

07:11:12

Рентгеноспектроскопическое исследование тонких пленок HfO_2 , синтезированных на Si (100) методами ALD и MOCVD

© А.А. Соколов,¹ А.А. Овчинников,¹ К.М. Лысенков,¹ Д.Е. Марченко,² Е.О. Филатова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия

² Helmholtz-Zentrum Berlin, BESSY II,
D-12489 Berlin, Germany
e-mail: feo@EF14131.spb.edu

(Поступило в Редакцию 21 сентября 2009 г.)

Пленки HfO_2 толщиной 5 нм, выращенные методами гидридной эпитаксии (MOCVD) и молекулярного насыщения (ALD) на подложках Si(100), изучены методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в сочетании с Ar^+ ионным травлением и рентгеновской рефлексометрией. Установлено, что пленки, синтезированные разными методами, имеют разную микроструктуру (пленка HfO_2 (ALD) является аморфной, а пленка HfO_2 (MOCVD) имеет признаки кристаллизации); поверхность пленки, синтезированной методом ALD, является менее устойчивой к загрязнению и/или более химически активной; на интерфейсе пленки, синтезированной методом MOCVD, присутствует больше диоксида кремния по сравнению с пленкой, синтезированной методом ALD. Также показано, что травление поверхности пленки HfO_2 ионами аргона приводит к образованию вблизи интерфейса слоя металлического гафния. Последнее обстоятельство указывает на возможность использования HfO_2 не только в качестве подзатворного диэлектрика, но и материала, пригодного для создания наноразмерных проводников путем прямого разложения окисла.

Введение

Наблюдаемая в течение многих лет тенденция уменьшения размеров структур металл–диэлектрик–полупроводник (МДП), составляющих основу сверхбольших интегральных схем (СБИС) и средних интегральных схем (СИС), неизбежно требует уменьшения толщины подзатворных диэлектриков, что, в свою очередь, приводит к принципиальным ограничениям стандартных технологических процессов и круга материалов, используемых для изготовления МДП-структур на кремниевом подложке. При уменьшении толщины слоя SiO_2 , применяемого в качестве подзатворного диэлектрика в МДП-приборах, до нескольких нанометров резко возрастают туннельные токи утечки. Требования электрической прочности диктуют необходимость поиска диэлектриков с малой эквивалентной электрической толщиной и с существенно более высокой по сравнению с SiO_2 ($k = 3.9$) [1–3] диэлектрической проницаемостью („high-k“ — подзатворные диэлектрики). Одним из наиболее перспективных „high-k“-диэлектриков, способных заменить диоксид кремния, является диоксид гафния HfO_2 , сочетающий в себе высокую диэлектрическую проницаемость ($k = 16–45$) [4–9], широкую запрещенную зону [5,6] и высокую термодинамическую устойчивость [5].

В то же время при синтезе предельно тонких слоев диоксида гафния возникают серьезные сложности. Ключевой проблемой становится сильная зависимость термической и химической стабильности, электрических свойств, плотности заряда на интерфейсе и многих других параметров от химического состава и протяженности интерфейса на границе пленка–подложка [10–22].

Известно, что практически во всех известных методах синтеза в результате нанесения HfO_2 на кремниевую подложку на границе пленка–подложка образуется слой SiO_2 [5,23] или HfSiO_2 [5,16,17,23–30].

Динамика формирования интерфейса определяется целим рядом параметров, которые, безусловно, диктуются методом синтеза. Среди методов получения тонких совершенных слоев диоксида гафния следует особенно выделить метод гидридной эпитаксии (MOCVD) и метод молекулярного насыщения (ALD). Оба метода позволяют получать слои с точностью контроля толщины, близкой к моноатомному слою. В то же время, делая акцент на строении и протяженности интерслоя, следует указать, что метод ALD представляет собой химический способ выращивания пленок путем проведения на подложке ряда гетерогенных химических реакций [31,32], а для метода синтеза MOCVD характерен островковый рост пленок [5,33,34].

