



# Аппаратное обеспечение вычислительных, телекоммуникационных и управляющих систем

DOI: 10.5862/JCSTCS.224.5

УДК 621.382.323

*А.Ю. Алябьев*

## **ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА ГАФНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ КОМПОНЕНТНОЙ БАЗЫ**

*A.Yu. Aliabev*

### **ATOMIC LAYER DEPOSITION TECHNOLOGY FOR ELECTRONIC COMPONENTS PRODUCTION**

Рассмотрены технологические преимущества процесса атомно-слоевого осаждения, возможное применение при решении проблем дальнейшей миниатюризации и повышения быстродействия полупроводниковых устройств. Описаны результаты проведенного осаждения перспективного материала нанoeлектроники – диоксида гафния различной толщины на кремниевые подложки диаметром 200 и 300 мм. Приведены результаты по формированию многослойных структур с оптимизированными диэлектрическими свойствами – так называемый high-k диэлектрик для создания полупроводниковых интегральных схем. Для созданных образцов представлены результаты измерений диэлектрических характеристик и микроструктурного анализа.

**АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ; ТОНКИЕ ПЛЕНКИ; ПОДЗАТВОРНЫЙ ДИЭЛЕКТРИК; ОКСИД ГАФНИЯ.**

An atomic layer deposition technique provides key advantages for developing more efficient materials with optimized dielectric properties (high-k dielectrics) for various semiconductor device applications (for example, transistors and memory cells). Highly conformal atomic layer deposition of dielectric layers on 200 and 300 mm silicon wafers, especially  $\text{HfO}_2$ , has no alternative in sight for the next generations of microelectronics. Thus, we have examined the growth behavior of Hafnium-based materials and focused on the impact of precursor chemistry and process conditions on the bulk growth behavior and the ALD growth characteristics of ternary oxides. Two different ALD reactor design types and two wafer diameters results were compared. The results of measuring the dielectric properties and a microstructure analysis have been shown and discussed.

**ATOMIC LAYER DEPOSITION; HIGH-K DIELECTRICS; MOSFET; HAFNIUM OXIDE.**

Дальнейшее эволюционное развитие микроэлектроники – это, в первую очередь, разработка технических приемов, позволяющих продолжить миниатюризацию электронных элементов: создание новых видов фотолитографии, переход от планарной технологии изготовления микросхем к объемной, применение новых компонентов. Важнейшим направлением развития

технологии КМОП, например, является создание и внедрение новых, более эффективных диэлектрических материалов для подзатворного диэлектрика полевого транзистора.

В результате масштабирования в сторону уменьшения, с момента создания первых полевых транзисторов на основе кремния, отдельные параметры, в част-

ности толщины диэлектрических слоев, вплотную приблизились к своему физическому пределу. Диоксид кремния безусловно обладает рядом достоинств: выращивается на поверхности кристалла путем высокотемпературного окисления, что позволяет точно контролировать его толщину и однородность; имеет хорошую адгезию с кремниевой подложкой; имеет низкую концентрацию дефектов; обладает высокой химической и термической стабильностью.

Однако при его использовании уменьшение размеров транзисторов сталкивается с принципиальными трудностями. При достижении величиной технологически требуемой толщины диэлектрического слоя значения порядка 3 нм [1], оксид кремния перестает удовлетворять требованиям подзатворного диэлектрика, т. к. ограничения по физической толщине приводят к значительному возрастанию затворных токов утечки. Это приводит к ухудшению стабильности характеристик устройства в целом и снижает его долговечность.

Поэтому традиционный оксид кремния в современных интегральных схемах все чаще заменяют новые материалы с высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости high-k. Эти материалы могут наноситься на поверхности сложной геометрии в виде очень тонких пленок. Пленки оксида гафния, например, полученные методом атомно-слоевого осаждения, уже при толщине 5 Å [2] показывают значения коэффициента диэлектрической проницаемости от 16 до 30 в зависимости от кристаллической формы [3], что превышает аналогичный показатель для оксида кремния (3,9).

В связи с постоянным уменьшением размеров при одновременном повышении уровня интеграции схем большинство традиционных способов осаждения не могут надежно обеспечить получение диэлектрических пленок с соблюдением требований по равномерности, плотности, отсутствию отверстий, трещин и иных дефектов. Как следствие, атомно-слоевое осаждение — ключевой метод благодаря возможности управления структурой пленки при нано-

метровых и субнанометровых толщинах.

