

Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Объект авторского права
УДК 621.3.049.77: 621.793

ДОАН
Тхе Хоанг

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ
С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ
НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ
РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Минск 2023

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель **Голосов Дмитрий Анатольевич**, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Центра 2.1 научно-исследовательской части учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты **Рогачев Александр Александрович**, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, директор Государственного научного учреждения «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Латушкина Светлана Дмитриевна, кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией вакуумно-плазменных покрытий Государственного научного учреждения «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси»

Оппонирующая организация Учреждение образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Защита диссертации состоится 19 октября 2023 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, e-mail: dissovet@bsuir.by, тел. 293-89-89.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Автореферат разослан «18» сентября 2023 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций Д 02.15.03,
кандидат технических наук, доцент



Г. А. Пискун

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных проблем современной микроэлектроники является внедрение в технологические процессы новых материалов с уникальными свойствами. Одно из семейств таких материалов представляют сложные оксиды, которые в зависимости от состава и структуры обладают различными свойствами, включая ферромагнетизм, сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество, высокотемпературную сверхпроводимость, гигантское магнитосопротивление. В микроэлектронике сложные оксиды начали использоваться в качестве функциональных слоев запоминающих конденсаторов ячеек сегнетоэлектрической, резистивной, магниторезистивной памяти, газовых сенсоров, буферных и барьерных слоев. Особый интерес вызывает применение сложных оксидов в качестве диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в структурах металл – оксид – полупроводник (МОП) для замены оксида кремния. В качестве таких материалов первоначально рассматривались простые оксиды металлов, такие как HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 . Однако такие простые оксиды кроме определенных достоинств имеют ряд недостатков. Например, ряд оксидов имеет недостаточно высокие значения диэлектрической проницаемости, высокий ток утечки или сравнительно узкую ширину запрещенной зоны. Одним из путей улучшения свойств простых оксидов является их легирование и создание многокомпонентных материалов, основанных на сложных оксидах. Однако свойства таких материалов крайне чувствительны к элементному составу и структуре, что потребовало развития существующих и создания новых методов формирования слоев. Одним из перспективных способов формирования пленок сложных оксидов является метод реактивного магнетронного распыления составных мишеней. Метод позволяет получать многокомпонентные пленки с произвольным количеством и содержанием элементов при использовании одного магнетрона. При этом до настоящего времени данный метод практически не используется в промышленности. Прежде всего, это связано с тем, что при распылении составных мишеней состав наносимых пленок зависит от ряда факторов (коэффициентов распыления элементов, распределения плотности ионного тока на мишени, энергии бомбардирующих мишень ионов и т. д.). При реактивном распылении процессы в камере значительно усложняются, и состав наносимых пленок также зависит от реакционной способности материалов мишени и давления реактивного газа. Поэтому поиск новых диэлектрических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью, низким током утечки, высокой стабильностью параметров и разработка методов нанесения тонких пленок сложных оксидов принципиальны для дальнейшего улучшения характеристик ИС и является актуальной задачей, которая требует решения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с программами (проектами) и темами

Диссертационная работа выполнена в рамках научно-исследовательского проекта «Разработка методов ионно-плазменного формирования активных слоев на основе легированного оксида ванадия для интегральных неохлаждаемых тепловых детекторов» ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» (2021–2025 гг., № ГР 20212680). Тема работы соответствует п. 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы» приоритетных направлений научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 годы, утвержденных Указом Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 г. № 156.

Цель, задачи, объект и предмет исследования

Целью исследования является разработка методов контролируемого формирования тонких пленок сложных оксидов реактивным магнетронным распылением составных мишеней, методов контроля и управления их составом, электрофизическими свойствами, которые определяют возможность использования данного класса пленок в качестве диэлектрических слоев современных МОП интегральных схем.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать процессы реактивного магнетронного распыления составных мишеней;
- разработать методику контролируемого нанесения тонких пленок сложных оксидов методом реактивного магнетронного распыления составных мишеней;
- установить закономерности влияния степени легирования и параметров процесса реактивного магнетронного распыления на диэлектрические характеристики пленок сложных оксидов и показать возможность использования данного класса материалов в качестве диэлектрических слоев современных МОП ИС высокой плотности.

Объект исследования – сложные оксиды, процессы реактивного магнетронного распыления, МОП структуры на основе сложных оксидов.

Предмет исследования – закономерности процессов, протекающих при формировании пленок сложных оксидов.

Научная новизна

1. Впервые показано, что при высоковакуумном импульсном магнетронном распылении (давление в камере менее 0,1 Па, частота следования им-

пульсов $F = 10$ кГц, коэффициент заполнения $D = 80$ %) двухкомпонентных Ti-Al, Ta-Al, Zr-Hf, Ti-Zr составных мишеней напряжение разряда магнетрона и скорость нанесения пленок при изменении концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов (Γ_{O_2}) от 0 до 100 % определяются эффективными коэффициентами распыления и ионно-электронной эмиссии (КИЭЭ) мишени, которые зависят от площади, занимаемой металлами на мишени, степени их покрытия оксидами, коэффициентов распыления и ионно-электронной эмиссии этих металлов и их оксидов.

2. Установлено, что при реактивном магнетронном распылении двухкомпонентных составных мишеней как при совместной (смесь Ar/O₂ подается в область мишени), так и при отдельной (Ar подается в область мишени, O₂ подается в область подложки) подаче газов в камеру и изменении концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов от 0 до 100 %, происходит изменение относительного содержания металлов в пленке и профиля распределения скорости нанесения пленок. Изменение относительного содержания металлов в пленке связано с процессами формирования пленок оксидов на поверхности частей мишени и различием скоростей окисления этих металлов, которые определяются значением свободной энергии Гиббса образования оксида ΔG^0 . Метал, имеющий большее абсолютное значение ΔG^0 , окисляется при меньшем давлении кислорода, что приводит к снижению эффективного коэффициента распыления и уменьшению его скорости распыления. Изменение профиля распределения скорости нанесения происходит в результате генерации в разрядной области магнетрона отрицательно заряженных ионов распыленных частиц и их ускорении перпендикулярно мишени, что приводит к их конденсации вблизи оси магнетрона.

3. Установлено, что при отдельной газоподаче область концентраций кислорода, при которых формируются изолирующие пленки Ti_{0,64}Al_{0,36}O_y, смещается в сторону более высоких концентраций O₂ в камере (с 20 до 28 %), что связано с уменьшением парциального давления O₂ в разрядной зоне магнетрона и его увеличением в области роста пленки. Это позволяет формировать диэлектрические пленки оксида титана-алюминия в переходном режиме работы системы при высоких скоростях нанесения, увеличить содержание кислорода в пленках от 45 – 48 ат.% до 60 – 64 ат.%, что обеспечивает увеличение скорости нанесения пленок от 0,02 – 0,04 нм/с до 0,05 – 0,15 нм/с, диэлектрической проницаемости от 7 – 13 до 17 – 23 и снижение диэлектрических потерь от 0,025 – 0,04 до 0,011 – 0,02 на частоте 1 кГц.

