

УДК 621.382

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР HfO₂/Si (100)
МЕТОДОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

© 2011 г. В. И. Рудаков, Е. А. Богоявленская, Ю. И. Денисенко, В. В. Наумов

*Ярославский филиал физико-технологического института Российской АН**E-mail: valeryrudakov@rambler.ru*

Поступила в редакцию 04.02.2011 г.

Представлены результаты рентгеноструктурных исследований и вольтамперных измерений структур HfO₂/Si (100). Пленки HfO₂ толщиной 50 нм были нанесены на подложку Si методом высокочастотного магнетронного распыления в аргоновой плазме и подвергнуты быстрому термическому отжигу при температурах 500, 700 и/или 800 °С в атмосфере Ar или O₂. Показано, что в результате отжига пленки HfO₂ становятся поликристаллическими. Присутствие в них различных кристаллических фаз и вид ВАХ тестовых структур Al/HfO₂/Si (100) сильно зависят от условий роста и газовой среды при быстрой термической обработке. Установлено, что наиболее высокими пробивными напряжениями обладают пленки HfO₂, нанесенные при ВЧ-смещении на подложке в процессе роста, равном –7 В, и прошедшие затем быструю термическую обработку в атмосфере O₂ при 700 °С.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в микроэлектронике отмечается повышенный интерес к тонкослойным пленочным структурам на кремниевой подложке, одним из основных компонентов для которых является гафний Hf. Структуры на основе Hf могут использоваться в качестве диффузионных барьеров для металлизации (силицид Hf [1]) или материала оптических покрытий (диоксид гафния HfO₂ [2]). Широкий круг соединений гафния (оксинитриды, силикаты, оксиды и HfO₂) относится к так называемым "high *k*"-материалам, которые перспективны для формирования тонкого подзатворного диэлектрика [3, 4]. Наибольший интерес представляют структуры на основе HfO₂, который, по сравнению с традиционно используемым диоксидом кремния, обладает высокими значениями диэлектрической постоянной ($k_{\text{HfO}_2} = 16\text{--}25$), ширины запрещенной зоны (8.0–5.7 эВ), коэффициента преломления (1.8–2.2). Также HfO₂ является прозрачным в спектральном диапазоне от ультрафиолетового до инфракрасного излучения, что делает его перспективным оптическим материалом [2, 5–7]. Обладая термической и химической устойчивостью, HfO₂ термодинамически стабилен в контакте с кремниевой поверхностью, что крайне важно для подзатворного диэлектрика [8, 9].

По литературным данным, на диэлектрические свойства пленок HfO₂, нанесенных на кремниевую подложку, оказывают влияние условия роста, особенности кристаллической структуры и стехиометрия выращиваемого материала [10], которые, в свою очередь, зависят от метода формирования пленок [11]. В частности, в работе [12]

был использован метод высокочастотного магнетронного распыления (ВЧ-МР), достоинством которого являются относительно низкие температуры процесса нанесения пленок HfO₂, широкий диапазон варьирования параметрами плазмы (мощностью распыления мишени, давлением, составом рабочего газа). Авторы данной работы исследовали изменение кристаллической структуры и электрофизических свойств пленок HfO₂ при изменении скорости их роста, задаваемой величиной ВЧ-мощности на мишени. Было установлено, что наилучшие электрические характеристики пленок достигались в узком диапазоне мощностей. По нашему мнению, это объясняется следующими факторами. При малой скорости нанесения пленки происходит более интенсивный захват ее поверхностью примесей остаточных газов из камеры установки, чем это наблюдается при более высоких скоростях. С другой стороны, при высоких скоростях роста пленка формируется более неупорядоченной. Таким образом, оптимальная скорость роста пленки должна определяться балансом этих двух эффектов, как это и показано в работе [12].