Возникает естественный вопрос о том, насколько различаются микроструктурой и интерфейсом пленки HfO_2 , характеризуемые одними и теми же параметрами (материал, ориентация и шероховатость подложки, толщина пленки), но синтезированные различными методами. В этой связи в работе изучены пленки HfO_2 толщиной 5 нм, синтезированные на идентичных кремниевых подложках методами ALD и MOCVD. Основным методом исследования был выбран метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в сочетании с травлением ионами аргона Ar^+ . Дополнительные исследования проводились методом рентгеновской рефлексометрии, не требующей привлечения разрушающих методик травления. Данный метод позволяет проводить сканирование образца по глубине от нескольких нанометров в области

полного внешнего отражения до нескольких микрометров путем изменения угла скользящего падения излучения на поверхность образца.

Экспериментальная часть

В работе были исследованы пленки HfO_2 толщиной 5 nm, выращенные методами FLD и MOCVD на кремниевых подложках *p*-типа проводимости ориентации (100). При использовании метода ALD выращивание пленки HfO_2 проводилось на подложке, очищенной по технологии IMEC, т.е. покрытой химически полученным диоксидом кремния толщиной 0.8 nm. Температура подложки поддерживалась постоянной и равной 300°C. В качестве прекурсоров были использованы HfCl_4 и H_2O . Рост пленки HfO_2 методом MOCVD проводился при температуре подложки 485°C с использованием прекурсоров $\text{Hf}((\text{CH}_3)_2\text{N})_4$ и O_2 .

Исследование пленок HfO_2 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) проводилось в экспериментальной станции MUSTANG на канале вывода синхротронного излучения RGBL BESSY II (Германия) при энергии фотонов 800 и 850 eV. Для измерений использовался полусферический анализатор Specs Phoibos 150. Измерения проводились с энергетическим разрешением не хуже 0.05 eV. С целью послойного изучения пленок было использовано Ar^+ ионное травление образцов при энергии ионов 4 keV. Травление проводилось при малых углах скользящего падения ионов на поверхность образца непосредственно в объеме установки. В этом случае область разрушений, вносимых ионным травлением, сконцентрирована в приповерхностном слое, меньшем глубины анализируемой в методе XPS, что позволяет при правильном шаге травления получать достоверную информацию о межфазовой границе.

Угловые и спектральные зависимости коэффициента отражения были измерены на экспериментальной станции REFLECTOMETER на канале вывода синхротронного излучения D-08-1B2 BESSY II при использовании *s*-поляризованного излучения. Исследование тонкой структуры спектров отражения вблизи ОК-порога ионизации проводилось с энергетическим разрешением ~ 0.2 eV. Точность определения энергетических положений деталей структуры спектров отражения составляла 0.01 eV. Точность выставления угла падения излучения на образец и положения детектора составляла 0.001°. В качестве детектора излучения использовался GaAsP диод вместе с электрометром Keithley 617. Диаметр входной щели детектора составлял 4 mm, что обеспечивало сбор практически всего рассеянного поверхностью образца излучения.

Результаты и их обсуждение

На всех этапах травления записывались обзорные спектры XPS в широкой области значений энергии,

включающей полосы $\text{Hf}4p$, $\text{Hf}4d$, $\text{Hf}4f$, $\text{Hf}5s$, $\text{O}1s$, $\text{O}2s$, $\text{Si}2s$ и $\text{Si}2p$, и детальные XPS-спектры, позволяющие проследить динамику формирования каждой полосы в отдельности. В качестве примера на рис. 1 приведены полные XPS-спектры для образца $\text{HfO}_2(\text{ALD})/\text{Si}$ до травления и на наиболее интересных шагах травления. Как видно из рисунка, в исходном спектре (перед травлением) присутствует полоса $\text{O}1s$, что указывает на наличие на поверхности образца углерода. После 20 минут травления образца полоса $\text{C}1s$ полностью исчезла.

По мере дальнейшего травления наблюдается изменение как формы, так и интенсивности всех измеренных полос, в то же время наиболее яркая динамика формирования прослеживается в $\text{O}1s$, $\text{Si}2p$ и $\text{Hf}4f$ полосах. В этой связи на рис. 2 приведены только полосы $\text{O}1s$, $\text{Si}2p$ и $\text{Hf}4f$ для образцов $\text{HfO}_2(\text{ALD})/\text{Si}$ и $\text{HfO}_2(\text{MOCVD})/\text{Si}$. Из приведенных спектров видно, что анализируемые полосы для двух образцов совпадают перед началом травления и на последнем шаге травления. В то же время отмечается существенная зависимость динамики их формирования от типа образца.

