

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ТАНТАЛА НА ПОДЛОЖКАХ ДИАМЕТРОМ 200 МИЛЛИМЕТРОВ

Н. Вилья, Д.А. Голосов, С.Н. Мельников, Т.Д. Нгуен,
А.Д. Голосов, Э.Е. Литвин, Н.Н. Лам

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

FORMATION OF TANTALUM OXIDE FILMS ON SUBSTRATES WITH A DIAMETER OF 200 MM

N. Villa, D.A. Golosov, S.N. Melnikov, T.D. Nguyen,
A.D. Golosov, E.E. Litvin, N.N. Lam

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

В результате исследований процессов реактивного магнетронного распыления Ta мишени в среде Ar/O₂ рабочих газов установлено, что формирование диэлектрических пленок наблюдается при концентрациях O₂ более 50% и определяется энтальпией образования оксида из исходного металла. Использование высоковакуумного распыления позволяет стабилизировать процесс без использования систем обратной связи. Показано, что при нанесении пленок оксида тантала на вращающуюся подложку Ø 200 мм возможно получение слоев с неравномерностью толщины менее ±2.4% и неравномерностью распределения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь менее ±18%.

Ключевые слова: оксид тантала, тонкие пленки, реактивное магнетронное распыление, МДП структура, диэлектрические свойства.

As a result of studies of the processes of reactive magnetron sputtering of a Ta target in an Ar/O₂ working gas mixture, it is found that the formation of dielectric films is observed at the concentration of O₂ higher than 50% and it is determined by the enthalpy of oxide formation from the source metal. The use of high-vacuum sputtering allows stabilizing the process without the use of feedback systems. It is shown that when depositing tantalum oxide films on a Ø 200 mm rotating substrate, it is possible to obtain layers with a thickness non-uniformity of less than ±2.4%, a capacitance and dielectric loss tangent non-uniformity of less than ±18%.

Keywords: tantalum oxide, thin films, reactive magnetron sputtering, MOS structure, dielectric properties.

Введение

Основным направлением развития современной микроэлектроники является повышение степени интеграции интегральных схем за счет использования принципа масштабирования – пропорционального уменьшения геометрических размеров элементов. Согласно этим правилам, уменьшение длины канала транзистора металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) сопровождается уменьшением толщины подзатворного диэлектрика, в качестве которого используется оксид кремния SiO₂. Однако дальнейшее использование SiO₂ имеет принципиальные ограничения. В первых МДП транзисторах толщина SiO₂ составляла порядка 100 нм. При переходе на новые технологические нормы емкость затвора сохранялась за счет уменьшения толщины SiO₂. Как результат, при технологических нормах 60 нм толщина SiO₂ составила 1.2 нм [1]. При дальнейшем уменьшении толщины слоя SiO₂ его диэлектрические свойства значительно ухудшаются. Поэтому для перехода к меньшим технологическим нормам необходимо использовать новые материалы с более высокой диэлектрической проницаемостью, так называемые *high-k* диэлектрики [2]. Среди *high-k* диэлектриков особый

интерес представляет оксид тантала Ta₂O₅, который обладает сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 22$), большой шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 4.2-4.5$ эВ) и низкими токами утечки [2].

Для получения пленок оксида тантала применялся ряд методов осаждения, однако наибольшие перспективы имеет метод реактивного магнетронного распыления [3]. Метод обеспечивает высокие скорости нанесения, высокую химическую чистоту, плотность и адгезию к подложке пленки. Однако для промышленного применения технологии реактивного распыления важным вопросом является возможность воспроизводимого нанесения пленок *high-k* диэлектриков на Si подложки Ø 200 и более миллиметров с высокой равномерностью толщины и диэлектрических свойств. Хотя концептуально реактивное распыление просто, фактически это сложный и нелинейный процесс [4]. При реактивном магнетронном распылении образование оксидной пленки происходит не только на подложке, но и на поверхности мишени и стенках камеры. Образующиеся слои влияют на разряд, что приводит к изменению скоростей образования соединения и

