review conference) «State of materials research and new trends in material science» (Новосибирск, 2009), на конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной 80-летию Б.И. Пешевичко (Новосибирск, 2009), на VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» (Москва, 2010).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, 5 докладов и 14 тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы (194 наименования). Объем работы 122 страницы, в том числе 41 рисунок и 13 таблиц.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательских планов Учреждения Российской Академии наук Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН при поддержке РФФИ (грант 05-03-32-393а), СО РАН (интеграционные проекты №70, №97), Президента РФ (ИШ-636.2008.3), Администрации Новосибирской области.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулированы актуальность выбранной темы, описаны основные цели, задачи и научная новизна диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** представлен обзор литературных данных. Приведены распространенные способы получения пленок HfO_2 , Al_2O_3 и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$. Обсужден набор предшественников, нашедших применение для осаждения пленок этих материалов методом CVD. Проведена сравнительная оценка свойств исходных соединений. Рассмотрен ряд методов получивших широкое распространение для характеристики пленок HfO_2 , Al_2O_3 и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ и результаты, полученные с применением этих методов. Сделан вывод о фрагментарности и противоречивости имеющихся в общедоступной литературе данных, сравнительно малом количестве информации о пленках, полученных с применением β -дикетонатов металлов, и необходимости целенаправленного подхода к поиску условий синтеза пленок заданного состава на основании данных о температурной зависимости давления паров и механизмов термодеструкции предшественников.

Глава 2 представляет собой экспериментальную часть. В ней представлена схема исследований, определены объекты исследования:

– пленки HfO_2 ;

- пленки Al_2O_3 ;
- двухслойные структуры $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$;
- пленки $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ с различным соотношением компонентов.

Даны характеристики используемых исходных соединений – $\text{Hf}(\text{thd})_4$, $\text{Al}(\text{acac})_3$ и $\text{Al}(\text{thd})_3$, метод осаждения, схема экспериментальной установки – горизонтальный реактор с горячими стенками и параметры процесса.

Описан комплекс методов характеристики. Химический состав пленок изучался с применением комплекса спектрометрических методов. Основные элементы (Hf, Al, O) регистрировались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ЭД-спектроскопии. Для изучения примесных элементов (C, H) использованы ИК-спектроскопия и КР-спектроскопия. Фазовый состав и структура пленок исследовалась методом рентгеновской дифракции (РД), в том числе с применением синхротронного излучения. Морфология поверхности изучалась методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) применена при исследовании структуры пленок HfO_2 и переходного слоя между пленкой и подложкой. Лазерная нулевая эллипсометрия применена для измерения толщины и показателя преломления осажденных пленок. Для изучения электрофизических свойств полученных образцов измерялись вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики (ВФХ и ВАХ) тестовых МДП-структур.

Глава 3 включает результаты экспериментов и их обсуждение. В первом разделе главы 3 приведены результаты исследования пленок HfO_2 на кремнии. Осаждение пленок диоксида гафния осуществлялось с применением $\text{Hf}(\text{thd})_4$. Дополнительно в систему вводился кислород. В результате исследований, проведенных методом высокотемпературной масс-спектрометрии в лаборатории химии летучих координационных и металлоорганических соединений ИНХ СО РАН было установлено, что

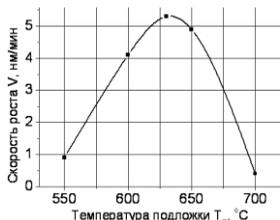


Рис. 1. Зависимость скорости роста пленки HfO_2 от температуры подложки при фиксированной температуре испарителя ($T_{\text{и}}=125^\circ\text{C}$) и скорости пока газа-носителя ($f=40\text{ см}^3/\text{мин}$)

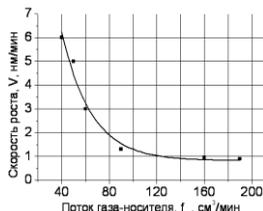


Рис. 2. Зависимость скорости роста пленки HfO_2 от потока газа-носителя при фиксированной температуре испарителя ($T_{\text{и}}=125^\circ\text{C}$) и подложки ($T_{\text{п}}=650^\circ\text{C}$).

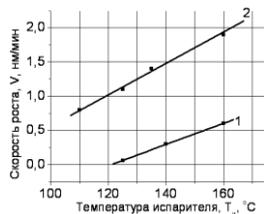


Рис. 3. Зависимость скорости роста пленки HfO_2 от температуры испарителя. 1 – $T_{\text{п}}=500^\circ\text{C}$, 2 – $T_{\text{п}}=650^\circ\text{C}$, $f_{\text{и}}=80\text{ см}^3/\text{мин}$

термодеструкция $\text{Hf}(\text{thd})_4$ происходит с образованием в конденсированной фазе только HfO_2 по схеме: $\text{Hf}(\text{thd})_4 \text{ адс.} \rightarrow \text{HfO}_2 \text{ тв} + \text{CO}_{\text{газ}} + \text{C}_3\text{H}_4 \text{ газ} + \text{C}_3\text{H}_5 \text{ газ}$.

В рамках данной работы была поставлена задача исследования зависимости скорости роста от температуры подложки, температуры испарителя и скорости потока газа-носителя при условии фиксации остальных параметров процесса. Из зависимостей, представленных на рис. 1-3, были установлены параметры процесса, позволяющие получать пленки толщиной 10-100 нм, пригодные для исследования состава, структуры и свойств.

