

УДК: 621.315.592;539.141;537.868.531

**ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННОЕ АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ
В ТЕХНОЛОГИЯХ СОЗДАНИЯ СТРУКТУР НАНОЭЛЕКТРОНИКИ****К.В. Руденко, А.А. Орликовский**

Физико-технологический институт Российской академии наук,

117218 Москва, Нахимовский пр-т, 34

E-mail: rudenko@ftian.ru

Аннотация

Развитие плазменных ALD технологий для применений в нанoeлектронике является следствием масштабирования интегральных приборов ИС в область нанометровых размеров. Рассмотрены физико-химические принципы, лежащие в основе процессов атомно-слоевого осаждения, которые включают стимулирование плазмой газа II-прекурсора гетерогенных реакций, самоограничивающихся в монослой I-прекурсора на поверхности подложки. Продемонстрированы преимущества и ограничения метода ALD в сравнении с традиционным плазмостимулированным осаждением PECVD из объема плазмы. Проанализированы особенности плазмохимических реакторов для ALD процессов, методы *in situ* диагностики атомно-слоевого роста пленок. Дан обзор существующих PEALD технологий роста диэлектрических, полупроводниковых и металлических слоев, имеющих перспективы использования в приборных структурах нанoeлектроники.

Ключевые слова: плазма, осаждение, нанoeлектроника, структура, процессы

Введение

Метод атомно-слоевого осаждения (ALD) тонких пленок был предложен под названием молекулярное наслаивание [1, 2] (или атомно-слоевая эпитаксия), и стал развиваться с середины 1970-х годов [3]. Однако наиболее бурное развитие эта тонкопленочная технология, в том числе с использованием низкотемпературной плазмы, получила в 2000-х. Микроэлектронике, трансформировавшейся к этому времени в нанoeлектронику, стали необходимы контролируемые технологии роста слоев функциональных материалов, составляющих интегральный прибор, с уровнем точности в доли нанометра. Одновременно значительно расширился спектр используемых материалов - диэлектриков и металлов в МДП-структурах приборов.

Очень полезным для применений в нанoeлектронике оказалась незначительная зависимость толщины ALD-пленок от угловой ориентации поверхностей наноструктуры к плоскости подложки, т.е. процесс осаждения имеет высокую степень конформности. Это требование является основополагающим при переходе от планарной технологии интегральных схем к технологиям 3D интегральных транзисторных и MEMS структур. Возможно-

стей широко распространенных технологий магнетронного осаждения пленок металлов/диэлектриков (PVD) и плазмостимулированного химического осаждения диэлектриков из газовой фазы (PECVD) недостаточно для создания таких структур с заданными параметрами.

В настоящее время технологии ALD включены в число базовых при изготовлении ИС с топологическими нормами 32 нм и менее.

Базовые принципы ALD процессов

Основным отличием атомно-слоевого осаждения пленок от процессов PVD, CVD и PECVD, использующих механизмы осаждения пленки из объема газа / плазмы, является полностью гетерогенный характер реакции двух прекурсоров (реагентов), приводящей к росту пленки на подложке. Достигается это разделенной во времени циклической подачей в камеру реагентов I-го и II-го прекурсора.

В общем виде, необходимые фазы ALD-цикла включают:

- (1) дозированный впрыск в камеру реактора паров I-го прекурсора;
- (2) продувку и откачку камеры, после которой на поверхности термостабилизированной подложки остается строго один монослой хемисорбированного на поверхности прекурсора;

(3) подача газа / плазмы II-го прекурсора и протекание гетерогенной реакции с образованием монослоя пленки заданного состава;

(4) откачка газообразных продуктов реакции.

Используются бинарные реакции металло-органических и неорганических соединений (I-прекурсор) с активным газом/плазмой, в результате которых формируются соединения вида Me , MeO_x , MeN_x , MeS_x , представляющие собой проводники, полупроводники и диэлектрики. Скорость роста составляет 0.03 – 0.15 нм/цикл, в зависимости от естественной толщины монослоя материала растущей пленки.

