

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЛЕГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕМ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ТИТАНА-АЛЮМИНИЯ

Х.Т. Доан¹, Д.А. Голосов¹, Дж. Джанг², Н.А. Кананович³,
С.М. Завадский¹, С.Н. Мельников¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

²Сианьский политехнический университет

³Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск

INFLUENCE OF ALUMINUM DOPING DEGREE ON THE PROPERTIES OF TITANIUM-ALUMINUM OXIDE FILMS

H.T. Doan¹, D.A. Golosov¹, J. Zhang², N.A. Kananovich³,
S.M. Zavadski¹, S.N. Melnikov¹

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

²Xi'an Technological University

³Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

Аннотация. Проведены исследования характеристик пленок оксида титана-алюминия, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления Ti-Al составных мишеней. Получены зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, ширины запрещенной зоны, плотности тока утечки и напряженности поля пробоя от степени легирования пленок алюминием C_{Al} и концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов в процессе нанесения Γ_{O_2} . Установлено, что увеличение C_{Al} приводит к снижению диэлектрических потерь и тока утечки, увеличению ширины запрещенной зоны и напряженности поля пробоя пленок. Однако при этом диэлектрическая проницаемость пленок снижается до значений менее 10.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление, составная мишень, тонкие пленки, оксид титана-алюминия, элементный состав, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, ток утечки, ширина запрещенной зоны.

Для цитирования: Влияние степени легирования алюминием на свойства пленок оксида титана-алюминия / Х.Т. Доан, Д.А. Голосов, Дж. Джанг, Н.А. Кананович, С.М. Завадский, С.Н. Мельников // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 2 (55). – С. 74–82. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_2_55_74. – EDN: XACNAE

Abstract. The characteristics of titanium-aluminum oxide films deposited by reactive magnetron sputtering of Ti-Al compound targets have been studied. The dependences of the permittivity, dielectric loss tangent, band gap, leakage current density, and breakdown field strength on the degree of film doping with aluminum C_{Al} and the oxygen concentration in the Ar/O₂ gas mixture during the deposition of Γ_{O_2} are obtained. It has been established that an increase in C_{Al} leads to a decrease in dielectric losses and leakage current, an increase in the band gap and the strength of the breakdown field of the films. However, in this case, the dielectric constant of the films decreases to values less than 10.

Keywords: reactive magnetron sputtering, composite target, thin films, titanium-aluminum oxide, elemental composition, dielectric permittivity, dielectric loss tangent, leakage current, band gap.

For citation: Influence of aluminum doping degree on the properties of titanium-aluminum oxide films / H.T. Doan, D.A. Golosov, J. Zhang, N.A. Kananovich, S.M. Zavadski, S.N. Melnikov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2023. – № 2 (55). – P. 74–82. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_2_55_74 (in Russian). – EDN: XACNAE

Введение

На протяжении всего развития микроэлектроники в качестве основного диэлектрика кремниевых интегральных схем использовался оксид кремния SiO₂. Однако дальнейшее использование SiO₂ имеет ряд ограничений, которые связаны с низкой диэлектрической проницаемостью этого материала ($\epsilon \approx 3,9$) [1]. При уменьшении топологических размеров элементов (масштабировании) уменьшение длины канала комплементарных металл – оксид – полупроводник (КМОП)

транзисторов сопровождается уменьшением толщины подзатворного диэлектрика и при технологических нормах 60 нм толщину SiO₂ необходимо уменьшать до 1,2 нм [2]. При дальнейшем уменьшении толщины SiO₂ его изоляционные свойства значительно ухудшаются вследствие резкого увеличения туннельных токов утечки. Поэтому для перехода к меньшим технологическим нормам необходимо использовать материалы с более высокой диэлектрической проницаемостью (*high-k* диэлектрики), которые

позволяют увеличить толщину диэлектрика без ухудшения характеристик транзистора [3]. Большие значения диэлектрической проницаемости позволяют увеличивать толщину подзатворного диэлектрика без ухудшения характеристик КМОП транзистора.

В качестве основных материалов для замены диоксида кремния в КМОП приборах первоначально рассматривались простые оксиды металлов, такие как оксиды гафния HfO_2 , циркония ZrO_2 , титана TiO_2 , алюминия Al_2O_3 , тантала Ta_2O_5 [4]. Диэлектрическая проницаемость этой группы материалов обычно составляет $\epsilon = 8\text{--}50$ [4]. Из этих оксидов особое внимание привлекает оксид титана TiO_2 , поскольку имеет наибольшие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 30\text{--}80$). Однако оксид титана имеет малую ширину запрещенной зоны ($E_g = 3,3\text{--}3,4 \text{ эВ}$), обладает близким к нулю смещением зоны проводимости по отношению к Si, что приводит к высоким токам утечки. Кроме того, TiO_2 не обладает достаточной термической стабильностью и кристаллизуется при температурах $400\text{--}450^\circ \text{C}$, что в свою очередь приводит к увеличению тока утечки по границам зерен [5]. Это значительно ограничивает применимость TiO_2 в качестве подзатворного диэлектрика. С целью улучшения электрофизических свойств оксида титана было предложено легировать пленки TiO_2 другими *high-k* диэлектриками, обладающими высокой температурной стабильностью, большими шириной запрещенной зоны и смещением зоны проводимости [6]. Так, например, среди *high-k* диэлектриков Al_2O_3 обладает самой большой шириной запрещенной зоны ($E_g = 8,9 \text{ эВ}$) и большим смещением зоны проводимости по отношению к Si, высокой температурной стабильностью (кристаллизуется при температурах более 900°C). Поэтому было сделано предположение, что добавка оксида алюминия к оксиду титана может улучшить многие диэлектрические и структурные свойства пленок TiO_2 . Исследованию характеристик пленок оксида титана-алюминия $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ в последние годы посвящено ряд работ [7]–[11]. Для нанесения таких многокомпонентных тонких пленок применялись методы ВЧ магнетронного распыления [7], [8], атомно-слоевого осаждения [9], [10], золь-гель метод [11]. В этих статьях было показано, что легирование алюминием позволяет в 2–3 раза снизить токи утечки, увеличить ширину запрещенной зоны и повысить термостойкость пленок до $600\text{--}700^\circ \text{C}$. При этом диэлектрическая проницаемость поддерживалась на относительно высоком уровне ($\epsilon > 20$). Однако чаще всего в этих статьях рассматриваются свойства пленок при определенной концентрации алюминия. При этом не анализируется влияние степени легирования