Изучен химический состав пленок HfO_2 , где методами ИК- и КР-

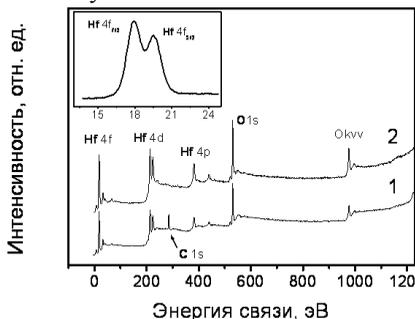


Рис. 4. Характерные обзорные РФЭ-спектры пленки HfO_2 $T_{\text{II}} = 650^\circ\text{C}$, $T_{\text{I}} = 125^\circ\text{C}$, $f_{\text{Ar}} = 50 \text{ см}^3/\text{мин}$, $d = 20 \text{ нм}$:
1 – исходная поверхность,
2 – после 1 минуты ионного травления

спектроскопии не зафиксировано углерода. В обзорных РФЭ-спектрах (рис. 4, *спектр 1*) исходной поверхности образцов наблюдается линия C1s .

Уже после одной минуты травления по толщине концентрация углерода резко падает (*спектр 2*), что свидетельствует о преимущественно поверхностной локализации углеродсодержащих фрагментов. В табл. 1 показан профиль относительной концентрации элементов по толщине пленки. Состав полученных пленок лежит в области гомогенности по кислороду, (62-66 ат.% O), присущей низкотемпературной модификации единственного оксида гафния в системе Hf-O .

Уделено внимание границе раздела в композиции HfO_2/Si . Из фазовой диаграммы системы Hf-Si-O , следует, что при наличии на поверхности кремния слоя

Т а б л и ц а 1
Относительная концентрация Hf и O в пленке HfO_2/Si в зависимости от времени ионного травления

Время травления, мин	0	1	5	15
Hf, ат.%	37.9	33.4	36.2	37.7
O, ат.%	62.1	66.6	63.8	62.3
[O]/[Hf]	1.77	1.94	1.78	1.65

собственного оксида термодинамически стабильной является композиция $\text{Si}/\text{HfSiO}_4/\text{HfO}_{2-y}$. Для экспериментального подтверждения образования HfSiO_4 в переходном слое, пленки HfO_2 осаждались (при $T_{\text{II}} = 650^\circ\text{C}$) на специально подготовленные Si-подложки со слоями оксида толщиной 5.5 и 17 нм, полученными при термическом окислении подложки (серии А и Б соответственно). Слой SiO_2 также использовался в качестве внутреннего стандарта при интерпретации РФЭС и эллипсометрических измерений. Затем образцы отжигались в кислороде при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 60 мин.

Прилегающий к подложке слой, толщиной около 5 нм, проявляется на микрофотографии (рис. 5). Для оценки толщины слоев в данной композиции проводились эллипсометрические измерения и решалась обратная задача эллипсометрии (ОЗЭ). Данные приводятся в табл. 2.

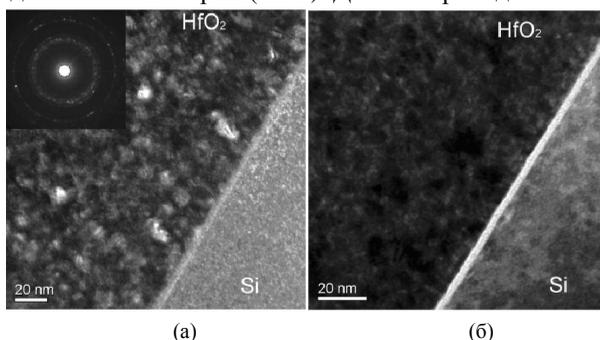


Рис. 5. ПЭМ-изображение поперечного сечения $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ из серии А: а) светлопольное; б) темнопольное

Сравнение данных табл. 2 показывает, что отклонение экспериментально измеренных параметров поляризации отраженного света от расчетных – S , для случая трехслойной модели меньше, чем для варианта двухслойной модели. Таким образом, результаты решения обратной задачи показывают, что в процессе отжига происходит образование слоя с показателем преломления $n=1,62$, отличающимся от показателя преломления SiO_2 .

Т а б л и ц а 2

Результаты решения ОЗЭ для системы $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$

Серия	Предполагаемый состав пленки	Двухслойная модель		Трехслойная модель	
		n	d	n	d
А	HfO_2	1.94	36.4	1.96	33.7
	$(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$	–	–	1.62	4.0
	SiO_2	1.54	5.1	1.46	4.0
			$S = 0^\circ 05'$		$S = 0^\circ 03'$
Б	HfO_2	1.92	28.1	1.97	27.8
	$(\text{HfO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$	–	–	1.59	2.0
	SiO_2	1.49	17.1	1.45	16.0
			$S = 0^\circ 06'$		$S = 0^\circ 04'$

Экспериментальное подтверждение взаимодействия пленки HfO_2 со слоем SiO_2 с образованием силиката гафния получено в результате послойного анализа данных структур методом РФЭС. На рис. 6 представлены РФЭС-спектры $\text{Hf}4f$ и $\text{Si}2p$ записанные в ходе послойного анализа пленок. Линия $\text{Hf}4f$ для обоих образцов плавно смещается в направлении больших энергий связи – максимум линии $\text{Hf}4f_{7/2}$

смещается с 16.6 до 18.6 эВ что, в соответствии с литературными данными, связано с образованием силиката гафния.

