

**ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ
МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МОСVD В СИСТЕМЕ ZrO_2-HfO_2** **Р.А. Шутилов¹, Е.А. Максимовский¹, П.С. Поповецкий¹, И.В. Корольков¹,
А.А. Гисматулин², И.К. Игуменов¹**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: shutilov@niic.nsc.ru

²*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила
15.04.2024**С доработки
21.06.2024**Принята к публикации
25.06.2024*

Методом импульсного химического осаждения из газовой фазы с использованием летучих металлоорганических прекурсоров получены оксидные пленки ZrO_2-HfO_2 . Показано, что способ организации реакционного пространства оказывает влияние на морфологию, толщину и равномерность получаемого покрытия. Установлено, что при дозировании паров прекурсора и газа-реактанта в реактор через разработанную ранее систему раздельной подачи реакционных компонентов удается получить оксидное покрытие с толщиной 360 нм. По данным атомно-силовой микроскопии в этом случае формируется практически гладкая поверхность с параметрами среднеарифметической шероховатости в пределах нескольких нанометров. Для полученных в работе оксидных покрытий состава ZrO_2-HfO_2 изучены вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики. Отмечено, что величина пробивного электрического поля практически не зависит от толщины оксидного покрытия (0.1–0.48 МВ/см) в интервале 225–325 нм. При увеличении толщины оксидной пленки с 325 до 360 нм наблюдается рост значения пробивного электрического поля. На основании результатов измерения вольт-фарадных характеристик полученных образцов пленочных покрытий состава ZrO_2-HfO_2 определена зависимость величины диэлектрической проницаемости от толщины оксидной пленки. Показано, что она линейно зависит от толщины оксидного покрытия.

DOI: 10.26902/JSC_id134521
EDN: NDVNKU

Ключевые слова: импульсное МОСVD, оксиды циркония, гафния, пленочные покрытия, морфология, шероховатость, вольт-амперные характеристики, вольт-фарадные характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

Химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических прекурсоров (МОСVD) – интенсивно развивающийся метод получения пленок и покрытий, применяемых в различных отраслях народного хозяйства. Однако основные технические проблемы для промышленного использования процессов МОСVD – контроль скорости потока прекурсора и его концентрации [1, 2].

Для нанесения пленочных покрытий различных веществ, в том числе оксида циркония и гафния, за последние тридцать лет разработаны десятки различных методов, но большинство из

них характеризуется высокой стоимостью и низкой эффективностью, а потому имеют низкий коммерческий потенциал. В последнее время наибольший импульс и развитие получили методы химического осаждения из газовой фазы (CVD), в частности MOCVD, а также различные варианты процессов атомно-слоевого осаждения (ALD) [3–6].

В классических методах MOCVD для переноса паров прекурсора в реакционную камеру используют барботер с жидким прекурсором или испарение твердого прекурсора и его дальнейший перенос газом-носителем. Как правило, реакторы MOCVD работают при атмосферном либо пониженном давлении [2, 7]. Следует отметить, что при более высоком давлении скорости роста покрытия также более высокие, однако такие параметры, как эффективность конверсии прекурсора и равномерность получаемого покрытия, не всегда достижимы, поскольку скорость роста часто ограничивается диффузией прекурсора. В общем случае равномерности покрытия добиваются путем осаждения паров прекурсора при низком давлении, но скорость роста обычно ограничена скоростью подачи прекурсора, и, следовательно, параметры получаемой микроструктуры и толщина пленки также ограничены.

В настоящей работе предложен оригинальный дизайн реакторной зоны, позволяющий использовать импульсную, последовательную подачу паров прекурсора и газа реактанта в реакционную камеру. Оборудование и блоки управления импульсного MOCVD относительно просты, что обуславливает его низкую стоимость по сравнению с другими процессами CVD. В предыдущих исследованиях по осаждению пленок на установке импульсного MOCVD показано, что покрытия на основе HfO_2 с использованием $\text{Hf}(\text{thd})_4$ в качестве прекурсора демонстрируют достаточно равномерное распределение толщины пленки по поверхности носителя, а сам метод обеспечивает возможность получения как ламинатных, так и композитных пленочных структур из различных прекурсоров с термическими параметрами в широком интервале [8].