алюминием на характеристики пленок $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$. Так, например, оксид алюминия имеет сравнительно низкое значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 7\text{--}10$) [12] и его большие концентрации в пленке могут привести к значительному снижению ϵ , что не позволит использовать пленки $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ в качестве диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью.

Одним из перспективных способов формирования пленок многокомпонентных оксидов является метод реактивного магнетронного распыления составных мишеней, т. е. мишеней, состоящих из матрицы одного металла со вставками других металлов [13], [14]. Метод позволяет получать многокомпонентные пленки с произвольным количеством и содержанием элементов при использовании одного магнетрона. При этом практически отсутствуют публикации, в которых бы анализировались диэлектрические характеристики сложных оксидов, формируемых реактивным магнетронным распылением составных мишеней. Поэтому исследование диэлектрических свойств тонких пленок сложных оксидов, формируемых реактивным магнетронным распылением составных мишеней и, в частности, оксида титана-алюминия, является актуальной задачей.

Таким образом, целью работы было исследование влияния параметров процесса реактивного магнетронного распыления составной Ti-Al мишени и степени легирования алюминием на электрофизические характеристики пленок оксида титана-алюминия для определения оптимальной степени легирования с точки зрения использования пленок $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ в качестве подзатворного диэлектрика КМОП структур.

1 Эксперимент

Нанесение пленок оксида титана-алюминия производилось методом импульсного реактивного магнетронного распыления на установке магнетронного нанесения тонких пленок FERO-001 (рисунок 1.1). Установка выполнена на базе вакуумного поста ВУ-1Б. Камера вакуумной установки оборудована магнетронной распылительной системой МАРС.011-80 с мишенью $\varnothing 80 \text{ мм}$, ионным источником на основе торцевого холловского ускорителя ЕНРМ.100.005 и вращаемым подложкодержателем.

Для нанесения пленок оксида титана и оксида алюминия в качестве мишеней использовались диски из Al (99,9% чистоты), Ti (99,5% чистоты) $\varnothing 80 \text{ мм}$ и толщиной 5 мм. Для нанесения пленок оксида титана-алюминия использовались составные (мозаичные) мишени, состоящие из Ti основы и Al вставок (рисунок 1.2). Размеры Al вставок подбирались так, чтобы атомное содержание Al в наносимых пленках при магнетронном распылении в среде Ag составляло 10% для мишени TiAl-10, 20% для мишени TiAl-20, 40%