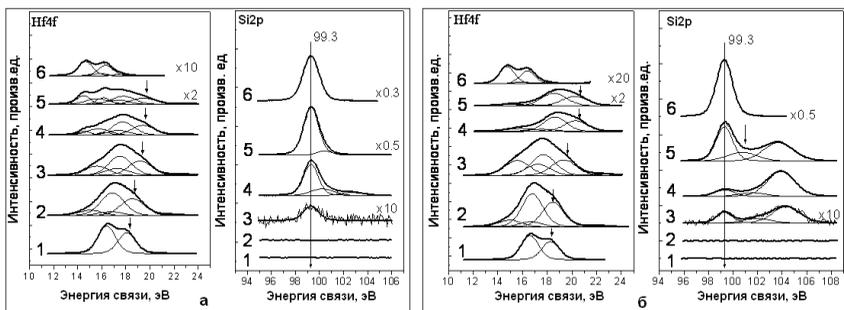


Рис. 6. Изменение положения РФЭС-линий Hf4f и Si2p в ходе ионного травления пленки HfO₂ на Si. **а** – серия А; **б** – серия Б; (1 – спектр исходной поверхности пленок, 2–6 спектры записаны после 1, 4, 7, 10 и 20 минут травления)

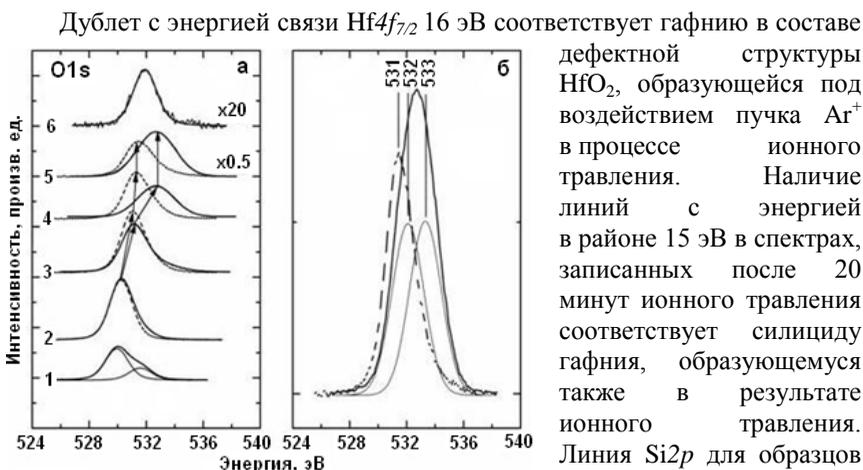


Рис. 7. **а** – РФЭС-спектры остонового уровня O1s на разных этапах ионного травления структуры HfO₂/SiO₂/Si: 1 – поверхность пленки HfO₂; 2–6 – после 4, 7, 10 и 20 мин ионного травления соответственно; **б** – разложение спектра 4 на индивидуальные составляющие: *пунктирные и сплошные линии* для образца серии А и серии Б соответственно

Дублет с энергией связи Hf4f_{7/2} 16 эВ соответствует гафнию в составе дефектной структуры HfO₂, образующейся под воздействием пучка Ag⁺ в процессе ионного травления. Наличие линий с энергией в районе 15 эВ в спектрах, записанных после 20 минут ионного травления соответствует силициду гафния, образуемому также в результате ионного травления. Линия Si2p для образцов серии Б (рис. 6(б)) проявляется в виде триплета с максимумами вблизи 99.3 эВ (Si⁰), 101-102 эВ (силикат гафния) и ≈104 эВ (Si⁴⁺ в SiO₂).

По мере приближения к подложке происходит сдвиг O1s (рис. 7(а)) линий в сторону больших энергий по мере изменения локального окружения атомов кислорода для образцов обеих серий. Для серии А наблюдается увеличение энергии максимума пика O1s до величины 531

эВ, которую можно отнести к силикату гафния с повышенным содержанием Hf. Не обнаруживается линий $Si2p$ (рис.6(a)) и $O1s$, свидетельствующих о наличии слоя SiO_2 в образцах данной серии, т.е. весь объем слоя SiO_2 вступает в твердофазную реакцию с HfO_2 .

Для серии, где создавался слой SiO_2 большой толщины, наблюдается сигнал, который разлагается на составляющие с максимумами при 532 эВ и 533 эВ (рис. 7(б)). Эти составляющие соответствуют энергии связи Si–O в силикате гафния и SiO_2 соответственно. Начиная со спектра 4, положение пика не изменяется, т.е. при достаточном количестве SiO_2 и HfO_2 реакция проходит до образования стехиометрического силиката гафния.

Таким образом, данные РФЭС показали, что при отжиге композиции $HfO_2/SiO_2/Si$ за счет протекания твердофазной реакции происходит образование силиката гафния переменного состава. При увеличении давления кислорода, что эквивалентно увеличению толщины исходного слоя SiO_2 на поверхности кремниевой подложки формируется термодинамически стабильная композиция $HfO_2/HfSiO_4/SiO_2/Si$.