В статье представлены многослойные структуры с оптимизированными диэлектрическими свойствами — слоями так называемого high-k диэлектрика для создания полупроводниковых интегральных схем. Основная практическая задача, рассмотренная в статье, — нанесение методом атомно-слоевого осаждения диэлектрических слоев оксида гафния различной толщины на кремниевые подложки диаметром 200 и 300 мм. Оксид гафния является безальтернативным материалом уже при использовании технологий с разрешением менее 45 нм. Поэтому исследования свойств получаемых пленок, оптимизация процесса осаждения и поиск новых исходных материалов принципиальны для дальнейшего повышения характеристик интегральных схем и устройств.

#### **Особенности процесса атомно-слоевого осаждения**

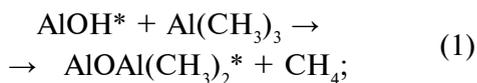
Атомно-слоевое осаждение (АСО) считается методом осаждения, имеющим наибольший потенциал для получения сверхтонких равномерных пленок с возможностью управления их толщиной и составом на атомарном уровне.

В методе АСО используются последовательные, самоограниченные и поверхностно-контролируемые газофазные химические реакции, что дает полный контроль над ростом пленок в нанометровом/субнанометровом масштабе. Вследствие самого физического механизма образования пленок, газы не реагируют до тех пор, пока они не соприкасаются с поверхностью. Это означает, что рост пленки происходит «вверх» от поверхности за счет формирования последовательности атомных слоев. АСО пленки получаются плотными, с отсутствием разрывов, дефектов и микроотверстий. Кроме того, их толщина, структурное и химическое качество могут с высокой точностью контролироваться на уровне слоя [4].

Саморегуляция процесса АСО позволяет достигать практически идеального покрытия рельефа подложки даже при осаждении на наночастицы и на поверхности с нанометровыми неровностями [5]. Получаемая

равномерность толщины пленки и отсутствие дефектов роста — ключевое качество при нанесении диэлектрических покрытий. Принципиальным моментом является и то, что равномерность нанесения покрытия сохраняется при существенном увеличении геометрических размеров подложки, что позволяет обрабатывать несколько подложек одновременно. Так как участвующие в реакциях вещества находятся в газовой фазе, молекулы распределяются по объему равномерно, и соответственно площадь подложки ограничена лишь размерами реактора. Кроме этого, временное разделение двух реакций не позволяет молекулам компонентов прореагировать между собой с образованием гранулированных пленок на поверхности подложки.

В качестве типового примера процесса атомно-слоевого осаждения рассмотрим процесс осаждения пленки  $Al_2O_3$ . Осаждение пленки  $Al_2O_3$  обычно проводится с использованием триметилалюминия (ТМА) и воды. Поверхностные реакции могут быть описаны следующей парой выражений:



где \* обозначены осажденные на поверхности молекулы.

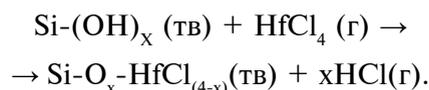
Многokrратно повторяя поверхностные реакции можно получить практически линейную зависимость толщины пленки от количества циклов. Основные производители оборудования для атомно-слоевого осаждения (Picosun, Veeco, Oxford Instruments) гарантируют разброс толщин в пределах  $< \pm 1\%$  при осаждении, например, оксида алюминия на подложке диаметром 200 мм.

Отсутствие дефектов и равномерность покрытия пленок также может быть подтверждена их электрическими свойствами. Пленки оксида алюминия толщиной порядка 5 нм, полученные в результате приведенной выше реакции осаждения, например, показывают значение коэффициента диэлектрической проницаемости на уровне 7,5–8. На вольт-амперных характеристиках

таких диэлектрических слоев отмечается низкий уровень утечки —  $10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>. Нарастание тока с увеличением приложенного напряжения, обусловленное туннелированием, также показывает отсутствие дефектов структуры пленки [6].