В настоящей работе для управления свойствами пленки использовалось ВЧ-смещение на подложке в процессе роста пленки. При подаче ВЧ-потенциала на подложку за счет разницы в площадях подложкодержателя и корпуса установки, а также из-за различия в подвижностях электронов и ионов на подложке формируется постоянное отрицательное напряжение смещения. Бомбардировка ионами аргона поверхности растущей пленки стимулирует различные атомные процессы (поверхностную диффузию, образование де-

фектов, вторичное распыление уже нанесенного материала). Вклад этих процессов определяется напряжением смещения на подложке, т.е. энергией бомбардирующих ионов, и влияет на кристаллическую структуру выращиваемых пленок. Практический интерес представляет также эволюция структуры выращенных пленок при последующих термических операциях в условиях быстрого термического отжига (БТО) с быстрым нагревом и охлаждением подложек в кварцевом реакторе с контролируемой атмосферой.

Известно, что материал HfO_2 может обладать четырьмя кристаллическими модификациями (моноклинной $m\text{-HfO}_2$, тетрагональной $t\text{-HfO}_2$, кубической $c\text{-HfO}_2$ и орторомбической $o\text{-HfO}_2$), которые имеют различные диэлектрические свойства [10]. В то же время, если для образования объемных модификаций $t\text{-HfO}_2$ и $c\text{-HfO}_2$ необходимы температуры $\sim 1700^\circ\text{C}$ и $\sim 2800^\circ\text{C}$ соответственно, то модификация $m\text{-HfO}_2$ может образоваться и при комнатной температуре [10]. Однако следует учитывать, что тонкопленочный и объемный материалы HfO_2 отличаются по своим физическим свойствам, поэтому фазовые превращения для высокотемпературных модификаций HfO_2 могут наблюдаться при значительно более низких температурах. В результате отжига тонкие пленки HfO_2 становятся поликристаллическими с преимущественным формированием одного из типов вышеперечисленных кристаллических решеток; возможно также образование материала смешанного типа [10, 13].

Таким образом, актуален поиск взаимосвязи между условиями роста пленок HfO_2 на этапе ВЧ-МР, их кристаллической структурой и электрическими свойствами. В рамках представляемой работы проводились рентгеноструктурные исследования и измерения ВАХ структур на основе HfO_2 , сформированных при различных значениях ВЧ-смещения, подаваемого на подложку в процессе роста HfO_2 , и параметрах последующего БТО (температуры и газовой среды).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследовались структуры HfO_2/Si , где в качестве подложек использовался кремний марки КЭФ-20 ориентации (100). Предварительная очистка поверхности подложки производилась в смесях АРМ (Ammonium Peroxide Mixture, $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$) и SPM (Sulfure Peroxide Mixture, $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$). Остаточные оксиды удалялись в разбавленной плавиковой кислоте. Операция ВЧ-МР проводилась на установке SCR-651 "Tetra" (Alcatel) с остаточным вакуумом 7.5×10^{-7} Торр. Рабочим газом являлся аргон Ar (давление $- 7.5 \times 10^{-3}$ Торр). В качестве мишени

использовался диск из особо чистого HfO_2 диаметром 100 мм. Расстояние между подложкой и мишенью также составляло 100 мм. Нанесение HfO_2 осуществлялось как при отсутствии подачи ВЧ-смещения U_{bias} на подложку, так и при его значении, равном -7 В. Скорость роста пленки HfO_2 была порядка 1.5 нм/мин, а ее итоговая толщина составила 50 нм. Толщина пленок с высокой точностью контролировалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SUPRA-40 (Zeiss). Процесс БТО проводился в реакторе установки SHS 100 (AST) при температурах 500, 700 и/или 800°C в атмосфере Ar или кислорода O_2 в течение 60 с. Структура пленок исследовалась методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Энергия пучка электронов при токе 25 мА составила 30 кэВ. В качестве монохроматора использовался пирографит. Фокусировка образцов осуществлялась по геометрии Брэгга-Брентано. Сканирование проводилось в диапазоне углов 2θ от 20 до 100° с шагом сканирования 0.1° и скоростью $2^\circ/\text{мин}$. Полученные рентгеновские дифрактограммы анализировались с помощью картотеки JCPDS-PDF (Joint Committee for Powder Diffraction Standards-Powder Diffraction File). Электрические свойства пленок контролировались путем построения ВАХ тестовых структур $\text{Al}/\text{HfO}_2/\text{Si}$ (100) с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП 1/2 согласно блок-схеме, приведенной на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлено СЭМ-изображение скола образца $\text{HfO}_2(50 \text{ нм})/\text{Si}$ (100). На рисунках 3–5 представлены рентгеновские дифрактограммы структур HfO_2/Si (100) непосредственно после нанесения пленок HfO_2 (as-deposited) и последующего БТО с различными технологическими режимами. Также на данных рисунках приведены штрих-дифрактограммы, отражающие положение и относительные интенсивности рефлексов трех кристаллических фаз HfO_2 ($c\text{-HfO}_2$, $o\text{-HfO}_2$ и $m\text{-HfO}_2$), построенные в соответствии с данными PDF.

