

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.32

ДИСПЕРСИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В *high-k* ДИЭЛЕКТРИКАХ

© 2017 г. В. А. Швеца^{a,b,*}, В. Н. Кручинин^a, В. А. Гриценко^{a,b,c}^a Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия^b Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия^c Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

* E-mail: shvets@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 31.05.2017 г.

Приведен краткий обзор оптических свойств оксидных материалов, используемых в настоящее время в качестве диэлектриков в современной микроэлектронике. При помощи спектральной эллипсометрии измерены дисперсионные зависимости для различных материалов. Проведен краткий сравнительный анализ различных диэлектрических покрытий. Результаты исследования будут полезны в дальнейших исследованиях свойств диэлектриков, а также в технологиях при разработке новых полупроводниковых приборов.

DOI: 10.7868/S0030403417110204

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические пленки широко используются в оптических устройствах: интерференционных фильтрах, просветляющих, антиотражающих покрытиях, в частности, в полупроводниковых преобразователях солнечной энергии, многослойных лазерных зеркалах с селективными свойствами, а также в качестве защитных покрытий в нелинейных преобразователях частоты лазерного излучения.

В полупроводниковых приборах диэлектрические пленки используются в качестве подзатворного диэлектрика в полевых транзисторах, в качестве изолирующих и пассивирующих слоев, в качестве запоминающей среды в флэш-приборах памяти [1]. На протяжении пяти декад в качестве подзатворного диэлектрика в кремниевых приборах использовался термический диоксид кремния SiO₂, имеющий величину высокочастотной диэлектрической проницаемости $k = 3.9$. В настоящее время на смену ему приходят диэлектрики с большим значением диэлектрической проницаемости (*high-k* диэлектрики): Al₂O₃ ($k = 9$), HfO₂ ($k = 25$), ZrO₂ ($k = 25$), Ta₂O₅ ($k = 25$), TiO₂ ($k = 80$), оксиды редкоземельных элементов La₂O₃, Y₂O₃, Lu₂O₃, Sc₂O₃, Dy₂O₃, Gd₂O₃, Ho₂O₃, Yb₂O₃, Er₂O₃ ($k = 12–16$) [2, 3]. Последние имеют большую ширину запрещенной зоны $E_g \approx 5–6$ эВ и, как следствие, большие барьеры для инжекции электронов и дырок и высокие пробивные поля.

В последнее время на основе диэлектриков разрабатывается новое поколение быстродей-

ствующей радиационно-стойкой энергонезависимой резистивной флэш-памяти терабитного масштаба. В основе резистивной памяти лежит мемристор — сопротивление, величина которого зависит от протекшего заряда. В настоящее время в качестве активной среды мемристоров интенсивно изучаются SiO₂ [4], GeO₂ [5], Si₃N₄ [6], HfO₂ [7], ZrO₂ [8], Ta₂O₅ [9], оксиды редкоземельных элементов [10]. Перспективным направлением в разработке терабитного запоминающего устройства является обнаруженный в последнее время эффект сегнетоэлектрической памяти в пленках Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ [11].

Показатель преломления n является важным параметром диэлектрических пленок. Он задает величину коэффициента отражения. Величина высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ в области прозрачности диэлектрика равна квадрату показателя преломления $\epsilon_\infty = n^2$. За исключением термического оксида кремния, все диэлектрические пленки имеют высокую концентрацию ловушек. Локализация электронов и дырок и проводимость таких пленок лимитируются ионизацией ловушек в сильном электрическом поле. Ионизация ловушек лимитируется многофононным механизмом или эффектом Френкеля [12]. Эффект Френкеля заключается в понижении кулоновского потенциала в электрическом поле [13], которое зависит от величины высокочастотной диэлектрической проницаемости, т.е. от величины показателя преломления [14]. Функциональные свойства оптических эле-

ментов и устройств зависят от величины показателя преломления используемых слоев. Для реализации оптических методов контроля технологических процессов при выращивании диэлектрических слоев также требуются надежные базы данных по оптическим постоянным.

Актуальной проблемой является изучение механизма транспорта заряда в активной среде мемристора и сегнетоэлектрического элемента памяти. Одним из возможных механизмов ионизации ловушек является эффект Френкеля, важность знания показателя преломления для которого обсуждалась выше.