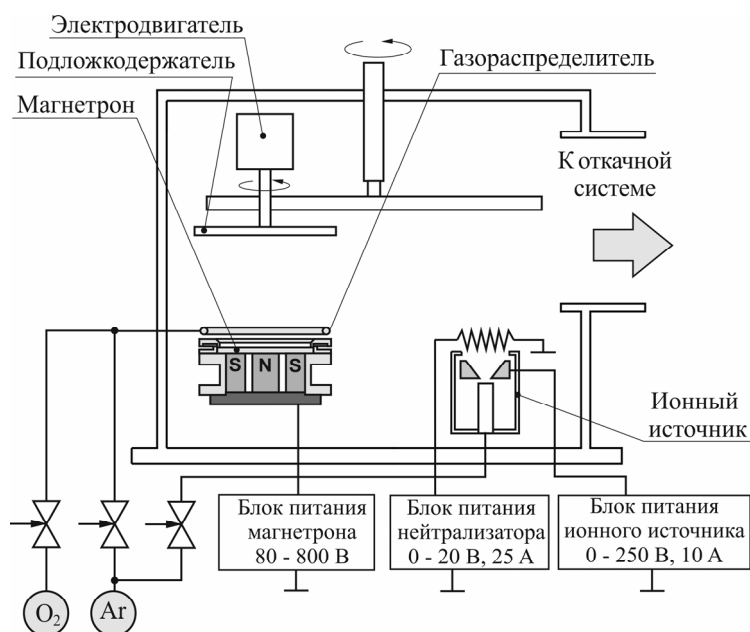


Рисунок 1.1 – Схема установки магнетронного нанесения тонких пленок FER0-001

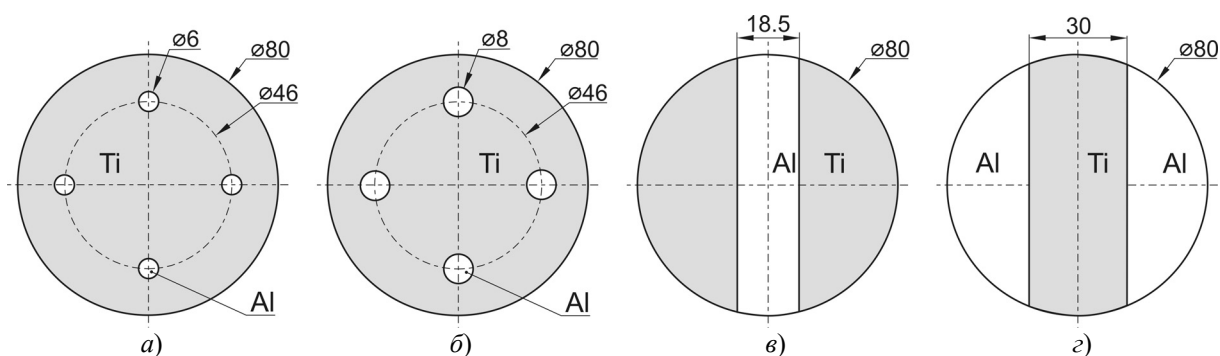


Рисунок 1.2 – Схема Ti-Al составных мишеней для реактивного магнетронного нанесения пленок оксида титана-алюминия: а) TiAl-10, б) TiAl-20, в) TiAl-40, з) TiAl-70

для мишени TiAl-40 и 70% для мишени TiAl-70. Расчет размеров Al вставок производился по методике, предложенной в статье [13], где описана модель расчета концентрации металлов в пленке при магнетронном распылении составной мишени. Поэтому далее в статье цифра в обозначении мишеней указывает на расчетное атомное содержание Al в пленке при распылении составной мишени в среде Ar. Составные мозаичные мишени TiAl-10 и TiAl-20 представляли собой Ti основу (99,5% чистоты) \varnothing 80 мм и толщиной 5 мм, в которую впрессованы четыре цилиндрические Al вставки (99,9% чистоты). Вставки \varnothing 6 мм или \varnothing 8 мм соответственно, были равномерно распределены по диаметру 46 мм (рисунок 1.2, а, б). Мишень TiAl-40 состояла из трех частей: центральной Al вставки шириной 18,5 мм и двух боковых Ti сегментов (рисунок 1.2, в). Мишень TiAl-70 также состояла из трех частей: центральной Ti вставки шириной 30 мм и двух боковых Al сегментов (рисунок 1.2, з).

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 Ti-Al мишени осуществлялось в Ar/O₂ смеси газов при общем расходе газов 60 мл/мин и содержании кислорода в смеси газов (Γ_{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 пленок определялась с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Исследования распределения элементного состава покрытий по толщине проводились методом атомной эмиссионной спектроскопии (AES) на оптико-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда *GD Profiler 2 (HORIBA Jobin Yvon S.A.S.)*. Диэлектрические характеристики пленок измерялись на тестовых МОП структурах. Для этого на оксидную пленку методом ионно-лучевого распыления через маску наносился верхний Ni электрод. Площадь верхней обкладки конденсатора составляла $0,096$ мм². Емкость и тангенс угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 25 Гц до 1,0 МГц получены с использованием измерителя иммитанса E7-20. Значения диэлектрической проницаемости рассчитывались исходя из толщины слоя диэлектрика и емкости конденсаторной структуры. Пробивное напряжение МОП структур регистрировалось с использованием характеристикографа 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. Для этого пленки наносились на подложки из оптического кварца.

2 Результаты и обсуждение

Для установления соответствия между содержанием алюминия в пленках и их электрофизическими свойствами первоначально были проведены исследования элементного состава пленок, нанесенных при распылении Ti, Al и Ti-Al составных мишеней в среде Ar и Ar / O₂ рабочих газов. Данные о содержании алюминия в пленках C_{Al} при магнетронном распылении мишеней в среде Ar приведены в таблице 2.1. Как видно из

Таблица 2.1 – Содержание алюминия в пленках и электрофизические характеристики пленок $Ti_{1-x}Al_xO_y$, нанесенных при реактивном распылении различных мишеней

Мишень	C_{Al} , ат.%	ϵ		$tg\phi$		J_d при $E = 5 \cdot 10^7$ В/м, А/м ²	$E_{np}, \cdot 10^8$ В/м	$E_g, эВ$
		1 кГц	1 МГц	1 кГц	1 МГц			
Ti	0	35–70	27–30	0,047–0,11	0,36–0,64	0,15–0,5	0,15–0,7	3,745–3,86
TiAl-10	10,2	30–42	17–30	0,03–0,095	0,3–0,63	$8 \cdot 10^{-4}$ –0,15	0,6–1,4	3,84–3,87
TiAl-20	16,1	25–40	20–23	0,03–0,09	0,22–0,63	$2 \cdot 10^{-4}$ –0,01	0,7–2,0	3,87–3,94
TiAl-40	35,6	8–36	6,2–11,8	0,028–0,085	0,08–0,125	$8 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	1,5–2,2	4,08–4,12
TiAl-70	65,3	7–28	6,6–12,6	0,015–0,06	0,08–0,1	$7 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3}	1,7–3,2	4,87–4,95
Al	100	7–12	5–8	0,0125–0,03	0,066–0,076	$6 \cdot 10^{-5}$ – $8 \cdot 10^{-4}$	2,5–8,0	8,9 [12]