Исходные пленки HfO_2 после процесса ВЧ-МР в наших условиях можно считать ренгеноаморфными. На дифрактограммах структур HfO_2/Si (100) присутствуют рефлексы Si (200) и Si (400), свидетельствующие об ориентации подложки (100). Рефлекс Si (200) является запрещенным и указывает на наличие напряжений на границе раздела. Рефлексов, относящихся к каким-либо иным материалам, кроме Si и HfO_2 , обнаружено не было.

На дифракционных профилях, полученных для образцов HfO_2/Si (100), прошедших БТО при

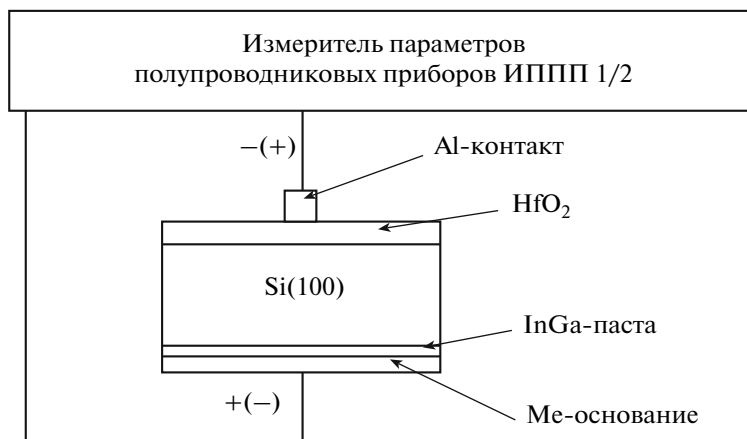


Рис. 1. Блок-схема снятия ВАХ тестовых образцов Al/HfO₂/Si (100).

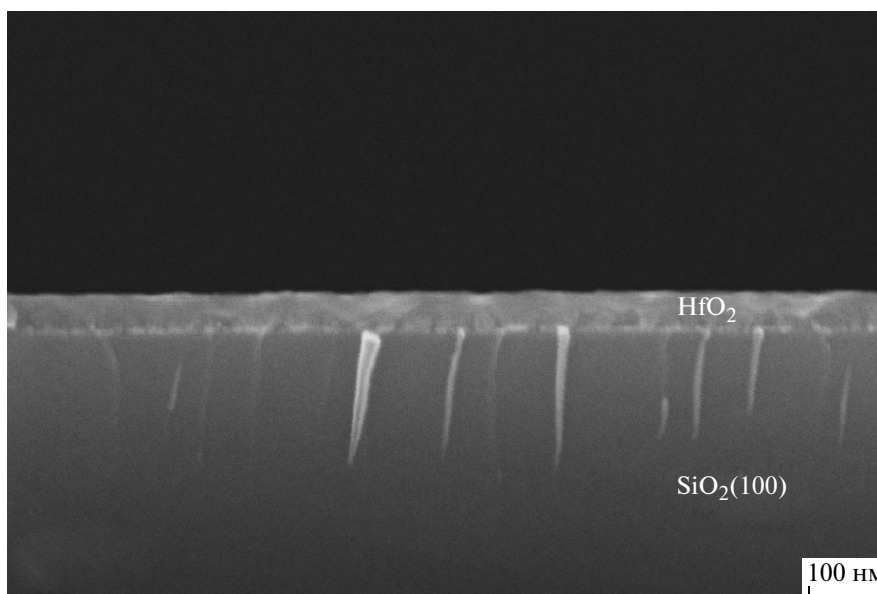


Рис. 2. СЭМ-изображение скола структуры HfO₂(50 нм)/Si (100).