4. Установлены зависимости диэлектрических характеристик (диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, тока утечки, ширины запрещенной зоны, напряженности поля пробоя) пленок сложных оксидов Ti_xAl_{1-x}O_y, Ti_xZr_{1-x}O_y, Hf_xZr_{1-x}O_y, Ta_xAl_{1-x}O_y от параметров про-

цесса магнетронного распыления и степени легирования. Показано, что легирование пленок оксида титана Al (до 65 ат.%) и Zr (до 62 ат.%) приводит к снижению тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\varphi$), плотности тока утечки (J_L) и увеличению напряженности поля пробоя (E_{np}) пленок. Однако при этом наблюдается резкое уменьшение диэлектрической проницаемости пленок (ε) от 35 – 70 до 7 – 28 при легировании Al и до 15 – 21 при добавке Zr. При этом легирование титаном и цирконием приводит к незначительному увеличению ширины запрещенной зоны (E_g) от 3,75 – 3,86 эВ до 4,87 – 4,95 эВ при добавке Al и до 4,38 – 4,42 эВ при добавке Zr. Легирование пленок TaO_y алюминием (~65 ат.%) также приводит к снижению диэлектрических потерь и плотности тока утечки. При этом ε пленок Ta_{0,35}Al_{0,65}O_y сохраняет высокие значения ($\varepsilon = 24 – 29$), а E_g увеличивается незначительно с 4,8 – 4,85 эВ до 4,87 – 4,92 эВ. Показано, что наилучшим сочетанием свойств с точки зрения использования пленок в качестве диэлектрика МОП структур обладают пленки оксида гафния-циркония. При использовании отдельной подачи газов в процессе нанесения получены пленки Hf_{0,6}Zr_{0,4}O_y с $\varepsilon = 14,5 – 16$, дисперсией частотной характеристики в диапазоне частот 25 – 10⁶ Гц менее 1,02, $tg\varphi = 0,006 – 0,008$ на частоте 1 кГц и 0,04 – 0,05 на частоте 1 МГц, $J_L = (3 – 5) \times 10^{-5}$ А/м², $E_{np} = (2,5 – 3,0) \times 10^8$ В/м и $E_g = 5,86 – 5,89$ эВ.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментально установленная закономерность высоковакуумного реактивного магнетронного распыления Ti-Al составной мишени при совместной и отдельной подаче газов в камеру, заключающаяся в том, что при отдельной газоподаче (Ar на мишень, O₂ на подложку) пленки формируются в переходном режиме работы системы, что увеличивает содержание кислорода в пленках сложного оксида титана-алюминия от 45 – 48 ат.% до 60 – 64 ат.% и обеспечивает рост скорости нанесения пленок от 0,02 – 0,04 нм/с до 0,05 – 0,15 нм/с, диэлектрической проницаемости от 7 – 13 до 17 – 23 и снижение диэлектрических потерь от 0,025 – 0,04 до 0,011 – 0,02 на частоте 1 кГц.

2. Механизм распыления составных мишеней в среде Ar/O₂ рабочих газов и формирования пленок сложных оксидов с изменением относительного атомного содержания металлов в пленке оксида титана-алюминия от 0,52 до 0,36 с минимумом при $\Gamma_{O_2} = 12,5$ % для совместной и $\Gamma_{O_2} = 30$ % для отдельной газоподачи, в результате различия скоростей окисления Ti и Al на поверхности составной мишени.

3. Установленная линейная зависимость соотношения атомного содержания металлов в наносимой пленке от соотношения интенсивности кон-

трольных линий оптического излучения возбужденных атомов металлов Al (396,15 нм), Ti (395,82 нм), Zr (338,23 нм), Hf (368,22 нм), Ta (481,27 нм) в плазме магнетронного разряда при высоковакуумном распылении Ti-Al, Ta-Al, Hf-Zr, Ti-Zr составных мишеней при общем расходе газов 60 мл/мин и изменении концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов от 0 до 100 %, что позволяет с погрешностью до 6 % обеспечить контроль содержания металлов в наносимых пленках сложных оксидов в диапазоне 0 – 100 %.

4. Модель магнетронного нанесения пленок сложных оксидов при распылении двухкомпонентной составной мишени, учитывающая распределение плотности ионного тока на мишени, коэффициенты распыления и ионно-электронной эмиссии распыляемых металлов и их оксидов, и скорости химической реакции образования оксидов, которая позволяет прогнозировать содержание металлов в наносимых пленках с погрешностью до 5 % при распылении мишеней в среде Ar, и с погрешностью до 10 % при изменении концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов от 0 до 100 %.

Личный вклад соискателя ученой степени

Содержание диссертации отражает личный вклад автора. Он заключается в подготовке и модернизации экспериментального технологического и диагностического оборудования, непосредственном участии в подготовке и проведении экспериментов, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов. Автором сформулированы, исследованы и разработаны выносимые на защиту модели, методики и закономерности. Определение цели и задач работы, обсуждение и обобщение основных научных результатов исследования проводилось совместно с научным руководителем – канд. техн. наук, доцентом Д. А. Голосовым. Вклад остальных соавторов – канд. техн. наук С. М. Завадского, канд. техн. наук С. Н. Мельникова, Н. А. Канановича, Дж. Джанг, В. Т. А. Нгуен связан с обсуждением промежуточных результатов, изготовлением тестовых структур и анализом экспериментальных образцов. Результаты, полученные без вклада соискателя, в работу не вошли.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались и обсуждались на Международной юбилейной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня образования ГГУ им. Ф. Скорины (2020 г., Гомель, РБ), студенческих научно-технических конференциях «Интеллектуальные, сенсорные и мехатронные системы» (2021, 2022 гг., Минск, РБ), 58-й и 59-й научных конференциях аспирантов, магистрантов и студен-

тов БГУИР «Электронные системы и технологии» (2022, 2023 гг., Минск, РБ), X Международной научной конференции «Материалы и структуры современной электроники» (2022 г., Минск, РБ). Результаты диссертационной работы использованы в «Отраслевой лаборатории новых технологий и материалов» ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» и внедрены в учебный процесс на кафедре ЭТТ БГУИР в качестве материалов лекционного курса «Пучковые и плазменные технологии».

Опубликованность результатов диссертации

По материалам диссертационной работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 статей в научных журналах, соответствующих пункту 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (2,6 авторских листа), 8 статей в материалах научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, 5 глав, общих выводов и списка использованных источников. Полный объем работы составляет 176 страниц основного текста, в том числе: 117 иллюстраций на 47 страницах, 14 таблиц на 4 страницах, 2 приложения на 2 страницах. Список использованных источников содержит 179 наименований источников (включая собственные публикации соискателя) на 14 страницах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** проведен обзор свойств сложных оксидов и их применения в современной микроэлектронике. Показано, что сложные оксиды в зависимости от состава и структуры обладают множеством различных свойств, таких как ферромагнетизм, сегнетоэлектричество, высокотемпературная сверхпроводимость и т. д. Такие оксиды находят все большее применение в качестве функциональных слоев ячеек памяти, твердотельных газовых сенсоров и микро- электромеханических систем. Особый интерес вызывает использование сложных оксидов в качестве диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью для замены подзатворного оксида кремния в МОП структурах. Первоначально в качестве таких материалов рассматривались простые оксиды, такие как HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 . Однако такие оксиды кроме определенных достоинств имеют ряд недостатков. Например, ряд оксидов имеет недостаточно высокие значения ϵ или E_g . Одним из путей улучшения свойств простых оксидов является их легирование и создание многокомпонентных материалов, основанных на сложных оксидах. Расширение спектра и усложнение состава материалов потребовало развития существ-

вующих и создания новых методов формирования слоев. На основе анализа современных методов формирования тонких пленок установлено, что одним из наиболее перспективных способов нанесения слоев сложных оксидов является реактивное магнетронное распыление составных мишеней. Метод позволяет при использовании одного магнетрона получать многокомпонентные пленки с произвольным количеством и содержанием элементов. При этом до настоящего времени данный метод практически не используется в промышленности. Прежде всего, это связано с тем, что при распылении составных мишеней состав наносимых пленок зависит от ряда факторов (площади вставок, коэффициента распыления каждого из элементов, распределения плотности ионного тока на мишени, энергии бомбардирующих мишень ионов и т. д.). При реактивном распылении процессы в камере значительно усложняются, и состав пленок также зависит от реакционной способности материалов мишени. При этом отсутствуют работы по исследованию процессов нанесения пленок магнетронным распылением составных мишеней и прогнозированию их состава. На основе проведенного обзора определены проблемы и сформулированы цели и задачи исследований.