Пленки HfO_2 являются поликристаллическими с размером зерен 5-20 нм (рис. 5(а), рис. 8) Метод РД (рис. 9) показал, что кристаллическая фаза представляет собой моноклинную модификацию HfO_2 . С последующим отжигом уменьшается ширина пиков и, соответственно, размер зерен возрастает.

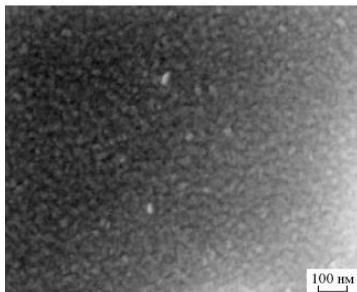


Рис. 8. СЭМ-изображение поверхности пленки HfO_2 , полученной при $T_{П} = 650^{\circ}C$

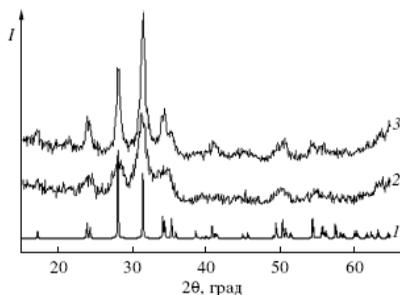


Рис. 9. Дифрактограммы:

- 1 – моноклинная фаза HfO_2 (PDF 34-104);
- 2 – пленки HfO_2 , синтезированные при $T = 550^{\circ}C$; 3 – те же после отжига при $T = 800^{\circ}C$ в течение 5 мин

Измеренные ВФХ (рис. 10) показывают полную модуляцию емкости МДП-структуры. Диэлектрическая проницаемость лежит в диапазоне $k = 14-17$. Токи утечки (рис. 11) резко повышаются с уменьшением толщины слоя. Известно, что границы зерен характеризуются повышенным содержанием дефектов (в том числе вакансий кислорода), которые обуславливают высокую проводимость пленок HfO_2 . С этой

точки зрения предпочтительным является применение в качестве «high-k»-диэлектриков аморфных пленок.

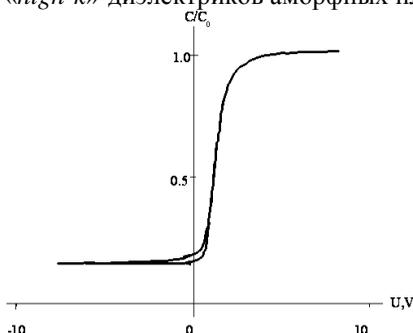


Рис. 10. Характерная ВФХ тестовых МДП-структур Al/HfO₂/Si

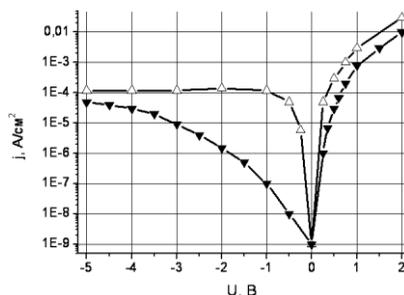


Рис. 11. Измеренные ВАХ тестовых МДП-структур Al/HfO₂/Si при разной толщине слоя HfO₂: ▼ – d=105 нм; Δ – d=40 нм

Введение в состав пленки HfO₂ добавки – оксида алюминия Al₂O₃, приводит, по литературным данным, к получению аморфных пленок, температура кристаллизации которых $T_{\text{крист}} \geq 900^\circ\text{C}$. Результаты исследований трехкомпонентных оксидов (Al₂O₃)_x(HfO₂)_{1-x} обсуждаются во втором разделе главы 3. Разработка процесса получения пленок (Al₂O₃)_x(HfO₂)_{1-x} и их исследование включали следующие этапы (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Этапы и цели исследований

Этапы	Цели
Выбор исходного соединения и разработка процесса осаждения слоев Al ₂ O ₃	Выбрать исходное соединение, которое могло бы быть адаптировано к CVD-процессу с Hf(thd) ₄
Создание ламинатных структур со слоями HfO ₂ и Al ₂ O ₃ и изучение их электрофизических свойств	Проверка способности слоя Al ₂ O ₃ (1) подавлять диффузию кислорода к границе раздела Si/диэлектрик (2) снизить токи утечки через структуру
Разработка процесса осаждения слоев (Al ₂ O ₃) _x (HfO ₂) _{1-x}	Адаптация Al-содержащего соединения к использованию совместно с Hf(thd) ₄
Создание серий тестовых образцов структур и их исследование	Получение данных о химическом составе, структуре и свойствах

Скорость роста пленок при использовании 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионата алюминия(III) Al(thd)₃ низка и составляет 0.2-0.3 нм/мин при T_П=600°C. Это затрудняет совместное использование Al(thd)₃ с Hf(thd)₄. Использование Al(acac)₃ в качестве Al-содержащего предшественника позволяет осаждавать однородные высокодисперсные (рис. 12) рентгеноаморфные пленки Al₂O₃ с шероховатостью ~0.5 нм

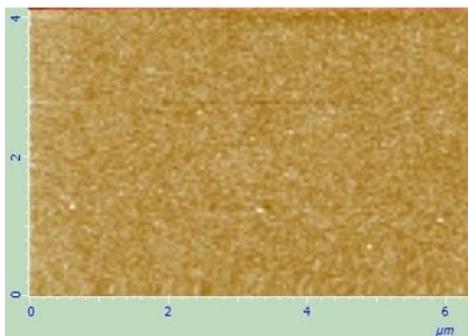


Рис. 12. АСМ-изображение поверхности пленки Al_2O_3 толщиной 40 нм, полученной при 550°C из $Al(acac)_3$

в условиях, близких к использовавшимся при осаждении пленок HfO_2 (рис. 13, 14).