В пространстве технологических параметров процесса с переменными – доза I-го прекурсора, параметры газа / плазмы II-го прекурсора, температура подложки, длительность фаз откачки в цикле, – исследуется область,

где отсутствует зависимость скорости роста пленки от этих параметров, т.е. в системе есть технологическое окно для реализации ALD-механизма роста. Ростовые зависимости от температуры, дозы (времени барботирования) I-го прекурсора, длительности фазы реакции с плазмой II-го прекурсора показаны на Рис.1, 2.

Задачи постановки и оптимизации процесса атомно-слоевого осаждения означают поиск технологического ALD-окна, обеспечивающего по-монослойный механизм роста, для избранной системы двух прекурсоров. Бинарная реакция между реагентами может активироваться термическим способом (термический ALD-процесс), однако использование плазмы газа-прекурсора II значительно расширяет область ALD-окна в сторону более низких температур и уменьшения времени ALD-цикла.

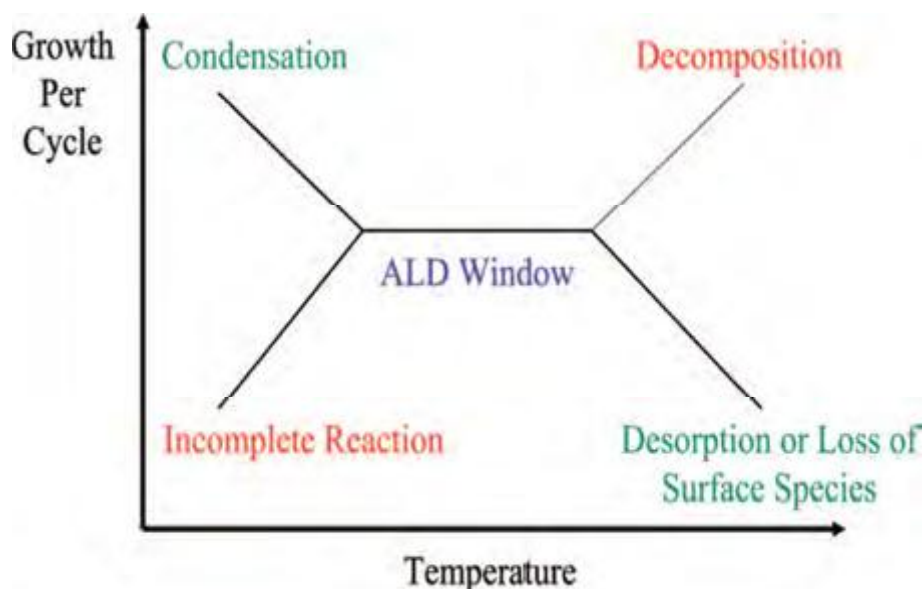


Рис. 1 – Скорость роста пленки в ALD-цикле как функция температуры подложки и причины нарушения атомно-слоевого механизма роста [4]

Требования к прекурсорам, к плазмохимическим реакторам и реализация ALD цикла

I-прекурсор, содержащий металлическую компоненту, должен обладать комплексом свойств:

(1) достаточная летучесть при температуре 35 – 300 °C;

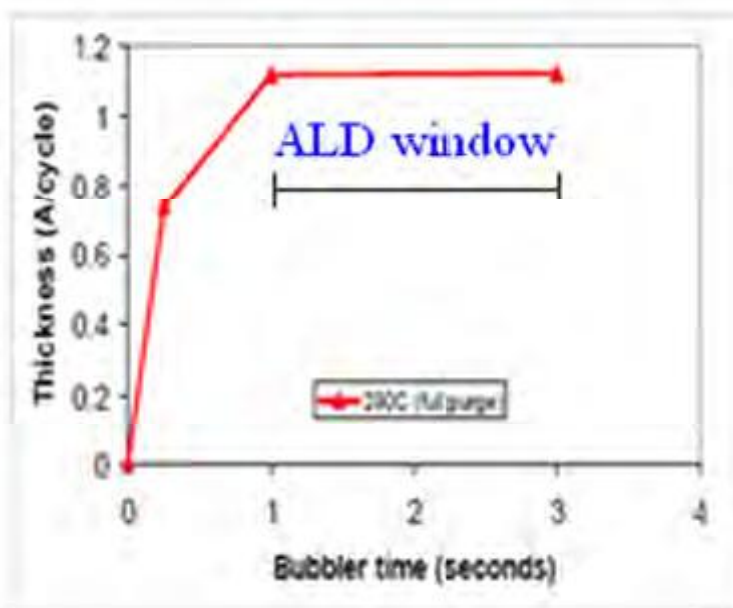
(2) **химическая** адсорбция монослоя молекул на поверхности подложки и **физическая** – последующих слоев;