Прежде всего следует отметить более позднее появление полосы кремния в образце, синтезированном методом MOCVD, по сравнению с образцом, приготовленным методом ALD. Поскольку толщина пленок HfO_2 в обоих образцах одинакова (5 nm), можно сделать вывод, что образец $\text{HfO}_2(\text{MOCVD})/\text{Si}$ стравливается медленнее, что, вероятнее всего, обусловлено различной микроструктурой образцов, полученных разными методами.

Высказанное предположение подтверждается проведенными в рамках данной работы рефлектометрическими исследованиями. На рис. 3 приведены спектры отражения $\text{HfO}_2(\text{ALD})/\text{Si}$ и $\text{HfO}_2(\text{MOCVD})/\text{Si}$ образцов, измеренные в области К-края поглощения кислорода при угле скользящего падения 4°. Видно, что спектр отражения образца, синтезированного методом MOCVD, характеризуется дополнительными полосами *C* и *D* и более ярко выраженными деталями структуры *A* и *B* по сравнению с образцом, приготовленным методом ALD. Согласно работе [35], именно наличие

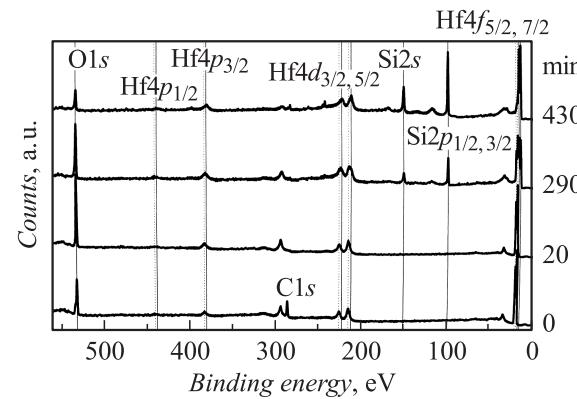


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры образца $\text{HfO}_2(\text{ALD})/\text{Si}$ на нескольких шагах травления.