500°C как в атмосфере Ag (см. рис. 3 и рис. 4), так и в атмосфере O₂ (см. рис. 5), наиболее интенсивными рефлексами HfO₂ являются рефлексы, расположенные при 28.5° и 30.8°. Рефлекс при 2θ = 28.5° обусловлен дифракцией от кристаллической плоскости (-111), относящейся к модификации *m*-HfO₂ (PDF № 01-078-0049). Рефлекс при 2θ = 30.8° не принадлежит *m*-HfO₂, в то же время его нельзя отнести к *t*-HfO₂ (PDF № 00-008-0342). Данный рефлекс может принадлежать как модификации *o*-HfO₂ (*o*-HfO₂ (111) в PDF № 01-070-2832), так и *c*-HfO₂ (*c*-HfO₂ (111) в PDF № 00-053-0560). Имеющееся незначительное расхождение по углу 2θ табличных и экспериментальных данных для *c*-HfO₂ может быть объяснено тем, что в первом случае материал HfO₂ является объемным с пара-

метром решетки $d = 0.5095$ нм, а во втором – поликристаллической пленкой. Поэтому положение рефлексов штрих-дифрактограммы соответствующей модификации *c*-HfO₂ вычислялось по формуле Вульфа-Брэггов с параметром решетки $d = 0.5024$ нм. Таким образом, фаза *c*-HfO₂, рассматриваемая в дальнейшем, имеет обозначение *c**-HfO₂. Кроме указанных интенсивных рефлексов при 28.5° и 30.8°, на всех дифрактограммах образцов HfO₂/Si после БТО при 500°C в обоих типах атмосферы отжига присутствуют рефлексы малой интенсивности (поликристаллические рефлексы), принадлежащие фазам *m*-HfO₂, *c**-HfO₂ и *o*-HfO₂.

При повышении температуры процесса БТО до 800°C на дифрактограммах пленок HfO₂, нане-