Синтез пленок осуществлялся при дополнительном введении в газовую фазу кислорода с целью более полного окисления углеродсодержащих продуктов реакции термодеструкции исходных веществ. Поэтому в процессе синтеза пленок возможна диффузия кислорода к поверхности кремния и увеличение толщины слоя SiO_2 , что приводит к уменьшению значения k структуры.

Процесс синтеза пленок возможен диффузия кислорода к поверхности кремния и увеличение толщины слоя SiO_2 , что приводит к уменьшению значения k структуры.

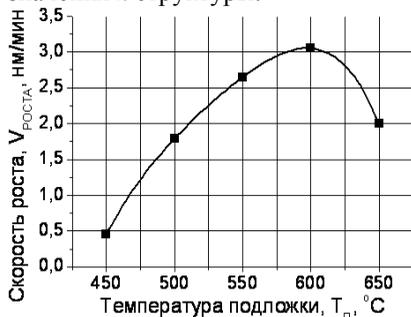


Рис. 13. Зависимость скорости роста пленок Al_2O_3 от температуры подложки при постоянной температуре испарителя $T_{и}=110^{\circ}C$



Рис. 14. Зависимость скорости роста пленок Al_2O_3 от температуры испарителя при постоянной температуре подложки $T_{п}=500^{\circ}C$

Для сравнения структуры HfO_2/Si и Al_2O_3/Si отжигались в атмосфере кислорода при $T = 900^{\circ}C$ в течение 1 часа.

Т а б л и ц а 4

Результаты решения обратной задачи эллипсомерии для систем HfO_2/Si и Al_2O_3/Si

Структура	Предполагаемый состав слоя	До отжига		После отжига при $T = 900^{\circ}C$	
		n	d , нм	n	d , нм
HfO_2/Si	HfO_2	1.95	106.2	1.97	114.7
	SiO_2	1.44	1.9	1.59	31.7
Al_2O_3/Si	Al_2O_3	1.66	101.0	1.65	102.0
	SiO_2	1.47	2.0	1.46	2.0

В структурах до отжига методом эллипсометрии фиксируется слой собственного оксида, толщина которого характерна для поверхности кремния после химического травления. В структуре HfO₂/Si, толщина слоя SiO₂ увеличивается, а пленка Al₂O₃ блокирует диффузию кислорода к подложке (табл. 4). Таким образом, пленка Al₂O₃ может использоваться в качестве слоя, блокирующего диффузию кислорода к поверхности подложки.

Для оценки токов утечки в структурах с пленками Al₂O₃ создавались тестовые МДП-структуры Al/HfO₂(20нм)/Al₂O₃(20нм)/Si или Al/Al₂O₃(20нм)/HfO₂(20нм)/Si. Исследование ВАХ МДП-структур показало, что токи утечки на два порядка ниже (~10⁻⁶ А/см²) по сравнению с токами утечки в структурах Al/HfO₂(80нм)/Si (~10⁻⁴ А/см²). Таким образом, слой Al₂O₃ является барьером для проводимости, обусловленной дефектами на границах зерен. При осаждении слоев (Al₂O₃)_x(HfO₂)_{1-x} разная летучесть предшественников позволила реализовать 2 схемы процесса для получения пленок различной топологии.

Схема 1. Исходные вещества подавались потоком аргона из разных испарителей с целью получения пленок с равномерным распределением Al и Hf по толщине. Это позволило управлять соотношением [Hf]/[Al] в пленках посредством независимого варьирования температуры испарителей при постоянстве остальных параметров процесса.

Схема 2. Исходные вещества вводились из одного испарителя. Т.к. Hf(thd)₄ и Al(асас)₃ имеют различные давления паров при одной и той же температуре испарителя, то схема 2 позволила получать градиентные пленки с варьированием по толщине соотношением [Hf]/[Al].

Для пленок, полученных по схеме 1, с увеличением температуры испарителя Al(асас)₃ содержание Al в пленке увеличивается (табл. 5). Таким образом, химический состав пленок может варьироваться изменением температуры испарителей Al- или Hf-содержащих источников.