Во второй главе приведено описание экспериментального оборудования и методик формирования и исследования характеристик пленок сложных оксидов. Для нанесения пленок в работе применен метод высоковакуумного импульсного реактивного магнетронного распыления составных мишеней. Камера вакуумной установки ВУ-1Б была оборудована высоковакуумной магнетронной распылительной системой (MPC) MAPC.011-80 (Центр 2.1 НИЧ БГУИР), ионным источником на основе торцевого холловского ускорителя ЕНРМ.100.005 (Центр 2.1 НИЧ БГУИР) и вращаемым подложкодержателем (рисунок 1). Для питания магнетрона использовался униполярный импульсный ток средней частоты (1 – 100 кГц). В ходе экспериментов использовались два способа подачи рабочих газов в камеру: 1) смесь газов (Ar/O_2) подавалась в газораспределительную систему MPC (совместная газоподача, или СГ); 2) Ar подавался в газораспределительную систему магнетрона, а O_2 подавался в газораспределитель в области подложки (раздельная газоподача, или РГ). Для контроля процессов в плазме магнетронного разряда в работе применен метод оптической эмиссионной спектро-

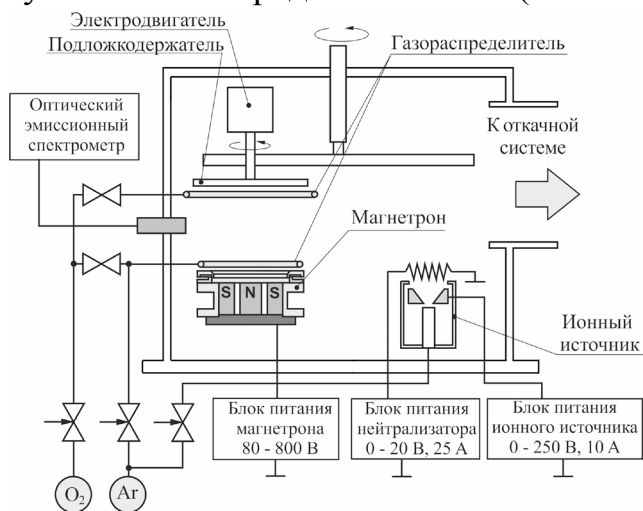


Рисунок 1 – Схема установки магнетронного нанесения пленок

зовались два способа подачи рабочих газов в камеру: 1) смесь газов (Ar/O_2) подавалась в газораспределительную систему MPC (совместная газоподача, или СГ); 2) Ar подавался в газораспределительную систему магнетрона, а O_2 подавался в газораспределитель в области подложки (раздельная газоподача, или РГ). Для контроля процессов в плазме магнетронного разряда в работе применен метод оптической эмиссионной спектро-

скопии (ОЭС). Для регистрации спектров излучения плазмы использовался анализатор спектра *S150 Duo* (ООО «СОЛ инструментс», РБ), который позволял регистрировать спектры в диапазоне длин волн 200 – 1100 нм с разрешением менее 0,3 нм. Электронно-микроскопические изображения получены методом сканирующей электронной микроскопии с помощью высоко разрешающего растрового электронного микроскопа *Hitachi S-4800* (*Hitachi, Япония*). Элементный состав анализировался методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью EDX спектрометра *Bruker Quantax 200* (*Bruker, США*) и атомной эмиссионной спектроскопии на оптико-эмиссионном спектрометре *GD Profiler 2* (*HORIBA Ltd. Япония*). Структура и фазовый состав пленок определялись методом рамановской спектроскопии с помощью рамановского спектрометра *Confotec NR500* (ООО «СОЛ инструментс», РБ). Диэлектрические характеристики нанесенных пленок измерялись на тестовых МОП структурах. Для измерения емкости, тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот 25 – 10⁶ МГц, зависимости ϵ , $tg\phi$ от частоты, тока утечки, пробивного напряжения и емкости конденсаторной структуры от напряжения постоянного смещения использовался измерителя иммитанса E7-20. Пробивное напряжение пленок регистрировалось характерографом транзисторов TR-4805. Спектры оптического пропускания пленок измерялись с помощью спектрофотометра Проскан МС-121 в диапазоне длин волн 190 – 900 нм. Ширина запрещенной зоны определялась по краю собственного поглощения пленок.

В **третьей главе** приведены результаты исследований процессов высоковакуумного импульсного реактивного магнетронного распыления Al, Ti, Zr, Hf, Ta однокомпонентных и Ti-Al, Hf-Zr, Ti-Zr, Al-Ta составных мишеней в среде Ar и Ar/O₂ рабочих газов. Получены зависимости напряжения разряда, скорости нанесения пленок, интенсивности контрольных линий излучения плазмы от состава распыляемых мишеней, способа газоподачи в камеру и концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов. Установлено, что при распылении всех исследуемых мишеней в среде Ar напряжение разряда изменялось в небольших пределах, и наибольшее напряжение было зафиксировано для Al мишени $U_t = 349$ В, а наименьшее – для Zr мишени $U_t = 287$ В, причем более низкие значения U_t были характерны для материалов, имеющих более высокие значения КИЭЭ. При распылении составных мишеней напряжение разряда изменялось от напряжения, характерного для материала *A* до напряжения, характерного для материала *B*, причем изменения напряжения коррелировало с изменением содержания материалов *A* и *B* в распыляемой мишени. При реактивном распылении составных мишеней форма зависимости $U_t(\Gamma_{O_2})$ изменялась в соответствии с изменением содержания металлов *A* и *B* в мишени, и это изменение определялось эффективным КИЭЭ, который за-

висит от площади, занимаемой металлами на мишени, степени покрытия каждой из частей мишени пленкой оксида θ_i и КИЭЭ этих металлов и их оксидов (рисунок 2, *a*).

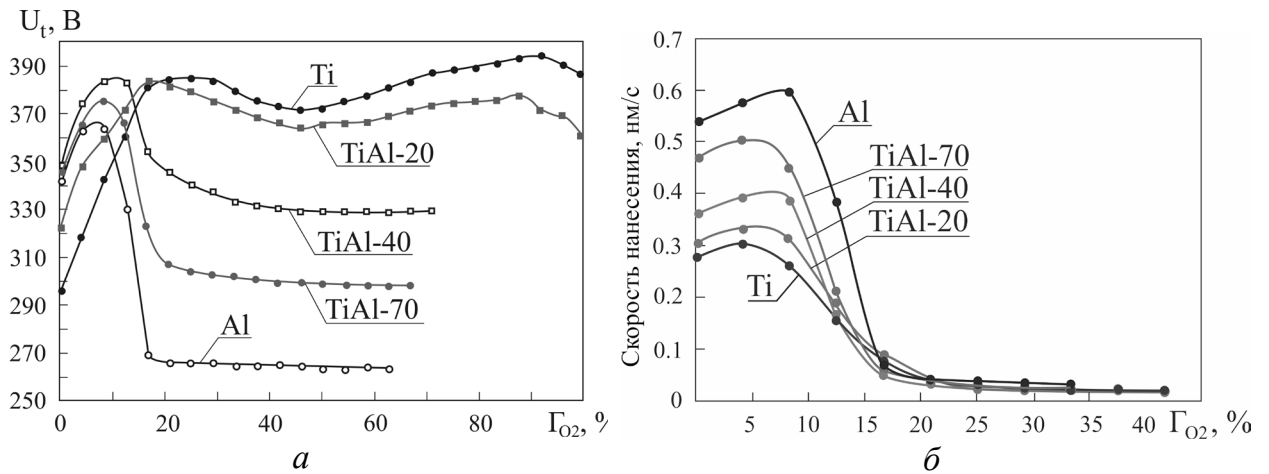


Рисунок 2 – Зависимости напряжения разряда (*a*) и скорости нанесения пленок (*b*) от концентрации кислорода в Ar/O_2 смеси газов при распылении Ti-Al мишеней различного состава

Зависимости скорости нанесения пленок от концентрации кислорода $v(\Gamma_{O_2})$ для всех исследуемых мишеней имели схожий характер (рисунок 2, *b*). При увеличении Γ_{O_2} скорость нанесения первоначально увеличивалась и достигала максимума (первый участок). На втором участке происходило резкое снижение скорости нанесения. На третьем участке скорость нанесения имела низкие значения и не зависела от концентрации O_2 . Установлено, что скорость нанесения пленок на первом и третьем участке определяются коэффициентами распыления металла и его оксида соответственно. На втором участке скорость нанесения определяется эффективным коэффициентом распыления, который зависит от площади, занимаемой каждым из материалов, степени его покрытия оксидом, а также коэффициентами распыления этих элементов и их оксидов. Концентрация O_2 , при которой наблюдается переход на второй и третий участок, зависит от скорости окисления металла.