Мы исследовали возможность импульсного MOCVD для получения тонких твердых слоев $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ на модельных кремниевых подложках с использованием коммерчески доступных прекурсоров. Хотя исследование не включало оптимизацию процесса для применения полученных образцов в качестве полупроводниковых систем, мы в качестве функционального отклика изучали вольт-амперные (ВАХ) и вольт-фарадные характеристики (ВФХ) нанесенных на кремниевую подложку образцов, полученных из смесей $\text{Zr}(\text{thd})_4$ и $\text{Hf}(\text{thd})_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения покрытий $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ методом MOCVD в качестве исходных прекурсоров использованы 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато-цирконий ($\text{Zr}(\text{thd})_4$) и 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато-гафний(IV) ($\text{Hf}(\text{thd})_4$) (ДАЛХИМ, Россия). Все перечисленные соединения дополнительно очищены с помощью вакуумной сублимации в градиентной печи. Чистота полученных соединений составила не менее 99.9 %. В качестве модельных подложек применялись пластины монокристаллического кремния Si (100) *n*-типа толщиной 500 мкм, содержащие на своей поверхности естественный оксид толщиной 4 нм. Кремниевые пластины предварительно нарезались на фрагменты размером 13–17 мм. Поверхность подложек перед экспериментом обезжиривалась путем кипячения в течение 15 мин в ацетоне.

Оксидные пленки $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ на поверхности монокристаллического кремния выделяли с помощью химического осаждения из газовой фазы летучих металлоорганических прекурсоров (MOCVD) на установке импульсного MOCVD, схема которой приведена на рис. 1а. Следует отметить, что в установке pulse-MOCVD реализована циклическая схема нанесения покрытий. Последовательность технологических операций в рамках одного цикла (рис. 1б) следующая: вакуумирование реакционной камеры; напуск паров прекурсора; экспозиция; напуск дозы газа реактанта; экспозиция; вакуумирование реакционной камеры; промывка инертным газом; экспозиция; вакуумирование. На всех этапах вакуумирования глубина вакуума составляла 10^{-2} Торр. Число циклов зависит от необходимой толщины функционального слоя.

Для оптимизации процессов осаждения пленок $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ разработана отдельная система подачи компонентов, отличительной особенностью которой является смешение потоков прекурсора и газа-реактанта непосредственно вблизи подложки (рис. 2).

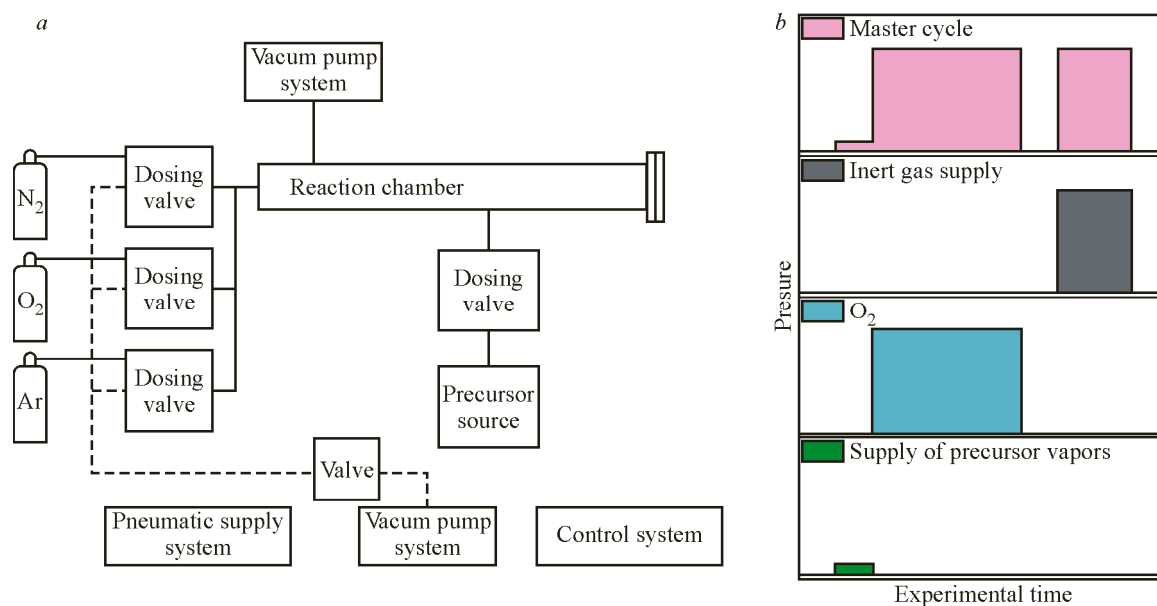


Рис. 1. Схема установки pulse-MOCVD (a) и схематическое изображение последовательности операций в единичном цикле (b)

