

УДК 621.382

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ $\text{HfO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ © 2011 Л.В. Яковкина^{1*}, Т.П. Смирнова¹, В.О. Борисов¹, С. Джонг-Хван²,
Н.Б. Морозова¹, В.Н. Кичай¹, А.В. Смирнов¹¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Отделение информатики и технологии электронных материалов, Пай Чай университет, Дайджеон, 302-735, Корея

Статья поступила 29 ноября 2010 г.

В работе приводятся результаты исследования химического строения и структуры тонких пленок $(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$. Пленки были получены методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) из комплексных соединений 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат гафния $(\text{Hf}(\text{thd})_4)$ и 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат скандия $(\text{Sc}(\text{thd})_3)$. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной (ИК) спектроскопии показано, что в зависимости от содержания скандия в пленках структура их меняется от моноклинной к кубической. Из вольт-емкостных зависимостей тестовых структур $\text{Al}/(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$ была определена диэлектрическая проницаемость пленок. Для пленок кубической структуры $k = 21$, для пленок моноклинной структуры $k = 9$.

Ключевые слова: тонкие пленки, двойные оксиды, осаждение из газовой фазы.

ВВЕДЕНИЕ

Продолжающаяся миниатюризация электронных устройств на базе структур металл—диэлектрик—полупроводник (МДП) привела к необходимости замены SiO_2 , как затворного диэлектрика, на диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью (так называемые high- k диэлектрики). Эти работы главным образом сфокусированы на использовании оксидов редких и редкоземельных элементов [1—5]. Наибольший интерес проявляется к пленкам на основе диоксида гафния [6].

Оксид гафния обладает полиморфизмом [7]. В объемном состоянии для него известны три модификации: моноклинная, тетрагональная и кубическая. Диэлектрическая проницаемость (k) диоксида гафния моноклинной модификации $k = 16$, кубической $k = 26\text{—}29$ и тетрагональной $k = 28\text{—}70$ [8]. В тонких пленках HfO_2 в зависимости от условий синтеза могут наблюдаться все эти модификации. Это означает, что пленки HfO_2 с тетрагональной или кубической структурой могут быть использованы в качестве high- k затворного диэлектрика без введения в технологию новых материалов. В ряде работ показано, что в пленках кубическая модификация может быть стабилизирована при сравнительно низких температурах ($T < 600$ °С) легированием HfO_2 элементами редких и редкоземельных металлов (РЗЭ) [4, 9—12]. В этом ряду система Sc—Hf—O является одной из тех, которая представляет интерес для получения диэлектрика с более высоким, чем у HfO_2 , значением диэлектрической проницаемости. Одним из базовых процессов в технологии интегральных устройств является химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Для получения пленок HfO_2 и $(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ в качестве исходных веществ в этих процессах используются летучие комплексные соединения гафния и скандия.

* E-mail: yakovk@niic.nsc.ru

В литературе количество публикаций по результатам исследования пленок HfO_2 , легированных скандием, ограничено [11, 13—15]. Связано это с тем, что исследование структуры пленок толщиной <100 нм на подложке толщиной ~300 мкм представляет определенные сложности. Метод высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии трудоемкий, так как требует специальной подготовки образца, включающей удаление подложки. Поэтому чаще используется экспрессный и неразрушающий метод рентгенофазового анализа [12—15]. К сожалению, рентгенограммы высокодисперсных тонких пленок показывают малое число только наиболее интенсивных рефлексов (3—4). Поэтому полученные данные о структуре этих пленок неоднозначны. Важным также является установление концентрационных границ, в пределах которых образуются и устойчивы пленки $(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ с кубической структурой. Поэтому актуальным является расширение знаний о свойствах и структуре этих материалов.

Целью данной работы является исследование химического состава и структуры пленок на основе двойных оксидов $(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ из β -дикетонатных производных скандия и гафния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки $(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ были получены методом CVD на подложках Si(100) после химического полирующего травления. Толщина естественного оксида на поверхности кремния составляла 1,0—1,5 нм. В качестве прекурсоров использовались 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат гафния $(\text{Hf}(\text{thd})_4)$ и 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат скандия $(\text{Sc}(\text{thd})_3)$, синтезированные нами по методике [16]. Предварительно чистоту синтезированных соединений подтвердили данными элементного анализа, ^1H ЯМР спектроскопии, анализом на микропримеси по точкам плавления. Давление в реакторе в процессе синтеза составляло 40 Па, температура в зоне осаждения 600 °С, источника гафния 160 °С, источника скандия 120 °С (первая серия образцов) и 105 °С (вторая серия образцов).