На основе исследований процессов реактивного магнетронного распыления однокомпонентных и составных мишеней при различных способах подачи газа в камеру установлено, что при РГ, в отличие от СГ, область концентраций кислорода в Ar/O_2 смеси газов, при которых формируются изолирующие пленки оксидов, смещается в сторону более высоких значений Γ_{O_2} , что связано с уменьшением парциального давления O_2 в разрядной зоне магнетрона и его увеличением в области роста пленки. Это позволило формировать изолирующие пленки оксидов в переходном режиме работы системы. Так, при нанесении пленок оксида титана-алюминия это позволило увеличить скорость нанесения пленок с 0,02 – 0,04 нм/с до 0,05 – 0,15 нм/с, содер-

жание кислорода в пленках с 45 – 48 ат.% до 60 – 64 ат.% (рисунок 3), что обеспечило увеличение ε от 7 – 13 до 17 – 23 и снижение $tg\varphi$ от 0,025 – 0,04 до 0,011 – 0,02 на частоте 1 кГц.

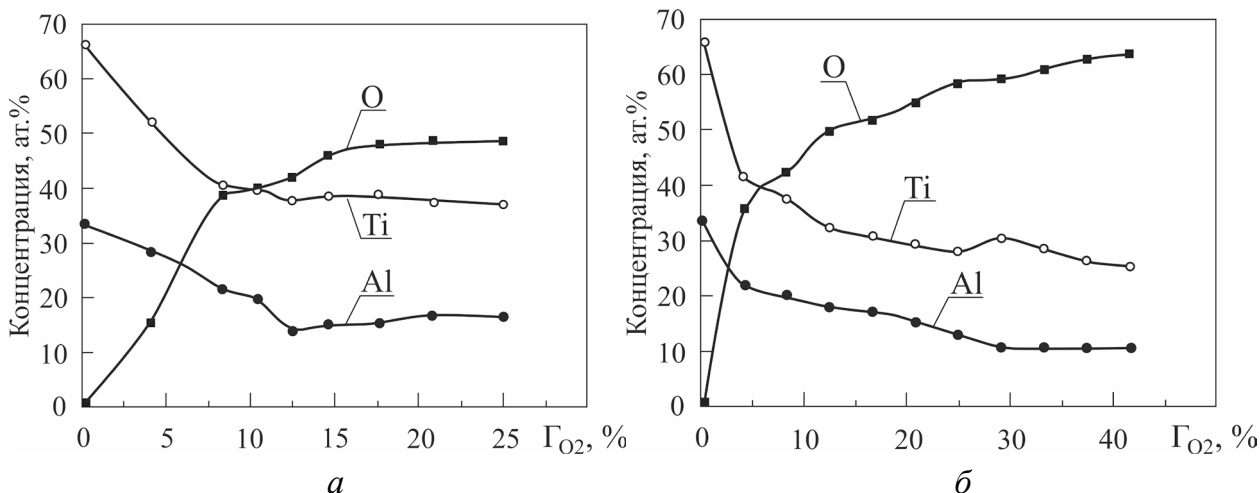


Рисунок 3 – Зависимости атомного содержания элементов в нанесенных пленках $Ti_{1-x}Al_xO_y$ от Γ_{O_2} при совместной (а) и раздельной (б) газоподаче

Установлено, что как при СГ, так и при РГ, и изменении Γ_{O_2} наблюдалось изменение профиля распределения скорости нанесения пленок (рисунок 4). При переходе из металлического в реактивный режим работы системы в центре подложки формировался пик, где скорость нанесения значительно превышала скорость нанесения, характерную для магнетронного распыления в среде Ar. Начальное изменение профиля распределения скорости нанесения происходило на участке резкого изменения напряжения разряда и связано с генерацией в разрядной области магнетрона отрицательно заряженных ионов распыленных частиц и их ускорении перпендикулярно мишени, что приводит к их конденсации вблизи оси магнетрона.

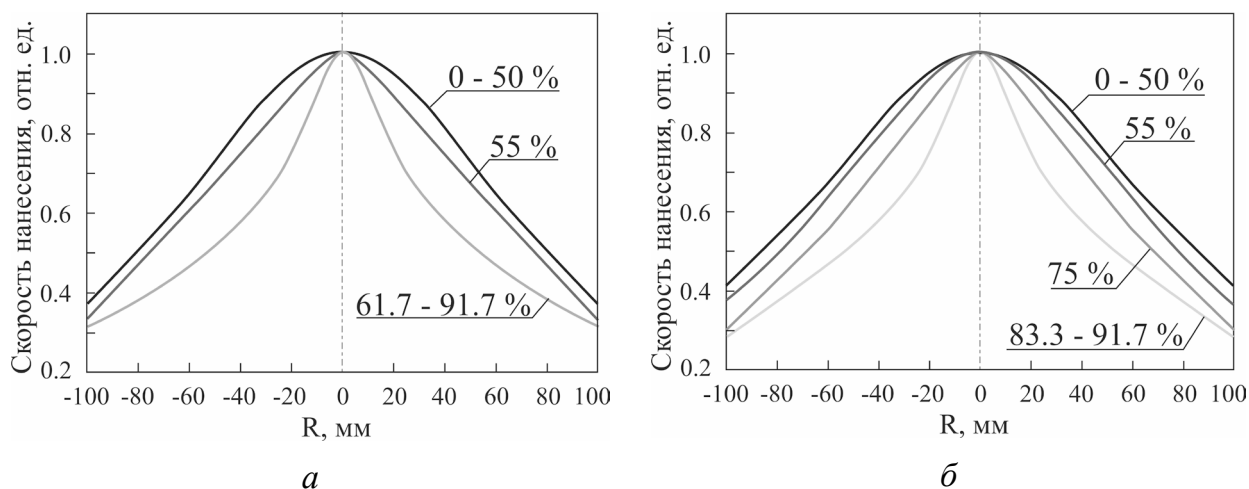


Рисунок 4 – Относительное распределение скорости нанесения пленок TaO_y , нанесенных при совместной (а) и раздельной (б) газоподаче и различной Γ_{O_2}

Анализ элементного состава нанесенных пленок при реактивном распылении составных мишеней показал, что соотношение содержания металлов в пленке также зависело от Γ_{O_2} . Так, при распылении Ti-Al мишени независимо от способа газоподачи относительное содержание металлов C_{Al}/C_{Ti} в пленке оксида титана-алюминия изменялось от 0,52 до 0,36 с минимумом при $\Gamma_{O_2} = 12,5\%$ для СГ (рисунок 5, б) и $\Gamma_{O_2} = 30\%$ для РГ. Данное изменение содержания металлов связано с формированием пленок оксидов на поверхности частей мишени и различием скоростей окисления этих металлов, которые определяются значением свободной энергии Гиббса образования оксида ΔG^0 . Чем отрицательнее значение ΔG^0 , тем более благоприятно протекание реакции и образование оксида будет наблюдаться при меньшем давлении O_2 . Так, значение ΔG^0 образования Al_2O_3 и TiO_2 составляют, соответственно, -1582 кДж/моль и -943 кДж/моль. Это приводит к окислению Al части мишени при более низком давлении O_2 и формированию пленки оксида, которая имеет сравнительно низкий коэффициент распыления.

