

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТИТАНОМ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Доан Т.Х.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
г. Минск, Республика Беларусь

Научный руководитель: Голосов Д.А. – канд. техн. наук, доцент, в.н.с. Центра 2.1

**Аннотация.** Проведено сравнение диэлектрических свойств пленок оксида циркония и оксида титана-циркония, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления Zr и Ti-Zr мозаичной мишени в среде Ar/O<sub>2</sub> рабочих газов. Получены зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, напряженности поля пробоя и ширины запрещенной зоны пленок от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов в процессе нанесения. Установлено, что легирование титаном (33 ат.%) приводит к увеличению диэлектрической проницаемости до 13 – 21, увеличению диэлектрических потерь до 0,02 – 0,08 на частоте 1 кГц, до 0,08 – 0,15 на частоте 1 МГц, снижению напряженности поля пробоя до  $(0,4 - 2,4) \times 10^8$  В/м и уменьшению ширины запрещенной зоны до 4,38 – 4,43 эВ.

**Ключевые слова:** реактивное магнетронное распыление, тонкие пленки, оксид титана-циркония, легирование титаном, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, ширина запрещенной зоны, напряженность поля пробоя.

**Введение.** В настоящее время проводятся обширные исследования по внедрению в технологию микроэлектроники новых диэлектрических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью (так называемых *high-k* диэлектриков) для использования в качестве подзатворного диэлектрика структур металл – оксид – полупроводник (МОП) [1]. Значения диэлектрической проницаемости таких материалов обычно находится в диапазоне 15 – 30 единиц. В качестве *high-k* диэлектрика в МОП приборах в настоящее время рассматривается оксид циркония ZrO<sub>2</sub> [2-4]. Он обладает высокой диэлектрической проницаемостью, большой шириной запрещенной зоны ( $E_g = 5,1$  эВ) и высокой термической стабильностью с Si (до 1000 °С) [5, 6]. Кроме того, пленки оксида циркония являются хорошим материалом для использования во многих областях, таких как оптика, оптоэлектроника, машиностроение, где они используются в качестве функциональных слоев оптических фильтров, лазерных зеркал, термобарьерных покрытий, так как обладают высокой температурой плавления, теплостойкостью, твердостью и коррозионной стойкостью, низкой теплопроводностью, имеют высокие значения показателя преломления и прозрачны в видимой и ближней ИК-области спектра.

Одним из недостатков оксида циркония в качестве *high-k* диэлектрика является сравнительно низкие значения диэлектрической проницаемости. Пленки, полученные методом реактивного магнетронного распыления, имеют диэлектрическую проницаемость в пределах 10 – 13 [7]. Улучшение этого показателя возможно за счет легирования пленок оксида циркония элементами, оксиды которых имеют более высокие значения диэлектрической проницаемости. Одним из таких материалов является оксид титана TiO<sub>2</sub>, который имеет значения диэлектрической проницаемости 30 – 80.

Таким образом, целью работы было исследование влияния легирования титаном на диэлектрические характеристики пленок оксида циркония, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления мозаичной мишени.

**Основная часть.** Нанесение пленок оксида циркония и оксида титана-циркония (Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) производилось методом импульсного реактивного магнетронного распыления на установке магнетронного нанесения тонких пленок FERO-001 (рисунок 1). Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-1Б. Камера вакуумной установки оборудована магнетронной распылительной системой MAPC.011-80 с мишенью Ø 80 мм, ионным источником

на основе торцевого холловского ускорителя ЕНРМ.100.005 и вращаемым подложкодержателем.

Для нанесения пленок оксида циркония использовалась мишень из Zr (99,9 % чистоты)  $\varnothing$  80 мм и толщиной 5 мм. Для нанесения пленок оксида титана-циркония использовалась Ti-Zr мозаичная мишень (рисунок 2). Мозаичная мишень представляла собой Ti основу (99,95 % чистоты)  $\varnothing$  80 мм и толщиной 5 мм в которую впрессованы восемь цилиндрических Zr вставок  $\varnothing$  14 мм. Вставки равномерно распределены по диаметру 42,5 мм. Расчет размеров Zr вставок производился по методике, предложенной в статье [8], и подбирались так, чтобы соотношение атомного содержания Ti/Zr в наносимых пленках при магнетронном распылении в среде Ar составляло 2:3.