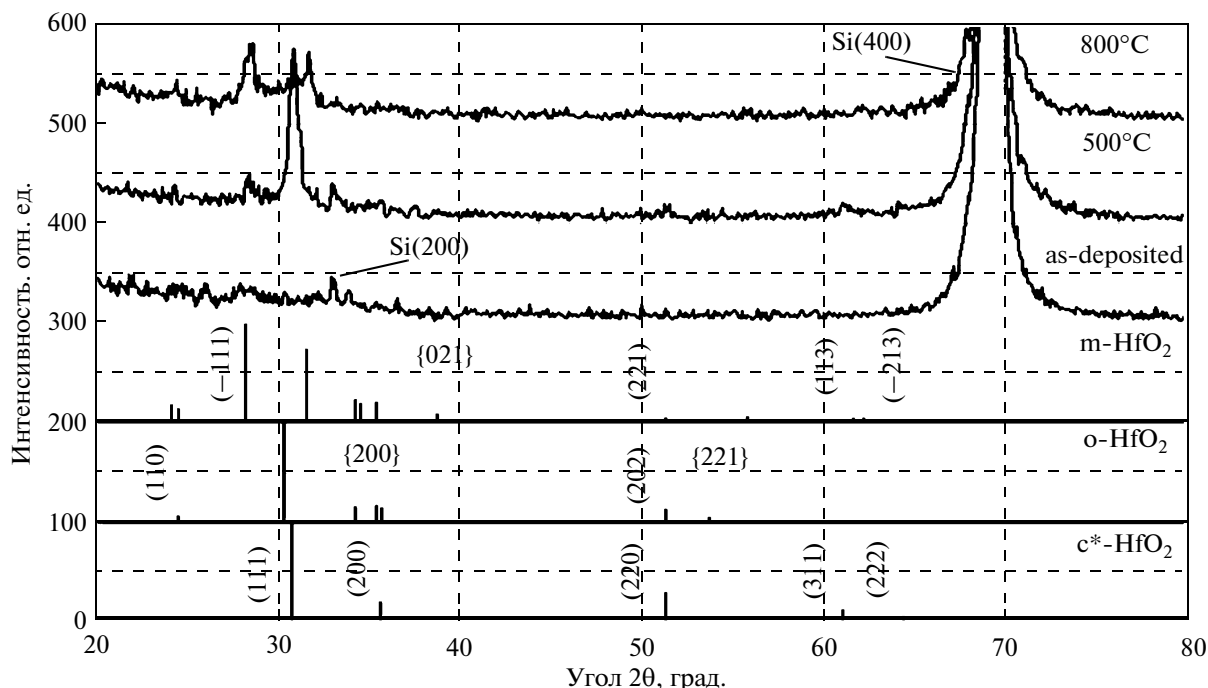


Рис. 3. Дифрактограммы структуры HfO₂/Si (100) в исходном состоянии (as-deposited) и после БТО при 500 и 800°C (нанесение HfO₂ при $U_{bias} = 0$ В; БТО в атмосфере Ar) ($\{hkl\}$ – семейство плоскостей).

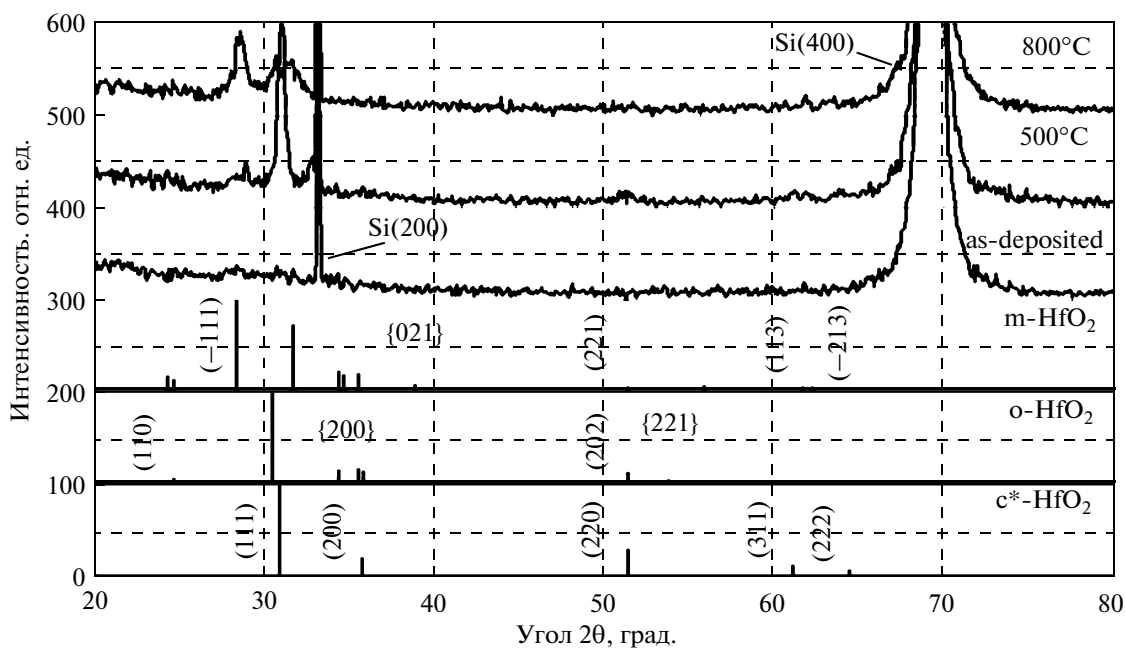


Рис. 4. Дифрактограммы структуры HfO₂/Si (100) в исходном состоянии (as-deposited) и после БТО при 500 и 800°C (нанесение HfO₂ при $U_{bias} = -7$ В; БТО в атмосфере Ar) ($\{hkl\}$ – семейство плоскостей).

сенных при $U_{bias} = 0$ В и $U_{bias} = -7$ В и подвергнутых БТО в атмосфере Ar (см. рис. 3 и рис. 4 соответственно), отмечается следующее. Во-первых, происходит значительное увеличение интенсивности рефлекса при $2\theta = 28.5^\circ$ ($m\text{-HfO}_2$ (-111)).