(3) термическая стабильность при температуре роста;

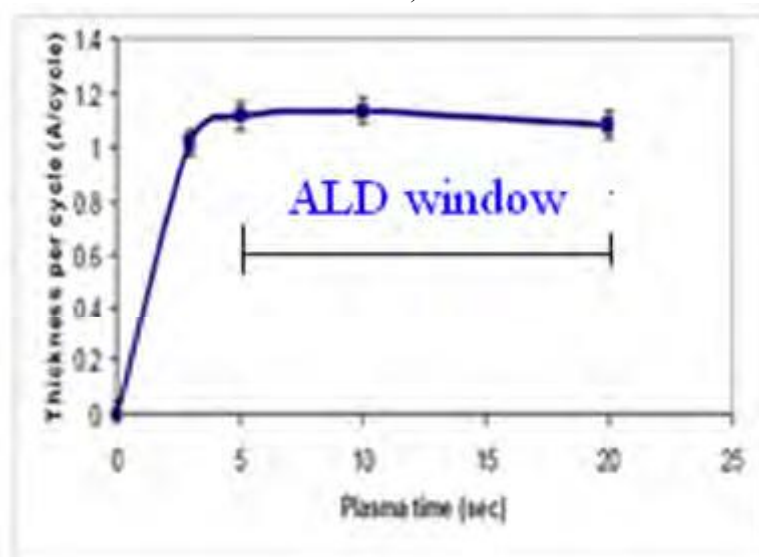
(4) достаточная скорость реакции со II-прекурсором;

(5) отсутствие побочных реакций травления по отношению к подложке или растущей пленке.

Преимущественно используются соединения $Me-X$ ($X = F, Cl, Br, I$) и металлоорганические соединения $Me-R$, $Me-OR$, $Me=N-R$, $MeNR_2$, $Me(NR)_2CR$, $Me[O-(CR)_3-O]$ ($R = C_nH_{2n+1}$) и др.



а)



б)

а) толщина / цикл от дозы I-го прекурсора;

б) толщина / цикл от длительности реакции с плазмой O_2 – II-прекурсора

Рис. 2 – Технологическое ALD-окно
для атомно-слоевого механизма роста пленки HfO_2 [5] в установке FlexAl

II-прекурсор обеспечивает полноту протекания бинарной реакции на поверхности. В термически стимулированных ALD процессах – это газ (пар H_2O , O_3 , NH_3 и др.) либо в PEALD – плазма газов (O_2 , N_2 , NH_3 , H_2 и др.) и их смесей. Идеальная ALD-реакция должна обеспечивать заданный хим. состав растущей

пленки и полный перевод в газообразные продукты нецелевых компонентов в реагентах (органические лиганды, углерод, галогены).

Проблемы, вызванные неправильным выбором прекурсора либо условий ALD:

- термическая неустойчивость прекурсора – нарушает механизм самоограничения по-

верхностных реакций, ухудшает однородность толщины пленки, конформность осаждения, остатки лигандов в примесном составе;

- недостаточная скорость реакции I-го и II-го прекурсора – вызывает внедрение в пленку лигандов как примесей, требует увеличения времени ALD-цикла и снижает скорость роста;

- травление пленки прекурсором или продуктами реакции (в случае прекурсоров – галогенидов) – вызывает недостаточную конформность осаждения.

Физико-химические процессы в монослое растущей пленки диктуют требования к реакторам ALD и оборудованию в целом. Плазменное стимулирование реакций должно

быть достаточно «мягким», чтобы не вызвать десорбции монослоя I прекурсора или его деградации. Это означает, что поток высокоэнергетичных частиц (ионов, электронов) на подложку должен быть сведен к минимуму при достаточно большой концентрации активных радикалов плазмы. Исследования, проведенные в камере коммерческого ALD-реактора FlexAl (Рис. 3) показали, что в зоне осаждения n_{i+} , $n_e \sim 10^9 \text{ см}^{-3}$, в то время как $n_{[O^*]} \sim 10^{13}\text{-}10^{14} \text{ см}^{-3}$ ($p=15 \text{ мТорр}$), при достаточно высокой мощности, вкладываемой в индуктивный ВЧ-разряд (400-600 Вт @ 13.56 Гц).