таблицы, C_{Al} в нанесенных пленках имело более низкие значения по сравнению с расчетными данными. Данное отклонение, по-видимому, связано с тем, что при расчетах принимались различные данные коэффициентов распыления титана и алюминия при энергии бомбардирующих ионов 300 эВ ($Y_{Al} = 0,65$, $Y_{Ti} = 0,33$) [15], [16]. В магнетронном разряде средняя энергия бомбардирующих мишень ионов составляет порядка 0,6 от напряжения разряда [17]. При распылении Ti, Al и Ti-Al составных мишеней напряжение разряда магнетрона изменялось от 296 до 348 В, что соответствует средней энергии ионов порядка $E_i = 180$ –210 эВ. При таких энергиях ионов коэффициенты распыления алюминия и титана составляют соответственно $Y_{Al} = 0,35$ и $Y_{Ti} = 0,2$. При этом соотношение коэффициентов распыления алюминия и титана составляет $Y_{Al} / Y_{Ti} = 1,96$ при $E_i = 300$ эВ и $Y_{Al} / Y_{Ti} = 1,75$ при $E_i = 200$ эВ.

Исследования элементного состава пленок $Ti_{1-x}Al_xO_y$, нанесенных при реактивном распылении составных мишеней в среде Ar / O₂ рабочих газов [18], [19], показали, что соотношение алюминия и титана в пленках также зависело от содержания кислорода в камере. Так, для мишени TiAl-40 отношение атомного содержания алюминия и титана в пленках C_{Al} / C_{Ti} при увеличении Γ_{O_2} от 0 до 30% изменялось от 0,36 до 0,52 (рисунок 2.1) и данные процессы связаны с различием их скоростей окисления поверхности титановых и алюминиевых частей мишени. Однако далее в статье для упрощения мы будем обозначать пленки оксида титана-алюминия в соответствии с содержанием металлов при распылении в среде Ar.

Проведены исследования влияния параметров процесса реактивного магнетронного распыления и степени легирования алюминием на диэлектрические характеристики (диэлектрическую проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $tg\phi$, ширину запрещенной зоны E_g , напряженность поля пробоя E_{np}) пленок оксида титана-алюминия. На рисунке 2.2 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь пленок оксида титана, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ar / O₂ смеси

газов. Формирование диэлектрических пленок оксида титана наблюдалось при G_{O_2} более 12,5%. Пленки характеризовались высокими значениями диэлектрической проницаемости, особенно на низких частотах (ϵ достигало 88). При этом наблюдалась сильная частотная дисперсия диэлектрической проницаемости. Для некоторых образцов при изменении частоты от 25 Гц до 1.0 МГц диэлектрическая проницаемость уменьшалась более чем в три раза. Пленки, нанесенные при низких концентрациях кислорода (до 20%), имели высокие значения тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\phi > 0,5$ (рисунок 2.2, б). При увеличении G_{O_2} отмечалось снижение диэлектрических потерь на средних частотах (100 Гц – 10 кГц) до 0,04–0,08, однако пленки характеризовались высокими потерями на низких (до 1 кГц) и высоких частотах (более 10 кГц). В этих диапазонах потери достигали 0,6–0,8.

При добавке алюминия наблюдалось снижение диэлектрической проницаемости и дисперсии частотных характеристик пленок. Также отмечалось снижение диэлектрических потерь, особенно на низких частотах. Так, при распылении мишени TiAl-40 и содержании кислорода в

Ag / O₂ смеси газов более 20% были получены пленки оксида титана-алюминия с $\text{tg}\phi$ менее 0,1 во всем диапазоне исследуемых частот (рисунок 2.3, б). Однако при этом диэлектрическая проницаемость не превышала 20 (рисунок 2.3, а).

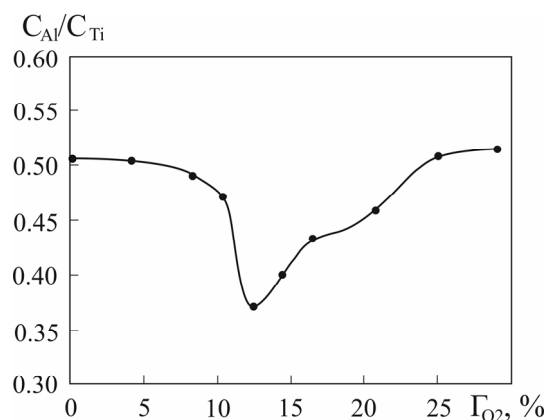


Рисунок 2.1 – Зависимость относительного атомного содержания металлов в пленках $Ti_xAl_{1-x}O_y$ от концентрации кислорода в Ag / O₂ смеси газов в процессе нанесения (мишень TiAl-40)

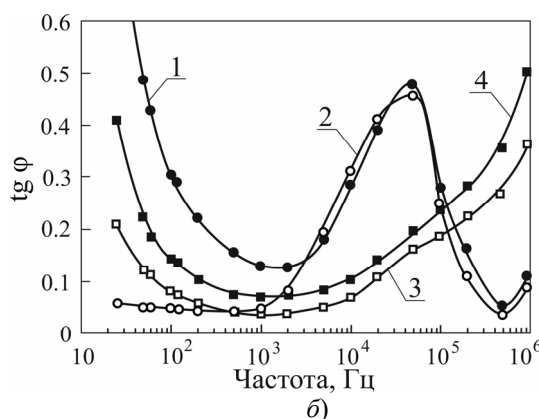
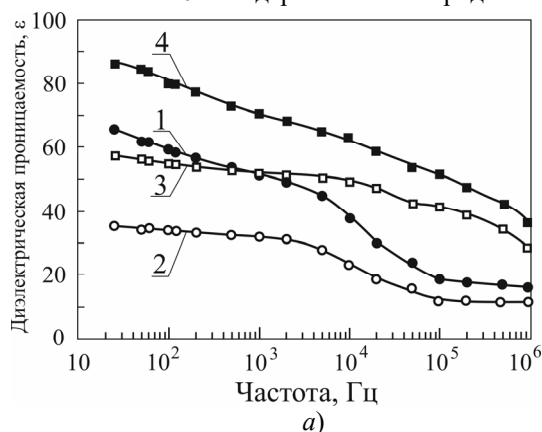