распыления мишени. В результате, в зависимости от состояния системы, при тех же параметрах процесса скорость нанесения может изменяться на порядок, а состав пленок значительно различаться, т. е. возникает гистерезис характеристик. Наличие такой взаимосвязи параметров существенно усложняет управление процессом и требует использования специальных методов стабилизации процесса [5]. Последние результаты показывают, что использование процессов высоковакуумного магнетронного распыления позволяет значительно уменьшить гистерезис характеристик [6]. Также представляется перспективным использование для контроля и управления процессом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) как метода, который позволяет наблюдать за составом плазмы в процессе нанесения пленки [7]. Проблему равномерности толщины пленок при магнетронном распылении чаще всего решают путем увеличения размеров зоны распыления [8]. Однако это требует изготовления мишеней больших размеров и в ряде случаев это связано с рядом проблем. Одним из методов снижения неравномерности наносимых слоев является использование вращения подложек. Данный метод позволяет при небольших размерах зоны распыления магнетрона получать высокую равномерность даже на подложках, превышающих в несколько раз размер мишени. Однако практически отсутствуют статьи, в которых бы рассматривались вопросы распределения диэлектрических свойств пленок оксидов при реактивном магнетронном нанесении на вращающуюся подложку.

Таким образом, целью работы являлась разработка методов контролируемого нанесения тонких пленок оксида тантала с высокой равномерностью толщины и свойств при реактивном магнетронном распылении на вращающуюся подложку.

1 Эксперимент

Схема экспериментальной установки для нанесения слоев оксида тантала методом реактивного магнетронного распыления приведена на рисунке 1.1. Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-2МП. Камера установки была оборудована высоковакуумной магнетронной распылительной системой (МРС) MARS-80 с мишенью $\varnothing 80$ мм и ионным источником на основе торцевого холловского ускорителя (ТХУ). Особенностью МРС является возможность работы при пониженных до 0.04 Па давлениях. Вращаемый подложкодержатель располагался на оси камеры. Расстояние смещения оси магнетрона относительно оси подложкодержателя регулировалось путем смещения магнетрона. Пленки оксида тантала наносились на пластины из высоколегированного монокристаллического кремния ЭКЭС 0.01 (100) $\varnothing 200$ мм. В ходе экспериментов

подложки устанавливались на подложкодержатель. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10^{-3} Па и производилась ионная очистка подложек. Для этого в ионный источник подавался Ar. Поток аргона составлял $Q_{Ar} = 30$ мл/мин. Время очистки, напряжение и ток разряда во всех экспериментах было постоянным и составляло 6 мин, 80 В, 7.0 А соответственно. Очистка производилась в режиме вращения подложки.

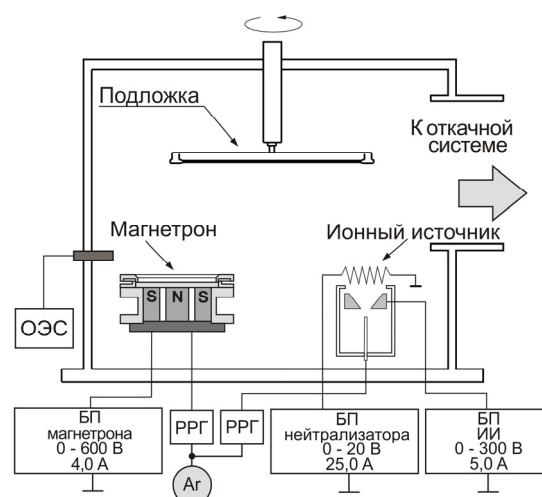


Рисунок 1.1 – Схема экспериментальной установки для нанесения пленок оксида тантала методом реактивного магнетронного распыления

Для нанесения слоев оксида тантала в газораспределительную систему магнетрона подавались рабочие газы. Распыление Ta мишени (чистота 99.9%) $\varnothing 80$ мм и толщиной 6 мм осуществлялось в Ar/O₂ смеси газов. Содержание кислорода в смеси газов G_{O_2} изменялось от 0 до 100 % при общем расходе 60 мл/мин. При этом давление в камере составляло 0.06 Па. Для поддержания заданных расходов газов использовались автоматические регуляторы расхода газа РРГ-1 (РРГ). Ток разряда магнетрона во всех экспериментах поддерживался постоянным и составлял 1.5 А. При этом напряжение разряда U_i в зависимости от концентрации кислорода изменялось от 280 до 485 В. Температура подложки в процессе нанесения не превышала 80° С.