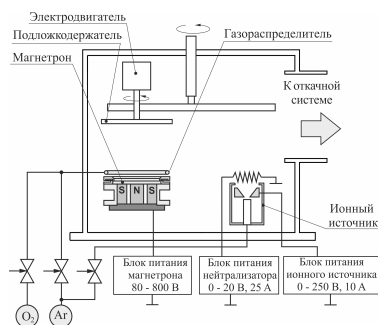


Рисунок 1 – Схема установки магнетронного нанесения тонких пленок FER0-001



Рисунок 2 – Внешний вид Ti-Zr мозаичной мишени

В ходе экспериментов подложки из высоколегированного монокристаллического кремния *n*-типа ЭКЭС 0.01 (100) и полированного оптического кварца КУ-1 устанавливались на подложкодержатель на расстоянии 120 мм от поверхности мишени магнетрона. Смещение оси подложкодержателя относительно оси магнетрона составляло 100 мм. Скорость вращения подложки 24,5 об/мин. Камера вакуумной установки откачивалась до давления  $10^{-3}$  Па и производилась ионная очистка подложек. Для этого в ионный источник подавался Ar. Поток аргона составлял 20 мл/мин. Время очистки, напряжение и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли  $t = 2$  мин,  $U_d = 90$  В,  $I_d = 6,0$  А, соответственно. Затем производилось нанесение пленок. Распыление Zr и Ti-Zr мишени осуществлялось в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов при общем расходе газов 60 мл/мин и содержании кислорода в смеси газов ( $G_{O_2}$ ) от 0 до 46 %. Во всех экспериментах использовался режим стабилизации тока разряда магнетрона  $I_t = 1,5$  А (частота следования импульсов  $F = 10$  кГц, коэффициент заполнения 80 %). Толщина нанесенных пленок составляла около 100 нм и регулировалась временем нанесения.

Толщина нанесенных слоев определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Элементный состав пленок анализировался методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) при помощи рентгеновского флуоресцентного спектрометра Oxford ED-2000. Диэлектрические характеристики нанесенных слоев измерялись на тестовых МОП структурах. Для этого на пленку оксида методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Площадь верхней обкладки конденсатора составляла 0,096 мм<sup>2</sup>. Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 25 Гц до 1,0 МГц получены с использованием измерителя иммитанса Е7-20. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины слоя диэлектрика и емкости конденсаторной структуры. Пробивное напряжение МОП структур регистрировалось с использованием характериографа транзисторов TR-4805. При изменениях постоянное положительное напряжение прикладывалось к верхней обкладке конденсатора и повышалось от 0 до 50 В со скоростью 0,2 В/с. Напряжение пробоя  $U_{np}$  регистрировалось по резкому увеличению тока через конденсатор при ограничении тока 10 мА. Спектры оптического пропускания в диапазоне 200–900 нм получены с помощью спектрофотометра Проскан МС-121. Ширина запрещенной зоны пленок определялась по краю собственного оптического поглощения.

Проведены исследования элементного состава пленок при распылении Ti-Zr мозаичной мишени в среде Ar. Измерения элементного состава пленок методом рентгенофлуоресцентного анализа показали, что в нанесенной пленке содержание Ti и Zr составляло соответственно 33,6 ат. % и 66,4 ат. %. Было получено более низкое содержание титана в пленке по сравнению с расчетными данными, что, по-видимому, связано с тем, что при расчетах принимались табличные данные коэффициентов распыления титана и циркония при энергии бомбардирующих ионов 300 эВ. Однако при распылении Ti-Zr мишени напряжение разряда магнетрона при различных концентрациях кислорода в камере изменялось от 290 до 355 В, что соответствует более низкой средней энергии ионов 175 – 215 эВ. При такой энергии ионов соотношение коэффициентов распыления Ti/Zr имеет меньшее значение.

На рисунке 3 представлены зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\phi$  на частотах 1 кГц и 1 МГц пленок оксида циркония, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов. При  $\Gamma_{O_2}$  более 20 % диэлектрическая проницаемость составляла 8 – 13 и имела малую дисперсию по частоте. Тангенс угла диэлектрических потерь составлял порядка 0,01 – 0,015 на частоте 1 кГц и 0,1 – 0,14 на частоте 1 МГц. При добавке титана (рисунок 4 а) наблюдалось увеличение  $\epsilon$  до 13 – 21, но при этом наблюдалось увеличение частотной дисперсии диэлектрической проницаемости. Кроме того, легирование титаном приводило к увеличению диэлектрических потерь (рисунок 4 б). Так на частоте 1 кГц  $tg\phi$  увеличился до 0,02 – 0,08, а на частоте 1 МГц до 0,08 – 0,15.