### Технология осаждения оксида гафния и экспериментальные методы

Работа проводилась в два этапа: изготовление образцов методом АСО и затем измерение их характеристик. Рассмотрим технологическую карту атомно-слоевого осаждения диоксида гафния. Кремниевые подложки диаметром 200 и 300 мм предварительно очищались в растворе соляной кислоты и помещались в раствор плавиковой кислоты для создания на поверхности кремния гидроксильных групп. Далее осуществлялось тепловое атомно-слоевое осаждение оксида гафния при температуре 300 и 450 °С с использованием тетрахлорида гафния и воды в качестве прекурсоров:



Тетрахлорид гафния — наиболее распространенный металлоорганический прекурсор для осаждения оксида гафния на поверхности кремния. В качестве окислителя помимо воды может использоваться озон или перекись водорода.

Для определения характеристик пленок применялось несколько экспериментальных методик. Толщина пленок контролировалась с помощью спектрального эллипсометра. Использовался эллиптически поляризованный свет ксеноновой лампы в диапазоне 250–800 нм. Измерялись величины коэффициента преломления, волновое число и фазовый сдвиг. Рентгеновская электронная микроскопия использовалась в качестве количественного метода исследования, позволяющего определять элементный состав, эмпирическую формулу, химические и электронные состояния компонентов внутри образца. Дифракция рентгеновских лучей применялась для определения параметров кристаллической структуры. Вторичная ион-массовая спек-

троскопия применялась как метод разрушающей диагностики локального атомарного, изотопного и молекулярного состава образца. Измерения электрических свойств и прочностных показателей осуществлялись путем снятия вольт-амперных характеристик при различных значениях напряжения смещения и плотности тока.

### Результаты и обсуждение

Для осаждения на подложки диаметром 200 мм использовался комплекс PICOSUN™ R-200 с реакционной камерой типа shower head. Данный реактор оптимизирован для исследований, разработки технологии и пилотного производства. Конструкция камеры позволяет осаждать пленки на подложки, трехмерные объекты и пористые материалы.

Подложки диаметром 300 мм помещались в машину ASM™ Polygon 8300 с реактором ASM Pulsar 3000 типа cross-flow. Реакционная камера с горячими стенами, ламинарность потока и быстрое переключение источников газа позволили добиться равномерности толщины на уровне 1 А.

Различные толщины пленок были получены последовательным применением алгоритма осаждения, состоящего из 24, 44 и 69 циклов повторения импульсов прекурсоров. Осаждение осуществлялось при температуре подложки 300 °С. Контроль толщины получаемой пленки осуществлялся прямо в ходе осаждения методом спектральной эллипсометрии в 49 точках (рис. 1 и 2).

После осаждения образцы помещались в печь и отжигались при температуре 800 °С для достижения высокой степени кристалличности пленки оксида гафния.

Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии проводилось на установке ThermoFisher Theta 300i. Результаты приведены на рис. 3. Образцы показали почти линейную зависимость толщины пленки от количества циклов осаждения. Остаточные следы радикалов хлора были обнаружены только на чистой подложке, взятой для сравнения. Они обусловлены применением соляной кислоты для предварительной очистки поверхности. Сигналы, соответствующие азоту, получены, вероятно, в связи с наличием остатков