Для анализа и контроля процесса реактивного распыления применен метод оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) плазмы. Для регистрации спектров излучения использовался оптический эмиссионный спектрометр SL 40-2-2048 ISA (Солар ТИИ, РБ). Данный спектрометр позволяет регистрировать спектры оптического излучения в диапазоне 189–1097 нм с погрешностью не более 1.0 нм. Для регистрации спектров излучения оптический эмиссионный спектрометр подключался с помощью световода к камере и наконечник световода через смотровое окно

направлялся на плазму. Толщина нанесенных слоев определялось с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Диэлектрические характеристики пленок измерялись на тестовых МДП структурах. Для этого на нанесенную пленку оксида тантала методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь исследовались с использованием измерителя иммитанса E7-20 на частотах 1.0 кГц и 1.0 МГц.

2 Результаты и их обсуждение

Методом ОЭС проведены исследования оптического излучения плазмы при распылении Ta мишени в Ar/O₂ смеси газов. Спектральный состав плазмы получен при токе разряда $I_t = 1.5$ А, концентрация кислорода в Ar/O₂ смеси газов изменялась от 0 до 100% при общем расходе 60 мл/мин. На рисунке 2.1 представлен типичный оптический эмиссионный спектр излучения плазмы при распылении Ta мишени в Ar/O₂ смеси газов. На спектрах присутствовали эмиссионные линии Ta, O₂ и Ar. Линии Ar присутствовали в диапазоне длин волн 450–500 нм и 700–950 нм. Линии Ta находились в диапазоне 250–750 нм. Наиболее интенсивные линии тантала на длинах волн 457.4 нм, 521.3 нм, 540.2 нм соответствовали возбужденным атомам TaI. Также обнаружена менее интенсивная линия ионов тантала (TaII) на длине волны 301.25 нм. Для кислорода обнаружены интенсивные тройные линии на 777.1–777.6 нм, 844.63–844.64 нм и парные линии 926.5–926.6 нм, которые принадлежали возбужденным атомам кислорода (OI). В диапазоне 390–680 нм также были выявлены менее интенсивные линии атомов возбужденного кислорода (OI) на длине волны 557.73 нм, 615.68 нм, и ионов кислорода (OII) на длинах волн 433.53 нм, 520.66 нм, 677.49 нм. На основе анализа полученных эмиссионных спектров плазмы были выделены наиболее интенсивные линии Ta, Ar и O₂, которые в дальнейшем использовались для контроля состава плазмы при управлении процессом реактивного распыления (таблица 2.1).

На рисунке 2.2 представлены зависимости интенсивности линий TaI (481.2 нм, 521.2 нм и 540.2 нм), OI (777.1 нм) и ArI (811.5 нм) от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов. Как видно из рисунка, поведение линий TaI имело сходный характер. При увеличении Γ_{O_2} интенсивности линий практически линейно снижались и достигали нуля при концентрации кислорода около 70%. Линии атомарного аргона ArI также практически линейно снижались при увеличении Γ_{O_2} и достигали нуля при распылении Ta мишени в среде чистого кислорода. Совершенно другой характер имела линия кислорода OI (777.1 нм). При увеличении концентрации кислорода линия кислорода практически линейно увеличивалась и

достигала максимума при $\Gamma_{O_2} = 70\%$. При дальнейшем увеличении Γ_{O_2} интенсивность линии кислорода начинала снижаться.

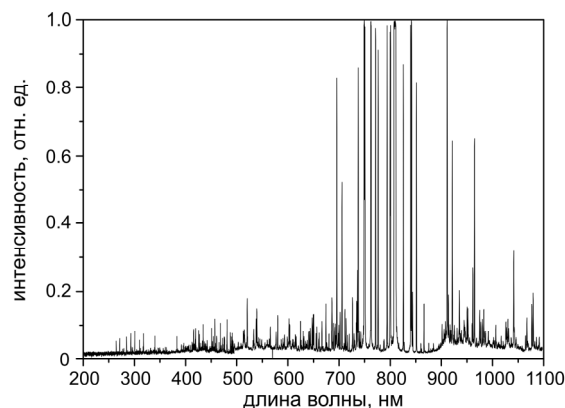


Рисунок 2.1 – Оптический эмиссионный спектр излучения плазмы при распылении Ta мишени в Ar/O₂ смеси газов ($\Gamma_{O_2} = 12.5\%$)

Таблица 2.1 – Спектральные линии, используемые для контроля состава плазмы при реактивном магнетронном нанесении пленок оксида тантала