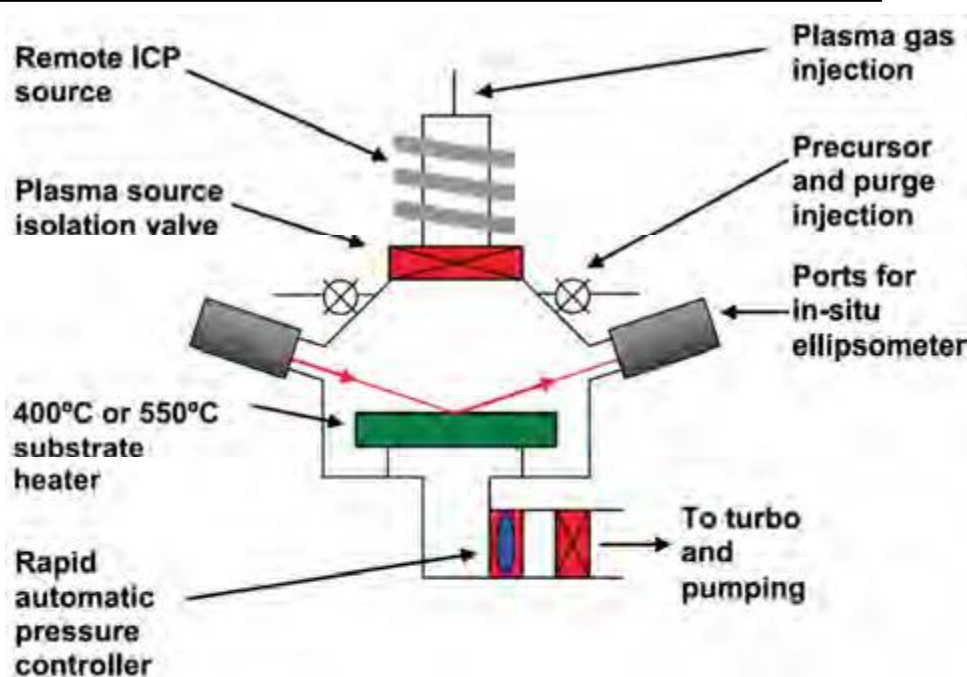


Рис. 3 – Схема плазмохимического ALD-реактора установки FlexAl (Oxford Instruments, UK)

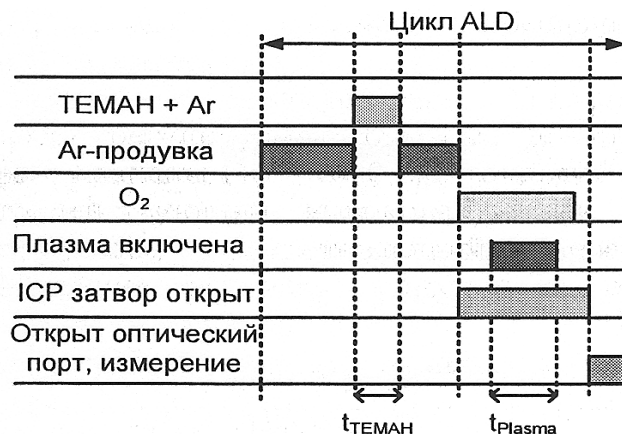
Такое соотношение ионов и нейтралов плазмы достигается выведением зоны роста пленки в далекую диффузионную область плазмы. Различие времени жизни ионов ($< 100 \text{ мкс}$) и нейтральных активных радикалов ($10 - 100 \text{ мс}$) обеспечивает необходимый баланс частиц. Предотвращение высокоэнергетичной ионной бомбардировки монослоя обеспечивается плавающим потенциалом подложки.