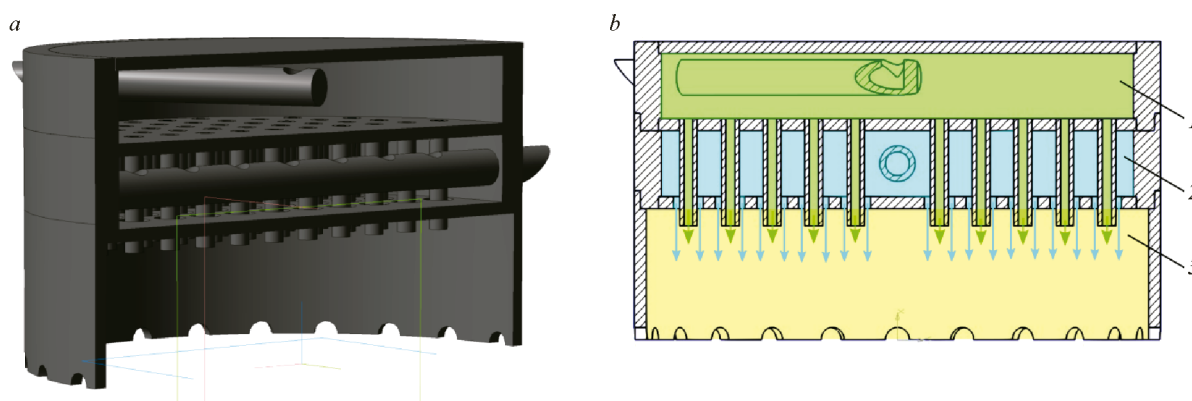


Рис. 2. Система раздельной подачи компонентов (прекурсор/газ-реактант): общий вид изделия (a); схематическое изображение, где 1 – зона подачи прекурсора; 2 – зона подачи газа-реактанта; 3 – зона смешения компонентов (b)

Для увеличения концентрации паров прекурсора в реакционном объеме в испарительную камеру в соотношении 1:1 (вес) засыпалась порошковая смесь прекурсоров циркония и гафния.

Осаждение пленок проводилось при следующих условиях. Температура испарительной камеры прекурсоров 230 °С, что соответствует суммарному давлению пара прекурсоров ~ 4 Торр); температура горячей поверхности пьедестала, на котором располагались подложки, 500 °С. Время одного цикла, включающего все технологические операции в рамках единичного цикла, 116 с. Количество циклов варьировалось от 20 до 100.

Морфологию ZrO_2 - HfO_2 покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопах JEOL (Япония) и Hitachi TM3000 (Япония), оснащенных приставками энергодисперсионного анализа (Bruker). Ускоряющее напряжение составляло 20 и 15 кВ соответственно.

Шероховатость поверхности образцов изучалась с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Prima II (NT MLD, Россия) в полуконтактном режиме. Использовался кремниевый зонд NSG 10 (Tips Nano, Эстония) с нанесенным отражающим покрытием из золота. Параметры зонда:

длина 125 мкм, ширина 27 мкм, толщина кантилевера 2.75 мкм, радиус закругления иглы 10 нм, резонансная частота 140–390 кГц. Параметры шероховатости рассчитывали с помощью программного комплекса Nova SPM. Размеры исследуемого участка пленки составляли 5×5 мкм, параметры шероховатости определяли как усредненные по 256 профилям шероховатости.

Съемку дифрактограмм под скользящим пучком (GIXRD) проводили на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенном зеркалом Гебеля ($\text{CuK}\alpha$ излучение, источник под углом $2^\circ \theta$, зеркало Гебеля, экваториальные щели Соллера, линейный детектор LYNXEYE XE-T, диапазон сканирования $20\text{--}62^\circ 2\theta$, шаг $0.03^\circ 2\theta$, накопление сигнала 20 с в точке, вращение образца 30 об/мин). Индексирование дифрактограмм выполнено по данным картотеки PDF-2 [9].

Для измерения ВАХ и ВФХ получены структуры металл – диэлектрик – проводник (МДП). Через маску напылялись алюминиевые контакты площадью 0.5 м^2 на диэлектрическую пленку. Для обеспечения нижнего контакта на полупроводниковую подложку p -типа (КДБ 10) напылялся сплошным слоем алюминий.