Линия	TaI			ArI		OI
	λ, нм	λ, нм	λ, нм	λ, нм	λ, нм	λ, нм
	481.2	521.2	540.2	750.4	763.5	811.5
						777.1

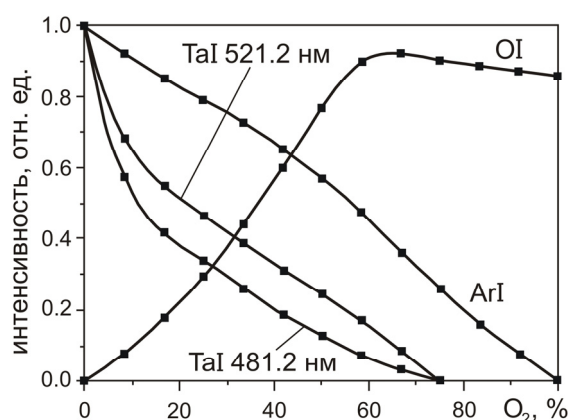


Рисунок 2.2 – Зависимость интенсивности линий TaI (481.2 нм, 521.2 нм), ArI (811.5 нм) и OI (777.1 нм) от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов

С целью определения эффективности использования для нанесения пленок оксида тантала процесса высоковакуумного реактивного магнетронного распыления исследовано изменение интенсивности линий тантала и кислорода при увеличении и уменьшении концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов (рисунок 2.3). Установлено, что при увеличении и уменьшении расхода газов интенсивность линий TaI, ArI и OI однозначно зависели от соотношения газов. При этом на зависимостях практически отсутствовал гистерезис характеристик. На основе этих данных

сделан вывод, что эмиссионные линии TaI (521.2 нм) и OI (777.1 нм) могут быть эффективно использованы для контроля состава плазмы при реактивном магнетронном нанесении пленок оксида тантала.

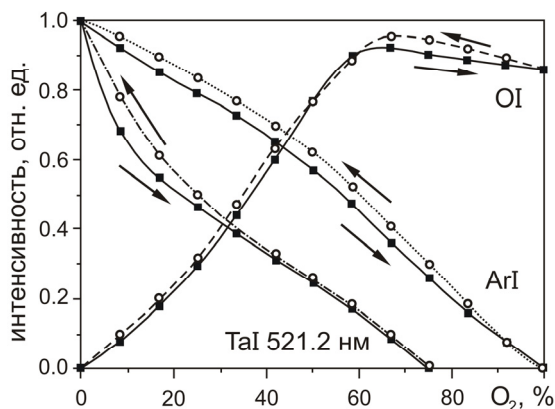


Рисунок 2.3 – Изменение интенсивности линий TaI (521.2 нм), AgI (811.5 нм) и OI (777.1 нм) при увеличении и уменьшении концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов

Также проведены исследования влияния газовой среды на разрядные и эмиссионные характеристики магнетрона. Получены зависимости напряжения разряда MPC от процентного содержания кислорода в Ar/O₂ смеси газов (рисунок 2.4, а). Характеристики получены в режиме стабилизации тока разряда $I_t = 1.5$ А. Как видно из рисунка, при увеличении содержания кислорода в Ar / O₂ смеси газов напряжение разряда первоначально увеличивалось и достигало максимума 485 В при концентрации O₂ 55%. Далее напряжение разряда снижалось до 300 В при $\Gamma_{O_2} \approx 75\%$ и далее практически не зависело от концентрации кислорода. Аналогичное поведение имела зависимость скорости нанесения пленок от концентрации кислорода (рисунок 2.4, б). Первоначально при увеличении Γ_{O_2} скорость нанесения увеличивалась с 0.7 нм/с при распылении в среде Ar до 1.65 нм/с при концентрации кислорода

30%. При дальнейшем увеличении концентрации O₂ скорость нанесения снижалась до 0.18 нм/с при концентрации кислорода 75% и далее практически не зависела от концентрации кислорода.