Необходимыми компонентами ALD-реактора являются регулируемые быстрые дозирующие газовые клапаны ($10 - 3000 \text{ мс}$, точность $\sim 1 \text{ мс}$), быстродействующий высоковакуумный затвор «баттерфляй», обеспечивающий оперативное установление рабочего дав-

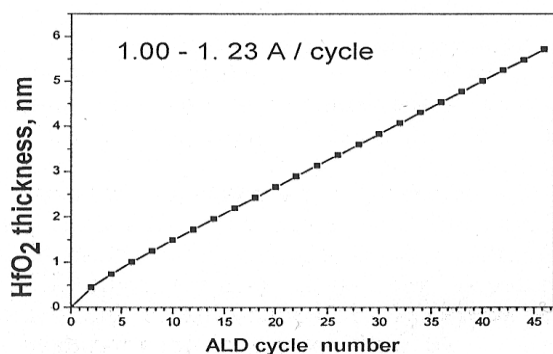
ления и откачку камеры до базового вакуума $2 \times 10^{-6} \text{ Торр}$ в цикле. Пример реализации ALD-цикла, в котором осаждается 1 монослой HfO_2 с использованием прекурсора ТЕМАН ($\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)]_4$), показан на Рис. 4.

Диагностика *in situ* в процессах ALD

Адсорбция на поверхности, физико-химические реакции и рост пленки на уровне монослоя могут быть эффективно зарегистрированы методами спектральной эллипсометрии. Изменения в поляризации падающего на поверхность зондирующего пучка позволяют зафиксировать наличие роста, начиная с островкового заполнения поверхности (Рис. 2).

Рис.4 – Реализация PEALD-цикла роста HfO₂ в установке FlexAl [5]

По мере увеличения толщины пленки (>20 нм), измеряя спектральные зависимости оптических констант пленки, можно контролировать отклонения от заданного химического состава. Включение эллипсометрии в ALD-цикл (Рис.4) позволяет осуществлять мониторинг атомно-слоевого характера роста на протяжении всего процесса (Рис. 5).

Рис.5 – Диагностика PEALD-роста пленки HfO₂ спектральной эллипсометрией [5]

Очень важен начальный этап, рост первого монослоя. Не всегда зависимость от числа циклов линейна, как показано на Рис. 5. С некоторыми прекурсорами зародыше-образование проходит более сложно. Например, при росте пленки Pt было установлено [6], что полноценная адсорбция 1-го монослоя и линейный рост начинается после 70 «инкубационных» циклов.

Использование плазмостимулированного процесса позволяет снизить это число до 20 циклов.

Обзор разработанных ALD технологических процессов для нанoeлектроники

К настоящему моменту атомно-слоевым осаждением синтезировано более 100 материалов. Для применений в структурах электронных приборов уже исследован и продолжает разрабатываться достаточно обширный спектр ALD-процессов, позволяющий синтезировать пленки как традиционных, так и новых материалов.

Среди них:

- пассивирующие покрытия Al₂O₃, AlN;
- конформные изолирующие пленки SiO₂, SiN_x;
- high-k диэлектрики SiON, HfO₂, La₂O₃, LaAlO, Ta₂O₅, TiO₂ для МДП-структур;
- сегнетоэлектрики AlN, TiO₂; SrTiO₃;
- каталитические пленки металлов Pt, Ru для роста нанотрубок;
- пленки металлов и металлических соединений Cu, W, Mo, Ti, HfN, TaN, TiN как барьерные слои и элементы затворных стеков НКМГ-транзисторов;
- оптически прозрачные проводящие покрытия ИТО (In₂O₃:Sn) для фотовольтаики;
- полупроводниковые пленки ZnO, ZnS, ZnSe, GaAs, GaP, Si, Ge.

Продемонстрированы примеры применений ALD-пленок как для планарных микро- и наноструктур, так и для 3D-приборов и структур MEMS.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант №14-07-00844

Литература

1. Алесковский В.Б. «Остовная гипотеза и опыт синтеза катализаторов». Диссертация д.х.н., 1952.
2. Кольцов С.И., Алесковский В.Б. //Журн. Физ. Химии. 1968. Т. 42. С. 1210.