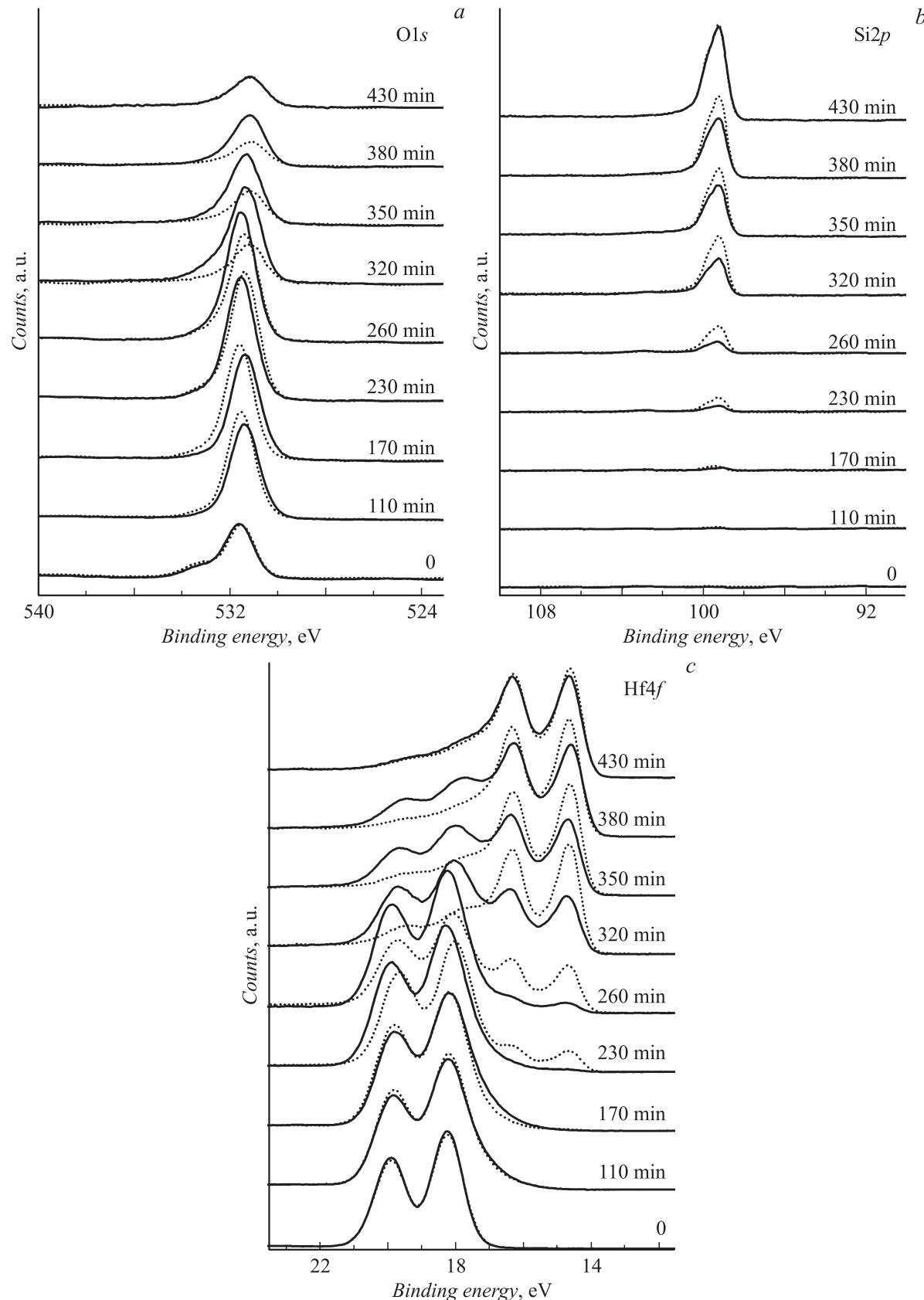


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов HfO_2 (ALD)/ Si (пунктир) и HfO_2 (MOCVD)/ Si (сплошная кривая) в области полос O1s (a), Si2p (b) и Hf4f (c) на разных этапах травления.

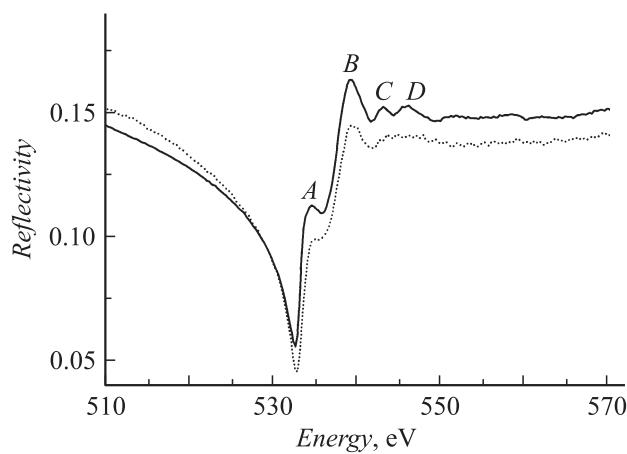


Рис. 3. Спектры отражения образцов $\text{HfO}_2(\text{ALD})/\text{Si}$ (пунктир) и $\text{HfO}_2(\text{MOCVD})/\text{Si}$ (сплошная кривая), измеренные в области ОК-края поглощения при угле скользящего падения 4° .

полос C и D в ОК-спектре отражения HfO_2 является признаком кристалличности пленки и указывает на то, что пленка $\text{HfO}_2(\text{ALD})$ является аморфной, а пленка $\text{HfO}_2(\text{MOCVD})$ имеет признаки кристаллизации.