Во-вторых, имеет место уменьшение интенсивности рефлекса при $2\theta = 30.8^\circ$ ($c^*\text{-HfO}_2$ (111) и/или $o\text{-HfO}_2$ (111)). В-третьих, наблюдается появление интенсивного рефлекса при $2\theta = 31.7^\circ$ ($m\text{-HfO}_2$ (111)). Также происходит понижение ин-

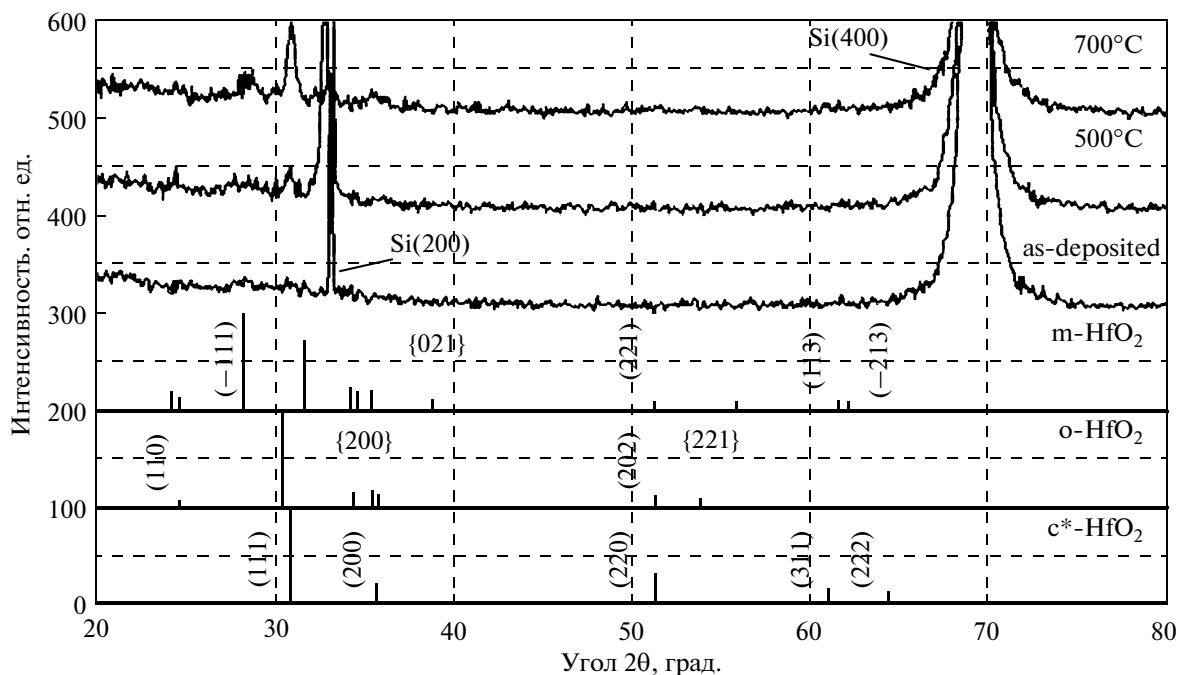


Рис. 5. Дифрактограммы структуры HfO₂/Si (100) в исходном состоянии (as-deposited) и после БТО при 500 и 700°C (нанесение HfO₂ при $U_{bias} = -7$ В; БТО в атмосфере O₂) ($\{hkl\}$ – семейство плоскостей).