Характеризацию пленок выполняли следующими методами: эллипсометрия (ЛЭФ-3М, $\lambda = 632,8$ нм) — для измерения толщины и показателя преломления; РФА ($\lambda = 1,5405$ Å) с использованием синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН) — для изучения структуры; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ-JEOL JSM 6700F) — для исследования морфологии поверхности пленок; энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС-JEOL ISM 6700F), рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС-VG ESCALAB HP) — для анализа состава слоев, ИК (Scimitar FTS-2000) и КР спектроскопия (SPEX) для исследования химического строения пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав пленок. На рис. 1 показано распределение элементов по толщине пленки серии 2, полученное методом РФЭС, при ее травлении в процессе анализа ионами аргона. Эти данные свидетельствуют о том, что в состав пленок входят Hf, Sc и O. Кроме того, на поверхности пленки наблюдается заметное количество углерода. Концентрация углерода резко падает после нескольких минут ионного травления, что подтверждает его поверхностную локализацию.

Как можно заметить (см. рис. 1), поверхность обогащена Sc. До ионного травления атомное соотношение $[\text{Sc}]/[\text{Hf}] = 0,28$, в процессе последующего травления пленки это соотношение колеблется в пределах от 0,057 до 0,069. Данный разброс определяется точностью метода РФЭС. После 20 мин ионного травления в спектрах появляются линии Si, свиде-

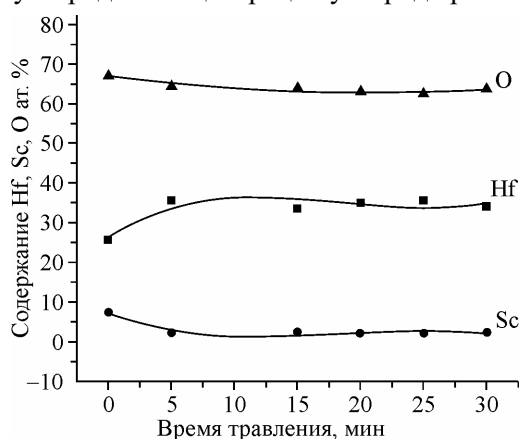


Рис. 1. Распределение элементов по толщине пленки серии 2, полученное методом РФЭС, при ее травлении в процессе анализа ионами аргона

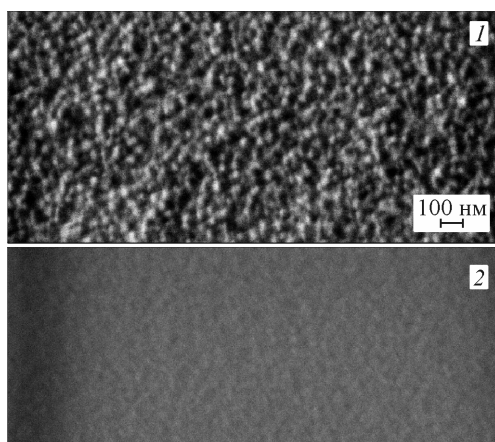


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок серии 1 и 2, полученные методом СЭМ

Морфология пленок. На рис. 2 приводятся микрофотографии поверхности пленок, полученные методом СЭМ, из которых следует, что пленки серий 1 и 2 имеют существенно различную морфологию. Поверхность пленок серии 1 — однородная, нанокристаллическая, с размером зерен ~6 нм и более (см. рис. 2, 1). Поверхность пленок второй серии аморфизирована (см. рис. 2, 2).

ИК спектроскопия. На рис. 3 показаны типичные ИК спектры пленок. В спектрах пленок второй серии наблюдаются колебательные моды при частотах 410, 510 и 770 см^{-1} , характерных для моноклинной структуры HfO_2 [11, 15], а также моды с максимумами при 1097, 2860 и 2930 см^{-1} , которые могут быть отнесены к группам Si—O , —CH_2 и —CH_3 соответственно [17, 18]. Появление пика при 1097 см^{-1} связано с окислением кремниевой подложки в процессе синтеза пленки диэлектрика, а углеродводородных групп — с неполным превращением исходных веществ. В спектрах пленок серии 1 мода при 770 см^{-1} отсутствует, но появляется мода при 640 см^{-1} , которую относят к кубической фазе HfO_2 , легированной скандием [11, 15]. Полученные данные показывают, что увеличение концентрации скандия в пленках приводит к модификации структуры HfO_2 . Для определения состояния углерода в пленках была привлечена КР спектроскопия. В КР спектрах отсутствовали колебательные моды G и D , характерные для включений углерода со структурой упорядоченного и разупорядоченного графита [19, 20]. Таким образом, углерод в пленках присутствует только в виде групп —CH_2 и —CH_3 .

