

СЕКЦИЯ 3. СПЕЦИАЛЬНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК

EXPERIMENTAL STUDY OF VACUUM-PLASMA PROCESSES OF ATOMIC LAYER DEPOSITION OF FILMS

В.В. Одинокоев, В.В. Панин / vodinokov@niitm.ru
V.V.Odinokov, V.V.Panin

АО «Научно-исследовательский институт точного машиностроения», Москва, Зеленоград

Представлены результаты работы на экспериментальной установке для плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения сверхтонких пленок на пластины диаметром 200 мм. Приведены данные о неравномерности толщины покрытий оксида титана (TiO₂) и оксида гафния (HfO₂) по диаметру пластин.

The results of investigations on an experimental system for plasma-enhanced atomic-layer deposition of ultrathin films on 200 mm diameter wafers are presented. Data on the thickness nonuniformity of titanium oxide (TiO₂) and hafnium oxide (HfO₂) coatings over the diameter of the wafers are presented.

Ключевые слова: *атомно-слоевое осаждение, оксид титана, оксид гафния.*

Key words: *atomic layer deposition, titanium oxide, hafnium oxide.*

Атомно-слоевое осаждение (АСО) позволяет создавать тонкие пленки толщиной в нанометровом диапазоне. Кроме того, сверхтонкие покрытия, полученные атомно-слоевым осаждением, обладают рядом уникальных характеристик: конформность, сплошность, стехиометрия, способствующим их применению в различных отраслях, как например:

- микроэлектроника (подзатворные диэлектрики с высоким k , металлические слои затворного электрода, затравочные и барьерные слои в технологии сквозных отверстий TSV и т.д.)
- солнечная энергетика (пассивирующий слой, проводящие оксиды, промежуточные многослойные многокомпонентные структуры и т.д.)
- производство твердотельных топливных элементов (анодные слои, слои электролита, катодные слои и т.д.)
- машиностроение (коррозионностойкие покрытия, пары трения и т.д.)
- медицина (биосовместимые покрытия для имплантов)

Атомно-слоевое осаждение (АСО) реализуется в виде повторно-циклируемой химической реакции последовательно адсорбированных на подложке двух реагентов – прекурсоров, продукт реакции которых формирует пленку диэлектрика либо металла. В АСО фазы сорбции прекурсоров и собственно реакции между прекурсорами перемежаются с продувкой инертным газом и откачкой объема реактора для удаления

излишков прекурсоров и газообразных продуктов реакции. Ростовой процесс в каждом цикле самоограничивается толщиной в точности одного монослоя выращиваемой пленки. Схематически фазы атомно-слоевого цикла показаны на рис. 1. На рис. 2 показаны примеры химических процессов, протекающих на поверхности образца при осаждении пленок оксида титана TiO_2 и оксида гафния HfO_2 .

Схема процесса.

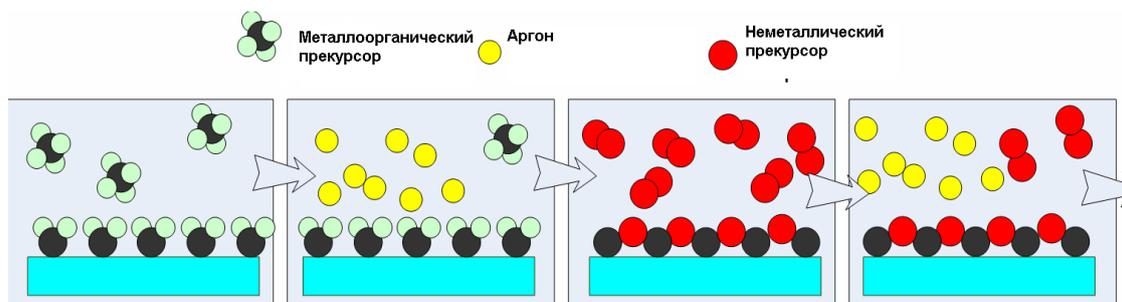


Рис. 1. Схематическое представление последовательности поверхностных реакций, формирующих один цикл АСО.

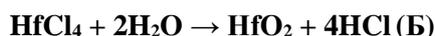
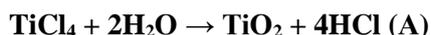


Рис. 2. Химические реакции, протекающие на поверхности образцов при атомно-слоевом осаждении сверхтонких пленок оксида титана TiO_2 (А) и оксида гафния HfO_2 (Б).