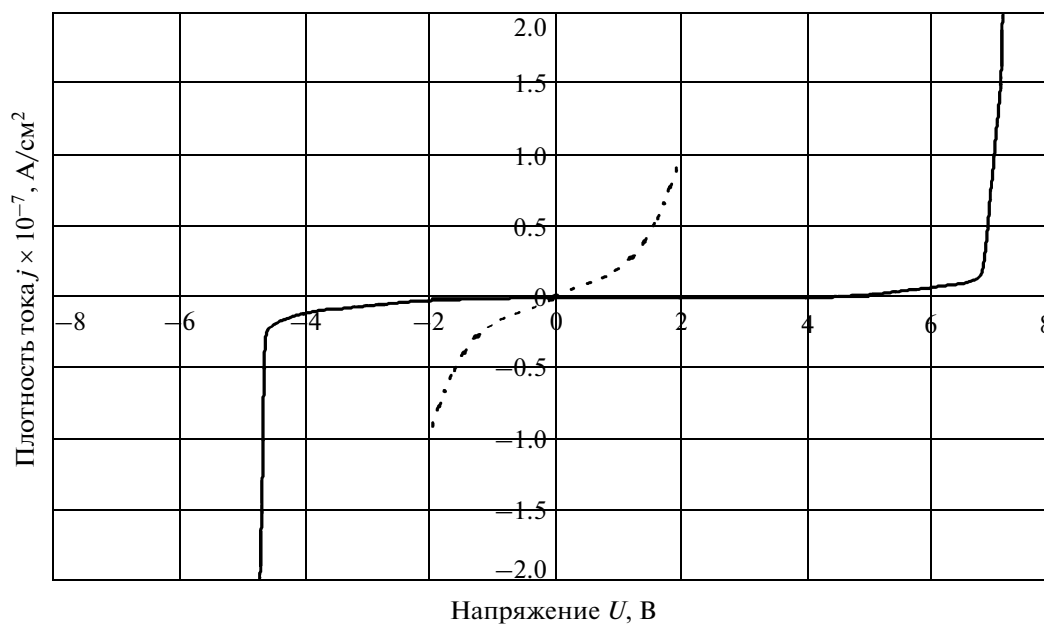


Рис. 6. Вольтамперные характеристики тестовых структур Al/HfO₂/Si (100) в исходном состоянии (пунктирная линия) и после БТО при 700°C (сплошная линия) (нанесение HfO₂ при $U_{bias} = -7$ В; БТО в атмосфере O₂).

тенсивности поликристаллических рефлексов для фаз c*-HfO₂ и o-HfO₂ и их повышение для фазы m-HfO₂. Все вышеуказанное свидетельствует о понижении в данных пленках HfO₂ доли кристаллитов кубической и орторомбической модифика-

ций и повышении доли кристаллитов, принадлежащих моноклинной модификации. Отметим, что аналогичное увеличение m-HfO₂ фазы наблюдалось в работе [12] при увеличении ВЧ-мощности и объяснялось повышением уровня кристал-

личности тонких пленок HfO_2 . Рост количества кристаллитов модификации $m\text{-HfO}_2$ при увеличении температуры отжига пленки HfO_2 также рассмотрен в работе [5]. Это проявлялось в увеличении интенсивности поликристаллических рефлексов при постоянстве интенсивности рефлекса при $2\theta = 30.4^\circ$, относящемся к $o\text{-HfO}_2$ либо $t\text{-HfO}_2$.

Для пленок HfO_2 , нанесенных при $U_{bias} = -7$ В и прошедших БТО в атмосфере O_2 , при повышении температуры отжига от 500 до 700°C рефлекс $m\text{-HfO}_2$ (-111) ($2\theta = 28.5^\circ$) возрастает слабо (см. рис. 5). Однако его интенсивность мала, что свидетельствует о малом содержании фазы $m\text{-HfO}_2$. Интенсивность рефлекса при $2\theta = 30.8^\circ$, и, соответственно, количество кубической или орторомбической фазы HfO_2 возрастает. При этом однозначный выбор в пользу кубической или орторомбической решетки сделать нельзя, поскольку для этого необходимы дальнейшие структурные исследования. Проведенные при выполнении представляемой работы вольтамперные измерения тестовых структур $\text{Al}/\text{HfO}_2/\text{Si}$ (100) показали, что именно для пленок HfO_2 , нанесенных при $U_{bias} = -7$ В и подвергнутых процессу БТО в атмосфере O_2 , характерны наиболее высокие значения напряжения пробоя.