Исследование ВАХ и ВФХ полученных материалов проводили на установках Keithley 2400 с возможностью ограничения по току и Agilent E4980A соответственно. Скорость развертки по напряжению при измерении ВАХ составляла 0.9 В/с. Вольт-фарадные характеристики измерялись в диапазоне от -8 до $+8$ В при частоте 100 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены изображения РЭМ пленок оксида циркония и гафния, полученные без использования раздельной системы подачи реакционных компонентов. Видно, что осажденные покрытия сплошные, достаточно равномерные по толщине в видимой области изображения. Однако при вариации параметров процесса осаждения (температура пьедестала, количество циклов, концентрация прекурсора в реакционной зоне, соотношение Me/O_2) во всех случаях не

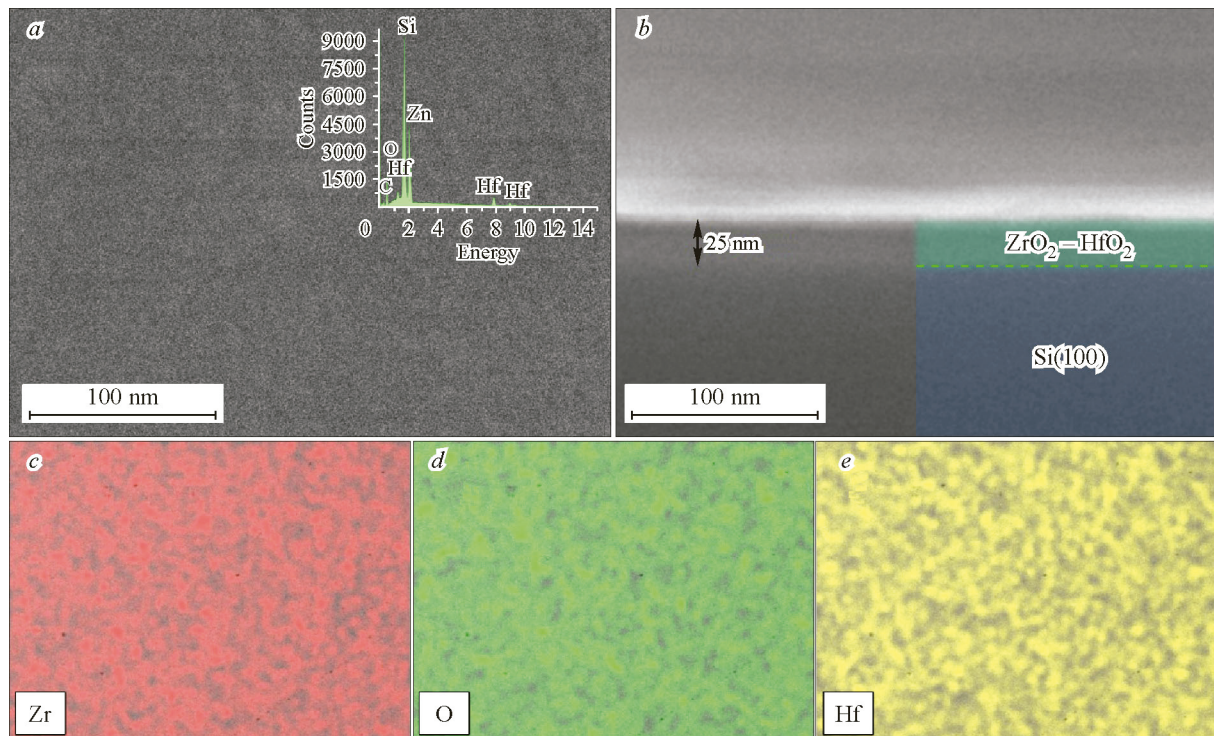


Рис. 3. РЭМ изображения внешней поверхности (a) и поверхности разрушения (b) для образцов оксидов циркония и гафния; элементное картирование внешней поверхности исследуемого образца (c–e). На вставке a представлены данные электронно-дисперсионного анализа