Обратимся к рис. 2 и проанализируем динамику формирования полосы $\text{Hf}4f$. Как следует из рисунка, в исходных спектрах и в спектрах на первых шагах травления присутствует только дублет $\text{Hf}4f$ с энергетическим расщеплением в 1.67 eV. Максимум полосы $\text{Hf}4f_{7/2}$ соответствует энергии 18.25 eV, что хорошо согласуется с энергетическим положением $\text{Hf}4f_{7/2}$ -полосы в диоксиде гафния [28,36]. По мере дальнейшего травления образцов в спектрах обоих образцов отмечаются изменения в форме $\text{Hf}4f$ -полосы. Эти изменения наблюдаются с момента появления структуры кремния в XPS-спектрах обоих образцов и сопровождаются постепенным появлением дублетной полосы со стороны значений энергий, меньших по отношению к $\text{Hf}4f$ -полосе. Важно подчеркнуть, что энергетическое расщепление новой полосы также составляет 1.67 eV, а ее энергетическое положение (14.6 eV) хорошо согласуется с энергетическим положением $\text{Hf}4f_{7/2}$ металлического гафния [37,38]. Как следует из приведенных спектров, по мере травления интенсивность $\text{Hf}4f$ -полосы диоксида гафния уменьшается при одновременном возрастании интенсивности $\text{Hf}4f$ -полосы металлического гафния. Аналогичный эффект наблюдается и для полос $\text{Hf}4d$ и $\text{Hf}4p$.

Следует обратить внимание на то, что уменьшение интенсивности всех полос гафния, относящихся к диоксиду гафния, сопровождается уменьшением интенсивности полосы $\text{O}1s$. В то же время в процессе травления образцов полосы, относящиеся к диоксиду гафния, не исчезают полностью. Начиная с некоторого шага травления ни интенсивность, ни форма этих полос не изменяются. Согласно работам [39,40], в процессе травления оксида гафния ионами аргона атомы кислорода удаляются быстрее атомов гафния, что может приводить к образованию металлического гафния. В этой

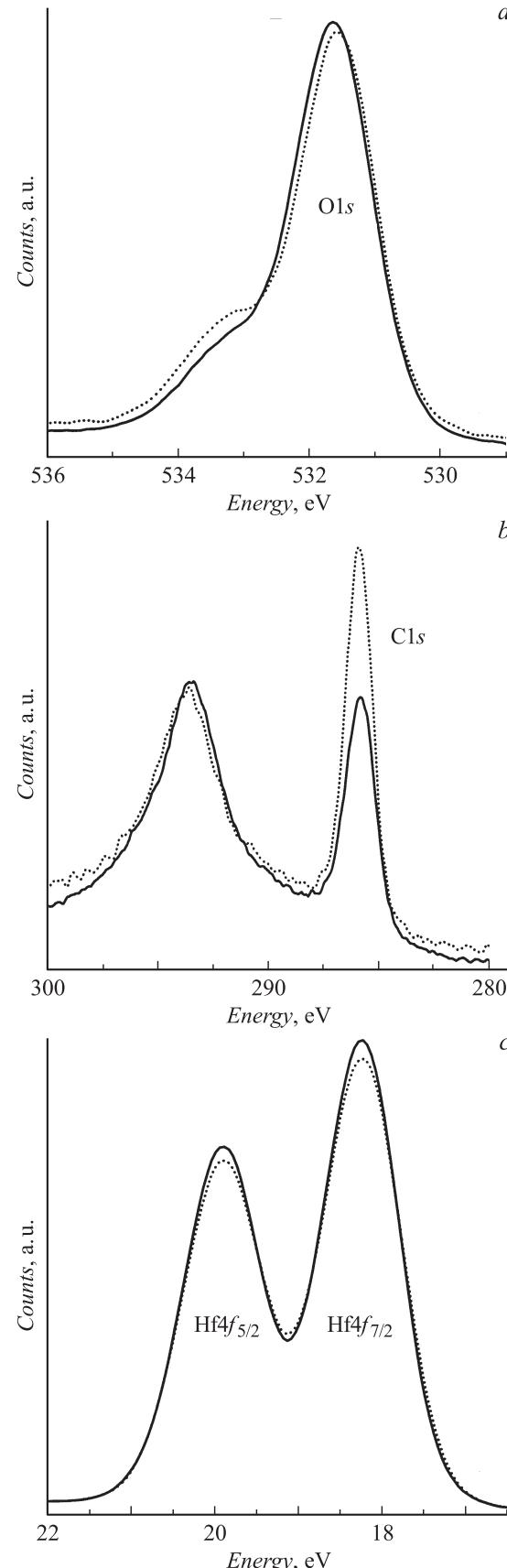


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры исходных образцов $\text{HfO}_2(\text{ALD})/\text{Si}$ (пунктир) и $\text{HfO}_2(\text{MOCVD})/\text{Si}$ (сплошная кривая) области полос $\text{O}1s$ (a), $\text{C}1s$ (b) и $\text{Hf}4f$ (c).