Таким образом, результаты исследований структур HfO_2 (50 нм)/ Si (100) показали, что их структурные и вольтамперные характеристики взаимосвязаны и определяются величиной смещения в процессе ВЧ-МР и условиями последующей термической обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты рентгеноструктурных исследований и измерений ВАХ структур HfO_2 (50 нм)/ Si (100) показали, что кристаллическая структура пленок HfO_2 и их электрические характеристики (напряжение пробоя) взаимосвязаны и определяются в процессе нанесения величиной ВЧ-смещения и условиями последующей термической обработки. Пленки HfO_2 в результате отжига становятся поликристаллическими, где тип преобладающей фазы зависит от температуры и атмосферы процесса БТО. Влияние ВЧ-смещения не было замечено после нанесения пленок, однако оно проявилось после БТО. Для пленок HfO_2 , нанесенных при $U_{bias} = -7$ В и подвергнутых БТО в атмосфере O_2 , напряжение электрического пробоя максимально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khorin I.A., Denisenko Yu.I., Gusev V.N. et al.* Hf-based layers for Cu-metallization / Ed. by Kamil A. Valiev, Alexandr A. Orlikovsky // Int. Conf. on Micro- and Nano-Electronics 2009. Proc. of SPIE. 2010. V. 7521. P. 7521OJ-1-7521OJ-9.
2. *Zhan Mei-Qiong, Zhang Dong-Ping, Tan Tian-Ya et al.* Optical, structural and laser-induced damage threshold properties of HfO_2 thin films prepared by electron beam evaporation // Chin. Phys. Lett. 2005. V. 22, № 5. P. 1246–1248.
3. *Huang A.P., Yang Z.C., Chu P.K.* Hafnium-based high- k gate dielectrics // Advances in Solid State Circuits Technologies (Source: Advances in Solid State Circuits Technologies, Book edited by: Paul K. Chu, ISBN 978-953-307-086-5, pp. 446, April 2010, INTECH, Croatia, downloaded from SCIYO.COM) P. 333–350.
4. *Robertson J.* High dielectric constant oxides // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2004. V. 28. P. 265–291.
5. *Ho M.-Y., Gong H., Wilk G.D. et al.* Morphology and crystallization kinetics in HfO_2 thin film grown by atomic layer deposition // J. of Appl. Phys. 2003. V. 93. № 3. P. 1477–1481.
6. *Смирнова Т.П., Кузнецов Ф.А., Яковкина Л.В. и др.* Получение и характеристика альтернативных диэлектриков на основе HfO_2 для нанoeлектроники нового поколения: [http://rusnanotech08.rusnanoforum.ru/sadm_files/disk/Docs/2/1/1%20\(13\).pdf](http://rusnanotech08.rusnanoforum.ru/sadm_files/disk/Docs/2/1/1%20(13).pdf)
7. *Hackley J.C., Gougousi T.* Properties of atomic layer deposited HfO_2 thin films // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 6575–6583.
8. *Wang Z.J., Kumagai T., Kokawa H. et al.* Crystalline phases, microstructures and electrical properties of hafnium oxide films deposited by sol-gel method // J. of Crystal Growth. 2005. V. 281. P. 452–457.
9. *Hall S., Buii O., Mitrovic I.Z. et al.* Review and perspective of high- k dielectrics on silicon // J. of Telecom. and Inform. Tech. 2007. V. 2. P. 33–43.
10. *Wang L., Fan B., Wang Z. et al.* Effects of substrate temperature on crystallite orientation of HfO_2 thin films // Materials Science-Poland. 2009. V. 27. № 2. P. 547–550.
11. *Рассторгуев А.Ф., Белый В.И., Смирнова Т.П. и др.* Исследование электронной структуры пленок HfO_2 методом фотолюминесценции // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49. № 1. С. 27–36.
12. *Liu Wen-Ting, Liu Zheng-Tang, Tan Ting-Ting et al.* Influence of radio-frequency power on structural and electrical properties of sputtered hafnium dioxide thin films // Chin. Phys. Lett. 2010. V. 27. № 2. P. 027703-1–027703-4.
13. *Luo X., Demkov A.A., Triyoso D. et al.* Combined experimental and theoretical study of thin hafnia films // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 2453144-1–2453144-10.