Т а б л и ц а 5

Зависимость состава пленок от температуры испарителя Al(асас)₃ при температуре подложки T_П=650°C и температуре испарителя Hf(thd)₄ T_{Hf}=150°C (данные получены после ионного травления)

№ образца	T _{ИИВ} , °C	Al, ат. %	Hf, ат. %	O, ат. %	x
1	90	8.62	25.38	65.98	0.85
2	110	29.72	8.74	61.53	0.37
3	125	35.04	4.8	60.16	0.22

Для исследования структуры пленок (Al₂O₃)_x(HfO₂)_{1-x} был использован метод РД. Рис. 15 показывает дифрактограммы пленок HfO₂ и (Al₂O₃)_x(HfO₂)_{1-x} при различном содержании Al. Введение 4% Al в пленку приводит к перераспределению интенсивностей и уширению

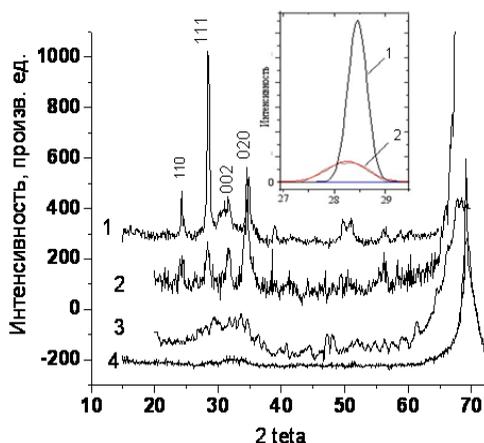


Рис. 15. Дифрактограммы: 1 – пленки HfO_2 ,
2,3,4 – пленки $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с 4 ат. %, 10 ат.% и 30 ат. % Al соответственно

дифракционных линий: полная ширина дифракционной линии (111) на половине высоты увеличивается с $8.2 \cdot 10^{-3}$ до $2.5 \cdot 10^{-3}$ рад. (см. врезку на рис. 15). Размер зерна, рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера, уменьшается с ~ 13 до ~ 8 нм. На дифракционной линии образца 3 наблюдается рассеяние при углах в диапазоне $2\theta = 20-40^\circ$ с максимумом при $\sim 30^\circ$, что можно приписать рентгено-аморфному материалу который, тем не менее, не лишен структурной

упорядоченности в пределах наноразмерных зерен. Т.к. пленки являются рентгено-аморфными, то метод РД не дает ответа на вопрос об их структуре.

Одним из наиболее подходящих методов для определения структуры твердых растворов является метод РФЭС. Синтез пленок для анализа был осуществлен по схеме 2, позволяющей получать градиентные пленки с варьируемым по толщине соотношением $[\text{Hf}]/[\text{Al}]$.

В табл. 6 приводятся значения энергии связи $\text{Hf}4f_{7/2}$, $\text{Al}2p$, $\text{Al}2s$ до и после послыонного ионного травления, а также концентрация Hf, Al, O в пленке $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ на Si. Для идентификации структуры пленки использован параметр, равный разнице значений энергии связи $\text{O}1s$ и $\text{Hf}4f_{7/2}$ (параметр Δ). Данный параметр не зависит от метода калибровки

Т а б л и ц а 6

Значения энергии связи $\text{Hf}4f_{7/2}$, $\text{Al}2p$, $\text{Al}2s$ и параметра Δ до и после ионного травления, концентрация Hf, Al, O в пленке $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}/\text{Si}$

Время травления, мин	0	1	6	16	25	40	60
$\text{Hf}4f_{7/2}$, эВ	16.62	17.00 15.42	16.89 14.96	17.28 15.51	-	17.48	17.86
$\text{Al}2p$, эВ	-	74.00	74.30	74.48	-	74.68	74.97
$\text{Al}2s$, эВ	-	118.79	119.10	119.32	-	119.51	119.79
Δ , эВ	513.39	513.33	513.50	513.71	513.85	513.87	513.90
Hf, ат. %	35.1	32.5	31.5	8.2	4.0	2.2	1.3
Al, ат. %	0	1.4	6.8	33.8	39.6	42.5	43.8
O, ат. %	64.9	66.1	61.7	58.0	56.4	55.3	54.9
$[\text{Al}]/[\text{Hf}]$	0	0.04	0.21	4.1	9.9	19.3	33.6
$[\text{O}]/[\text{Hf}+\text{Al}]$	1.85	1.95	1.62	1.38	1.29	1.24	1.22

шкалы энергии связи и реально отражает природу локального химического окружения катионов гафния. Из табл. 6 следует, что по мере ионного травления атомное соотношение $[Al]/[Hf]$ растет. Одновременно наблюдается и увеличение параметра Δ . Наблюдается монотонный сдвиг линий $Al2p$ и $Al2s$ в сторону больших значений энергии связи. Увеличение энергии связи $Al2p$ и $Al2s$ коррелирует с ростом атомного соотношения $[Al]/[Hf]$ в структуре пленки. Полученные данные показывают, что меняется локальное химическое окружение атомов Hf, т.е. в процессе синтеза происходит взаимодействие Al_2O_3 и HfO_2 .

Отличительной особенностью пленок Al_2O_3 и $(Al_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}$ от пленок HfO_2 является наличие в них углеродсодержащих примесей. Как следует из литературных данных, это связано с различием в механизме термораспада Hf- и Al-содержащих исходных соединений.

КР-спектры пленок Al_2O_3 и $(Al_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}$ (рис. 15) демонстрируют наличие D- ($\sim 1370-1390\text{ см}^{-1}$) и G- ($1580-1600\text{ см}^{-1}$) пиков. Это свидетельствует о формировании в пленках углеродных кластеров, имеющих графитоподобную структуру. Отжиг при $T = 900^\circ\text{C}$ приводит к разрушению кластеров. Для оценки размеров кластеров воспользовались известным соотношением $I_D/I_G = C'(\lambda) \cdot L_a^2$, где константа C' при длине волны $\lambda = 514\text{ нм}$ составляет $\approx 0.0055\text{ \AA}^{-2}$, L_a – диаметр кластеров, \AA .