Целью настоящей работы является изучение дисперсии показателя преломления в диэлектриках с высокой диэлектрической проницаемостью, *high-k* диэлектриках.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все исследованные в работе пленки оксидов (см. таблицу), рассматриваемые в микроэлектронике как *high-k* диэлектрики, получены методами термического распыления (ТР), реактивного ионно-лучевого распыления-осаждения (ИЛРО), химического осаждения из газовой фазы с использованием металлорганических прекурсоров (МО ХОГФ). Пленки оксидов были осаждены на предварительно приготовленные кремниевые подложки. Толщина всех оксидных пленок лежала в интервале 40–100 нм. Их синтез, морфология поверхности и физико-химические свойства описаны ранее [15–19]. Исключение составляют диоксид кремния (стекло) из базы данных Palik [20] и диоксид германия, данные работы [21], приведенные в таблице для сравнения. Оксиды, приведенные в таблице, для удобства восприятия сгруппированы по группам элементов Периодической системы Менделеева.

Пленки оксидов редкоземельных элементов получены путем термического распыления соответствующего металла в вакууме $(2-5) \times 10^{-5}$ Торр и последующего окисления металлической пленки в кварцевой печи на воздухе при температуре 550°C в течение 30 мин. В качестве подложки использовались кремниевые пластины с ориентацией поверхности (100) *p*-типа, с сопротивлением $\rho \approx 5-10 \Omega \times \text{см}$. Для приготовления поверхности кремния с воспроизводимыми свойствами на кремниевой пластине в сухом кислороде при температуре 950°C предварительно выращивался слой термического SiO₂ толщиной ~100 нм. Перед напылением металла термический SiO₂ стравливался в водном растворе HF (48%), после чего кремниевая пластина промывалась в деионизованной воде. Толщина пленок оксидов редкоземельных элементов лежала в диапазоне от 30 до

90 нм. Более детально методика приготовления оксидов редкоземельных элементов описана в работах [15, 16].

Измерения образцов проводили с помощью спектрального эллипсометра “Эллипс-1881” в диапазоне длин волн 250–800 нм при угле падения света $\varphi = 70^\circ$ [22]. В работе использовалась четырехзонная методика измерений, точность измерения эллипсометрических углов ψ и Δ была не хуже 0.1° и 0.2° соответственно. Это позволило получить прецизионные данные по оптическим свойствам исследуемых пленок и рассчитать спектральные зависимости их показателей преломления $n(\lambda)$.

Все исследованные в работе пленки в указанных спектральных диапазонах были прозрачны, поэтому для описания зависимостей $n(\lambda)$ использовалась дисперсионная формула Коши:

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}, \quad (1)$$

где n_0 , A , B – константы, которые для каждого образца подбирались с помощью алгоритма Левенберга–Марквардта таким образом, чтобы минимизировать расхождения между измеренными и расчетными спектрами эллипсометрических параметров. Численным критерием сравнения спектров служила целевая функция вида

$$\chi = \frac{1}{2n - m - 1} \sum_{i=1}^n (|\Psi_e^i - \Psi_c^i| + |\Delta_e^i - \Delta_c^i|). \quad (2)$$

Здесь Ψ_e^i , Δ_e^i и Ψ_c^i , Δ_c^i – соответственно измеренные (*e*) и рассчитанные (*c*) значения эллипсометрических параметров на *i*-й длине волны, n – число длин волн, на которых проводилась подгонка (fitting), m – число искомых параметров. Расчетные значения эллипсометрических параметров получали в соответствии с однослойной моделью оптической системы с использованием однородного слоя с резкими границами раздела [23].