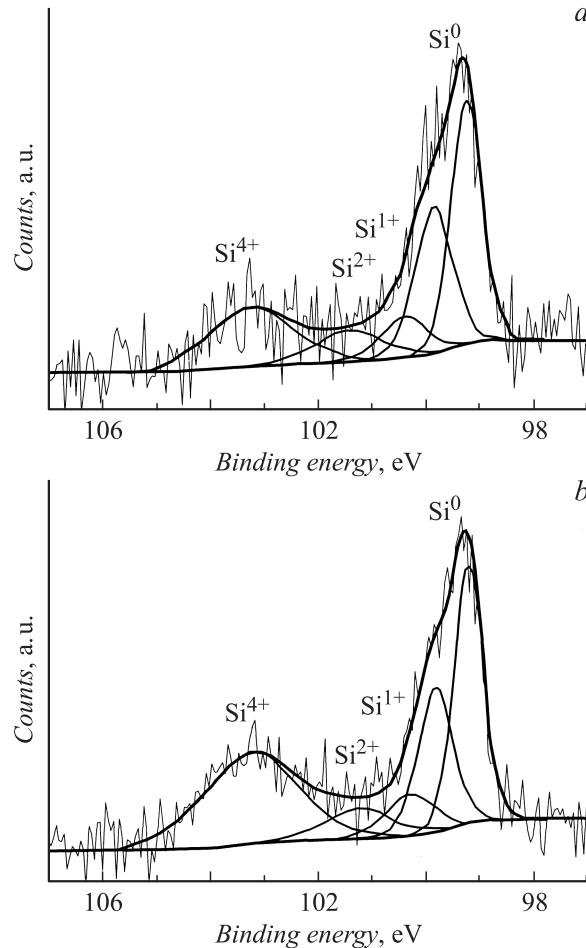


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры образцов $HfO_2(ALD)/Si$ на 110 минуте травления (а) и $HfO_2(MOCVD)/Si$ на 170 минуте травления (б) в области $Si2p$ -полосы.

связи вполне оправданным является предположение о появлении в процессе травления слоя металлического гафния, препятствующего дальнейшему травлению. Поскольку след полосы металлического гафния появился одновременно с полосой кремния, учитывая глубину выхода фотоэлектронов, можно предположить формирование металлического гафния вблизи межфазовой границы.

Обратимся к рис. 4, на котором приведены фотоэлектронные спектры полос $O1s$, $C1s$ и $Hf4f$ исходных образцов. Видно, что форма и интенсивность $Hf4f$ -полосы для обоих образцов одинакова, в то же время форма полосы $O1s$ и интенсивность $C1s$ -полосы различаются, причем интенсивность $C1s$ -полосы в образце, синтезированном методом ALD, существенно больше. Это означает, что на поверхности образца, синтезированного методом ALD, адсорбируется больше углерода, чем на поверхности образца, синтезированного методом MOCVD. Поскольку все остальные полосы в XPS-спектрах образцов не различаются и какие-либо дополнительные полосы отсутствуют, можно предположить, что изменение формы полосы $O1s$ обусловлено вза-

имодействием углерода, находящегося на поверхности образца с атомами кислорода, и следовательно, поверхность образца $HfO_2(ALD)/Si$ является менее устойчивой к загрязнению и/или более химически активной.

На рис. 5 приведены $Si2p$ -полосы XPS-спектров образцов $HfO_2(ALD)/Si$ и $HfO_2(MOCVD)/Si$ на ранней стадии их появления. Как было установлено выше, рассматриваемые образцы характеризуются различной скоростью травления. По этой причине моменту появления кремния в XPS-спектрах образцов $HfO_2(MOCVD)/Si$ и $HfO_2(ALD)/Si$ соответствуют разные шаги травления (170 и 110 min соответственно). Напомним, что шаги травления выбирались таким образом, чтобы слой, в котором находятся основные нарушения, обусловленные процессом травления, был меньше глубины выхода фотоэлектронов. Тогда можно утверждать, что появившаяся в XPS-спектрах полоса кремния характеризует интерфейс, не нарушенный травлением.