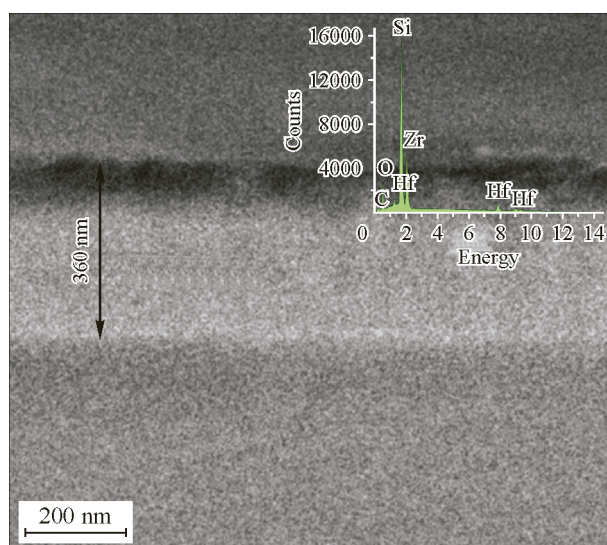


Рис. 4. РЭМ изображения поверхности разрушения для образца оксида циркония и гафния, полученного с использованием раздельной системы подачи реакционных компонентов. На вставке представлены спектры электронно-дисперсионного анализа

удавалось выделить пленки с толщиной более 20–25 нм. Кроме того, для осажденных покрытий наблюдался градиент по толщине по поверхности подложки, что может быть связано с неоптимальным распределением прекурсора в объеме реактора. Так, при напуске реакционных компонентов в зону реактора возникают однородные потоки, которые практически не смешиваются. В связи с этим в дальнейшем все эксперименты проводились на установке, оснащенной раздельной системой подачи реакционных компонентов. Использование данной системы позволило раздробить общий поток на отдельные потоки прекурсоров и газа-реактанта, а смешение компонентов производить непосредственно вблизи подложки.

На рис. 4 приведены микроизображения пленок оксида циркония и гафния, полученных с помощью системы раздельной подачи реакционных компонентов. Видно, что, как и в предыдущем случае, эти покрытия сплошные, с достаточно высокой равномерностью по их толщине. Толщина пленок варьировалась в зависимости от параметров процесса осаждения в диапазоне 180–360 нм. По-видимому, рост толщины покрытия при одинаковых параметрах осаждения (время цикла, температура пьедестала, количество циклов и т.д.) может быть связан с увеличением концентрации паров прекурсоров и газа-реактанта в реакционной зоне непосредственно вблизи кремниевой подложки.

На спектрах энергодисперсионного анализа полученных пленок оксида циркония и гафния во всех случаях наблюдаются только рефлексы, относящиеся к Zr, Hf, O, Si, C. Следует отметить, что детектируемый углерод, по-видимому, представляет собой неразложившиеся углеродсодержащие фрагменты, возникающие в процессе термораспада прекурсора. Данные по элементному составу для представленных образцов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Данные энергодисперсионного анализа полученных образцов

Тип организации реакционной зоны	Содержание элементов, ат. %				
	Zr	Si	O	Hf	C
Классическая схема организации реакционного пространства	2.8	71.51	15.52	1.53	8.64
С системой раздельной подачи реакционных компонентов	9.97	42.34	30.88	5.74	11.07

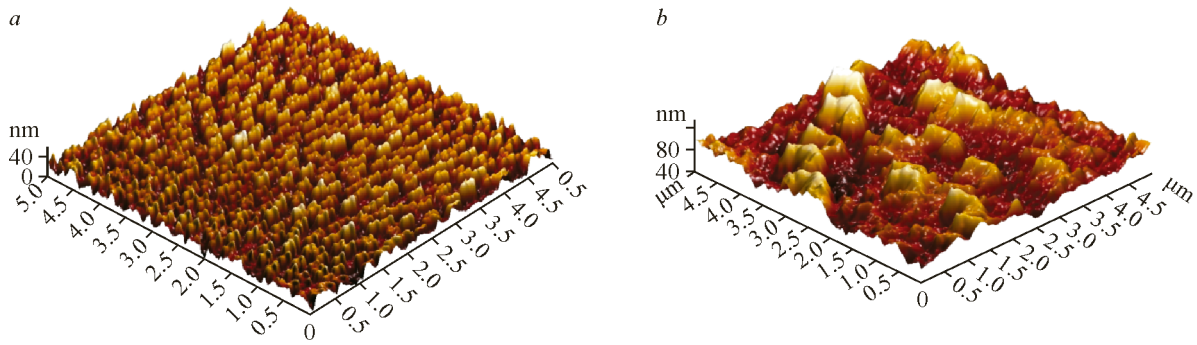


Рис. 5. АСМ изображения поверхности образцов ZrO_2-HfO_2 , полученных при свободном поступлении реакционных компонентов в реакционный объем (а); при использовании системы с отдельной подачей реакционных компонентов (газ-реактант/прекурсор) (б)