На первом шаге определяли три параметра: n_0 , A и толщину пленки d при нулевом значении коэффициента B . Если включение в поиск параметра B не приводило к уменьшению целевой функции или уменьшало ее менее, чем на 10%, то дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ описывалась первыми двумя членами в (1), в противном случае добавлялось слагаемое $\frac{B}{\lambda^4}$. Для большинства образцов включение оптического поглощения в исследуемом слое также незначительно улучшало совпадение спектров и уменьшало значение целевой функции. Однако вопрос о том, действительно ли имеет место слабое поглощение в пленках (показатель поглощения k меньше или порядка

Результаты расчета коэффициентов дисперсионной модели Коши для оксидных пленок *high-k* диэлектриков

Материал	Спектральный диапазон, нм	Параметры модели Коши			n (632.8 нм)	Синтез
		n_0	$A, \times 10^{-4}$	$B, \times 10^{-9}$		
Оксиды редкоземельных металлов						
Sc ₂ O ₃	250–800	1.956	–0.118	1.440	1.962	ТР
Y ₂ O ₃	250–800	1.692	1.932	0.105	1.741	ТР
La ₂ O ₃	250–800	1.722	1.268	0.090	1.754	ТР
Gd ₂ O ₃	250–800	1.828	2.496	–0.106	1.889	ТР
Dy ₂ O ₃	250–800	1.876	2.219	0.082	1.932	ТР
Ho ₂ O ₃	250–800	1.902	1.848	–0.056	1.947	ТР
Er ₂ O ₃	250–800	1.903	1.018	0.345	1.931	ТР
Yb ₂ O ₃	250–800	2.002	1.727	0.004	2.045	ТР
Lu ₂ O ₃	250–800	1.807	1.476	0.034	1.844	ТР
Оксиды элементов II группы						
MgO	250–1100	1.666	1.254	–0.191	1.696	МО ХОГФ
Оксиды элементов III группы						
Al ₂ O ₃	250–1100	1.608	0.196	0.097	1.614	МО ХОГФ
Оксиды, нитриды элементов IV группы						
SiO ₂	250–1100	1.447	0.374	–0.003	1.457	Palik [20]
GeO ₂	340–1100	1.555	0.865	0.251	1.578	Nunley [21]
Si ₃ N ₄	400–1100	1.936	4.204	–2.649	2.024	ХОГФ
TiO ₂	500–900	2.252	2.924	4.047	2.350	МО ХОГФ
ZrO ₂	250–1100	2.097	1.005	1.275	2.130	ИЛРО
HfO ₂	250–1100	1.955	1.481	0.515	1.995	ИЛРО
Оксиды элементов V группы						
V ₂ O ₅	500–900	2.450	–6.550	55.400	2.632	ИЛРО
Ta ₂ O ₅	350–1100	2.050	1.871	2.641	2.089	ИЛРО
Смешанные оксиды						
Hf _x Zr _{1-x} O ₂	250–1100	2.087	–0.711	2.029	2.082	ИЛРО

0.01), или таким образом удается компенсировать некоторые несоответствия между реальной структурой и используемой оптической моделью, остается открытым. Были также предприняты попытки усложнения модели путем включения в нее переходного слоя на границе пленки и подложки, а также поверхностного слоя, который учитывает вклад микрошероховатости в результа-

ты измерений. При моделировании этих слоев целевая функция либо не изменялась, либо наблюдалось незначительное ее уменьшение (в пределах 10%). Из этого можно заключить, что исследуемые в работе пленки однородны по толщине и составу, а однослойная модель с резкими границами служит хорошим приближением для интерпретации измеренных спектров.