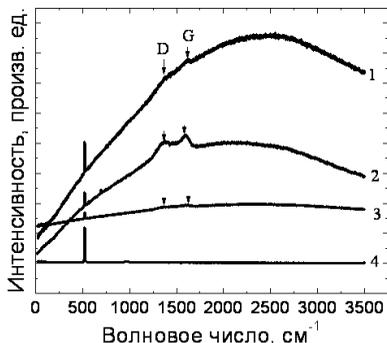


Рис. 15. КР-спектры: 1 – пленки Al_2O_3 ; 2,3 – $(Al_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}$ с различным содержанием Al; 4 – характерный вид спектров всех образцов после их отжига при $T = 900^\circ\text{C}$, 1 ч

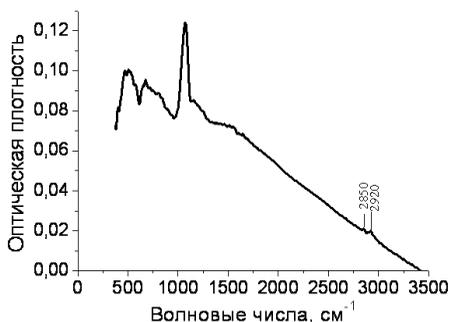


Рис. 16. ИК-спектр пленки $(Al_2O_3)_x(HfO_2)_{1-x}$

Из литературных данных известно, что фотолуминесцентный пьедестал, наблюдаемый в КР-спектрах (рис. 15) является типичным проявлением излучательной рекомбинации электрон-дырка в пределах гидрированного sp^2 -кластера при возбуждении излучением с длиной волны 514 нм. Известно эмпирическое уравнение, позволяющее оценивать концентрацию водорода в кластерах как

$n[\text{at.}\%] = 21.7 + 16.6 \text{Log} \{m/I_G\}$, где m – фотолуминесцентный пьедестал, тангенс угла наклона спектра, измеренного между 1050 и 1800 см^{-1} . Для серии образцов по известным методикам был рассчитан диаметр кластеров и содержание водорода в кластерах. Значения составили $14\text{-}20 \text{ \AA}$ и $14\text{-}30 \text{ ат.}\%$ соответственно. Высота пьедестала выше в КР-спектрах пленок, полученных без добавления в газовую фазу кислорода, что указывает на существенно большее содержание в них водорода. Наличие C–H фрагментов подтверждается также данными ИК-спектроскопии (рис. 16). В ИК-спектре наблюдаются моды колебаний с максимумами при 2850 и 2920 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям $\text{Csp}^3\text{-H}$ и $\text{Csp}^2\text{-H}$ фрагментов соответственно.

Метод эллипсометрии использован как экспрессный для оценки характера распределения компонентов по толщине. На рис. 17 приведены профили распределения показателя преломления в образцах, полученных с использованием *схемы 2*. Изменение n по толщине пленки указывает и на изменение ее состава. Пленки, осажденные *по схеме 1*, хорошо описываются однослойной моделью.

Измеренные ВАХ (рис. 18) показали существенное снижение плотности токов утечки через диэлектрик до величины $j = 10^{-6} - 10^{-8} \text{ А/см}^2$. Значение диэлектрической проницаемости пленок $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ зависит от условий осаждения и находится в диапазоне $k=11\text{-}16$. Наблюдается тенденция к снижению значения диэлектрической проницаемости для пленок с более высоким содержанием Al.

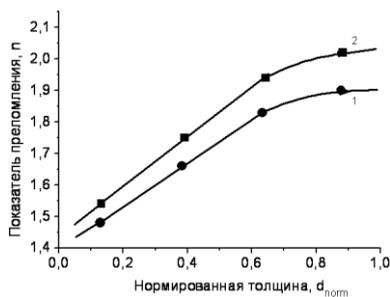


Рис. 17. Распределение показателя преломления по толщине пленок $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$, осажденных: *по схеме 2* с: 1 – 50% $\text{Al}(\text{acac})_3$ и 2 – 20% $\text{Al}(\text{acac})_3$

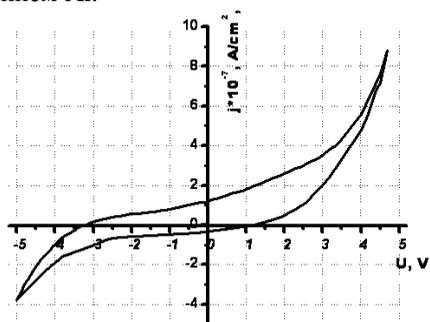


Рис. 18. ВАХ тестовой структуры $\text{Al}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}/\text{Si}$

Несмотря на снижение значения диэлектрической проницаемости, обусловленное введением Al_2O_3 в состав пленки HfO_2 , достигнутые значения токов утечки позволяют считать пленки $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ перспективным материалом на роль «*high-k*»-диэлектрика в технологиях электронных устройств.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе результатов исследования зависимости свойств пленок от параметров CVD-процесса разработан синтез пленок HfO_2 , Al_2O_3 , и $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$. Разработаны конструкции реакторов, исследованы зависимости скоростей роста от варьируемых параметров процесса, установлены пределы варьирования температуры подложки ($T_{\text{П}} = 500\text{--}650^\circ\text{C}$), испарителей ($T_{\text{И HfO}_2} = 120\text{--}160^\circ\text{C}$, $T_{\text{И Al}_2\text{O}_3} = 90\text{--}120^\circ\text{C}$), скоростей потоков ($40\text{--}100\text{см}^3/\text{мин}$), позволяющие получать пленки толщиной 10-100 нм, пригодные для исследования состава, структуры и свойств.