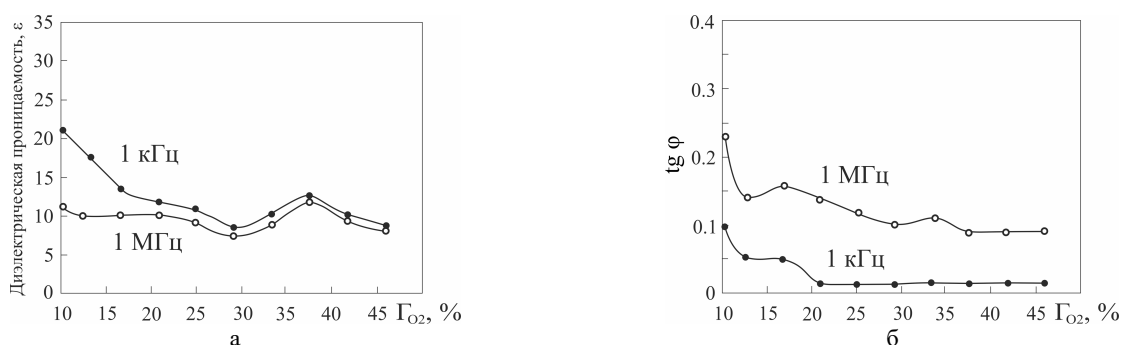


Рисунок 3 – Зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленок оксида циркония от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов

На рисунке 5 представлена зависимость напряженности поля пробоя  $E_{np}$  пленок оксида циркония и оксида титана-циркония, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов. Как видно из рисунка, легирование титаном также приводило к снижению  $E_{np}$ . Так для пленок оксида циркония при  $\Gamma_{O_2}$  более 20 % напряженность поля пробоя составляла  $(4 – 6) \times 10^8$  В/м. При легировании титаном  $E_{np}$  снижалось  $(0,4 – 2,4) \times 10^8$  В/м. Такая же тенденция наблюдалась для ширины запрещенной зоны пленок  $E_g$ . При добавке титана  $E_g$  пленок оксида циркония снижалась с 5,80 – 5,85 эВ до 4,38 – 4,43 эВ.

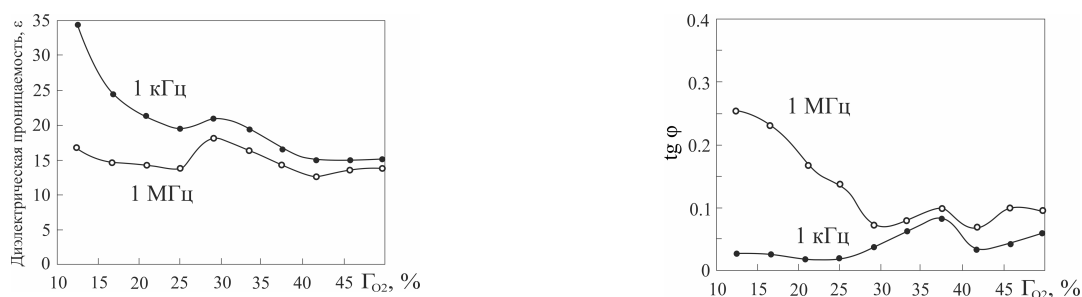


Рисунок 4 – Зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленок оксида титана-циркония от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов

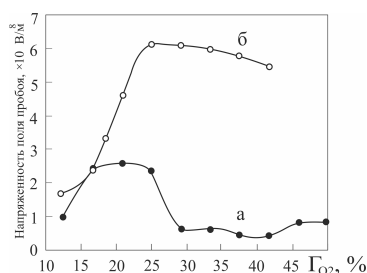


Рисунок 5 – Зависимость напряженности поля пробоя пленок оксида титана-циркония (а) и оксида циркония (б) от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов

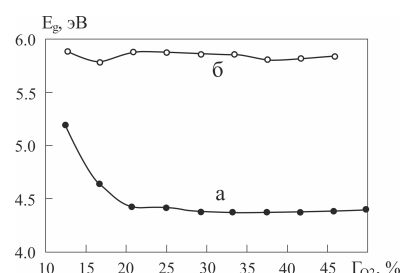


Рисунок 6 – Зависимость ширины запрещенной зоны пленок оксида титана-циркония (а) и оксида циркония (б) от концентрации кислорода в Ar/O<sub>2</sub> смеси газов

Анализ полученных зависимостей позволяет сделать вывод, что легирование пленок оксида циркония титаном приводит к увеличению диэлектрической проницаемости с 8 – 13 до 13 – 21. Однако при этом происходит увеличение диэлектрических потерь, снижение напряженности поля пробоя и уменьшение ширины запрещенной зоны.

**Заключение.** Проведены исследования влияния легирования титаном на диэлектрические характеристики пленок оксида циркония. Установлено, что легирование пленок оксида циркония титаном (33 ат. %) приводит к увеличению диэлектрической проницаемости до 13 – 21, увеличению диэлектрических потерь на частоте 1 кГц до 0,02 – 0,08, на частоте 1 МГц до 0,08 – 0,15, снижению напряженности поля пробоя до  $(0,4 – 2,4) \times 10^8$  В/м и уменьшению ширины запрещенной зоны до 4,38 – 4,43 эВ.

### Список литературы

1. Review and perspective of high-k dielectrics on silicon / S. Hall [et al.] // JTIT. – 2007. – Vol. 2. – P. 33–43.
2. Robertson, J. Band offsets of high K gate oxides on III-V semiconductors / J. Robertson, B. Falabretti // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100, № 1. – P. 014111.
3. Review on high-k dielectrics reliability issues / G. Ribes [et al.] // IEEE T Device Mat. Rel. – 2005. – Vol. 5, № 1. – P. 5–19.
4. Robertson, J. High dielectric constant oxides / J. Robertson // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 28, № 3. – P. 265–291.
5. ZrO<sub>2</sub> film interfaces with Si and SiO<sub>2</sub> / C. M. Lopez [et al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98, № 3. – P. 033506-1–033506-6.
6. Zhang, H. H. Scaling behavior and structure transition of ZrO<sub>2</sub> films deposited by RF magnetron sputtering / H. H. Zhang, C. Y. Ma, Q. Y. Zhang // Vacuum. – 2009. – Vol. 83, № 11. – P. 1311–1316.
7. Вилья Н., Голосов Д.А., Завадский С.М., Мельников С.Н., Окоджи Д.Э. Формирование пленок оксида циркония методом реактивного магнетронного распыления // Материалы 12-й международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом»: Минск, Беларусь, 19-22 сент. 2017 г. – С. 438–440.
8. Голосов, Д. А. Расчет элементного состава тонкопленочных слоев при магнетронном распылении мозаичных мишеней / Д. А. Голосов, С. Н. Мельников, А. П. Достанко // Электронная обработка материалов. – 2012. – Т. 48, № 1. – С. 63–72.

UDC 621.3.049.77: 621.793

## EFFECT OF TITANIUM DOPING ON THE DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF ZIRCONIUM OXIDE FILMS

Doan T.H.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Golosov D.A. – PhD, associate professor, leading researcher of Center 2.1

**Annotation.** The dielectric properties of zirconium oxide and titanium-zirconium oxide films deposited by reactive magnetron sputtering of Zr and Ti-Zr mosaic targets in Ar/O<sub>2</sub> gas mixture are compared. The dependences of the dielectric permittivity, dielectric loss tangent, breakdown field strength, and band gap of the films on the oxygen concentration in the Ar/O<sub>2</sub> gas mixture during deposition are obtained. It has been established that doping with titanium (33,6 at. %) leads to an increase in the permittivity to 13–21, in dielectric losses at a frequency of 1 kHz to 0,02–0,08, at a frequency of 1 MHz to 0,08–0,15, and a decrease in the breakdown field strength to  $(0,4–2,4) \times 10^8$  V/m and a decrease in the band gap to 4,38 – 4,43 eV.

**Keywords:** reactive magnetron sputtering, thin films, titanium-zirconium oxide, doping with titanium, permittivity, dielectric loss tangent, band gap, breakdown field strength