Рисунок 2.2 – Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленок оксида титана, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ag / O₂ смеси газов: 1 – 12,5%, 2 – 16,7%, 3 – 20,8%, 4 – 33,3%

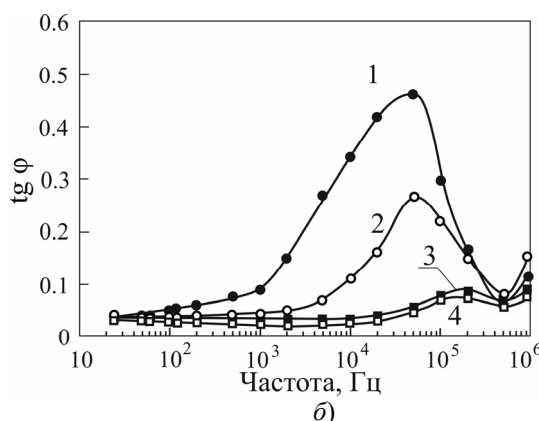
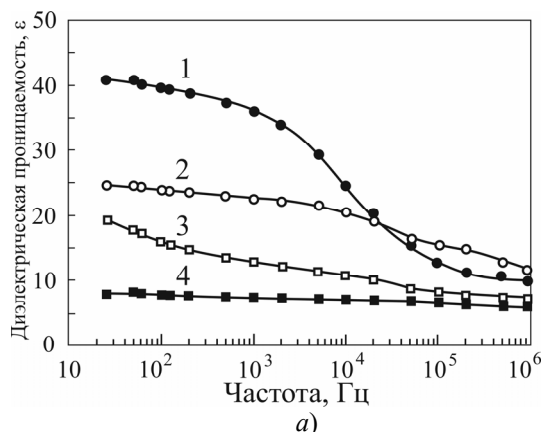


Рисунок 2.3 – Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленок $Ti_{0,64}Al_{0,36}O_y$, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ag / O₂ смеси газов: 1 – 12,5%, 2 – 16,7%, 3 – 20,8%, 4 – 29,2%

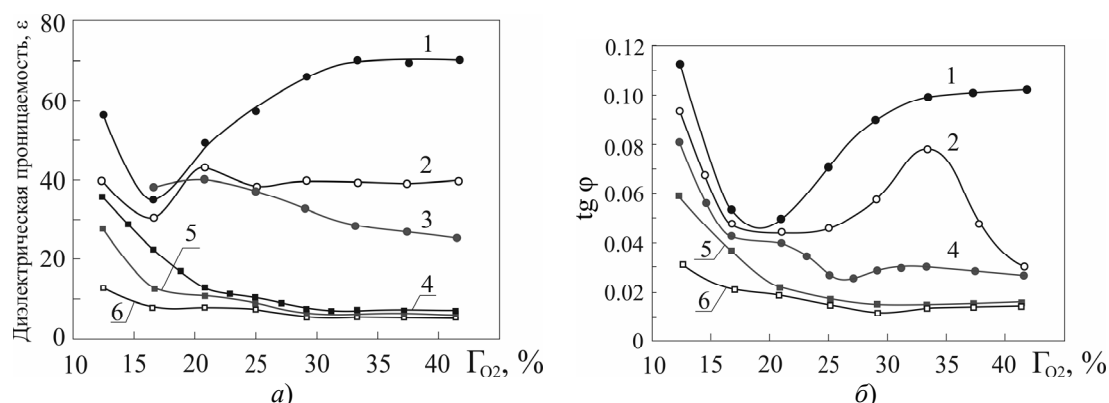


Рисунок 2.4 – Зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) на частоте 1 кГц от концентрации кислорода в Ag / O₂ смеси газов в процессе нанесения для пленок оксида титана-алюминия различного состава:
 1 – TiO_y, 2 – Ti_{0,9}Al_{0,1}O_y, 3 – Ti_{0,84}Al_{0,16}O_y, 4 – Ti_{0,64}Al_{0,36}O_y, 5 – Ti_{0,35}Al_{0,65}O_y, 6 – AlO_y