Структура пленок. На рис. 4 показаны характерные дифрактограммы пленок HfO_2 серий 1 и 2. Как видно из этого рисунка, дифрактограмма пленок первой серии (с содержанием скандия на уровне 10 ат.%) отличается от дифрактограммы образцов серии 2 и наиболее близка к дифрактограмме тройного соединения кубической структуры (4). Сравнение дифрактограмм 1 и 2 показывает, что для рефлексов пленок серии 2 наблюдается увеличение ширины на полувысоте (FWHM) в ~2 раза, что указывает на их большую дисперсность и соответствует данным СЭМ (см. рис. 2). Дифрактограмма пленки серии 2 (с содержанием скандия ~2 ат.%) имеет сходство с дифрактограммами 3 [21] и 6 на рис. 4, но содержит значительно меньшее количество пиков, что, по-видимому, обусловлено различием в текстуре. Различия в текстуре пленок в зависимости от условий их получения нами было установлено ранее [22]. Из этого следует, что введение скандия в HfO_2 на уровне 2 ат.% сохраняет моноклинную модификацию пленки. При содержании скандия на уровне 10 ат.% наблюдается переход структуры пленки из моноклинной в кубическую. Используя дифрактограммы пленок серии 1, была проведена оценка параметра решетки с использованием программных пакетов Powder-2 [23]. Эта оценка дает основание полагать, что пленка имеет кубическую структуру с параметром решетки $a = 5,05 \text{ \AA}$. Полученное значение параметра решетки совпадает с приведенным в работе С. Адельмана с соавторами [13]. Более детальный анализ затруднен, поскольку дифрактограммы, записанные с пленок толщиной $d < 100 \text{ нм}$, показывают только 3-4 наиболее интенсивных рефлекса.

Содержание Sc, Hf, O (ат.%) для пленок 1 и 2 серий

Серия образцов	Количество образцов	Sc	Hf	O
1	8	10,4±1,8	27,2±2,5	62,4±4,5
2	12	2,0±0,6	35,0±2,0	63,3±3,8

тельствующие об удалении основной массы пленки. Образцы, на которых были определены концентрации элементов методом РФЭС, были использованы для калибровки метода ЭДС, который, являясь экспрессным и неразрушающим, в последующем использовался для количественного анализа элементов в пленках. Результаты определения содержания Hf, Sc и O в исследуемых пленках приведены в таблице.

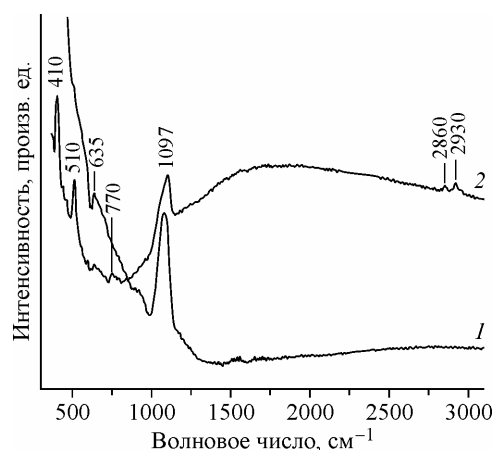


Рис. 3. ИК спектры пленок первой и второй серий

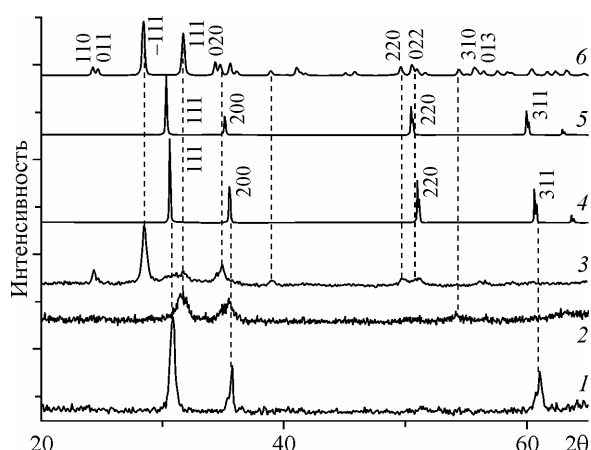


Рис. 4. Дифрактограммы 1, 2 пленок из серий 1, 2 соответственно, 3 — пленка HfO_2 , полученная из $\text{Hf}(\text{dpm})_4$, 4 — тройного соединения кубической модификации (PDF No.22-1311), 5 — HfO_2 кубической модификации (PDF No.53-033) и 6 — HfO_2 моноклинной модификации (PDF No.5-738)

Таким образом, данные ИК спектроскопии и РФА позволяют заключить, что введение скандия в пленку HfO_2 на уровне 10 ат.% модифицирует структуру из моноклинной в кубическую.