2. Исследованы химический, фазовый состав, структура, физические свойства пленок и электрофизические свойства структур.

Для пленок HfO_2 установлено, что:

- состав пленок, синтезированных из $\text{Hf}(\text{thd})_4$, лежит в области однородности, присущей низкотемпературной модификации единственного оксида гафния в системе $\text{Hf}\text{--}\text{O}$ (62-66 ат.% O);

- разработанный процесс позволяет синтезировать пленки моноклинной модификации с размером зерен от 5 до 20 нм;

- в процессе отжига в кислороде на границе раздела $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ образуется слой силиката гафния толщиной 2-4 нм;

- при отжиге структур $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ в кислороде наблюдается диффузия кислорода к подложке, приводящая к росту толщины слоя SiO_2 на кремнии и к снижению эффективной диэлектрической проницаемости структуры;

- диэлектрическая проницаемость k , полученных пленок HfO_2 , составляет 14-17, а величина токов утечки $j \geq 10^{-4}\text{ А/см}^2$.

3. Методом эллипсометрии установлено, что пленки Al_2O_3 являются защитным барьером против диффузии кислорода к подложке в структурах $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$, в ламинатных структурах $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Si}$ снижается ток утечки до уровня $j = 10^{-6}\text{--}10^{-8}\text{ А/см}^2$.

4. Для пленок $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ установлено что:

- с увеличением содержания Al_2O_3 наблюдается уменьшение размеров зерен HfO_2 : при 4% Al зерна имеют размер 8 нм; свыше 10 ат. % пленка становится рентгеноаморфной (РД);

- с увеличением атомного соотношения $[\text{Al}]/[\text{Hf}]$ увеличивается разница энергии связи $\text{O}1s$ и $\text{Hf}4f_{7/2}$ (параметр Δ), что указывает на химическое взаимодействие между оксидами в процессе синтеза пленки (РФЭС);

- изменение химического состава отражается в изменении профиля показателя преломления по толщине пленки (эллипсометрия);

- при разложении $\text{Al}(\text{acac})_3$ в матрице образуется не углерод, а его гидрированные кластеры размером 14-20 Å (КР-спектроскопия);

- пленочные структуры $\text{Al}/(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}/\text{Si}$ показывают значения диэлектрической проницаемости $k = 11\text{--}16$.

Основные материалы диссертации опубликованы в работах:

1. Смирнова Т.П., Каичев В.В., Яковкина Л.В., Косяков В.И., Белошапкин С.А., Кузнецов Ф.А., Лебедев М.С., Гриценко В.А. Состав и строение пленок оксида гафния на кремнии // Неорг. матер. – 2008. – Т.44, №9. – С. 965-970.
2. Лебедев М.С., Аюпов Б.М., Смирнова Т.П. Оптические свойства многослойных структур // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т.106, №1. – С. 146-148.
3. Лебедев М.С. Профиль распределения показателя преломления по толщине пленок $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Т.107, №5. – С. 839-843.
4. Smirnova T.P., Lebedev M.S., Morozova N.B., Semyannikov P.P., Zherikova K.V., Kaichev V.V., Dubinin Yu.V. MOCVD and physicochemical characterization of $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ thin films // Chem. Vap. Deposition. – 2010. – V.16. – P. 185-190.
5. Smirnova T., Kuznetsov F., Yakovkina L., Kaichev V., Kosyakov V., Lebedev M., Kichai V. HfO_2 – high-k dielectric for nanoelectronics // ECS Transactions. – 2009. – V.25, N.8. – P.875-880.
6. Lebedev M.S., Ayupov B.M. Investigation of thin-film nanocomposite materials by monochromatic null ellipsometry // Proceeding of 9th International Workshops and Tutorials on Electron Devices and Materials EDM-2008. – Erlagol, Altay. – July 1-5, 2008. – P. 30-33.
7. Лебедев М.С., Смирнова Т.П., Каичев В.В. Получение, химическое строение и диэлектрические свойства пленок твердых растворов $(\text{HfO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ // Международная конференция-семинар по микро/нанотехнологиям и электронным приборам EDM'2009: сборник трудов. – Республика Алтай, Эрлагол. – 1-6 июля, 2009 – С. 34-39.
8. Лебедев М.С., Семянников П.П., Смирнова Т.П. Получение тонких пленок диоксида гафния методом химического осаждения из газовой фазы // Труды Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы современного материаловедения». – Юрга. – 9-11 декабря 2009. – С.43-48.
9. Лебедев М.С. Тонкие пленки бинарных растворов $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: осаждение и характеристика // VII Российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 8-11 ноября 2010 г. / Сборник статей под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова и др. – М: Интерконтакт Наука, 2010, 540 с. – С. 464-465.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 16.11.2010

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”.

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 152

Учреждение Российской академии наук Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090