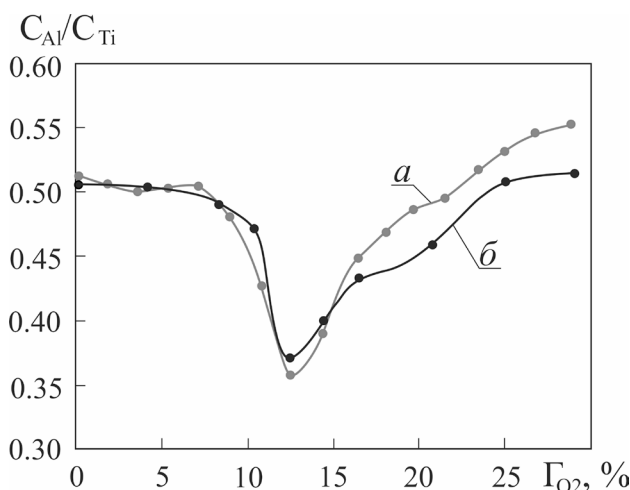


Рисунок 5 – Прогнозная (а) и экспериментальная (б) зависимости относительного содержания металлов в пленках $Ti_xAl_{1-x}O_y$ от Γ_{O_2}

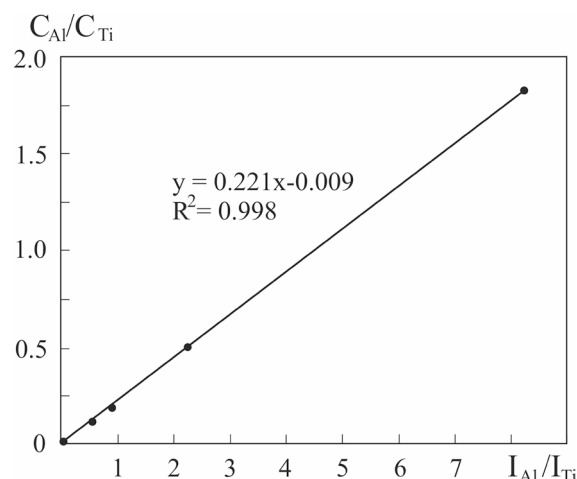


Рисунок 6 – Зависимость соотношения содержания металлов в пленках $Ti_{1-x}Al_x$ от соотношения интенсивности контрольных линий этих металлов

Исследования методом ОЭС плазмы показали, что при распылении Ti-Al, Ta-Al, Hf-Zr, Ti-Zr составных мишеней имеется линейная зависимость между соотношением содержания металлов в пленке и соотношением интенсивности контрольных линий оптического излучения возбужденных атомов металлов AlI (396,15 нм), TiI (395,82 нм), ZrI (338,23 нм) HfI (368,22 нм), TaI (481,27 нм). Так, при распылении Ti-Al составных мишеней (рисунок 6) зависимость отношения атомного содержания металлов в пленке (C_{Al}/C_{Ti}) от отношения интенсивностей контрольных линий алюминия и титана (I_{Al}/I_{Ti}) описывалось зависимостью (1)

$$\frac{C_{Al}}{C_{Ti}} = 0,221 \frac{I_{Al}}{I_{Ti}}. \quad (1)$$

При реактивном распылении Ti-Al мишеней полученная зависимость $C_{Al}/C_{Ti}(I_{Al}/I_{Ti})$ (рисунок 6 кривая *a*) с погрешностью до 6 % позволяла прогнозировать соотношение металлов в наносимых пленках. Это обеспечило эффективный контроль состава пленок сложных оксидов и позволило использовать метод ОЭС для прогнозирования соотношения содержания металлов в пленках при реактивном магнетронном распылении составных мишеней.

В **четвертой** главе представлена модель магнетронного распыления двухкомпонентной составной мишени. В модели учитываются распределение плотности ионного тока на мишени, коэффициенты распыления и ионно-электронной эмиссии распыляемых металлов и их оксидов, и скорости химической реакции образования оксидов. Распределение плотности ионного тока на мишени аппроксимировалось симметричной гауссианой (2)

$$j_i(r_1) = \frac{I_i}{\sqrt{2\pi^3}(R_{\min} + R_{\max})\sigma} \exp\left[-\frac{(r_1 - \bar{R})^2}{2\sigma^2}\right], \quad \sigma = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{6}, \quad (2)$$

где I_i – ионный ток мишени; R_{\min} и R_{\max} – минимальный и максимальный радиусы зоны распыления; r_1 – текущий радиус точки распыления.

Количество распыленных атомов с каждой части мишени определяется количеством бомбардирующих эту часть мишени ионов и коэффициентом распыления каждой из частей мишени (3)

$$v^A = \frac{I_i^A}{e} Y_i^A, \quad v^B = \frac{I_i^B}{e} Y_i^B, \quad (3)$$

где Y_i^A и Y_i^B – коэффициенты распыления частей мишени A и B соответственно; e – заряд электрона; I_i^A и I_i^B – частичные ионные токи (4)

$$I_i^A = \int_S j_i^A(r_1, \theta) dS, \quad I_i^B = \int_S j_i^B(r_1, \theta) dS, \quad (4)$$

где j_i^A и j_i^B – плотности ионного тока, приходящиеся на часть мишени A и B ; θ – полярный угол на мишени.

При реактивном распылении мишень частично покрыта соединением и мгновенный баланс частиц на поверхности мишени определяется двумя конкурирующими процессами: формированием соединения на непокрытой части поверхности $(1 - \theta_i)$ и распылением соединения с покрытой части поверхности θ_i . Степень покрытия каждой из частей мишени соединением можно рассчитать из уравнения (5)

$$\frac{2}{z} \alpha_s F_R (1 - \theta_i) = Y_{Co} \frac{I_t}{e(1 + \gamma_{Co})} \theta_i. \quad (5)$$

где z – стехиометрический индекс кислорода в соединении; α_s – коэффициент скорости химической реакции образования оксида; F_R – скорость поглощения O_2 ; Y_{Co} и γ_{Co} – коэффициент распыления и КИЭЭ оксида.

Общее количество распыленных с каждой части мишени атомов рассчитывается по формуле (6)

$$v = Y_{Me} \frac{I_t}{e(1 + \gamma_{Me})} (1 - \theta_t) + \frac{Y_{Co}}{(z + 1)} \frac{I_t}{e(1 + \gamma_{Co})} \theta_t, \quad (6)$$

где z – стехиометрический индекс O_2 в соединении; Y_{Me} , γ_{Me} , Y_{Co} , γ_{Co} – коэффициенты распыления и КИЭЭ металла и его оксида соответственно.

Модель была проверена экспериментально при реактивном распылении Ti-Al составных мишеней в среде Ar и Ar/ O_2 рабочих газов. Установлено, что погрешность моделирования при прогнозировании состава пленок для всех используемых мишеней при распылении в среде Ar составляет менее 5 %. При реактивном распылении предложенная модель позволяет прогнозировать относительное содержание металлов в наносимой пленке с погрешностью менее 10 % (рисунок 7).

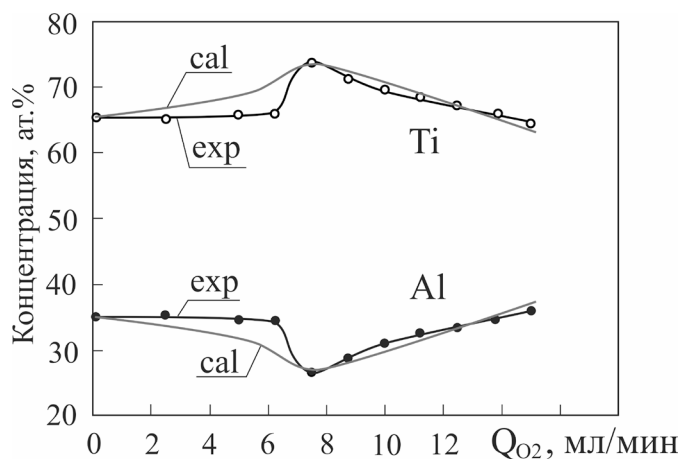


Рисунок 7 – Экспериментальные (exp) и расчетные (cal) зависимости содержания металлов в пленках от потока кислорода в камеру

В пятой главе приведены результаты исследований влияния степени легирования на диэлектрические характеристики пленок сложных оксидов $Ti_xAl_{1-x}O_y$, $Ti_xZr_{1-x}O_y$, $Hf_xZr_{1-x}O_y$, $Ta_xAl_{1-x}O_y$. Установлено, что легирование пленок оксида титана Al (до 65 ат.%) и Zr (до 62 ат.%) приводит к снижению тангенса угла диэлектрических потерь, плотности тока утечки и увеличению напряженности поля пробоя пленок. Однако при этом наблюдается резкое уменьшение

диэлектрической проницаемости пленок от 35 – 70 до 7 – 28 при легировании Al и до 15 – 21 при добавке Zr. При этом легирование титаном и цирконием приводит к незначительному увеличению ширины запрещенной зоны от 3,75 – 3,86 эВ до 4,87 – 4,95 эВ при добавке Al и до 4,38 – 4,42 эВ при добавке Zr. Легирование пленок TaO_y алюминием (~65 ат.%) также приводит к снижению диэлектрических потерь и плотности тока утечки. При этом ϵ пленок $Ta_{0,35}Al_{0,65}O_y$ сохраняет высокие значения ($\epsilon = 24 - 29$), а E_g увеличивается незначительно с 4,8 – 4,85 эВ до 4,87 – 4,92 эВ. Показано, что наилучшим

сочетанием свойств с точки зрения использования пленок в качестве диэлектрика МОП структур обладают пленки оксида гафния-циркония (рисунок 8).