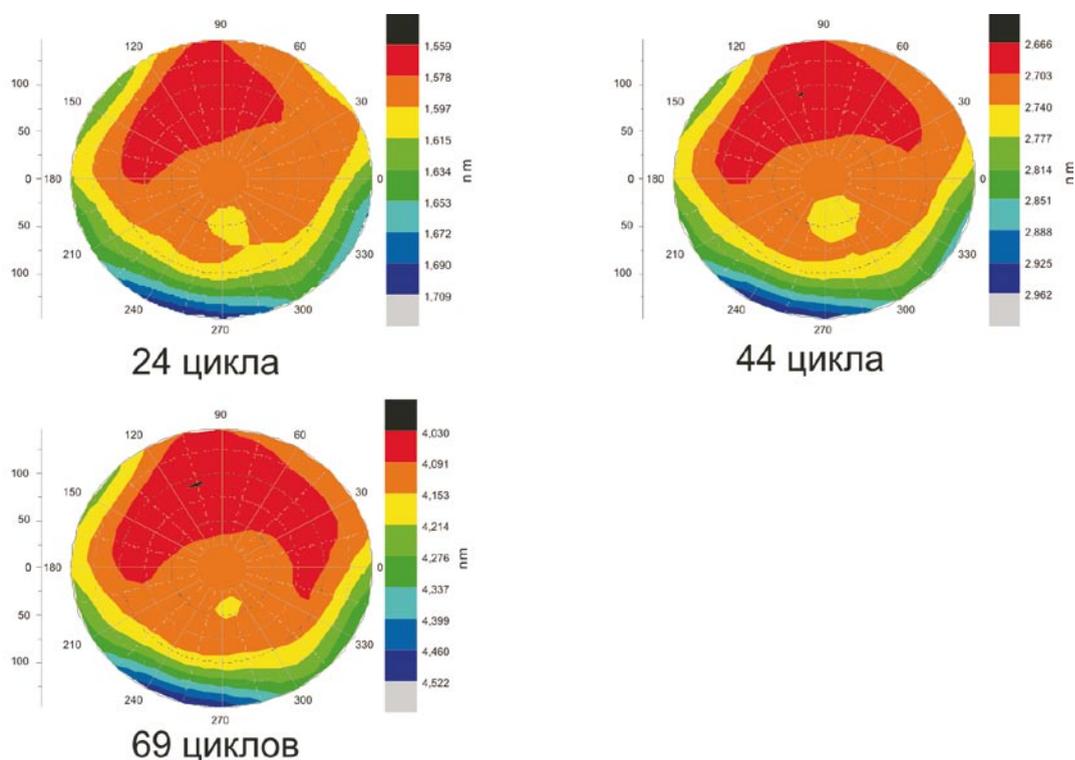


Рис. 1. Распределение толщины пленки оксида гафния (подложка 300 мм)

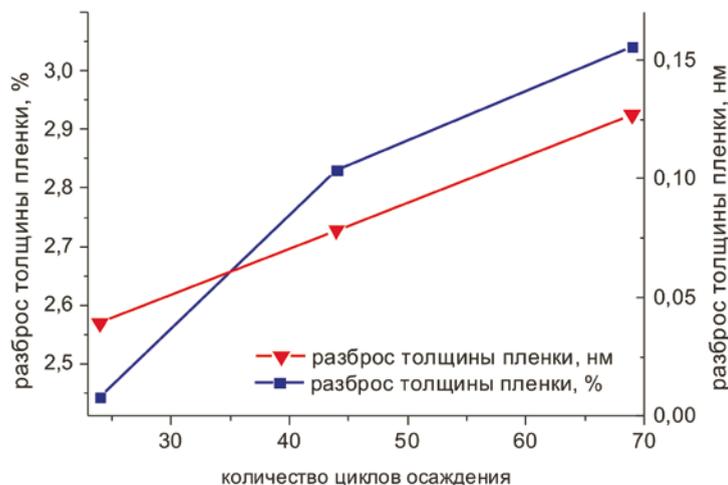


Рис. 2. Отклонение толщины пленки оксида гафния от средней величины (подложка 300 мм)

органических загрязнений на поверхности подложки даже после очистки. Наилучшая стехиометрия оксида гафния наблюдалась для образца, соответствующего алгоритму осаждения из 69 повторений.

Дифракция и преломление рентгеновских лучей наблюдались в приборе Bruker D8 Discover с медным анодом и системой параллельных коллиматоров. Измерения показали высокую степень кристаллизации пленки оксида гафния. В основном присутствует моноклинная фаза, однако даже после отжига в пленке присутствуют области кубической фазы. Экспериментальная кривая для плоскости (100) хорошо корре-

лирует с вычисленной по формуле Дебая расчетной кривой для трехслойной пленки: 32 нм  $\text{HfO}_2$  / 1 нм  $\text{SiO}_2$  / Si (см. рис. 4).