Анализ зависимостей изменения интенсивностей линий TaI и OI, напряжения разряда и скорости нанесения от Γ_{O_2} позволяет выделить три моды процесса: металлическую, переходную и реактивную. На первом участке от 0 до 25% O₂ система находится в металлической моде процесса. Поверхность мишени свободна от окисной пленки. На данном участке происходит резкое снижение интенсивности линий TaI и плавное увеличение интенсивности линии OI. Несмотря на снижение интенсивности линий TaI, на данном участке скорость нанесения увеличивается. Напряжение разряда также увеличивается. При этом имеются два конкурирующих процесса, которые влияют на напряжение разряда. Это снижение сечения ионизации в плазме магнетронного разряда при увеличении концентрации кислорода и увеличение коэффициента ионно-электронной эмиссии (КИЭЭ) поверхности мишени при образовании оксидной пленки на ее поверхности. На данном участке доминирует эффект уменьшения сечения ионизации, что приводит к увеличению U_t . Скорость нанесения увеличивается за счет увеличения коэффициента распыления Ta при увеличении напряжения разряда и снижения плотности пленки при образовании соединения.

Переходная мода процесса наблюдается при Γ_{O_2} от 25 до 70%. На данном участке линия TaI практически линейно снижается до нуля, а линия OI линейно увеличивается. На зависимостях напряжения разряда и скорости нанесения можно выделить две зоны. В диапазоне от 25 до 50% O₂ напряжение разряда продолжает расти, но более медленно, и достигает максимума. При этом скорость нанесения начинает снижаться. Данные эффекты связаны с начальным образованием на краях зоны распыления мишени оксидной пленки,

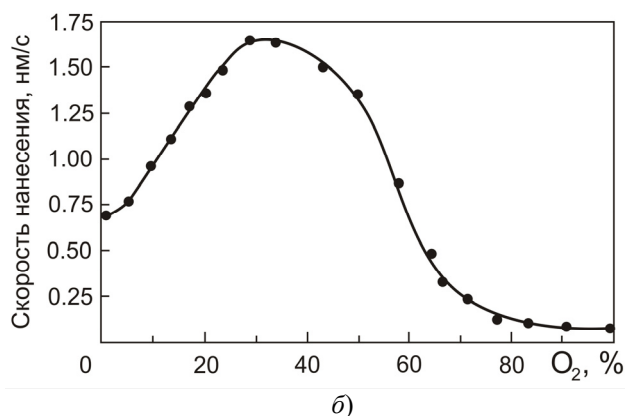
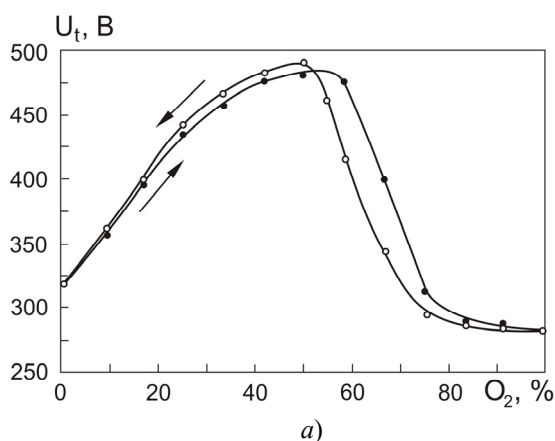


Рисунок 2.4 – Зависимость напряжения разряда (а) и скорости нанесения пленок (б) от процентного содержания кислорода при распылении Ta мишени в Ar/O₂ смеси газов

которая имеет более высокие значения КИЭЭ и более низкие значения коэффициента распыления. Во второй зоне (от 50 до 70% O₂) U_i практически линейно снижается с 480 В до 300 В. Скорость нанесения также снижается. На зависимости U_i(Γ_{O₂) присутствует небольшой гистерезис характеристик. Снижение U_i является следствием увеличения площади зоны распыления, покрытой оксидной пленкой, которая имеет более высокий по сравнению с чистым танталом КИЭЭ. И этот процесс становится доминирующим по сравнению со снижением сечения ионизации. Снижение скорости нанесения также является следствием снижения коэффициента распыления. На третьем участке (более 70% O₂) интенсивность линии TaI очень низкая и она практически не зависит от Γ_{O₂}. Интенсивность линии OI также практически не изменяется. Напряжение разряда и скорость нанесения не зависят от Γ_{O₂}. На поверхности зоны распыления сформировалась толстая пленка оксида, которая не удаляется при распылении и система находится в реактивной моде процесса. На данном участке отсутствует гистерезис характеристик.}

Анализ полученных зависимостей показывает, что, в отличие от реактивного распыления ряда других металлов (например Hf, Zr и Ti), в среде Ar/O₂ рабочих газов [9]–[11] при распылении Ta переход в реактивную моду процесса происходит при более высоких концентрациях кислорода. Для формирования диэлектрических пленок в данном случае необходимо работать во второй зоне переходной моды или реактивной моде процесса при Γ_{O₂} > 50%. Практически полное отсутствие гистерезиса характеристик при высоковакуумном распылении позволяет стабилизировать процесс без использования систем обратной связи. Для воспроизводимого нанесения пленок необходимо контролировать интенсивность линий TaI и OI при стабилизации других параметров процесса.