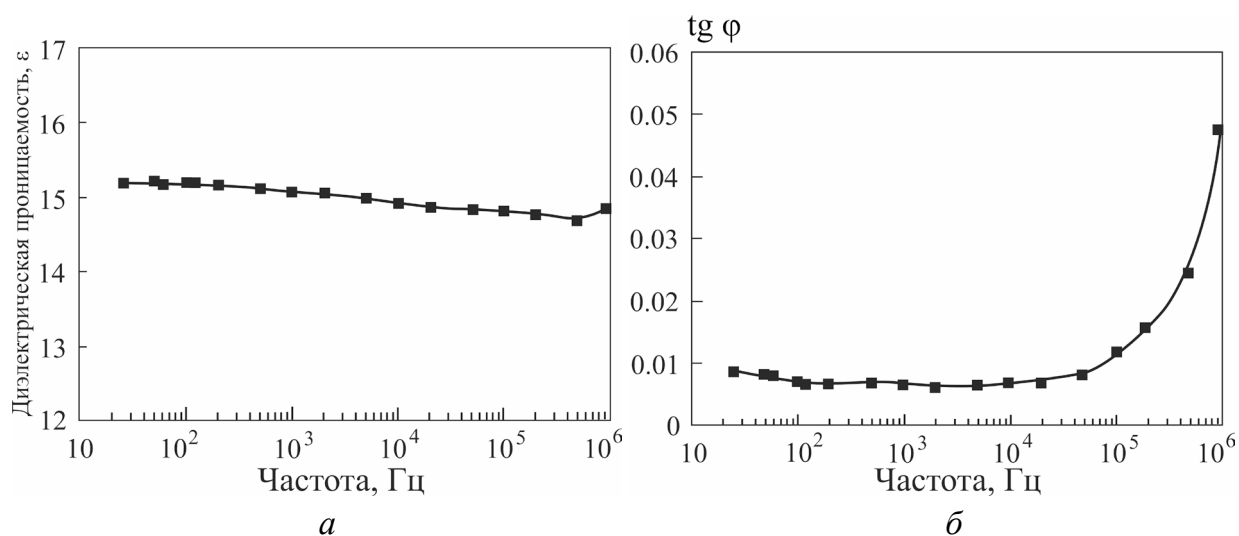


Рисунок 8 – Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленок оксида гафния-циркония, нанесенных при отдельной газоподаче ($\Gamma_{O_2} = 37,5\%$)

При использовании отдельной подачи газов в процессе нанесения получены пленки $Hf_{0,6}Zr_{0,4}O_y$ с $\varepsilon = 14,5 - 16$, дисперсией частотной характеристики в диапазоне частот $25 - 10^6$ Гц менее 1,02, $tg\varphi = 0,006 - 0,008$ на частоте 1 кГц и 0,04 – 0,05 на частоте 1 МГц, плотностью тока утечки $(3 - 5) \times 10^{-5}$ А/м², напряженностью поля пробоя $(2,5 - 3,0) \times 10^8$ В/м и шириной запрещенной зоны 5,86 – 5,89 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установлены и обоснованы зависимости напряжения разряда магнетрона и скорости нанесения пленок от концентрации кислорода в Ar/O₂ смеси газов при высоковакуумном импульсном магнетронном распылении двухкомпонентных (Ti-Al, Ta-Al, Zr-Hf, Ti-Zr) составных мишеней. Показано, что напряжение разряда магнетрона и скорость нанесения пленок при изменении Γ_{O_2} определяются эффективными коэффициентом распыления и КИЭЭ мишени, которые зависят от площади, занимаемой металлами на мишени, степени их покрытия оксидом, коэффициентами распыления и ионно-электронной эмиссии этих металлов и их оксидов [1–А; 3–А; 7–А; 9–А].

2. Установлено, что при реактивном магнетронном распылении составных мишеней как при совместной, так и при отдельной подаче газов в камеру и изменении Γ_{O_2} происходит изменение относительного содержания металлов в пленке и профиля распределения скорости нанесения пленок. Так,

при распылении мишени TiAl-40 относительное содержание металлов в пленке изменялось от 0,52 до 0,36 с минимумом при $\Gamma_{O_2} = 12,5 \%$ для СГ и $\Gamma_{O_2} = 30 \%$ для РГ. Изменение содержания металлов в пленке связано с процессами формирования пленок оксидов на поверхности частей мишени и различием скоростей окисления металлов. Изменение профиля распределения скорости нанесения происходит в результате генерации в разрядной области магнетрона направленного потока отрицательно заряженных ионов распыленных частиц [1–А – 3–А; 7–А; 10–А; 11–А].

3. Установлено, что при РГ область формирования изолирующих пленок оксидов смещается в сторону более высоких значений Γ_{O_2} . Смещение связано с уменьшением концентрации O_2 в разрядной зоне магнетрона и, как следствие, уменьшением оксидирования мишени. Это позволяет формировать пленки в переходном режиме работы системы при высоких скоростях нанесения, увеличить содержание кислорода в пленке и, как следствие, улучшить их диэлектрические характеристики. Так, при нанесении пленок $Ti_{0,64}Al_{0,36}O_y$ применение РГ позволило повысить скорость нанесения пленок от 0,02 – 0,04 нм/с до 0,05 – 0,15 нм/с и содержание кислорода в пленках с 45 – 48 ат.% до 60 – 64 ат.%, что обеспечило увеличение ϵ от 7 – 13 до 17 – 23 и снижение $tg\varphi$ от 0,025 – 0,04 до 0,011 – 0,02 на частоте 1 кГц [1–А; 3–А; 5–А].

4. Установлены и теоретически обоснованы закономерности изменения интенсивности контрольных линий оптического излучения возбужденных атомов металлов AlI (396,15 нм), TiI (395,82 нм), ZrI (338,23 нм) HfI (368,22 нм) TaI (481,27 нм) в плазме магнетронного разряда при распылении Ti-Al, Ta-Al, Hf-Zr, Ti-Zr составных мишеней. Показано, что имеется линейная зависимость между соотношением содержания металлов в пленке и соотношением интенсивности контрольных линий оптического излучения атомов этих металлов. Это позволяет эффективно использовать метод ОЭС для прогнозирования и контроля содержания металлов в пленках при реактивном магнетронном распылении составных мишеней [2–А; 3–А; 13–А].

5. Разработана модель магнетронного распыления двухкомпонентной составной мишени, учитывающая распределение плотности ионного тока на мишени, коэффициенты распыления и КИЭЭ металлов и их оксидов, и скорости химической реакции образования оксидов. Модель была проверена экспериментально при распылении Ti-Al составных мишеней в среде Ar и Ar/O₂ рабочих газов. Установлено, что погрешность моделирования соотношения металлов в наносимых пленках при распылении мишени в среде Ar составила менее 5 %. При реактивном распылении модель позволяет прогнозировать содержание металлов в пленке в диапазоне Γ_{O_2} от 0 до 100 % с погрешностью менее 10 % [2–А; 4–А; 13–А].