Следует обратить внимание на то, что форма $Si2p$ -полосы образцов $HfO_2(ALD)/Si$ и $HfO_2(MOCVD)/Si$ различна (рис. 5), но в обоих случаях состоит из двух компонент. Как видно из разложения, представленного на том же рисунке, основной пик наблюдается при энергии 99.3 eV и соответствует $Si^0 2p_{1/2}$ -состоянию [41]. Второй малоинтенсивный пик наблюдается при энергии 103.3 eV и представляет собой суперпозицию $Si2p$ -пиков, отображающих различные окисные состояния кремния [42,43]. Сопоставление разложений $Si2p$ -полосы однозначно указывает на практически одинаковое присутствие состояний Si^{1+} и Si^{2+} на интерфейсе в обоих образцах. В то же время из сопоставления вклада Si^{4+} состояния можно утверждать, что на интерфейсе пленки, синтезированной методом MOCVD, присутствует слой диоксида кремния, больший по сравнению с пленкой, синтезированной методом ALD.

Заключение

Анализ $Hf4p$, $Hf4d$, $Hf4f$, $Hf5s$, $O1s$, $O2s$, $Si2s$ и $Si2p$ фотоэлектронных спектров образцов HfO_2/Si , синтезированных методами ALD и MOCVD, указывает на большее количество диоксида кремния на интерфейсе между подложкой и пленкой в образце, синтезированном методом MOCVD. Вопреки целому ряду работ [12,44], указывающих на образование на интерфейсе $HfSi$, убедительно показано, что Ar^+ ионное травление приводит к образованию только слоя металлического гафния. Последнее обстоятельство может быть использовано при создании гетероструктур на основе Si/HfO_2 .

Работа частично выполнена в рамках проекта МНТЦ № 3401. Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку российско-германскому каналу центра синхротронного излучения BESSY II. Авторы признательны Бржезинской М.М. за оказание помощи в проведении эксперимента. Работа частично поддержана проектом АЦП „РНПВШ“ МО № 2.1.1/475.