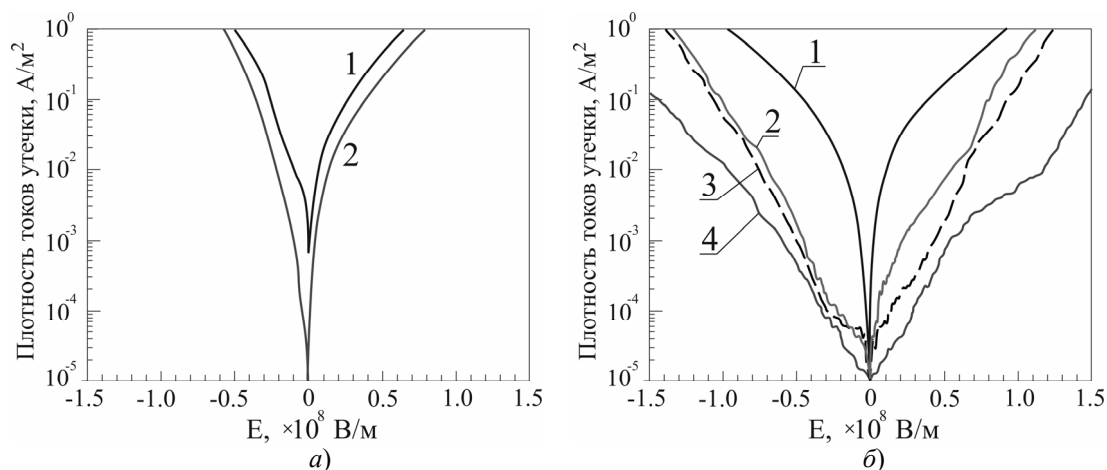


Рисунок 2.5 – Зависимость плотности токов утечки от напряженности электрического поля пленок TiO_y (а) и Ti_{0,9}Al_{0,1}O_y (б), нанесенных при различной концентрации кислорода в Ag / O₂ смеси газов:
 1 – 16,7%, 2 – 20,8%, 3 – 33,3%, 4 – 41,7%

На рисунке 2.4 представлены зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 1 кГц от концентрации кислорода в Ag / O₂ смеси газов для пленок оксида титана-алюминия, нанесенных при распылении различных мишеней. Как видно из рисунков, при увеличении содержания алюминия в пленках происходило монотонное уменьшение диэлектрических потерь. При C_{Al} более 65% тангенс угла на частоте 1 кГц был менее 0,02 (рисунок 2.4, б). Однако легирование алюминием приводило к снижению ε (рисунок 2.4, а). Так, при содержании алюминия в пленках более 36% и Γ_{O₂} более 20% диэлектрическая проницаемость не превышала 10.

Исследование вольтамперных характеристик пленок показало, что плотность тока утечки пленок J_L также имела сильную зависимость как от концентрации кислорода в Ag / O₂ смеси газов в процессе нанесения, так и от содержания алюминия в пленках. На рисунке 2.5, а представлена

зависимость J_L от напряженности электрического поля для пленок оксида титана, нанесенных при различном содержании кислорода в Ag / O₂ смеси газов. Для пленок, нанесенных при концентрации кислорода менее 20%, плотность тока утечки при нулевом смещении составляла 10⁻³–10⁻¹ А/м² и резко увеличивалась до 1–10 А/м² при напряженности электрического поля E = 5·10⁷ В/м. При Γ_{O₂} более 20% плотность тока утечки при нулевом смещении уменьшалась до 10⁻⁵ А/м². При E = 5·10⁷ В/м плотность тока утечки составляла около 10⁻¹ А/м² и практически не зависела от Γ_{O₂}. При легировании пленок оксида титана алюминием плотность тока утечки при нулевом смещении уменьшалась до 10⁻⁵ А/м², а при смещении наблюдалось снижение J_L до 10⁻⁴–10⁻³ А/м² при E = 5·10⁷ В/м (рисунок 2.5, б).

На рисунке 2.6 представлена зависимость плотности тока утечки при напряженности поля E = 5·10⁷ В/м от содержания кислорода в Ag / O₂ смеси газов для пленок различного состава.

Как видно из рисунка, плотность тока утечки пленок оксида титана во всем диапазоне концентраций кислорода была более 10^{-1} А/м². Даже небольшое легирование пленок оксида титана алюминием (пленки $Ti_{0,9}Al_{0,1}O_y$) приводило к снижению J_L до 10^{-3} – 10^{-2} А/м² при Γ_{O_2} более 20%. При увеличении степени легирования J_L далее уменьшалось и при C_{Al} более 36% кривые $J_L(\Gamma_{O_2})$ приближались к кривой оксида алюминия, для которого плотность тока утечки составляла $6 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-3} А/м².

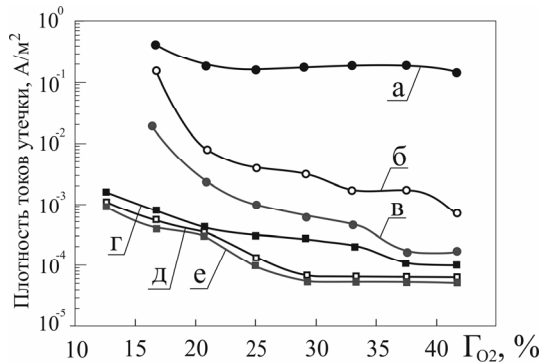


Рисунок 2.6 – Зависимость плотности токов утечки при напряженности электрического поля $5 \cdot 10^7$ В/м от содержания кислорода в Ar / O₂ смеси газов в процессе нанесения для пленок различного состава: а – TiO_y, б – Ti_{0,9}Al_{0,1}O_y, в – Ti_{0,84}Al_{0,16}O_y, з – Ti_{0,64}Al_{0,36}O_y, д – Ti_{0,35}Al_{0,65}O_y, е – AlO_y