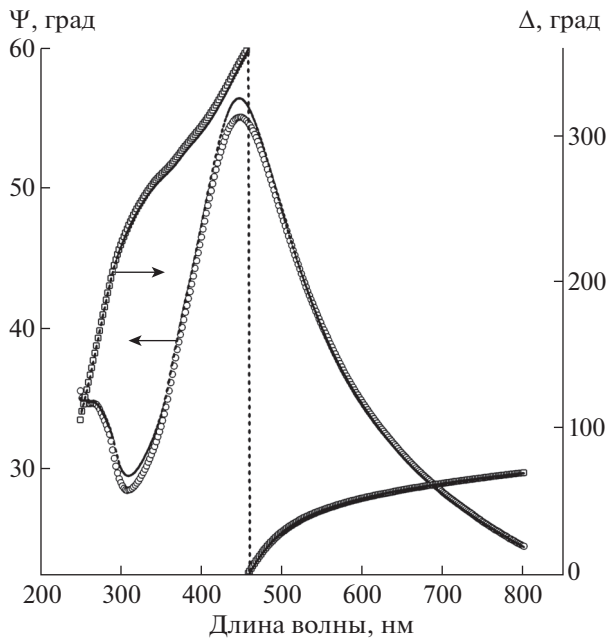


Рис. 1. Экспериментальные (значки) и расчетные (линии) зависимости $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ для пленки Er_2O_3 на кремнии. Толщина 66.4 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны измеренные и расчетные спектры для пленки Er_2O_3 . Спектральные зависимости $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ имеют вид, характерный для тонких прозрачных диэлектрических пленок [24]. Хорошее совпадение представленных расчетных спектров $\Psi(\lambda)$, $\Delta(\lambda)$ с экспериментальными означает, что используемая однослойная оптическая модель адекватно описывает структуру образца.

На рис. 2, 3 показаны спектральные зависимости показателей преломления для оксидов редкоземельных и других металлов, а в таблице приведены соответствующие значения параметров n_0 , A и B дисперсионных зависимостей, рассчитанных в указанных спектральных диапазонах в соответствии с дисперсионной моделью (1). Значения показателей преломления на длине волны He-Ne-лазера (наиболее часто используемого в конструкции эллипсометров технологического контроля) также приведены в таблице.

Из данных рис. 2 и таблицы видно, что дисперсионные зависимости оксидов редкоземельных металлов имеют широкий диапазон $n(\lambda)$: значения показателя преломления, измеренные при $\lambda = 632.8$ нм, изменяются в диапазоне: 1.741 (для Y_2O_3) – 2.045 (для Yb_2O_3). Широкий диапазон $n(\lambda)$ и близкие структурные и физико-химические свойства оксидов редкоземельных элементов позволяют получать пленки смешанных редкоземельных оксидов высокого качества с заранее заданными оптическими свойствами,

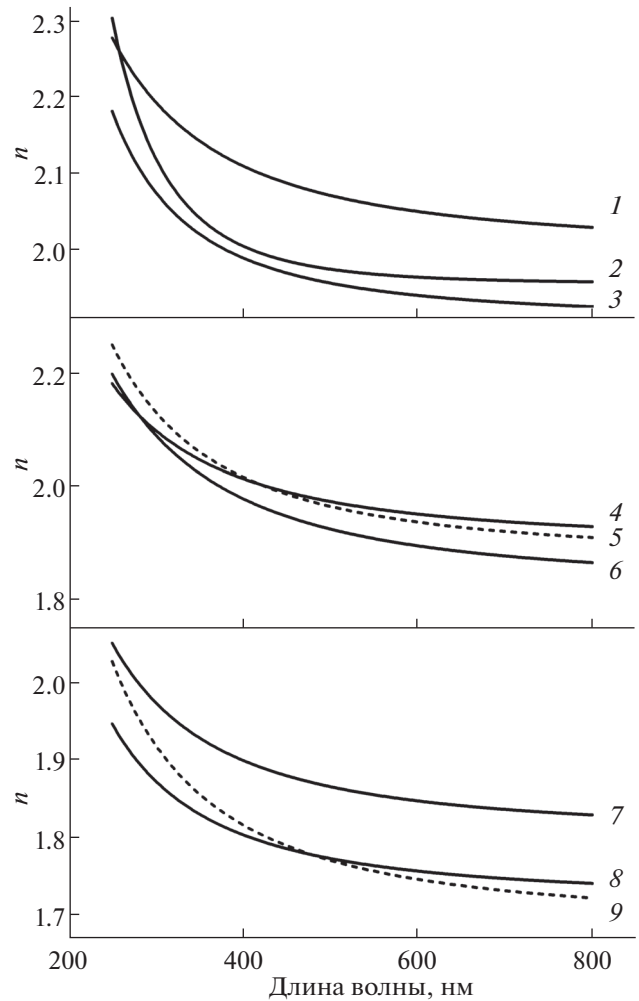


Рис. 2. Дисперсионные зависимости $n(\lambda)$, рассчитанные по модели Коши (3) для пленок оксидов редкоземельных металлов: 1 – Yb_2O_3 , 2 – Sc_2O_3 , 3 – Er_2O_3 , 4 – Ho_2O_3 , 5 – Dy_2O_3 , 6 – Gd_2O_3 , 7 – Lu_2O_3 , 8 – La_2O_3 , 9 – Y_2O_3 .