Преимуществом метода атомно-слоевого осаждения является хорошее управление стехиометрическим составом наносимых пленок с высокой степенью однородности по площади пластины. Их толщина контролируется в процессе роста с точностью до одного мономолекулярного слоя. Температура пластины в процессе нанесения пленки не превышает $300^\circ C$. Однако скорость осаждения оказывается существенно ниже, чем при использовании других методов, что ограничивает применение метода только для прецизионного нанесения сверхтонких пленок.

Для повышения производительности процесса АСО можно применять, например, удаленный источник плазмы на основе индуктивно-связанного ВЧ газового разряда. Технологические газы, проходя через область горения разряда, разлагаются на радикалы, которые участвуют в формировании пленок на поверхности образцов. Чтобы плазма в источнике не оказывала радиационного воздействия на образцы и не повреждала структуру пленок, выходная апертура источника удалена от реактора на значительное расстояние и отделена от него быстродействующим вакуумным затвором.

Прекурсорами называются химические реактивы, компоненты которых реагируют с компонентами на поверхности образцов, в результате чего образуется один молекулярный слой вещества с образованием летучих соединений, которые затем удаляются продувкой реактора.

На рис. 3 показана схема реактора установки АСО с плазменной активацией и поштучной загрузкой пластин диаметром до 200 мм с помощью шлюзовой камеры

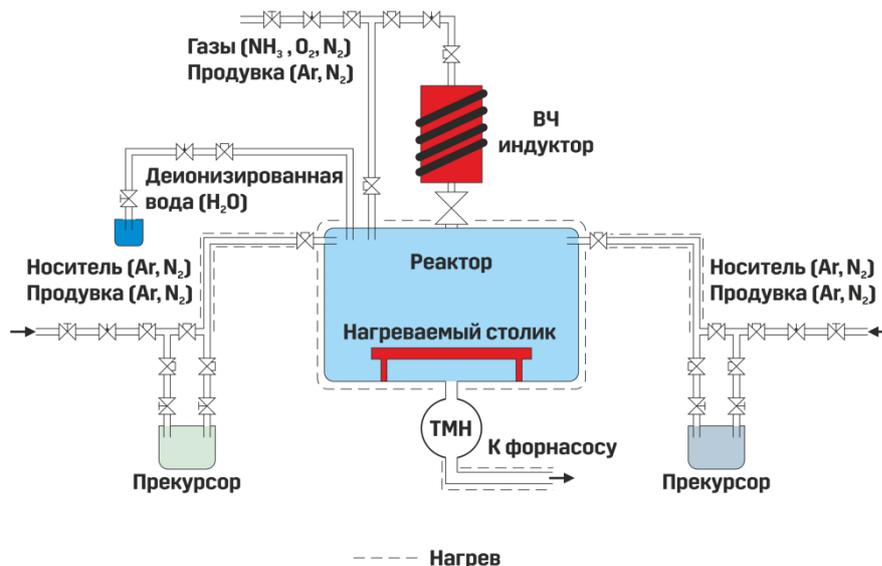


Рис. 3. Схема реактора установки.

Процесс атомно-слоевого осаждения на установке проводится следующим образом. Предельное давление достигается с помощью средств вакуумной откачки через откачные патрубки. Пластина размещается на нагреваемом до 300°C рабочем столе. Прекурсоры прокачиваются через область, где расположена пластина. Продукты реакции и непрореагировавшие компоненты удаляются средствами вакуумной. Источник плазмы применяется для генерации радикалов, получаемых при прохождении молекул газов через индуктор, подключенный через согласующее устройство подключен к генератору с частотой 13,56 МГц. Затвор отделяет источник плазмы от пластины. По окончании процесса манипулятор транспортирует обработанную подложку в шлюзовую камеру. Стенки реактора, трубопроводы подачи прекурсоров и газов, а также вакуумной системы прогреваются для исключения их загрязнения продуктами реакции и непрореагировавшими частицами.

Была проведена серия экспериментов по низкотемпературному плазмостимулированному атомно-слоевому осаждению барьерных и диэлектрических нанослоев оксида титана (TiO_2) и оксида гафния (HfO_2) на пластинах диаметром 200 мм.