Подложки диаметром 200 мм исследовались во времяпролетном масс-спектрометре ION-TOF ToF-SIMS 300R. Пластина разрезалась на несколько небольших частей, половина помещалась в печь и отжигалась, вторая – нет. Затем образцы подвергались бомбардировке первичными ионами в условиях сверхглубокого вакуума. Первичные ионы выбивали из образца нейтральные и заряженные частицы, которые затем анализировались масс-спектрометром. В зависимости от энергии облучающих ионов были

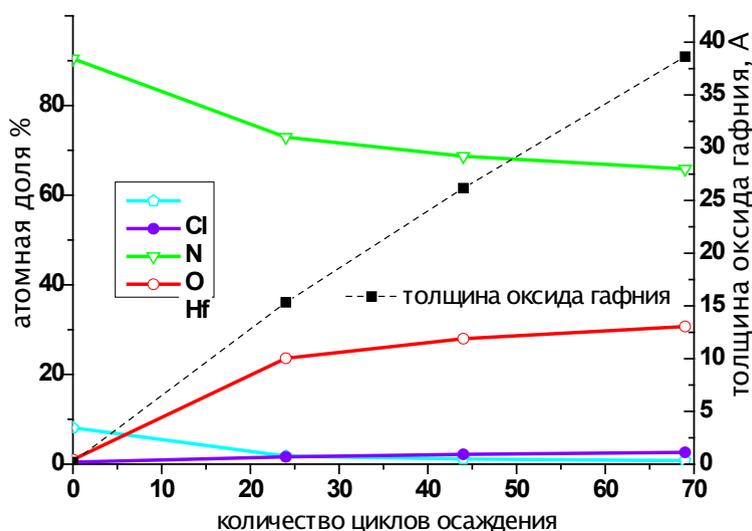


Рис. 3. Спектры рентгеновских фотоэлектронов (образцы 300 мм)

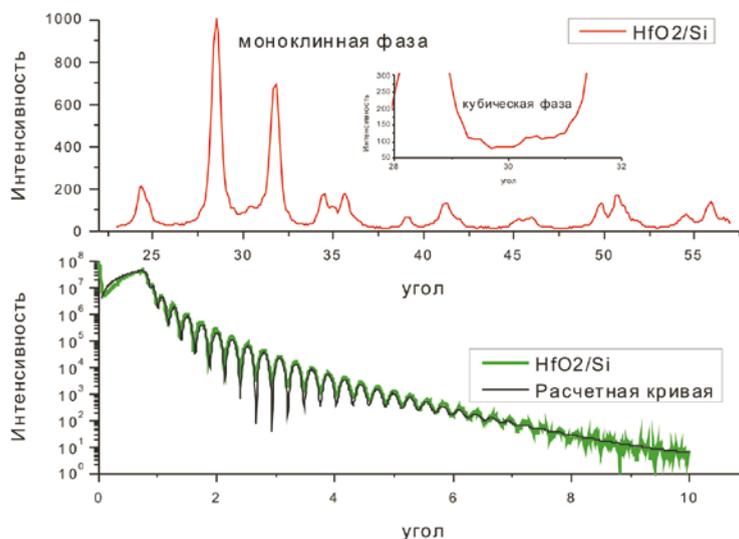


Рис. 4. Дифракция рентгеновских лучей (образцы 300 мм)

получены спектры поверхностных слоев и структура образца вплоть до глубины 20 нм. Ожидаемые атомные доли компонентов получены экспериментально, соотношение элементов соответствовало стехиометрическим коэффициентам оксида гафния (рис. 5). Наблюдался профиль пленки оксида  $\text{HfO}_2$  без островков и центров нуклеации, отмечалась шероховатость исходной подложки. Отличия между образцами, подвергавшимися отжигу и не подвергавшимися, оказались незначительными. Это связано с изначально высокой степенью кристалличности образцов, полученных в реакторе Picosun при более высокой температуре (осаждение при  $450^\circ\text{C}$ ).

Для оценки электрических свойств образцов на них методом газовой эпитаксии наносился слой  $\text{TiN}$ , а затем методом молекулярно-пучковой эпитаксии — электроды из  $\text{Ni}$ . Полуавтоматическое снятие вольт-амперных характеристик проводилось в диапазоне температур от минус  $10^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$ . Получен ток утечки менее  $1,6 \cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup> для образца подложки с осажденными 69 монослоями. Результаты измерения диэлектрических свойств пленок приведены на рис. 6.