С использованием контроля процесса методом ОЭС были нанесены пленки оксида тантала на вращающуюся подложку. Пленки нанесены при следующих условиях: I_t = 1.5 А (поддерживался постоянным), Q_{Ar} = 20 мл/мин, Q_{O₂} = 40 мл/мин, расстояние мишень – подложка 120 мм, смещение оси подложки относительно оси магнетрона 100 мм, скорость вращения подложки 24.5 об/мин, время нанесения 30 мин. На рисунке 2.5 представлено распределение толщины нанесенной пленки. Как видно из рисунка, при нанесении на вращающуюся подложку средняя толщина пленки составила 103.5 нм. Неравномерность толщины пленки не превышала ±2.4 %.

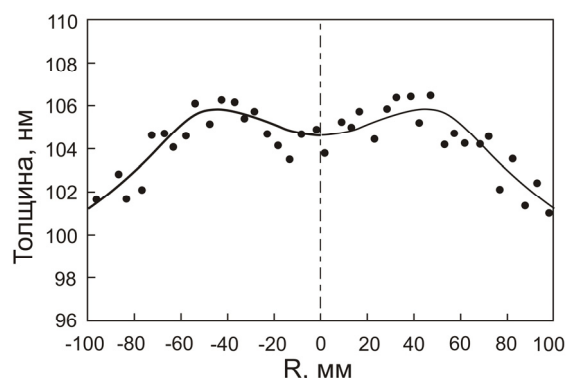


Рисунок 2.5 – Профиль распределения толщины пленки оксида тантала

На рисунке 2.6 представлены распределения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида тантала, нанесенных на вращающуюся подложку. Диэлектрическая пленка оксида тантала формировались на всей поверхности подложки. Емкость конденсаторов уменьшалась при удалении от центра подложки. Неравномерность емкости составила около ±18% на частотах 1.0 кГц и 1.0 МГц. Тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1.0 кГц составлял около 0.02 и имел равномерное распределение по всей подложке.

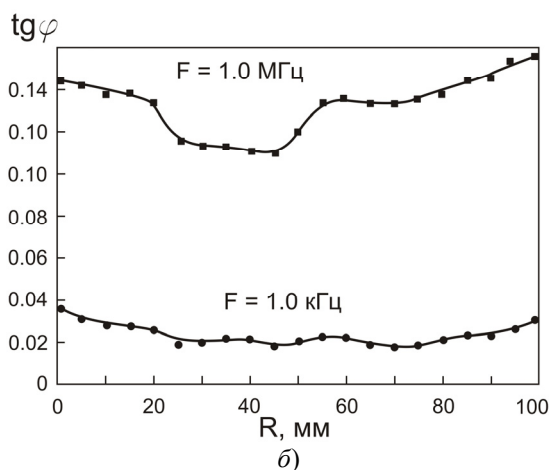
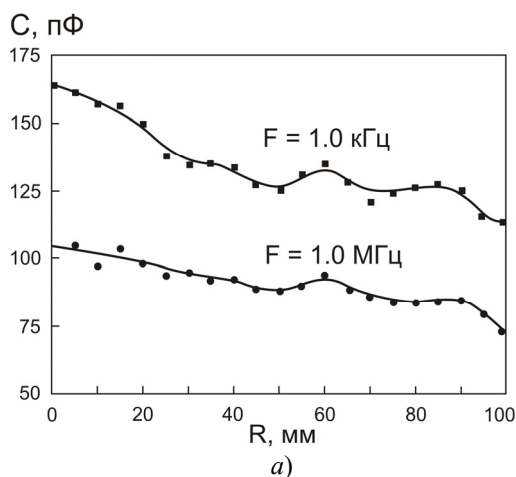


Рисунок 2.6 – Распределение емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленок оксида тантала

На частоте 1.0 МГц на радиусе подложки 20–50 мм отмечалось некоторое уменьшение диэлектрических потерь. Некоторая неравномерность емкости и диэлектрических потерь, по-видимому, связаны с эффектами ионной бомбардировки растущей пленки, что требует дальнейших исследований.