Для атомно - слоевого осаждения тонких пленок TiO_2 применялся металлоорганический прекурсор четыреххлористый титан (TiCl_4) с газообразным аргоном в качестве газа-носителя. В качестве второго прекурсора (оксиданта) использовались атомы кислорода O , получаемые путем разложения газообразного кислорода O_2 в источнике плазмы. Измерение толщин пленок проводилось на спектральном эллипсометре-рефлектометре KLA-Tencor Aset F5x.

Эксперимент показал визуальную однородность осаждения тонких пленок TiO_2 . Измеренная на установке KLA-Tencor Aset F5x после проведения 800 циклов атомно-слоевого осаждения средняя по пластине толщина пленки составила 665 Å, т.е. скорость роста за цикл составила 0,8 Å/цикл. Также измерения показали, что среднее по пластине значение коэффициента преломления пленки TiO_2 составляет 2,415. Неравномерность толщины тонких пленок TiO_2 не превысила $\pm 2\%$. На рис. 4 показаны фотографии кремниевых пластин после атомно-слоевого осаждения пленок оксида титана после 400 и 800 циклов.

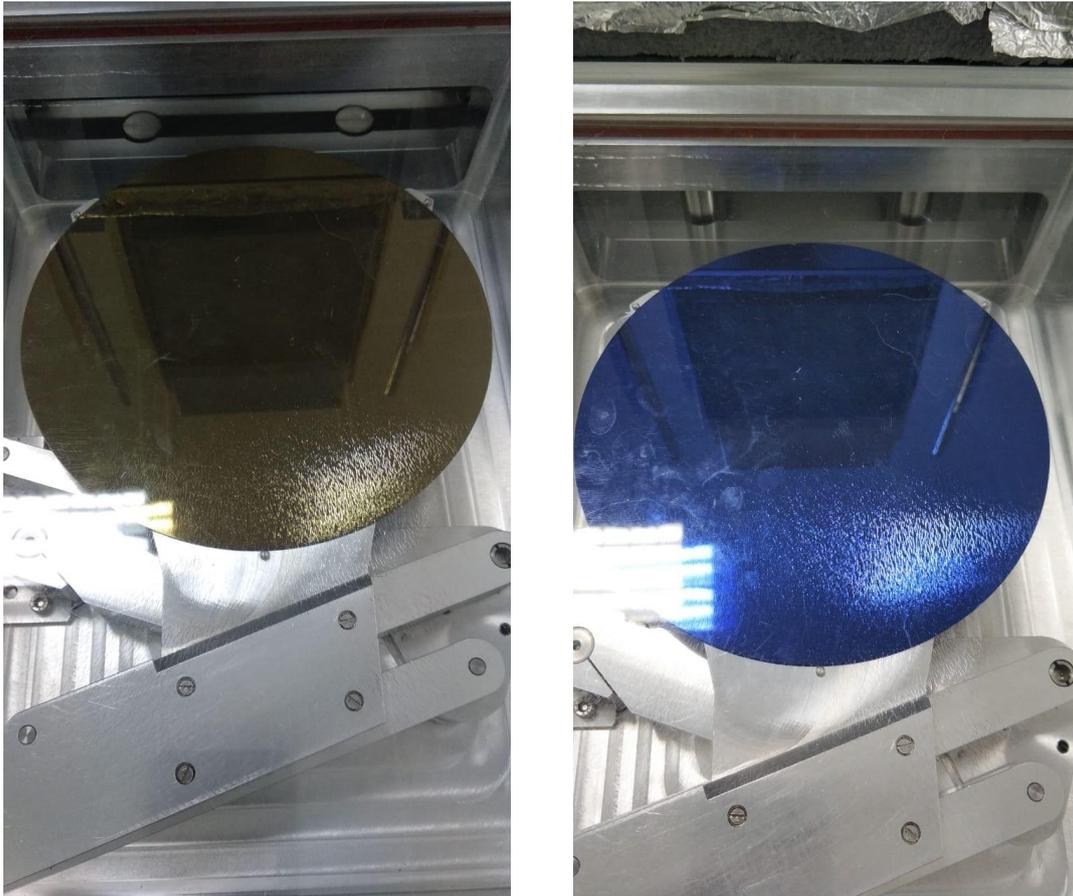


Рис. 4. Фотографии кремниевых пластин диаметром 200 мм с тонкой пленкой TiO_2 с количеством циклов 400 (слева) и 800 (справа).