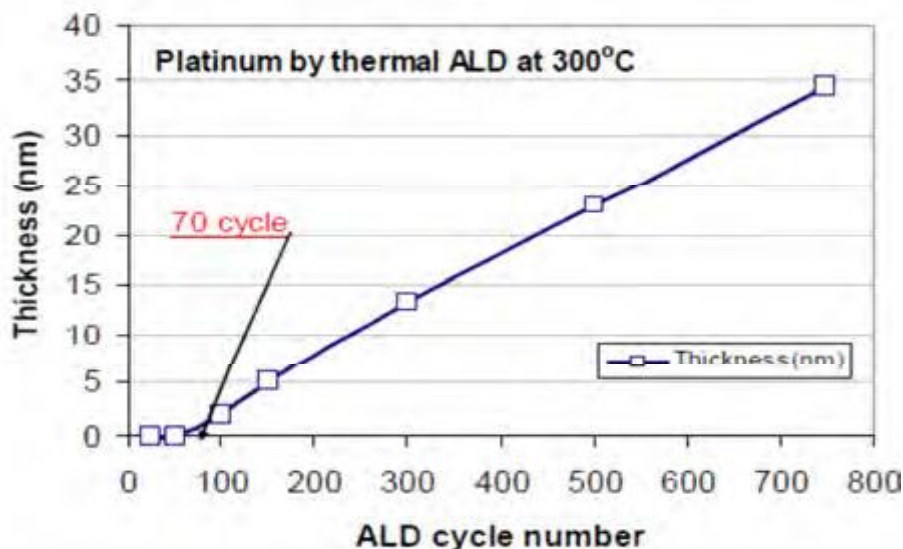


Рис.6 – Диагностика ALD-роста пленки Pt при помощи спектральной эллипсометрии [6]

3. Ritala M, Leskela M. // Nanotechnology, 1999, V. 10. P. 19–24.

4. George S. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 111–131.

5. Мяконьких А.В., Рогожин А.Е., Руденко К.В., Лукичев В.Ф., Орликовский

А.А. //Труды 3-го Всероссийского семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы. Иркутск, 2013, с.34-36.

6. Knoops H.C., Mackus A., Donders M. et al. // ECS Trans. 2008. V. 16(4) P. 209-218.

PLASMA ENHANCED ATOMIC LAYER DEPOSITION FOR TECHNOLOGIES OF NANOELECTRONIC STRUCTURES MANUFACTURING

Rudenko K.V., Orlikovsky A.A.

Physical-technical Institute of the Russian Academy of Sciences,
117218 Moscow, Nakhimovskiy prospekt, 34
E-mail: rudenko@ftian.ru

Abstract

Development of plasma ALD technologies for applications in nanoelectronics is a consequence of the scaling of integrated IC devices to nanometer sizes. The discussion is performed concerning basic physical and chemical principles of ALD processes including stimulation of self-limited heterogeneous reactions in the chemisorbed monolayer of Iprecursor on the surface by plasma of II-precursor gas. The advantages and limitations of the ALD method in comparison with the conventional plasma-enhanced deposition (PECVD) from plasma volume are demonstrated. The analysis of features of the plasma reactors for ALD and *in situ* diagnostic methods for ALD - processes has been done. A review of existing PEALD technologies for growth of dielectric, semiconductor and metal layers applied in advanced nanoelectronic structures is presented.

ТЕХНОЛОГИЯДЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКА ҚҰРЫЛЫМЫН ЖАСАУДАҒЫ ПЛАЗМОСТИМУЛЯЦИАЛЫҚ АТОМДЫ-ҚАБАТТЫ ТҮНДІРУ

К.Ф. Руденко, А.А. Орликовский

Ресей ғылым академиясындағы физико-технологиялық институт, 117218, Москва қ., Нахимовский даң., 34, e-mail: rudenko@ftian.ru

Аннотация

Нанoeлектроникада ALD технологиясының қолданысының дамуы нанометрлік пішінде интегралдық құрылғылардың қолданысқа енгізілгенімен түсіндіріледі. Атомды-қабатты тұндыру процесі негізінде физика-химиялық принциптері қарастырылды. ALD әдісінің қарапайым плазмотимуляция (PECVD) әдісімен салыстырғандағы ерекшелігін қарастыру және ALD технолологиясының шектеулігі мен артықшылығы сипатталды.