Т а б л и ц а 2

Измерение шероховатости с помощью АСМ

Способ нанесения	S_q	S_{max}	$3D S_a$	$2D S_a$	S_{dr}
Классический	9.7	59.2	26.2	25.0	4.9
С разделением потоков	13.1	94.8	25.2	24.9	1.1

Примечание. S_q – среднеквадратичная шероховатость; S_{max} – наибольшая высота профиля (сумма высоты наиболее высокого пика и глубины наиболее глубокой впадины); $3D S_a$ – полная площадь поверхности сканируемого участка; $2D S_a$ – полная площадь проекции поверхности сканируемого участка; S_{dr} – коэффициент шероховатости образца (отношение площади поверхности сканируемого участка к ее проекции).

Результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) шероховатости образцов, выделенных при различной организации реакционной зоны, приведены на рис. 5 и в табл. 2. Видно, что для образцов, полученных с помощью системы отдельной подачи реакционных компонентов, высота поверхностного слоя пленки в 1.6 раза больше, чем без нее. Следует отметить, что независимо от способа нанесения такие пленки характеризуются высокой гладкостью. Их среднеквадратичная шероховатость в этом случае составляет 13.1 нм и 9.7 нм соответственно. Однако коэффициент шероховатости пленки, осажденной с помощью системы

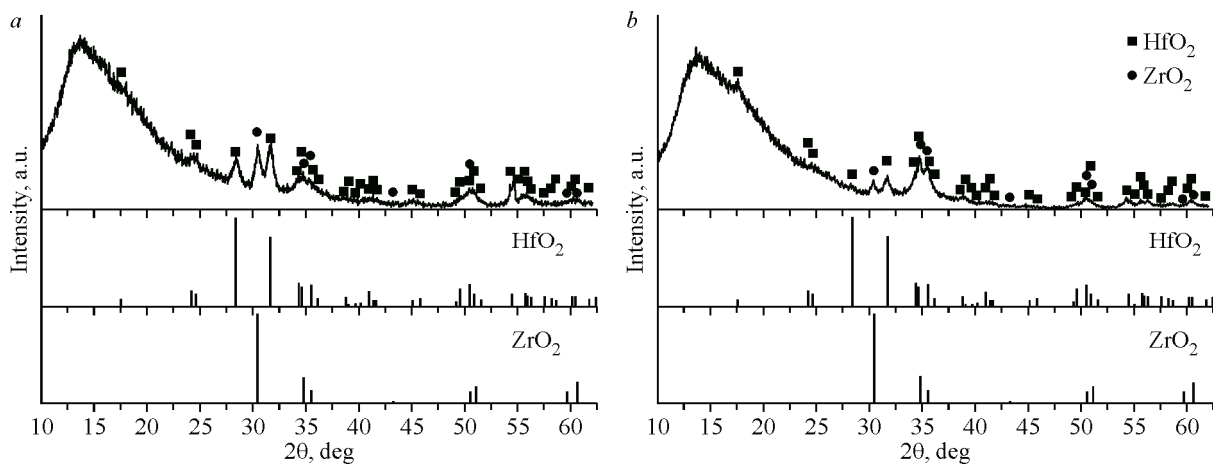


Рис. 6. Дифрактограммы пленочных покрытий ZrO_2-HfO_2 , полученных при различном способе формирования реакционной зоны: без использования отдельной системы подачи реакционных компонентов (а); с системой отдельной подачи реакционных компонентов (б)

разделения потоков, значительно ниже такового для пленки, полученной классическим способом: 1.1 % против 4.9 %.

Исследование образцов покрытий методом рентгенофазового анализа (рис. 6) показало, что независимо от способа формирования реакционной зоны выделенные пленки во всех случаях характеризуются наличием фаз моноклинного оксида гафния (PDF № 000-34-0104) и тетрагонального оксида циркония (PDF № 010-70-7303). В то же время для серий образцов покрытий, полученных при отдельной подаче реакционных компонентов, наблюдается усиление преимущественной ориентации вдоль направления (002) тетрагонального ZrO_2 .