Для атомно-слоевого осаждения тонких пленок HfO_2 применялся металлический прекурсор ТЕМАН, Tetrakis(ethylmethylamino)hafnium(IV) с газообразным аргоном в качестве газа-носителя. В качестве второго прекурсора (оксиданта) использовались атомы кислорода O , получаемые путем разложения газообразного кислорода O_2 в источнике плазмы. Измерение толщин пленок проводилось на спектральном эллипсометре-рефлектометре KLA-Tencor Aset F5x.

Приемлемые скорости осаждения (около $1 \text{ \AA}/\text{цикл}$) и радиальный характер распределения толщины слоя по пластине, указывающий на насыщение поверхности молекулами ТЕМАН, был получен после увеличения температуры прекурсора, $T_{\text{ТЕМАН}}$, до 85°C .

При исследовании зависимости скорости и равномерности осаждения от времени импульса плазмы и расхода газа через плазму использовался исходный режим осаждения пленки HfO_2 : $T_{\text{стола}}=300^\circ\text{C}$; $T_{\text{ТЕМАН}}=85^\circ\text{C}$; $W=400 \text{ Вт}$; $\text{O}_2=3,6 \text{ л/час}$; $P=3 \text{ Па}$, время работы источника плазмы 12 секунд. Количество циклов осаждения 100. Коэффициент преломления, использованный в модели измерения, составил 2,037 (рис. 5).

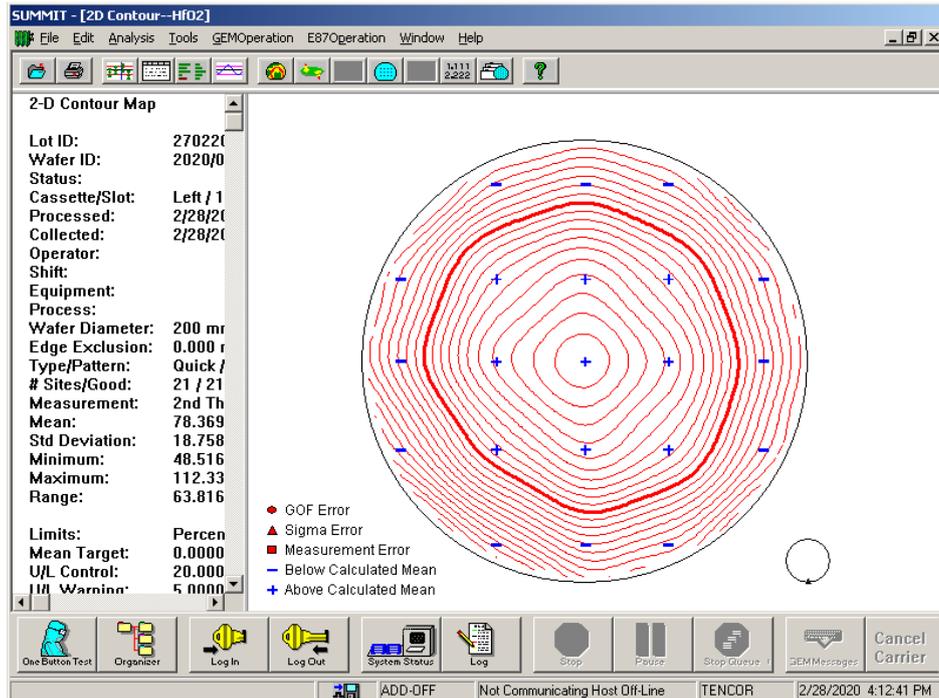


Рис. 5. Карта распределения толщины HfO_2 по пластине диаметром 200 мм после обработки со временем работы источника плазмы 12 с.

Увеличение времени работы источника плазмы с 12 до 18 секунд позволило получить более равномерную пленку. Режим осаждения пленки HfO_2 : $T_{\text{стол}}=300^\circ\text{C}$; $T_{\text{ТЕМАН}}=85^\circ\text{C}$; $W=400\text{ Вт}$; $O_2=3,6\text{ л/час}$; $P=3\text{ Па}$, время работы источника плазмы 18 секунд. Количество циклов осаждения 80 (рис. 6).