рассчитанными в соответствии с теорией эффективной среды [25]. На рис. 2 зависимости $n(\lambda)$ представлены для удобства в трех группах: оксиды с высокими значениями дисперсии (верхняя часть рисунка) – Yb_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , с промежуточными значениями дисперсии (средняя часть рисунка) – Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , с низкими значениями дисперсии (нижняя часть рисунка) – Lu_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 .

Дисперсионные зависимости остальных оксидов приведены на рис. 3 и также разбиты на три группы: оксиды и нитрид кремния с высокой дисперсией (значения n при $\lambda = 632.8$ нм > 2 , верхняя часть рисунка) – V_2O_5 , TiO_2 , Ta_2O_5 , Si_3N_4 ; оксиды с низкой дисперсией (оксиды Mg, Al, Si и Ge, средняя часть рисунка), на нижней части рисунка показаны дисперсии наиболее широко применя-

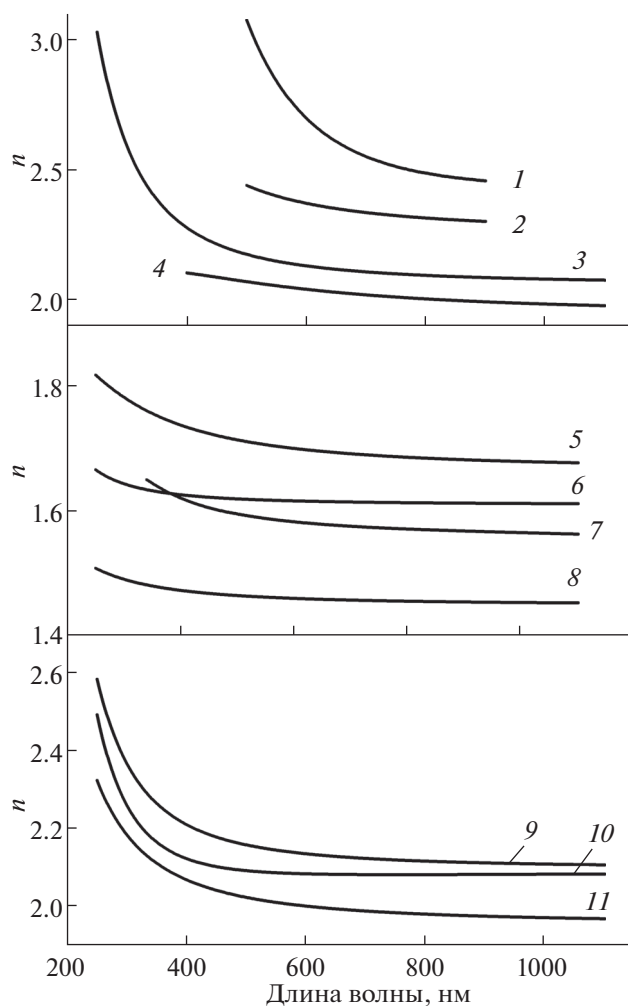


Рис. 3. Дисперсионные зависимости $n(\lambda)$, рассчитанные по модели Коши (3) для пленок оксидов металлов II–V групп: 1 – V_2O_5 , 2 – TiO_2 , 3 – Ta_2O_5 , 4 – Si_3N_4 , 5 – MgO , 6 – Al_2O_3 , 7 – GeO_2 , 8 – SiO_2 , 9 – ZrO_2 , 10 – $Hf_xZr_{1-x}O_2$, 11 – HfO_2 .

емых как *high-k* диэлектрики оксидов в настоящее время – HfO_2 и ZrO_2 , а также приведена дисперсия пленки смешанного оксида $Hf_xZr_{1-x}O_2$. Дисперсионная зависимость $n(\lambda)$ для $Hf_xZr_{1-x}O_2$ (кривая 10) расположена между зависимостями $n(\lambda)$ для ZrO_2 (кривая 9) и HfO_2 (кривая 11). Оценки, проведенные с помощью модели эффективной среды Бруггемана [25], позволили оценить величину $x \sim 0.65$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе приведен краткий обзор оптических свойств оксидных материалов, используемых в настоящее время в микроэлектронике как диэлектрики. Результаты исследования могут быть использованы в дальнейших

исследованиях свойств диэлектриков, а также технологами при разработке новых полупроводниковых приборов.