Пленки оксида гафния были нанесены методом термического атомно-слоевого осаждения с использованием в качестве

прекурсоров тетрахлорида гафния  $\text{HfCl}_4$  и воды при температуре 300 и  $450^\circ\text{C}$  (подложки диаметром 300 и 200 мм соответственно). Получены сравнимые результаты для обоих типов реакторов осаждения. Проанализирован режим нанесения пленок для стабилизации моноклинной кристаллической фазы с более высоким показателем коэффициента диэлектрической проницаемости. Описано влияние отжига на кристаллическую структуру пленки, 93 % пленки имеет моноклинную кристаллическую решетку после быстрого отжига при  $800^\circ\text{C}$ . Измерения электрических характеристик показали очень низкие токи утечки и хорошую прочность пленки. Отмечены незначительные отклонения в толщине пленки на краях подложек — в пределах 5 % от толщины слоя (см. рис. 1).

Полученные результаты подтверждают перспективность метода атомно-слоевого осаждения для производства элементов электронной компонентной базы по технологии КМОП при осаждении диэлектрических слоев для устранения туннельного эффекта при уменьшении размеров подзатворного диэлектрика до 1 нм и меньше.

Кроме этого, рассмотренные нами материалы могут найти применение при создании конденсаторов для ячеек памяти с характерным размером менее 100 нм. Оксид гафния с улучшенными диэлектрическими

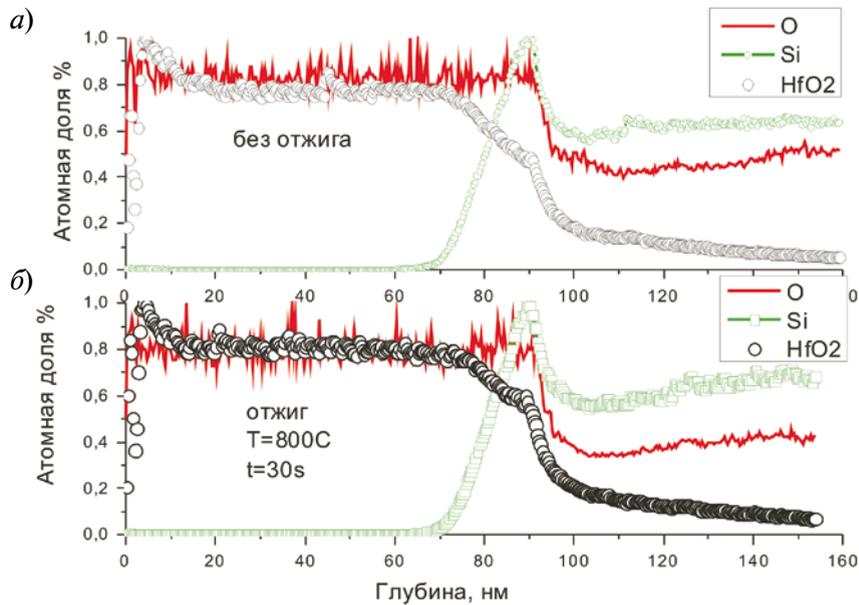


Рис. 5. Масс-спектр вторичных ионов (разрез подложки 200 мм):  
*a* – без отжига; *b* – с отжигом

свойствами может применяться для производства ячеек памяти на пьезо- и ферроэлектрическом эффекте.

Процесс атомно-слоевого осаждения дает возможность получить высококачественные затворные стеки на Ge, совместимые с геометрией транзисторов с трехмерной структурой затвора, что позволит уменьшать размеры элементов для создания логических интегральных схем с низким энергопотреблением. Использование плазмостимули-

рованного АСО обеспечивает гибкость в создании требуемых свойств границ слоев материалов в тонкопленочных структурах на атомном уровне, необходимую для следующего поколения высококачественных германиевых FinFET-транзисторов.

Если говорить о перспективах применения технологии атомно-слоевого осаждения в целом, то они практически безграничны для создания современной электронной компонентной базы: микро- и нанoeлектро-