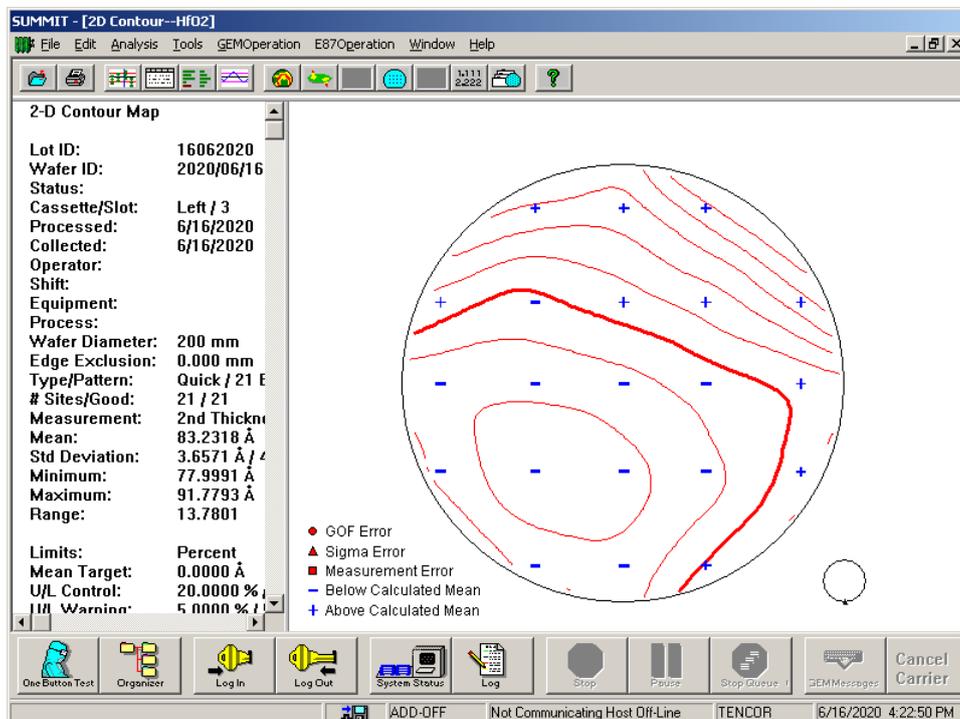


Рис. 6. Карта распределения толщины HfO_2 по пластине диаметром 200 мм после обработки со временем работы источника плазмы 18 с.

Увеличение потока кислорода через плазму (с 3,6 л/час до 9 л/час) при сохранении длительности работы источника плазмы (12 секунд) также значительно улучшило равномерность осажденного слоя: $T_{\text{стола}}=300^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{ТЕМАН}}=85^{\circ}\text{C}$; $W=400$ Вт, время работы источника плазмы 12 секунд; $O_2=9$ л/час; $P=2$ Па. Количество циклов осаждения 80 (рис. 7).