Для пленочных материалов, созданных с использованием системы с отдельной подачей реакционных компонентов, также изучены ВАХ и ВФХ. Для этого на поверхность образцов наносилась сетка контактов и измерялись напряжения пробоя, которые впоследствии пересчитывались в пробивное электрическое поле (рис. 7) с учетом ранее полученных экспериментальных

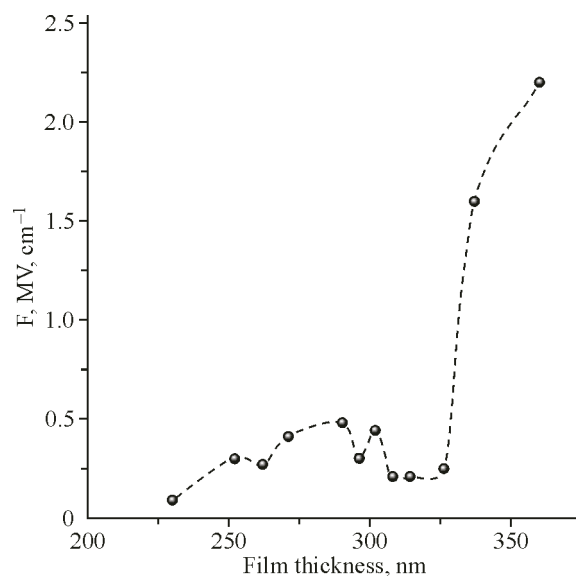


Рис. 7. Зависимость величины пробивного электрического поля от толщины покрытия

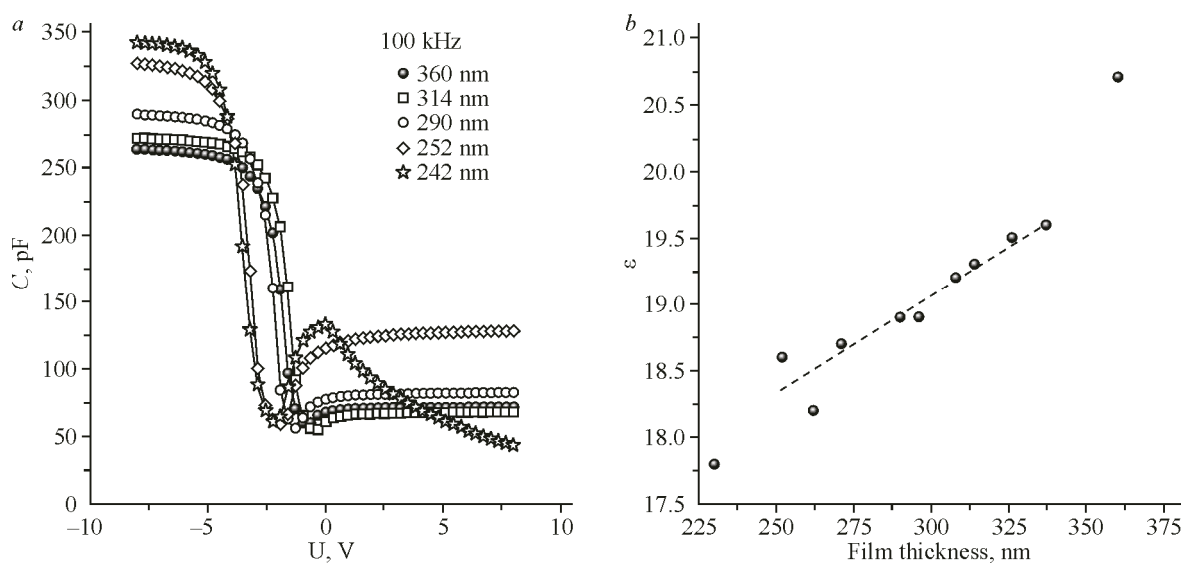


Рис. 8. Зависимость CV от толщины оксидной пленки (a); зависимость диэлектрической постоянной от толщины оксидного покрытия (b)