Анализ полученных результатов показывает, что, в отличие от процессов распыления ряда других металлов, образование пленок оксида тантала происходит при высоких концентрациях кислорода в Ar/O_2 смеси газов. Можно предположить, что область концентраций кислорода, при которой происходит переход в переходную и реактивную моды процесса и формирование диэлектрических пленок оксидов определяется энтальпией образования оксида из исходного металла. Чем выше энтальпия образования оксида, тем при большей концентрации кислорода происходит образование соединения. Так для оксидов гафния, циркония и титана, имеющих энтальпию образования оксида соответственно – 1117.5 кДж/моль, – 1100.6 кДж/моль, – 943.9 кДж/моль, формирование оксидных пленок осуществляется при содержании кислорода 16–20% [9]–[11], тогда как для оксида тантала, имеющего энтальпию образования соединения – 2047.0 кДж/моль, осуществляется при концентрациях кислорода более 50%.

Заключение

Проведены исследования процессов реактивного магнетронного распыления Ta мишени в среде Ar/O_2 рабочих газов. На основе результатов исследования спектров ОЭС плазмы, разрядных и эмиссионных характеристик магнетрона установлено, что формирование диэлектрических пленок оксида тантала наблюдается при высоких концентрациях O_2 (более 50%) и определяется энтальпией образования оксида из исходного металла. Практически полное отсутствие гистерезиса характеристик при высоковакуумном распылении позволяет стабилизировать процесс без использования систем обратной связи. Для воспроизводимого нанесения пленок необходимо контролировать интенсивность линий TaI и OI при стабилизации других параметров процесса.

При нанесении пленок оксида тантала на вращающуюся подложку \varnothing 200 мм, расстояние мишень – подложка 120 мм и смещение оси подложки 100 мм получены пленки с неравномерностью толщины менее $\pm 2.4\%$ и неравномерностью распределения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь менее $\pm 18\%$. Некоторая неравномерность емкости и диэлектрических потерь, по-видимому, связаны с эффектами ионной бомбардировки растущей пленки, что требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robertson, J. High-K materials and metal gates for CMOS applications / J. Robertson, R.M. Wallace // *Materials Science and Engineering R*. – 2015. – Vol. 88. – P. 1–41.
2. *Review and perspective of high-k dielectrics on silicon* / S. Hall [et al.] // *J. of Telecommunications and Information Technology*. – 2007. – Vol. 2. – P. 33–43.
3. *Magnetic field strength influence on the reactive magnetron sputter deposition of Ta_2O_5* / R. Hollerweger [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 46. – P. 1–7.
4. Tsiogas, C.D. Modeling reactive sputtering process in symmetrical planar direct current magnetron systems / C.D. Tsiogas, J.N. Avaritsiotis // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 71, № 10. – P. 5173–5182.
5. *Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends* / J. Musil [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 475. – P. 208–218.
6. *Формирование пленок нитрида титана методом реактивного магнетронного распыления при пониженном давлении* / А.П. Достанко [и др.] // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2016. – № 2 (27). – С. 12–17.
7. *Plasma diagnostic by optical emission spectroscopy on reactive magnetron sputtering plasma A Brief Introduction* / S.R. How [et al.] // *Journal of Physics Conference Series*. – 2018. – Vol. 1027. – P. 12005.
8. *Инновационные технологии и оборудование субмикронной электроники* / А.П. Достанко [и др.]; под ред. акад. А.П. Достанко. – Минск: Беларуская навука, 2020. – 260 с.
9. *Диэлектрические характеристики пленок оксида гафния* / Д.А. Голосов [и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2017. – Т. 2, № 9–10. – С. 63–68.
10. Вилья, Н. Формирование пленок оксида титана методом реактивного магнетронного распыления / Н. Вилья, Д.А. Голосов, Т.Д. Нгуен // *Доклады БГУИР*. – 2019. – № 5 (123). – С. 87–93.
11. *Формирование пленок оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления* / Н. Вилья [и др.] // *Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 12-й Междунар. конф., Минск 19–22 сент. 2017 г.* / Белорусский гос. ун-т; редкол.: В.В. Углов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2017. – С. 438–440.

Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научных проектов T19КИТГ-016 и T20КИТГ-013.

Поступила в редакцию 20.01.20.