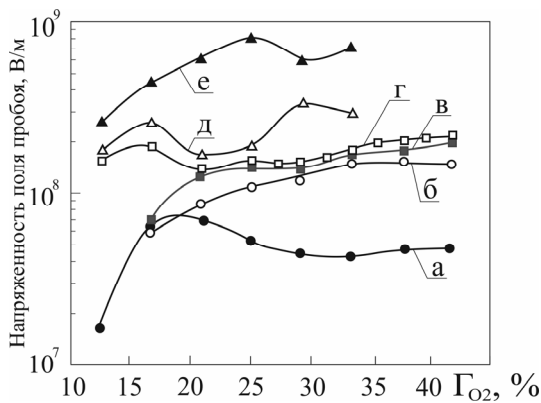


Рисунок 2.7 – Зависимость напряженности поля пробоя от концентрации кислорода в Ar / O₂ смеси газов в процессе нанесения пленок различного состава: а – TiO_y, б – Ti_{0,9}Al_{0,1}O_y, в – Ti_{0,84}Al_{0,16}O_y, з – Ti_{0,64}Al_{0,36}O_y, д – Ti_{0,35}Al_{0,65}O_y, е – AlO_y

На рисунке 2.7 представлены зависимости напряженности поля пробоя E_{np} пленок оксида титана-алюминия, нанесенных при различной концентрации кислорода в Ar / O₂ смеси газов.

Напряженность поля пробоя пленок оксида титана составляла $(0,15-1,0) \cdot 10^8$ В/м. Даже небольшое легирование пленок TiO_y алюминием (распыление мишени TiAl-10) приводило к повышению E_{np} до $(0,55-1,7) \cdot 10^8$ В/см. Однако при дальнейшем увеличении C_{Al} напряженность поля пробоя увеличивалась незначительно и составляла $(2,0-2,5) \cdot 10^8$ В/м для пленок $Ti_{0,35}Al_{0,65}O_y$. Для сравнения, E_{np} пленок оксида алюминия было в пределах от $2,5 \cdot 10^8$ до $8,0 \cdot 10^8$ В/м.

На рисунке 2.8 представлена зависимость ширины запрещенной зоны E_g от концентрации кислорода в Ar / O₂ смеси газов для пленок оксида титана-алюминия, нанесенных при распылении мишеней различного состава. Как видно из рисунка, для всех образцов ширина запрещенной зоны пленок практически не зависела от концентрации кислорода в камере при изменении Γ_{O_2} от 12,5 до 45,8%. Так, для пленок оксида титана ширина запрещенной зоны при изменении Γ_{O_2} от 12,5 до 45,8% изменялась от 3,75 до 3,86 эВ. При легировании пленок оксида титана алюминием до 36% (распыление мишеней TiAl-10, TiAl-20, TiAl-40) ширина запрещенной зоны увеличивалась незначительно и не превышала 4,1 эВ. И только при увеличении концентрации алюминия до 65% (мишень TiAl-70) наблюдалось увеличение ширины запрещенной зоны до 4,9 эВ. Определить ширину запрещенной зоны нанесенных пленок оксида алюминия по краю оптического поглощения не удалось, поскольку пленки имели низкие значения оптического поглощения в коротковолновой области спектра (на длине волны 190 нм оптическое пропускание составляло 50–60%). Однако в статьях приводятся значения E_g пленок оксида алюминия около 8,9 эВ [12].

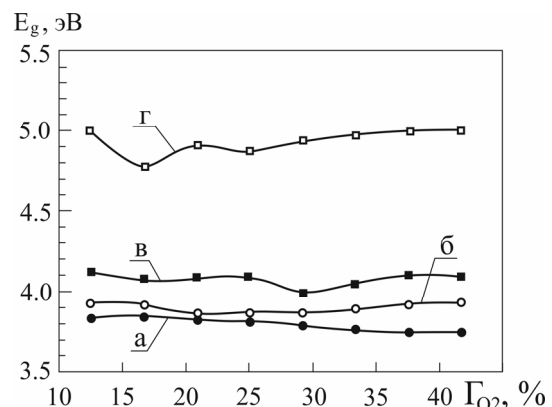


Рисунок 2.8 – Зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации кислорода в Ar / O₂ смеси газов пленок различного состава:

а – TiO_y, б – Ti_{0,84}Al_{0,16}O_y, в – Ti_{0,64}Al_{0,36}O_y, з – Ti_{0,35}Al_{0,65}O_y

В таблице 2.1 проведено сравнение электрофизических характеристик пленок оксида титана-алюминия, нанесенных при реактивном магнетронном распылении мишеней различного состава. Также в таблице приведено атомное содержание алюминия в пленках при распылении мишеней в среде Ar.

Анализ полученных результатов показывает, что легирование пленок оксида титана алюминием приводит к снижению диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь как на высоких, так и на низких частотах. При этом в диапазоне частот от 10 Гц до 1.0 МГц наблюдается уменьшение дисперсии диэлектрической проницаемости. Однако значительное снижение диэлектрических потерь ($\text{tg}\phi < 0,1$) достигается только при высоком содержании алюминия в пленках $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ ($C_{\text{Al}} > 65\%$). При таком содержании алюминия ϵ снижается до значений менее 10, что сводит на нет все преимущества оксида титана как диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью. Также легирование алюминием позволяет уменьшить ток утечки, увеличить ширину запрещенной зоны и пробивное напряжение пленок. Значительное увеличение напряженности поля пробоя до 10^8 В/м наблюдается при содержании алюминия более 10%, а снижение J_L до 10^{-3} А/м² – только при $C_{\text{Al}} > 35\%$. Однако при увеличении содержания алюминия до 35% E_g увеличивается незначительно, с 3,8 до 4,1 эВ. И только при C_{Al} около 65% ширина запрещенной зоны увеличивается до 4,9 эВ. Для сравнения, ширина запрещенной зоны пленок оксида алюминия составляет $E_g = 8,9$ эВ [12]. Из данного анализа можно сделать вывод, что при выборе степени легирования алюминием пленок $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ первоначально необходимо определиться с совокупностью наиболее важных электрофизических характеристик, которые требуется получить, и выбирать степень легирования пленок, исходя из комплекса возможных характеристик.