С целью установления влияния структуры на диэлектрическую проницаемость полученных пленок были изготовлены тестовые структуры $\text{Al}/(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}/\text{Si}$. Из их вольт-емкостных характеристик были определены значения диэлектрической проницаемости полученных пленок. Для пленок кубической структуры (серия 1) она составила $k = 21$, что выше, чем для моноклинной модификации HfO_2 ($k \leq 16$) и кубической модификации Sc_2O_3 ($k \leq 14$). Для пленок второй серии $k = 9$. Таким образом, изменение структуры пленок HfO_2 при легировании скандием приводит к увеличению диэлектрической проницаемости материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диэлектрические пленки $(\text{HfO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ были синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы с использованием β -дикетонатных производных гафния и скандия. Методами РФЭС, РФА, СЭМ, ИК и КР спектроскопии установлено химическое строение и структура пленок, образующихся в данной системе. Показано, что легирование оксида гафния скандием на уровне 2 ат.% не изменяет моноклинную модификацию пленки HfO_2 . При содержании $\text{Sc} \sim 10$ ат.% получают нанокристаллические пленки кубической структуры. Изменение структуры пленок HfO_2 при легировании скандием приводит к увеличению диэлектрической проницаемости материала.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. В.В. Каичева и к.х.н. Е.А. Максимовского за получение данных методами РФЭС и ЭДС.

Работа поддержана грантом СО РАН № 97.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ono H., Katsumata T. // Appl. Phys. Lett. – 2001. – **78**, N 13. – P. 1832.
2. Kwo J., Hong M., Kortan A.R. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – **77**, N 1. – P. 130.
3. Lopez J., Roeckerath M.L., Heeg T. et al. // ECS Trans. – 2007. – **11**, N 4. – P. 311.
4. Myllimaki P., Roeckerath M., Putkonen M. // Appl. Phys. A. – 2007. – **88**, N 4. – P. 633.
5. Thomas R., Ehrhart P., Laysberg M. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – **89**. – P. 232902.

6. *Baklanov M., Green M., Maex K.* Dielectric Films for Advanced Microelectronics. – John Wiley and Sons, LTD. – 2007.
7. *Zhao X., Vanderbilt D.* // *Phys. Rev.* – 2002. – **65**. – P. 233106.
8. *Rignanese G.M.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – **17**. – R357.
9. *Dai J.Y., Lee P.F., Wong K.H. et al.* // *J. App. Phys.* – 2003. – **94**, N 2. – P. 912.
10. *Козик В.В., Борило Л.П.* // *Журн. неорг. химии.* – 2009. – **54**, № 6. – С. 883.
11. *Hardy A., Adelman C., Van Elshosht S. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – **255**. – P. 7812.
12. *Wagner M., Heeg T., Schubert J. et al.* // *Solid State Electron.* – 2006. – **50**. – P. 58.
13. *Adelmann C., Lehnen P., Van Elshocht S. et al.* // *Chem. Vap. Deposit.* – 2007. – **13**. – P. 567.
14. *Adelmann C., Sriramkumar V., Van Elshocht S. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – **91**. – P. 162902.
15. *Brize V., Terenoir F., Matko I. et al.* // *ECS Trans.* – 2008. – **13(1)**. – P. 157.
16. *Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Куратьева Н.В. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2005. – **46**, № 6. – С. 1075.
17. *Nakamura M., Mochizuk J., Usami K. et al.* // *Sol. St. Commun.* – 1984. – **50**, N 12. – P. 1079.
18. *Корсун В.П., Костромина Н.А.* // *Укр. хим. журн.* – 1983. – **49**, № 6. – С. 577.
19. *Martinez F.L., Toledano-Luque M., Gaqndia J.J.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – **40**. – P. 5256.
20. *Ferrari A.C., Robertson J.J.* // *Phys. Rev. B.* – 2000. – **61**, N 20. – P. 14095.
21. *Яковкина Л.В., Кичай В.Н., Смирнова Т.П. и др.* // *Неорг. матер.* – 2005. – **41**, № 12. – С. 1.
22. *Смирнова Т.П., Каичев В.В., Яковкина Л.В. и др.* // *Неорг. матер.* – 2008. – **44**, № 9. – С. 1086.
23. *Dragoe N.* Powder for Windows 98, version 2.0(<http://www.chem.t.u.-tokyo.ac.jp/appchem/labs/kitazawa/dragoe/>)