6. Установлены зависимости диэлектрических характеристик пленок сложных оксидов $Ti_xAl_{1-x}O_y$, $Ti_xZr_{1-x}O_y$, $Ta_xAl_{1-x}O_y$, $Hf_xZr_{1-x}O_y$ от параметров процесса магнетронного распыления и степени легирования. Показано, что увеличение содержания Al в пленках $Ti_{1-x}Al_xO_y$ до 65 % приводит к снижению $tg\varphi$ от 0,047 – 0,11 до 0,015 – 0,06 на частоте 1 кГц и от 0,36 – 0,64 до 0,08 – 0,1 на частоте 1 МГц, J_L от 0,15 – 0,5 А/м² до 7×10^{-5} – 10^{-3} А/м², увеличению E_{np} от $(0,15 - 0,7) \times 10^8$ В/м до $(1,7 - 3,2) \times 10^8$ В/м. Однако, при этом наблюдается резкое уменьшение ε пленок с 35 – 70 до 7 – 28. Легирование пленок TiO_y цирконием до 62 ат.% также приводит к снижению $tg\varphi$ до 0,018 – 0,08 на частоте 1 кГц, и 0,07 – 0,1 на частоте 1 МГц, J_L до $(0,8 - 4,0) \times 10^{-3}$ А/м² и увеличению E_{np} до $(0,4 - 2,55) \times 10^8$ В/м. При этом также наблюдается снижение ε до 15 – 21 на частоте 1 кГц и 12 – 19 на частоте 1 МГц. Легирование пленок TiO_y титаном и цирконием E_g приводит к незначительному увеличению E_g от 3,75 – 3,86 эВ до 4,87 – 4,95 эВ при добавке Al и до 4,38 – 4,42 эВ при добавке Zr. Легирование пленок TaO_y алюминием (~64 ат.%) приводит к снижению $tg\varphi$ от 0,011 – 0,02 до 0,007 – 0,01 на частоте 1 кГц и от 0,24 – 0,3 до 0,12 – 0,24 на частоте 1 МГц, уменьшению J_L от 0,02 – 0,2 А/м² до $(1,0 - 2,0) \times 10^{-4}$ А/м². При этом ε пленок $Ta_{0,3}Al_{0,7}O_y$ составляла 24 – 29 на частоте 1 кГц и 21 – 27 на частоте 1 МГц. При легировании пленок TaO_y алюминием E_g также увеличивается незначительно с 4,8 – 4,85 эВ до 4,87 – 4,92 эВ. Показано, что наилучшим сочетанием свойств обладают пленки оксида гафния-циркония. При использовании отдельной газоподдачи получены пленки $Hf_{0,6}Zr_{0,4}O_y$ с ε 14,5 – 16, D_F менее 1,02, $tg\varphi$ 0,006 – 0,008 на частоте 1 кГц и 0,04 – 0,05 на частоте 1 МГц, током утечки $(3 - 5) \times 10^{-5}$ А/м², пробивным напряжением $(2,5 - 3,0) \times 10^8$ В/м и $E_g = 5,86 - 5,89$ эВ [3–А; 5–А; 6–А; 8–А; 9–А; 11–А – 13–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Полученные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные закономерности и методика нанесения пленок сложных оксидов импульсным реактивным магнетронным распылением составных мишеней использованы при нанесении термочувствительных структур на основе пленок легированного оксида ванадия. Полученные результаты будут использованы отраслевой лабораторией новых технологий и материалов ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга ОАО «ИНТЕГРАЛ» при разработке технологических процессов формирования термочувствительных слоев нового поколения микроболометрических матриц неохлаждаемых инфракрасных фотоприемных устройств. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс на кафедре ЭТТ БГУИР в качестве материалов лекционного курса «Пучковые и плазменные технологии».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1–А. Доан Х.Т., Голосов Д.А., Бурдовицин В.А., Завадский С.М., Мельников С.Н. Особенности реактивного магнетронного нанесения пленок оксида тантала при различных способах подачи газа в камеру // ПФМТ. – 2022. – № 3(52). – С. 97–104.

2–А. Доан Х.Т., Голосов Д.А., Джанг Дж., Мельников С.Н., Завадский С.М. Применение оптической эмиссионной спектроскопии для прогнозирования состава пленок при реактивном магнетронном распылении Ti-Al составных мишеней // ЭОМ. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 60–69

3–А. Доан Х.Т., Голосов Д.А., Джанг Дж., Кананович Н.А., Завадский С.М., Мельников С.Н. Влияние способа подачи рабочих газов в камеру на процессы реактивного магнетронного распыления Ti-Al составной мишени // ЖТФ. – 2023. – Т. 93, № 3. – С. 409–416.

4–А. Доан Х.Т., Голосов Д.А., Джанг Дж., Завадский С.М., Мельников С.Н., Нгуен Т.Д. Модель процесса реактивного магнетронного распыления двухкомпонентной составной мишени // Доклады БГУИР. – 2023. – Т. 21, № 3. – С. 17–25.

5–А. Доан Х.Т., Голосов Д.А., Джанг Дж., Кананович Н.А., Завадский С.М., Мельников С.Н. Влияние степени легирования алюминием на свойства пленок оксида титана-алюминия // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 2 (55). – С. 74–82.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

6–А. Доан Х.Т., Вилья Н., Пивоварчик С.С., Лам Н.Н. Формирование пленок оксида гафния-циркония методом реактивного магнетронного распыления комбинированной мишени / Интеллектуальные, сенсорные и мехатронные системы-2021 [Электронный ресурс] : сборник научных трудов (по материалам студенческих научно-технических конференций) / Белорусский национальный технический университет, кафедра «Интеллектуальные и мехатронные системы» ; редкол.: В.М. Зайцев, В.А. Гулай, А.В. Подгорная ; сост. А.В. Подгорная. – Минск : БНТУ, 2021. – С. 92–96.

7–А. Лам Н.Н., Пивоварчик С.С., Мельников С.Н., Завадский С.М., Бурдовицин В.А., Доан Т.Х. Формирование защитных покрытий на титане методом импульсного реактивного магнетронного распыления / Материалы Международной юбилейной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня образования Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины, 19–20 ноября 2020 г.: в 3 ч. Ч. 3 / редкол.: С.А. Хахомов [и др.]. – Гомель : ГГУ им. Ф. Скорины, 2020. – С. 134–138.

8–А. Доан Т.Х. Диэлектрические характеристики пленок $Ti_{0.8}Al_{0.2}O_y$ / Интеллектуальные, сенсорные и мехатронные системы : сборник материалов Республиканской научно-технической конференции студентов, магистрантов и молодых ученых, Минск, 23 декабря 2021 г. / редкол.: В.М. Зайцев, В.А. Гулай, А.В. Дубовик ; сост. Е.А. Богданова. – Минск : БНТУ, 2022. – С. 31–36.


9–А. Доан Х.Т. Высоковакуумное реактивное магнетронное нанесение пленок оксида алюминия / Электронные системы и технологии [Электронный ресурс]: сборник материалов 58-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 18–22 апреля 2022 г. / редкол.: Д.В. Лихачевский [и др.]. – Минск : БГУИР, 2022. – С. 383–387.

10–А. Доан Х.Т., Кананович Н.А. Влияние концентрации кислорода при реактивном магнетронном распылении на элементный состав пленок оксида титана-алюминия / Материалы X Международной научной конференции «Материалы и структуры современной электроники», Минск, 12–14 октября 2022 г. / редкол.: В.Б. Оджаев [и др.]. – Минск : БГУ, 2022. – С. 63–68.

11–А. Нгуен В.Т.А., Доан Т.Х., Нестерчик Р.И. Распределение электрофизических свойств пленок оксида циркония при реактивном магнетронном нанесении на вращающуюся подложку / Электронные системы и технологии [Электронный ресурс]: сборник материалов 59-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 17–21 апреля 2023 г. / редкол.: Д.В. Лихачевский [и др.]. – Минск : БГУИР, 2023. – С. 493–497.

12–А. Доан Т.Х. Влияние легирования титаном на диэлектрические характеристики пленок оксида циркония / Электронные системы и технологии [Электронный ресурс]: сборник материалов 59-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР, Минск, 17–21 апреля 2023 г. / редкол.: Д.В. Лихачевский [и др.]. – Минск : БГУИР, 2023. – С. 498–501.

13–А. Доан Т.Х., Нгуен В.Т.А., Чан Д.Н.Х. Исследование процессов реактивного распыления тантал-алюминиевой составной мишени методом оптической эмиссионной спектроскопии / Интеллектуальные, сенсорные и мехатронные системы-2023 [Электронный ресурс] : сборник научных трудов (по материалам студенческих научно-технических конференций) / Белорусский национальный технический университет, кафедра «Интеллектуальные и мехатронные системы» ; редкол.: В.М. Зайцев, В.А. Гулай, А.В. Дубовик ; сост. Е.А. Богданова. – Минск : БНТУ, 2023. – С. 20–24.