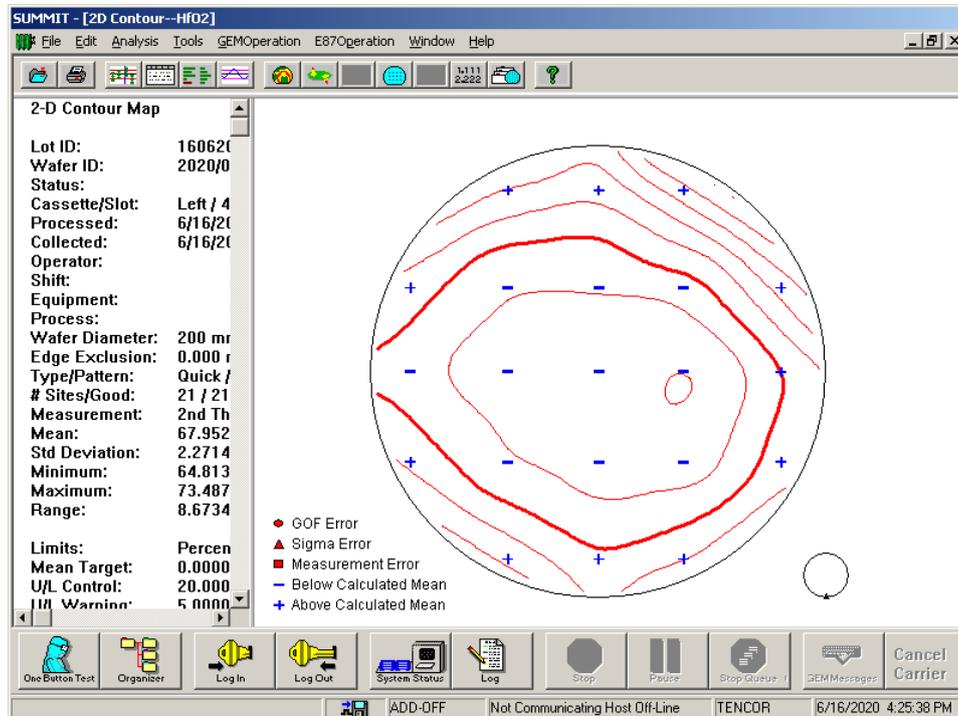


Рис. 7. Карта распределения толщины HfO_2 по пластине диаметром 200 мм после обработки со временем работы источника плазмы 12 с и расходом кислорода через него 9 л/ч.

Если в исходном режиме осаждения скорость роста по краю пластин была значительно меньше скорости роста в центре пластины, то при увеличении потока кислорода картина меняется (в центре толщина меньше, чем по краю). Это дает основание на то, что путем оптимизации потока газа через плазму (кислород или смесь кислорода и аргона), мощности, давления и длительности работы источника плазмы можно добиться необходимой равномерности слоя по пластине ($\leq \pm 2\%$). Скорость роста пленки $HfO_2 \sim 1$ Å/цикл. Коэффициент преломления тонких пленок оксида гафния составляет 2,037.

На экспериментальной установке проведены вакуумно-плазменные процессы атомно-слоевого осаждения пленок оксида титана (TiO_2) и оксида гафния (HfO_2) на пластины диаметром 200 мм. Скорость роста за цикл пленок TiO_2 была не менее 0,8 Å/цикл, а среднее по пластине значение коэффициента преломления составляет 2,415. Неравномерность толщины тонких пленок TiO_2 не превышает $\pm 2\%$. Скорость роста за цикл пленки оксида гафния (HfO_2) не менее 1 Å/цикл, а среднее по пластине значение коэффициента преломления составляет 2,037. Установлено, что путем оптимизации потока газа, мощности, давления и длительности работы источника плазмы можно добиться необходимой равномерности слоя по пластине диаметром 200 мм ($\leq \pm 2\%$). Экспериментальный образец установки плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения позволяет изменять параметры технологического процесса, тем самым осуществлять настройку технологического процесса в широком диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gusev, E. P. Ultrathin high-K metal oxides on silicon: processing, characterization and integration issues / E. P. Gusev, [at al.] // *Microelectron. Eng.* — 2001. — Vol. 59. — P. 341 – 349.
2. Gerritsen, E. Evolution of materials technology for stacked-capacitors in 65 nm embedded-DRAM / E. Gerritsen, [at al.] // *Solid-State Electron.* — 2005. — Vol. 49. — P. 1767 – 1775.
3. Yun, S. J. Passivation of organic light-emitting diodes with aluminum oxide thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition / S. J. Yun, [at al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 49. — P. 1767 – 1775.
4. Niinisto, J. Atomic Layer Deposition of High-k Oxides of the Group 4 Metals for Memory Applications /
5. J. Niinisto, [at al.] // *Advanced Engineering Materials.* — 2009. — No. 4 (11). — P. 223 – 234.
6. Wilk, G.D. High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations // *J. of Applied Physics.* 2001. No. 89 (10). — 5243 – 5275.
7. Mayer, T. M. Atomic-layer deposition of wear-resistant coatings for microelectromechanical devices / T. M. Mayer, [at al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 82. — P. 2883 – 2885.
8. Rammulaa, R. Atomic layer deposition of HfO₂: Effect of structure development on growth rate, morphology and optical properties of thin films // *Applied Surface Science.* – 2010 – Vol. 257 – P.1043 – 1052.
9. Aarik, A. Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl₄ and H₂O: investigation of growth mechanism // *Applied Surface Science* – 2001 – Vol. 172 – P.148-158.