Работа поддержана грантом РНФ № 16-19-00002, материалы: HfO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 и грантом РНФ № 14-19-00192, материал: $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гриценко В.А., Тыщенко И.Е., Попов В.П., Перевалов Т.В. Диэлектрики в нанoeлектронике. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 258 с.
2. Robertson J., Wallace R.M. // *Mat. Sci. Engineering*. 2015. V. R88. P. 1.
3. Перевалов Т.В., Гриценко В.А. // *УФН*. 2010. Т. 180. Вып. 6. С. 587.
4. Wang Y., Chen Y.-T., Xue F., Zhou F., Chang Y.-F., Fowler B., Lee J.C. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 083502.
5. Shaposhnikov A.S., Perevalov T.V., Gritsenko V.A., Cheng C.H., Chin A. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 243506.
6. Kim S., Jung S., Kim M.-H., Cho S., Park B.-G. // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106. P. 212106.
7. Islamov D.R., Gritsenko V.A., Cheng C.H., Chin A. // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 262903.
8. Исламов Д.Р., Гриценко В.А., Ченг Ч.Х., Чин А. // *Автоматрия*. 2014. Т. 50. № 3. С. 115.
9. Kumar S., Graves C.E., Strachan J.P., Grafals E.M., Killoyne A.L.D., Tyliczszak T., Weker J.N., Nishi Y., Williams R.S. // *Advanced Materials*. 2016. V. 28. № 14. P. 2772.
10. Yang J.J., Strukov D.B., Stew D.R. // *Nature Nanotechnology*. 2013. V. 8. P. 13.
11. Исламов Д.Р., Черникова А.Г., Козодаев М.Г., Маркеев А.М., Перевалов Т.В., Гриценко В.А., Орлов О.М. // *Письма в ЖЭТФ*. 2015. Т. 102. Вып. 7–8. С. 610.
12. Насыров К.А., Гриценко В.А. // *УФН*. 2013. Т. 183. № 10. С. 1099.
13. Frenkel J. // *Phys. Rev.* 1938. V. 54. P. 647.
14. Jeong D.S., Park H.B., Hwang C.S. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 072903.
15. Каичев В.В., Асанова Т.И., Эренбург С.Б., Перевалов Т.В., Швец В.А., Гриценко В.А. // *ЖЭТФ*. 2013. Т. 143. С. 371.
16. Perevalov T.V., Dolbak A.E., Shvets V.A., Gritsenko V.A., Asanova T.I., Erenburg S.B. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2014. V. 65. P. 10702.
17. Кручинин В.Н., Алиев В.Ш., Герасимова А.К., Гриценко В.А. // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 121. № 2. С. 260.
18. Atuchin V.V., Kochubey V.A., Pokrovsky L.D., Kruchinin V.N., Ramana C.V. // *Опт. и спектр.* 2014. Т. 117. № 3. С. 438.
19. Shevtsov Yu.V., Kuchumov B.M., Kruchinin V.N., Spevisev E.V., Golovnev I.F., Igumenov I.K. // *Physics Procedia*. 2013. V. 46. P. 27.
20. Palik E.D. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press: San Diego, USA. 1985. 849 с.

21. *Nunley T.N., Fernando N.S., Samarasingha N., Moya J.M., Nelson C.M., Medina A.A., Zollner S.* // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2016. V. 34. № 6. P. 061205.
22. *Рыхлицкий С.В., Снесивцев Е.В., Швец В.А., Прокопьев В.Ю.* // *Приборы и техника эксперимента.* 2012. № 2. С. 161.
23. *Azzam R.M.A., Bashara N.M.* *Ellipsometry and polarized light.* М.: Мир, 1981. 587 с.
24. *Ramana C.V., Utsunomiya S., Ewing R.C., Becker U., Atuchin V.V., Aliev V.Sh., Kruchinin V.N.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 011917.
25. *Bosch S., Ferre-Borrull J., Leinfellner N., Canillas A.* // *Surf. Sci.* 2000. V. 453. P. 9.