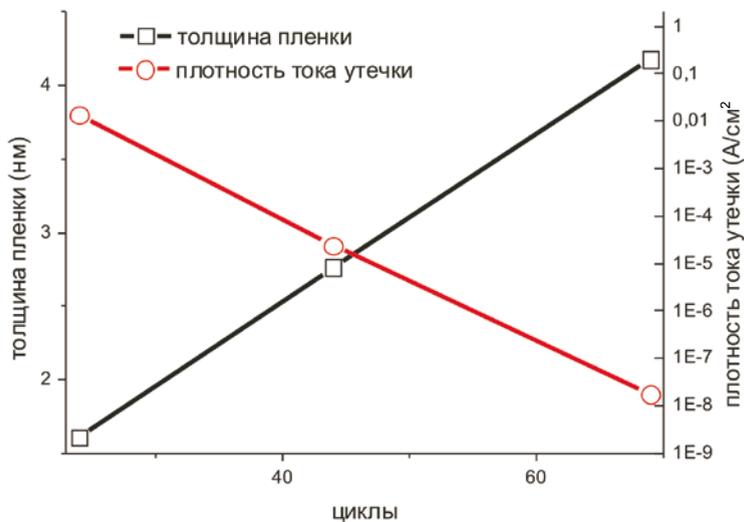


Рис. 6. Зависимость тока утечки от толщины пленки (подложка 300 мм)  
 (-□-) толщина пленки; (-○-) плотность тока утечки

механические системы (МЭМС и НЭМС), СБИС, сенсоры, оптоэлектроника, солнечные элементы, головки чтения для жестких дисков, технология 3D (VIA, TSV). Стоит отметить и относительно новое направление развития светодиодов – органические светодиоды. В то время как в традиционных светодиодах излучение генерируется с помощью неорганических полупроводниковых материалов, в органических излучение возникает в слоях полимерных материалов при их подключении к источнику электричества. Важным фактором, влияющим на работу таких светодиодов, являются тонкие, прозрачные слои проводящих оксидов. При этом важно обеспечить высочайшее качество технологического процесса осаждения. И именно технология АСО позволяет наносить пленки и герметичные

покрытия на полимерные слои и металлические фольги. Кроме этого, технология атомно-слоевого осаждения позволяет получать многослойные структуры в одном технологическом цикле, где число слоев каждого из материалов может точно регулироваться. Это очень важно для создания наноламинатов и других искусственных материалов, которые используются для создания диэлектрических зеркал, для защитных слоев, предотвращающих протекание коррозионных процессов. Применение АСО для создания стабильных светоизлучающих органических полевых транзисторов с высоким квантовым выходом люминесценции и регулируемым спектром излучения в видимом диапазоне длин волн (400–650 нм), особенно важно для создания алфавитно-цифровых дисплеев нового поколения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groner M.D., Elam J.W., Fabreguette F.H., George S.M. Electrical characterization of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates *Thin Solid Films*. 2002. 413. P. 186.
2. Robertson J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors // *Reports on Progress in Physics*. 2006. No. 69. Pp. 327–396.
3. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. High-κ gate dielectrics: Current status and materials

- properties considerations // *J. of Applied Physics*. 2001. No. 89(10). Pp. 5243–5275.
4. George S.M. Atomic Layer Deposition: An Overview // *Chem. Rev.* 2010. No. 110. Pp. 111–131.
  5. Sicard E. Introducing 65 nm technology in Microwind3. *Microwind application note*. 2006.
  6. McCormick J.A., Cloutier B.L., Weimer A.W., George S.M. Rotary reactor for atomic layer deposition on large quantities of nanoparticles // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2007. No. 25. Vol. 67.

#### REFERENCES

1. Groner M.D., Elam J.W., Fabreguette F.H., George S.M. *Electrical characterization of thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates* *Thin Solid Films*, 2002, 413, P. 186.
2. Robertson J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports on Progress in Physics*, 2006, No. 69, Pp. 327–396.
3. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. High-κ gate dielectrics: Current status and materials

- properties considerations, *Journal of Applied Physics*, 2001, No. 89(10), Pp. 5243–5275.
4. George S.M. Atomic Layer Deposition: An Overview, *Chem. Rev.*, 2010, No. 110, Pp. 111–131.
  5. Sicard E. *Introducing 65 nm technology in Microwind3. Microwind application note*, 2006.
  6. McCormick J.A., Cloutier B.L., Weimer A.W., George S.M. Rotary reactor for atomic layer deposition on large quantities of nanoparticles, *Journal Vac. Sci. Technol. A*, 2007, No. 25, Vol. 67.

---

АЛЯБЬЕВ Алексей Юрьевич – ассистент кафедры интегральной электроники Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.  
E-mail: alyabjev\_au@mail.ru

ALIABEV Aleksei Yu. *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*.  
195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia.  
E-mail: alyabjev\_au@mail.ru