данных о толщине пленки. Обнаружено, что для образцов с толщиной покрытия в интервале 225–325 нм наблюдаются достаточно низкие значения пробивного поля (0.1–0.48 МВ/см), практически не зависящие от толщины пленки. В то же время при увеличении толщины оксидной пленки от 325 до 360 нм значение пробивного электрического поля возрастало. Наряду с ВАХ, для пленок, полученных посредством системы с отдельной подачей реакционных компонентов, также измерялись ВФХ при различной толщине осаждаемого покрытия в режиме одинаковой развертки по напряжению. На рис. 8а приведены ВФХ для образцов с разной толщиной оксидного покрытия. На основании данных, полученных при измерении ВФХ, определена зависимость диэлектрической проницаемости от толщины полученного оксидного покрытия (рис. 8б): при ее увеличении значение диэлектрической проницаемости линейно возрастает и для образца с толщиной покрытия 360 нм составляет 19.8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импульсного МOCVD на поверхности кремниевых подложек получены пленочные оксидные структуры состава ZrO_2-HfO_2 . Установлено, что способ организации реакционной зоны существенно влияет на равномерность, толщину и морфологию осаждаемых покрытий. Так, при свободном поступлении реакционных компонентов в реакционный объем толщина получаемого покрытия не превышает 25 нм, а при использовании системы с отдельной подачей реакционных компонентов (газ-реактант/прекурсор) возрастает более чем в 14 раз и составляет 360 нм. Независимо от способа организации реакционной зоны все образцы характеризуются высокой гладкостью поверхности, при этом покрытия, полученные с помощью системы отдельной подачи реакционных компонентов, имеют наиболее низкий коэффициент шероховатости (1.1 %). Исследование электрофизических характеристик полученных пленочных структур показало, что толщина оксидной пленки значительно влияет на величину пробивного электрического поля и величину диэлектрической проницаемости. При изменении толщины покрытия от 225 до 360 нм значение пробивного электрического поля возрастает. Исследование диэлектрической проницаемости образцов показало линейную зависимость ее значения от толщины покрытия.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (работа по осаждению покрытий проведена при поддержке проекта № 121031700314-5; работа по изучению нанесенных покрытий методом рентгенофазового анализа выполнена при поддержке проекта № 121031700313-8).

Авторы также благодарны за возможность осуществить электрофизические измерения на оборудовании ЦКП ВТАН в отделе АТИЦ НГУ. Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. О.Е. Терещенко за помощь в создании системы с отдельной подачей реакционных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chemical Vapour Deposition (CVD) / Ed. K.-L. Choy. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, **2019**. <https://doi.org/10.1201/9780429342363>
2. K. Seshan. Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment and Applications, 2nd. ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, **2002**. <https://doi.org/10.1201/9781482269680>
3. A.C. Jones. Molecular design of improved precursors for the MOCVD of electroceramic oxides. *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12(9), 2576–2590. <https://doi.org/10.1039/b202675a>
4. D.M. Hausmann, E. Kim, J. Becker, R.G. Gordon. Atomic layer deposition of hafnium and zirconium oxides using metal amide precursors. *Chem. Mater.*, **2002**, 14(10), 4350–4358. <https://doi.org/10.1021/cm020357x>
5. R.C. Smith, T. Ma, N. Hoilien, L.Y. Tsung, M.J. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S.A. Campbell, W.L. Gladfelter. Chemical vapour deposition of the oxides of titanium, zirconium and hafnium for use as high-*k* materials in microelectronic devices. A carbon-free precursor for the synthesis of hafnium dioxide. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **2000**, 10(3–5), 105–114. [https://doi.org/10.1002/1099-0712\(200005/10\)10:3/5<105::aid-am0402>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/1099-0712(200005/10)10:3/5<105::aid-am0402>3.0.co;2-j)
6. G.Y. Ayvazyan, M.V. Katkov, M.S. Lebedev, V.R. Shayapov, M.Y. Afonin, D.E. Petukhova, I.V. Yushina, E.A. Maksimovskii, A.V. Aghabekyan. Anti-reflection properties of black silicon coated with thin films of

- metal oxides by atomic layer deposition. *J. Contemp. Phys.*, **2021**, 56(3), 240–246. <https://doi.org/10.3103/s1068337221030075>
7. Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications / Eds. A.C. Jones, M.L. Hitchman. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, **2008**. <https://doi.org/10.1039/9781847558794>
 8. Y.V. Shevtsov, B.M. Kuchumov, A.R. Semenov, I.K. Igumenov. An apparatus for pulse chemical vapor deposition of layers. *Instrum. Exp. Tech.*, **2013**, 56(3), 353–357. <https://doi.org/10.1134/s002044121303010x>
 9. S. Gates-Rector, T. Blanton. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database. *Powder Diffr.*, **2019**, 34(4), 352–360. <https://doi.org/10.1017/s0885715619000812>