Список литературы

- [1] Giustino F., Bongiorno A., and Pasquarello A. // J. Physics: Cond. Matter. 2005. Vol. 17. P. S2065.
- [2] Wilk G.D., Wallace R.M., and Anthony J.M. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. P. 5243.
- [3] Kingon A.I., Maria J.-P., and Streiffer S.K. // Nature. 2000. Vol. 406. P. 1032.
- [4] Hsu C.T., Lin Y.J., Su Y.K., Yokoyama M. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 72. P. 4655.
- [5] Robertson J. // Rep. on Progress in Physics. 2006. Vol. 69. P. 327.
- [6] Adelmann C., Sriramkumar V., Van Elshocht S., Lehnert P., Conard T., and De Gendt S. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 162 902.
- [7] Shi N., Ramprasad R. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 91. P. 242 906.
- [8] Houssa M. High-k Gate Dielectrics. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2004. P. 597.
- [9] Houssa M., Pantisano L., Ragnarsson L.A., Degraeve R., Schram T., Pourtois G., De Gendt S., Groeseneken G., Heyns M.M. // Mater. Sci. & Eng. R. 2006. Vol. 51. N 4. P. 37.
- [10] Sayan S., and Garfunkela E. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 2135.
- [11] Kobayashi K., Yavashi M., Takata Y., Tokushima T., Shin S., Tamasaku K., Miwa D., and Ishikawa T. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 1005.
- [12] Cho M.-H., Roh Y.S., Whang C.N., Jeong K., Nahm S.W., Ko D.-H., Lee J.H., Lee N.I., and Fujihara K. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 472.
- [13] Hoshino Y., Yamamoto K., Hayashi S., and Niwa M. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 2650.
- [14] Fedorenko Y.G., Truong L., Afanas'ev V.V., and A. Stesmans A. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 4771.
- [15] Lee J.-C., Oh S.-J., Cho M., Hwang C.S., Jung R. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 1305.
- [16] Renault O., Samour D., Damlencourt J.-F., Blin D., Martin F., Marthon S., Barrett N.T., Besson P. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 81. P. 3627.
- [17] Kirsch P.D., Kang C.S., Lozano J. // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 91. P. 4353.
- [18] Xie L., Zhao Y., and White M.H. // Solid State Electronics. 2004. Vol. 48. P. 2971.
- [19] De Almeida R.M.C., and Baumvol I.J.R. // Surfaced Sci. Rep. 2003. Vol. 49. P. 1.
- [20] Ranault O., Samour D., Rouchon D., Holliger Ph., Papon A.-M., and Marthon S. // Thin Solid Films. 2003. Vol. 428. P. 190.
- [21] Ferrari S., Modreanu M., Scarel G., and Fanciulli M. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 450. P. 124.
- [22] Nakajima K., Joumori S., Suzuki M., Kimura K., Osipowicz T., Tok L., Zheng J.Z., See A., and Zhang B.C. // Appl. Surface Sci. 2004. Vol. 237. P. 416.
- [23] Miyata N. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 102 903.
- [24] Schlom D.G., and Haeni J.H. // MRS Bulletin. 2002. Vol. 27. P. 198.
- [25] Park B.K., Park J., Cho M., Hwan C.S., Oh K., Han Y., and Yang D.Y. // Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 2368.
- [26] Lee P.F., Dai J.Y., Chan H.L.W., and Choy C.L. // Ceramics Int. 2004. Vol. 30. P. 1267.
- [27] He G., Zhang L.D., and Fang Q. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. P. 083 517.
- [28] Zhang L., Terauchi S.-Y., Tan R., Azuma Y., and Fujimoto T. // J. Phys.: Conf. Series. 2007. Col. 83. P. 012 033.
- [29] Cho D.-Y., Oh S.-J., Chang Y.J., Noh T.W., Jung R., and Lee J.-C. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. P. 193 502.
- [30] De Siervo A., Flüchter C.R., Weier D., Schürmann M., Dreiner S., Westphal C., Carazzolle M.F., Pancotti A., Landers R., and Kleiman G.G. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 74. P. 075 319.
- [31] Mukhopadhyay A.B., Musgrave C.B., and Sanz J.F. // Catalysis Today. 2007. P. 128. N 3. P. 230.
- [32] Leskela M., Ritala M. // Thin Solid Films. 2002. Vol. 409. P. 138.
- [33] Jones A.C. // J. Mater. Chemistry. 2002. Vol. 12. P. 2576.
- [34] Thompson A.G. // Mater. Lett. 1997. Vol. 30. N 4. P. 255.
- [35] Filatova E.O., Sokolov A.A., Kozhevnikov I.V., Taracheva E.Yu., Grunsky O.S., Schaefers F., and Braun W. // J. Phys.: Condensed Matter. 2009. Vol. 21. P. 185 012.
- [36] Ramani K., Essary C.R., Craciaun V., Singh R.K. // Appl. Surface Sci. 2007. Vol. 253. P. 6493.
- [37] Ohtsu N., Tsuchiya B., Oku K., Shikama T., Wagatsuma K. // Appl. Surface Sci. 2007. Vol. 253. P. 6844.
- [38] Fuggle J.C., Martensson N. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1980. Vol. 21. P. 275.
- [39] Park J.B., Lim W.S., Park B.J., Park I.H., Kim Y.W., and Yeom G.Y. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 055 202.
- [40] Chang S.J., Lee W.C., Hwang J., Hong M., Kwo J. // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. P. 948.
- [41] Durrani S.M.A., Al-Kuhaili M.F., and Khawaja E.E. // J. Phys.: Condensed Matter. 2003. Vol. 15. P. 8123.
- [42] Sokolov A.A., Filatova E.O., Afanas'ev V.V., Taracheva E.Yu., Brzhezinskaya M.M., and Ovchinnikov A.A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 035 308.
- [43] Zhang W., Zhang S., Liu Y., Chen T. // J. Crystal Growth. 2009. Vol. 311. P. 1296.
- [44] Miyata N., Nabatame T., Horikawa T., Ichikawa M., and Toriumi A. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82. N 22. P. 472.