Заключение

Проведены исследования электрофизических характеристик пленок оксида титана-алюминия при различной степени легирования алюминием. Установлено, что метод реактивного магнетронного распыления составных мишеней позволяет в широких пределах (от 0 до 100 %) изменять содержание алюминия в пленках. Увеличение содержания алюминия в пленках $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ от 0 до 65% приводит к снижению тангенса угла диэлектрических потерь с 0,11 до 0,06 на частоте 1 кГц, уменьшению тока утечки с 0,5 до 10^{-3} А/м² при $E = 5 \cdot 10^7$ В/м, увеличению напряженности поля пробоя с $0,7 \cdot 10^8$ до $3,2 \cdot 10^8$ В/м. Однако увеличение степени легирования

алюминием от 0 до 65% приводит к резкому уменьшению диэлектрической проницаемости пленок с 35–70 до 7–12 на частоте 1 кГц. При этом ширина запрещенной зоны пленок $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ увеличивается незначительно с 3,86 до 4,95 эВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gate dielectric scaling in MOSFETs device* / K.H. Jing [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1733. – P. 020073.
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. *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.
4. *Wallace, R.M.* High-k gate dielectric materials / R.M. Wallace, G. Wilk // MRS Bull. – 2002. – Vol. 27, № 3. – P. 192–197.
5. *Growth of high-dielectric-constant TiO₂ films in capacitors with RuO₂ electrodes* / K. Fröhlich [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. – 2008. – Vol. 11, № 6. – P. G19–G21.
6. *Kim, Y.S.* Nanolaminated Al₂O₃–TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition / Y.S. Kim, S.J. Yun // J. Cryst. Growth. – 2005. – Vol. 274, № 3–4. – P. 585–593.
7. *Sung, Y.-M.* Sputter deposition and surface treatment of TiO₂ films for dye-sensitized solar cells using reactive RF plasma / Y.-M. Sung, H.-J. Kim // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515, № 12. – P. 4996–4999.
8. *Surface morphology of α -SiC coatings deposited by RF magnetron sputtering* / H. Tang [et al.] // Surface & Coatings Technology. – 2005. – Vol. 197, № 2–3. – P. 161–167.
9. *Lim, J.W.* Characteristics of Al_xTi_{1-x}O_y films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition / J.W. Lim, S.J. Yun, H.-T. Kim // J. Electrochem. Soc. – 2007. – Vol. 154, № 11. – P. G239–G243.
10. *Структурно-химические и электрофизические свойства тонких пленок Ti_{0,3}Al_{0,7}O_y, полученных методом атомно-слоевого осаждения* / А.П. Алехин [и др.] // Труды МФТИ. – 2012. – Т. 4, № 3. – С. 64–73.
11. *High-k titanium-aluminum oxide dielectric films prepared by inorganic-organic hybrid solution* / J. Peng [et al.] // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2014. – Vol. 71, № 3. – P. 458–463.
12. *Avis, C.* High-performance solution processed oxide TFT with aluminum oxide gate dielectric fabricated by a sol-gel method / C. Avis, J. Jang // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 10649–10652.

13. 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.

14. *Thermal conductivity of yttria-stabilized zirconia thin films prepared by magnetron sputtering* / J. Nakano [et al.] // J. Ceram. Soc. of Jap. – 2004. – Vol. 112. – P. S908–S911.

15. *Handbook of Thin Film Deposition* / Ed. K. Seshan, D. Schepis. – Elsevier Inc., 2018. – P. 195–230.

16. *Laegreid, N.* Sputtering yields of metals for Ar^+ and Ne^+ ions with energies from 50 to 600 eV / N. Laegreid, G.K. Wehner // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32. – P. 365–369.

17. *Goeckner, M.J.* Monte Carlo simulation of ions in a magnetron plasma / M.J. Goeckner, J.A. Goree, T.E. Sheridan // IEEE Trans. Plasma. Sci. – 1991. – Vol. 19, № 2. – P. 301–308.

18. Влияние способа подачи рабочих газов в камеру на процессы реактивного магнетронного распыления Ti-Al составной мишени / Х.Т. Доан [и др.] // ЖТФ. – 2023. – Т. 93, № 3. – С. 409–416.

19. *Применение оптической эмиссионной спектроскопии для прогнозирования состава пленок при реактивном магнетронном распылении Ti-Al составных мишеней* / Х.Т. Доан [и др.] // Электронная обработка материалов. – 2023. – № 59 (1). – С. 60–69.

Исследования выполнены в рамках совместных научных проектов № T22КИТГ-023 (2022YFE0123400) и № T22КИТГ-027 (2022YFE0122900) при финансовой поддержке БРФФИ и Министерства науки и технологии КНР.

Поступила в редакцию 22.03.2023.

Информация об авторах

Доан Хоанг Тхе – аспирант

Голосов Дмитрий Анатольевич – к.т.н., доцент

Джанг Джин – к.т.н., доцент

Кананович Никита Александрович – м.л.н.с

Завадский Сергей Михайлович – к.т.н., доцент

Мельников Сергей Николаевич – к.т.н.