РЭЗІЮМЭ

Доан Тхе Хаанг

Фарміраванне тонкаплёнкавых слаёў з высокай дыэлектрычнай пранікальнасцю на аснове складаных аксідаў рэактыўным магнетронным распыленнем

Ключавыя словы: рэактыўнае магнетроннае распыленне, састаўная мішэнь, тонкія плёнкі, складаныя аксіды, электрафізічныя ўласцівасці.

Мэта працы: распрацоўка метадаў кантраляванага фарміравання тонкіх плёнак складаных аксідаў рэактыўным магнетронным распыленнем састаўных мішэняў, метадаў кантролю і кіравання іх складам, структурай, электрафізічнымі ўласцівасцямі.

Метады даследаванняў: атамна-сілавая і сканіруючая электронная мікраскапія, энергадысперсійная рэнтгенаўская спектраскапія, атамная эмісійная спектраскапія, аптычная эмісійная спектраскапія, стандартныя метадыкі даследавання электрафізічных уласцівасцей матэрыялаў.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: эксперыментальна ўстаноўлены заканамернасці ўплыву параметраў працэсу высокавакуумнага імпульснага рэактыўнага магнетроннага распылення Ti-Al, Ta-Al, Hf-Zr, Ti-Zr састаўных мішэняў у асяроддзі Ar/O₂ газаў на разрадныя і эмісійныя характарыстыкі МРС. Паказана, што пры распыленні састаўных мішэняў напружанне разраду і хуткасць нанясення плёнак вызначаюцца эфектыўнымі каэфіцыентам распылення і КІЭЭ мішэні. Змена адноснага ўтрымання металаў у плёнцы п адбываецца за кошт фарміравання плёнак аксідаў на паверхні кожнай з частак мішэні і адрозненнем хуткасцей іх акіслення. Устаноўлена лінейная залежнасць паміж суадносінамі ўтрымання металаў у плёнцы і суадносінамі інтэнсіўнасці кантрольных ліній аптычнага выпраменьвання атамаў гэтых металаў у плазме магнетроннага разраду. Распрацавана мадэль магнетроннага распылення састаўнай мішэні ў Ar/O₂ сумесі газаў, якая дазваляе прагназаваць з хібнасцю менш за 10 % суадносіны ўтрымання металаў у плёнках. Даследаванні дыэлектрычных характарыстык плёнак складаных аксідаў паказалі, што найлепшым спалучэннем уласцівасцей валодаюць плёнкі Hf_{0,6}Zr_{0,4}O_y з ε 14,5 – 16, D_F менш за 1,02, $tg\varphi$ 0,006 – 0,008 на частаце 1 кГц і 0,04 – 0,05 на частаце 1 МГц, шчыльнасцю тока уцечкі $(3 - 5) \times 10^{-5}$ А/м², $E_{np} = (2,5 - 3,0) \times 10^8$ В/м і $E_g = 5,86 - 5,89$ эВ.

Ступень выкарыстання: вынікі даследаванняў выкарыстаны пры распрацоўцы тэхналагічнага працэсу рэактыўнага магнетроннага нанясення плёнак складаных аксідаў.

Галіна ўжывання: мікра- і нанаэлектроніка, мікраэлектрамеханічныя сістэмы.

РЕЗЮМЕ

Доан Тхе Хоанг

Формирование тонкопленочных слоев с высокой диэлектрической проницаемостью на основе сложных оксидов реактивным магнетронным распылением

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление, составная мишень, тонкие пленки, сложные оксиды, электрофизические свойства.

Цель работы: разработка методов контролируемого формирования тонких пленок сложных оксидов реактивным магнетронным распылением составных мишеней, методов контроля и управления их составом, структурой, электрофизическими свойствами.

Методы исследований: атомно-силовая и сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, атомная эмиссионная спектроскопия, оптическая эмиссионная спектроскопия, стандартные методики исследования электрофизических свойств материалов.

Полученные результаты и их новизна: экспериментально установлены закономерности влияния параметров процесса высоковакуумного импульсного реактивного магнетронного распыления Ti-Al, Ta-Al, Hf-Zr, Ti-Zr составных мишеней в среде Ar/O₂ газов на разрядные и эмиссионные характеристики МРС. Показано, что при распылении составных мишеней напряжение разряда и скорость нанесения пленок определяются эффективными коэффициентом распыления и КИЭЭ мишени. Изменение относительного содержания металлов в пленке происходит за счет формирования пленок оксидов на поверхности каждой из частей мишени и различием скоростей их окисления. Установлена линейная зависимость между соотношением содержания металлов в пленке и соотношением интенсивности контрольных линий оптического излучения атомов этих металлов в плазме магнетронного разряда. Разработана модель магнетронного распыления составной мишени в Ar/O₂ смеси газов, которая позволяет прогнозировать с погрешностью менее 10 % соотношение содержания металлов в пленках. Исследования диэлектрических характеристик пленок сложных оксидов показали, что наилучшим сочетанием свойств обладают пленки Hf_{0,6}Zr_{0,4}O_y с ε 14,5 – 16, D_F менее 1,02, $tg\varphi$ 0,006 – 0,008 на частоте 1 кГц и 0,04 – 0,05 на частоте 1 МГц, плотностью тока утечки $(3 - 5) \times 10^{-5}$ А/м², $E_{np} = (2,5 - 3,0) \times 10^8$ В/м и $E_g = 5,86 - 5,89$ эВ.

Степень использования: результаты исследований использованы при разработке технологического процесса реактивного магнетронного нанесения пленок сложных оксидов.

Область применения: микро- и нанoeлектроника, микроэлектромеханические системы.

SUMMARY

Doan The Hoang

Formation of thin films with high permittivity based on complex oxides by reactive magnetron sputtering

Key words: reactive magnetron sputtering, composite target, thin films, complex oxides, electrical properties.

The aim of the work: development of methods for the controlled formation of complex oxides films by reactive magnetron sputtering of composite targets, methods for monitoring and controlling their composition, structure, and electrical properties.

Research methods: atomic force and scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, atomic emission spectroscopy, optical emission spectroscopy, standard methods for studying the electrical properties of materials.

Obtained results and their novelty: regularities of the influence of the parameters of low-pressure pulsed reactive magnetron sputtering of Ti-Al, Ta-Al, Hf-Zr, Ti-Zr composite targets in the Ar/O₂ gas mixture on the discharge and emission characteristics of the MRS were established. It has been shown that, at sputtering of composite targets, the discharge voltage and the film deposition rate are determined by the effective sputtering yield and the secondary ion – electron emission of the target material. The change in the relative content of metals in the film during sputtering of composite targets occurs due to the formation of oxide films on the surface of each of the parts of the target and the difference in their oxidation rates. A linear relationship has been established between the ratio of the metal content in the film and the ratio of the intensity of the control lines of optical radiation of the atoms of these metals in the magnetron discharge plasma. A model has been developed for magnetron sputtering of a composite target in an Ar/O₂ gas mixture, which makes it possible to predict the ratio of metal content in films with an error of less than 10 %. Studies of the dielectric characteristics of complex oxide films have shown that Hf_{0.6}Zr_{0.4}O_y films with ε 14,5 – 16, D_F less than 1,02, $tg\varphi$ 0,006 – 0,008 at the frequency 1 kHz and 0,04 – 0,05 at a frequency of 1 MHz, leakage current density $(3 - 5) \times 10^{-5}$ A/m², breakdown voltage density $(2.5 - 3.0) \times 10^8$ V/m and $E_g = 5.86 - 5.89$ eV.

Degree of use: the results of the research were used in the development of the technological process of reactive magnetron deposition of complex oxide films.

Area of application: micro- and nanoelectronic, micro electrical mechanical systems.

Научное издание

Доан Тхе Хоанг

**ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ
С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ
НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ
РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Подписано в печать 11.09.2023. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,4. Тираж 60 экз. Заказ 216.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск