

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ZrO_2/Si , НАНЕСЕННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

^{*1}**Игамов Бахром Джураевич** – АН РУз старшим научным сотрудником Научно-технического центра с конструкторским бюро и опытным производством, igamov_bd@mail.ru

¹**Камардин Алексей Иванович** – АН РУз старшим научным сотрудником Научно-технического центра с конструкторским бюро и опытным производством, kadmon@bk.ru

²**Бекпулатов Илхом Рустамович** – доцент Каршинский государственный университет, bekpulatov85@rambler.ru

Аннотация. Исследованы режимы формирования и свойства слоев ZrO_2 на поверхности пластин типа Si(111), полученных методом реактивного магнетронного распыления. Скорость осаждения покрытий достигает до 1 нм/спри оптимальном составе смеси Ar- O_2 . Покрытия ZrO_2 толщиной до 500 нм отличаются высокой химической стойкостью. Напряжение пробоя покрытия достигает 190 В. Исследования морфологии, микроструктуры и химического состав образцов (ZrO_2/Si) говорят о достаточно однородном покрытии, которое может быть использовано в ряде задач науки и техники.
Ключевые слова: магнетронное распыление, толщина покрытия, диоксид циркония, кремний, химический состав.

МАГНИТРОНЛИ ЧАНГЛАТИШ НАТИЖАСИДА ЎТҚАЗИЛГАН ZrO_2/Si , ҚОПЛАМАЛАРИНИ ЎРГАНИШ

^{*1}**Игамов Бахром Джўраевич** – Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Конструкторлик бюруроси ва тажриба – ишлаб чиқариш илмий техник марказ катта илмий ходими, igamov_bd@mail.ru

¹**Камардин Алексей Иванович** – Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Конструкторлик бюруроси ва тажриба – ишлаб чиқариш илмий техник марказ катта илмий ходими, kadmon@bk.ru

²**Бекпулатов Илхом Рустамович** - Қарши давлат университети доценти, bekpulatov85@rambler.ru

Изоҳ. Реактив магнетронли чайқалиш йўли билан олинган Si (111) пластиналар юзасида ZrO_2 қатламларининг ҳосил бўлиш усуллари ва хоссалари ўрганилди. Ar- O_2 аралашмасининг оптимал таркиби билан қопламани чўктириш тезлиги 1 нм / с гача етади. Қалинлиги 500 нм гача бўлган ZrO_2 қопламалари юқори кимёвий қаршилиқ билан ажралиб туради. Қопламанинг парчаланиш кучланиши 190 В га етади. Намуналарнинг

морфологияси, микро тузилиши ва кимёвий таркибини ўрганиш (ZrO_2/Si) бир қатор илмий ва технологик муаммоларда қўлланилиши мумкин бўлган жуда бир ҳил қопламани кўрсатади.

Таянч иборалар: магнетронли чанглатиш, қоплама қалинлиги, цирконий диоксид, кремний, кимёвий таркиб.

STUDY OF ZrO_2/Si COATINGS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

Annotation. The formation modes and properties of ZrO_2 layers on the surface of Si(111) wafers obtained by reactive magnetron sputtering have been studied. The coating deposition rate reaches up to 1 nm/sp with the optimal composition of the Ar- O_2 mixture. ZrO_2 coatings up to 500 nm thick are characterized by high chemical resistance. The breakdown voltage of the coating reaches 190 V. Studies of the morphology, microstructure and chemical composition of samples (ZrO_2/Si) indicate a fairly homogeneous coating that can be used in a number of scientific and technological problems.

Key words: magnetron sputtering, coating thickness, zirconium dioxide, silicon, chemical composition.

^{*1}**Igamov Bakhrom Juraevich** - Senior Researcher of the Scientific and Technical Center with a Design Bureau and Pilot Production, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, igamov_bd@mail.ru

¹**Kamardin Aleksey Ivanovich** - Senior Researcher of the Scientific and Technical Center with a Design Bureau and Pilot Production, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, kadmon@bk.ru

²**Bekpulatov Ilkhom Rustamovich** - Associate Professor Karshi State University, bekpulatov85@rambler.ru

Введение

В мире большое внимание уделяется исследованию покрытий оксидов переходных металлов с целью поиска перспективных материалов для приборов вакуумной и плазменной электроники, микроэлектроники, оптики, устройств медицинского назначения. Оксиды переходных металлов представляют собой материалы, которые проявляют полупроводниковые, ферромагнитные, сегнетоэлектрические, фотохромные и другие свойства. В связи с этим открываются широкие возможности для изготовления пленочных структур с новыми электрическими, магнитными и оптическими характеристиками. В науке и технике значительное развитие получили методы вакуумного нанесения оксидных покрытий, позволяющие создавать на поверхности материалов слои с заданным комплексом физико-химических свойств, например защищающих поверхность от внешних воздействий и

обладающих электроизоляционными свойствами. Вакуумные методы осаждения покрытий обладают определенными достоинствами, имеет свою преимущественную область применения. Так осаждение тонких покрытий оксидов тантала и других металлов используется для многих задач микроэлектроники. Целесообразность использования того или иного метода формирования оксидных покрытий определяется с учетом имеющегося оборудования, материалов и параметров формируемых покрытий.

Сегодня, когда развиваются микро и нанотехнологии, важную роль играет создание качественных тонких покрытий с высокой диэлектрической прочностью. Диоксид циркония ZrO_2 представляет собой полиаморфный материал с тремя кристаллическими фазами, то есть моноклинная, тетрагональная фазы стабильны до температур 1170 и 2360 $^{\circ}C$ соответственно, а кубическая фаза стабильна при температурах выше 2680 $^{\circ}C$ [1-2]. Химические элементы и их соединения, типичные валентные электронные конфигурации связанных атомов соединения ZrO_2 имеют структуру флюорита и кристаллизуются в кубической пространственной группе $Pm\bar{3}m$. Zr^{4+} связан с восемью эквивалентными атомами O^{2-} в объемноцентрированной кубической геометрии. Длина всех связей $Zr-O$ составляет 0,22 нм. O^{2-} связывается с четырьмя атомами Zr^{4+} , образуя смесь чередующихся угловых и реберных тетраэдров OZr_4 (рис. 1). Теплопроводность составляет 0,03 Вт/см·К, диэлектрическая прочность 15. Наночастицы ZrO_2 имеют тетрагональную форму среднего размера в диапазоне 30-50 нм.

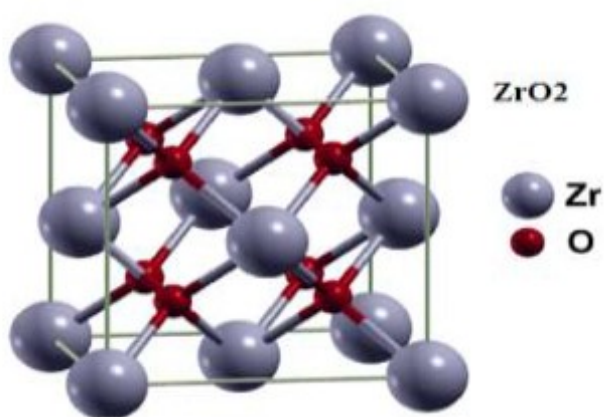


Рис.1- Кристаллическая решетка диоксида циркония

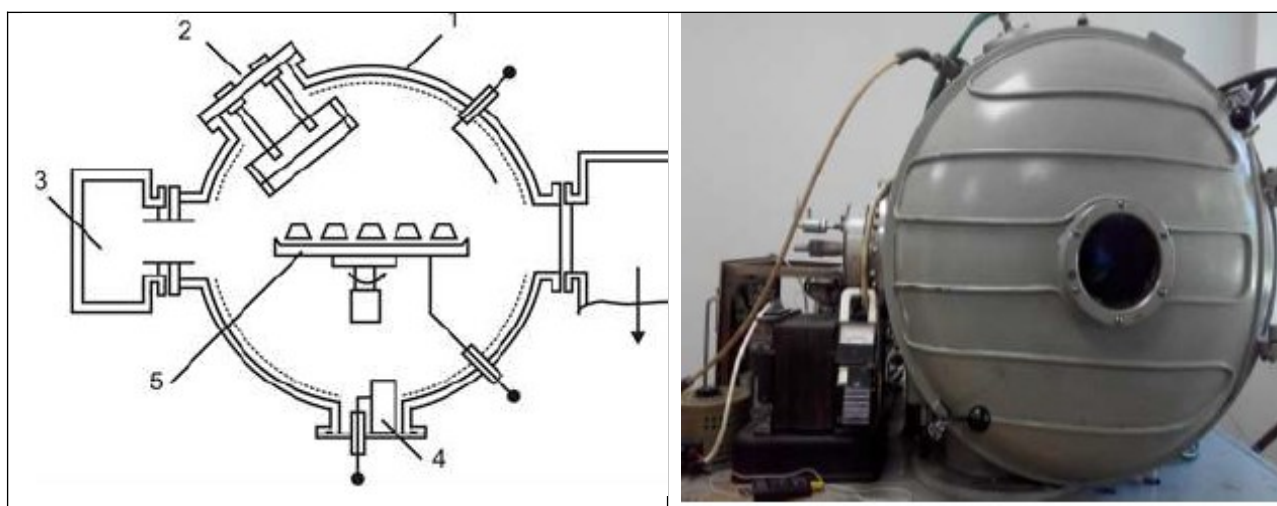
Среди многих тонких диэлектрических покрытий ZrO_2 превосходит их по диэлектрическим свойствам [3-6]. Так тонкие покрытия с диоксида циркония с микроструктурой и определенными оптическими свойствами, являются лучшими оксидами металлов при измерениях влажности воздуха [7-

9]. Однако многообразие параметров формирования оксидных покрытий и режимов обработки структуры покрытие-подложка не позволяют однозначно определить и спрогнозировать их свойства. Практическая реализация методов осаждения оксидных покрытий в ряде случаев осложнена отсутствием обобщенной методики и оптимального технологического процесса получения покрытий.

Целью данной работы является исследование режимов формирования, морфологии и физико-химических свойств наноразмерных слоев (покрытий) ZrO_2 на Si, полученных методом магнетронного распыления сплава циркония.

II. Методика обработки и исследования

В работе был использован вакуумный магнетронным метод распыления катодов-мишеней циркония (сплав Zr-Nb типа Э-110) с предварительной пучково-плазменной обработкой подложек. В качестве рабочей камеры была использована модернизированная вакуумная установка УВН-75Р-1 со встроенными источниками магнетронного распыления источником пучково-плазменного потока и подвижной оснасткой для образцов. На рис.2 представлена схема вакуумной рабочей камеры и фотография основной части установки.



1-вакуумная рабочая камера, 2-устройство магнетронного распыления, 3-источник потока плазмы, 4-устройство испарения, 5-оснастка.

Рис.2- Схематичное расположение устройств в рабочей камере

Вакуумная цилиндрическая рабочая камера имеет общий объем $0,2 \text{ м}^3$. Вакуумный пост обеспечивает получение степени вакуума до $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ (без использования азотной ловушки) и натекание двух рабочих газов. Основными узлами рабочей камеры являются: устройство магнетронного

распыления, устройство пучково-плазменной обработки и подвижная оснастка с группой обрабатываемых образцов. Особенностью конструкции установки является возможность магнетронного нанесения покрытий на подвижную (вращающуюся и перемещающуюся) оснастку с образцами в режиме предварительной, одновременной или последующей пучково-плазменной обработки.

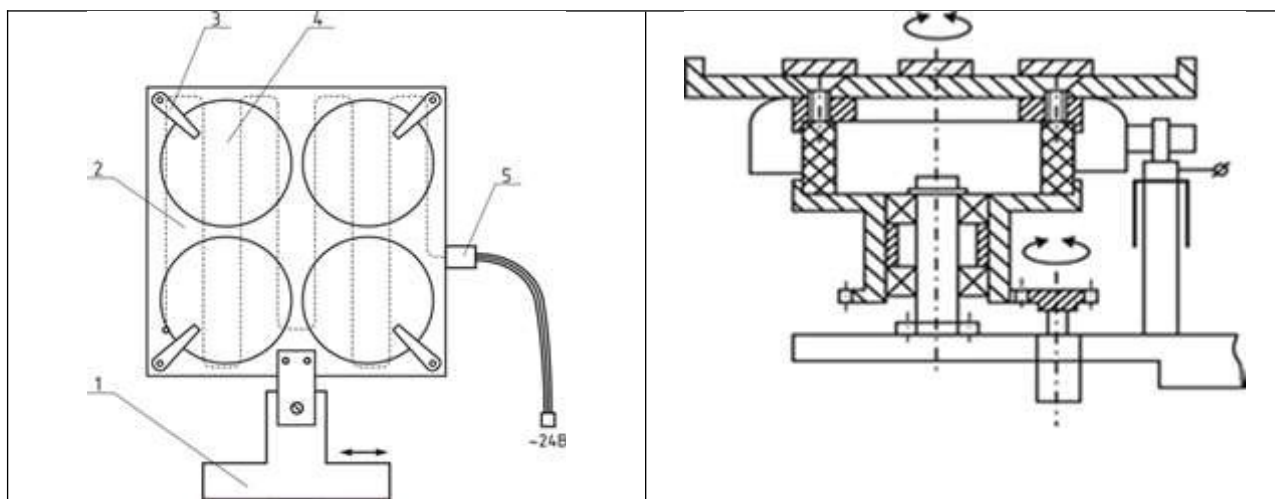
Устройство магнетронного распыления расположено под углом 45° к оси устройства пучково-плазменной обработки типа «Плазма-Радикал». Блок питания устройства распыления обеспечивает ток магнетронного разряда до 2,5 А при напряжениях разряда до (650-700) В. Ток разряда регулируется за счет изменения напряжения разряда. Вольт- амперная характеристика разряда представляет собой кривую, которая начинается от значений (250-300) В и резко возрастает в интервале (400-500) В (в зависимости от материала мишени) примерно по квадратичной зависимости. Две независимые линии подачи газов позволяют осуществлять натекание газов в рабочую камеру в пределах давлений (10^{-2} - $8 \cdot 10^{-1}$) Па по скорректированным для разных газов показаниям ионизационного вакуумметра.

На рис.3 представлены фотографии процессов пучково-плазменной обработки поверхности и магнетронного распыления дисковых катодов с использованием плазмы аргона при давлении $3 \cdot 10^{-1}$ Па.



Рис.3-Процесс плазменной обработки (а) и магнетронного распыления (б)

На рис.4 представлена конструкция подогреваемой до 500 К(220В) подвижной оснастки для группы образцов и вращающаяся оснастка для групповой обработки плоских подложек.



1-подвижная опора, 2-пластина, 3-прижимные планки, 4-нагреватель, 5-разъем
Рис.4 –Подогреваемая (а) и вращающаяся (б) оснастка для подложек

Формирование покрытий диоксида циркония, как и оксидов таких вентильных металлов как Ta, Nb, Ti возможно за счет процессов реактивного магнетронного распыления или процессов электрохимического (анодного) оксидирования металла [10-12].

В первом случае осаждение покрытий диоксида циркония проводилось путем распыления катода при установившемся стабильном токе магнетронного разряда от 1,0 до 2,0 А с подачей газовой смеси Ar-O₂. Стартовая степень вакуума составляла $4 \cdot 10^{-3}$ Па. В процессе распыления аргон подавался с одинаковым уровнем натекания (давление порядка $3 \cdot 10^{-1}$ Па), а давление подаваемого кислорода менялось в пределах (10^{-2} - 10^{-1}) Па для определения оптимального натекания при данном токе разряда.

Предварительно обработанные (очищенные в серной кислоте, промытые и высушенные на центрифуге) образцы (4 штуки) полированных кремниевых пластин типа КДБ-10 диаметром 60 мм, закреплялись на поверхности вращающейся оснастки с рабочей поверхностью 150x150 мм, обрабатываются потоком плазмы аргона от источника плазмы с холодным катодом. Кольцевой плазменный поток направлялся на подвижные образцы. Напряжение разряда составляло (4,0-4,5)кВ при токах разряда порядка 100 мА. Время обработки поверхности образцов составляло (3-5) минут, после чего устройство отключалось. При этом температура образцов и оснастки не превышала (370-400) К.

Затем включался источник магнетронного распыления, подавалась газовая смесь Ar-O₂ при оптимальном соотношении давлений этих газов в пределах (10:1,0-10:1,5). Ток разряда устанавливался на уровне 2,0 А. Напряжение разряда при подаче кислорода снижалось на (10-20)% по сравнению с разрядом в чистом аргоне. Для проведения процесса

вращающаяся оснастка с образцами передвигалась в позицию осаждения покрытий и располагалась напротив распыляемого катода на расстоянии около 120 мм. Осаждение покрытий проводилось в течение заданного времени (до 10 минут). На рис.5 приведены фотографии поверхности кремниевых пластин до и после осаждения оксидных покрытий.



Рис.5- Кремниевые пластины до (а) и после (б) осаждения покрытия

Другим вариантом формирования покрытий диоксида циркония является нанесение сплошного покрытия циркония на лицевую поверхность кремниевых пластин с последующим анодным оксидированием слоя циркония за счет процесса электрохимического наращивания оксидного слоя. Толщина покрытия циркония должна при этом составлять не менее 300 нм для проведения процесса электрохимической обработки в растворе слабых кислот. Однако при этом тонкое покрытие циркония остается на поверхности кремния и оксидирование на всю толщину покрытия циркония не удастся.

Образцы кремниевых пластин со слоями диоксида циркония исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рамановской микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Морфологию поверхности, микроструктуру и химический состав ZrO_2 изучали методами на установке (Scios FEI, Quanta 200 3D Нидерланды) под микроскопом в режиме вторичных и обратных электронов при ускоряющем напряжении от 5 до 30 кВ. Проводились также сравнительные исследования оптических, электрических и химических параметров покрытий.

III. Исследования и полученные результаты

Как показали исследования, толщина формируемых покрытий диоксида циркония пропорциональна времени их осаждения при прочих равных условиях (ток разряда, давление газов, расстояния). Скорость осаждения покрытий при этом достигает 1,0 нм/с, что в несколько раз

меньше скорости осаждения циркония. Снижение концентрации кислорода приводит к осаждению металлического слоя, а рост давления кислорода резко снижает скорость осаждения, вплоть до нулевых значений.

Равномерность осаждения покрытий по всей поверхности пластин определяется расстояниями от катода до краевых точек пластин и передвижением оснастки. Равномерное по цвету покрытие в данной конструкции образуется в зоне диаметром около 100 мм. Цвет покрытия (цветовую гамму) для толщин менее 700 нм определяет гасящая интерференция, на основе которой можно оценить толщину покрытия.

Химическая стойкость покрытий ZrO_2 оценивалась по скорости разрушения в 5% растворе плавиковой кислоты (HF). Исследования показали, что если покрытие самого циркония толщиной 500 нм растворяется в этом растворе за 2-3 секунды, то слой диоксида циркония толщиной 300 нм не разрушается даже за 10 минут. Покрытие SiO_2 толщиной (500-600) нм растворяется в таком растворе менее чем за 50 секунд.

Предварительные исследования напряжения пробоя слоя диоксида циркония толщиной 300 нм (пробой между зондом на поверхности оксида и кремниевой подложкой с металлическим покрытием на тыльной стороне) показали большой разброс напряжения (от 15 В до 190 В и выше). Расчеты показали, что напряженность поля, достаточная для электрического пробоя такого слоя ZrO_2 , находится в пределах $(5 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^6)$ В/см.

На рис.6 приведены фотографии поверхности и поперечного среза покрытия диоксида циркония на кремнии. Исследования показывают, что толщина покрытия составила 272 нм, в разных точках (А,Б,С) покрытие изменяется по толщине. Представлено 3D-слежение на установке Quanta 200.

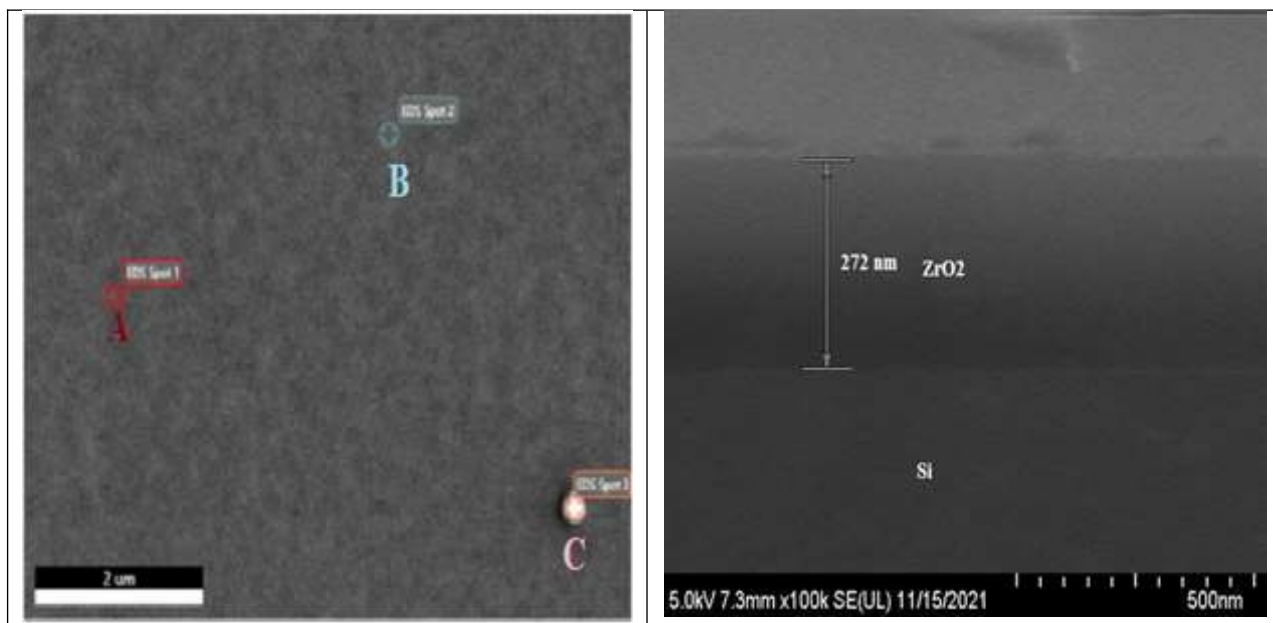


Рис.6-Вид поверхности и поперечный срез покрытия ZrO_2 на Si

Данные энергодисперсионного анализа, состав и рентгеноструктурный анализ поверхности ZrO_2 (установки SciosFEI и Quanta 200 3D) представлены на рис. 7 а,б,в.

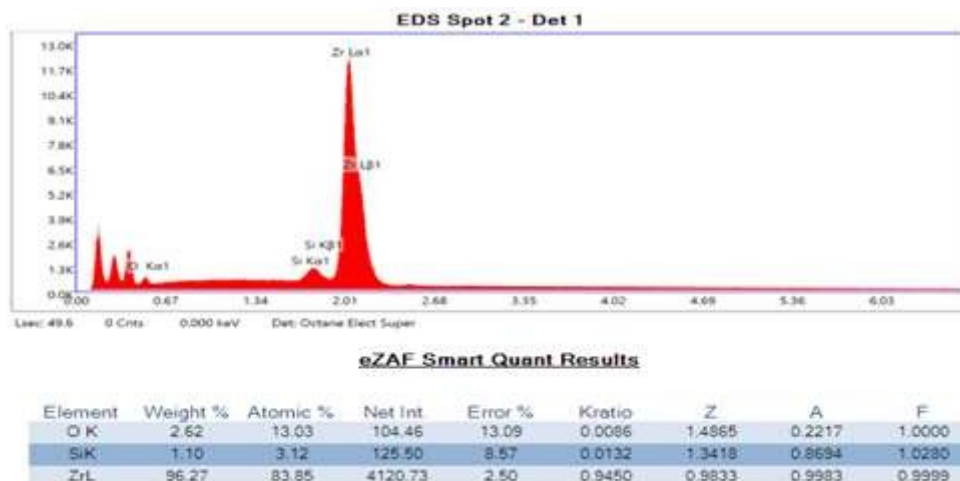


Рис 7а-Энергодисперсионный рентгеновский анализ точка А

Энергодисперсионный рентгеновский анализ показывает, что поверхность кремниевой пластины имеет тонкое покрытие с дефектами ZrO_2 , энергодисперсионный рентгеновский анализ дает состав Si-3,12%, O-13,03%, Zr-83,85% Ат%

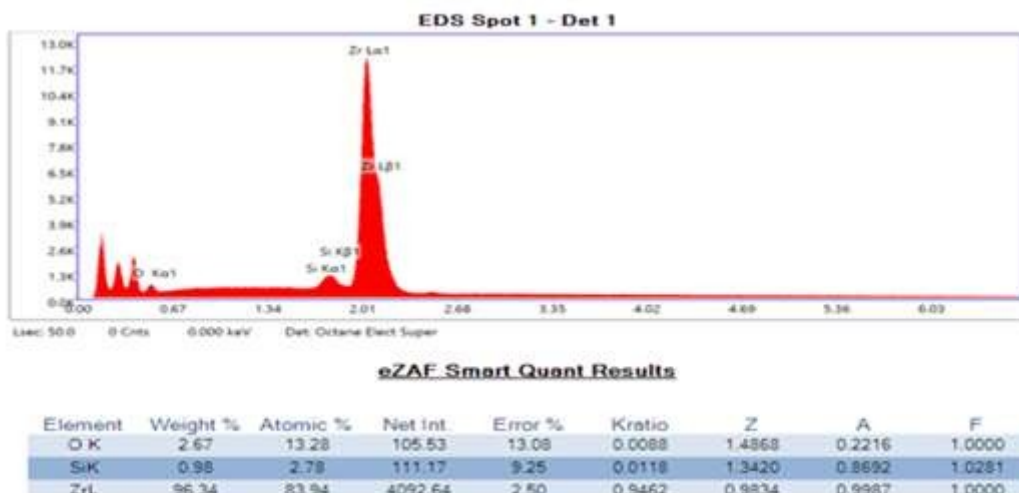


Рис.7б-Энергодисперсионный рентгеновский анализ точка Б

Как видно из энергодисперсионного рентгеновского анализа в точке Б, состав тонкого слоя ZrO_2 на поверхности кремниевой пластины (Si-2,78% O-13,28%, Zr-83,94%) Ат%.

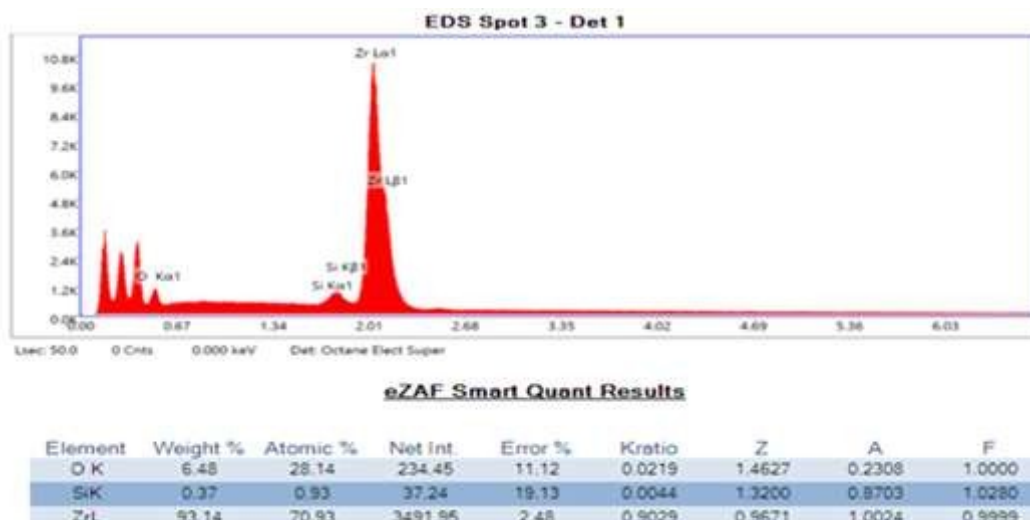


Рис.7с- Энергодисперсионный рентгеновский анализ точка С

Как видно из энергодисперсионного рентгеновского анализа в точке С, состав тонкого слоя ZrO_2 на поверхности кремниевой пластины (Si-0,93% O-28,14%, Zr-70,93%)Ат%

Из полученных результатов следует, что увеличение толщины оксидного покрытия уменьшает количество наноразмерных частиц. Анализ SciosFEI показал, что оксидное покрытие полностью покрывает кремниевую подложку от точки А до точки С. Анализ с помощью рамановского микроскопа(рис. 8а) показывает изображение поверхности ZrO_2 на снимке (б) можно наблюдать рамановские пятна. Интенсивность пятен увеличивается с увеличением количества их количества 146 см^{-1} , 172 см^{-1} , 257 см^{-1} , 466 см^{-1} , 624 см^{-1} , 1340 см^{-1} , из них 146 см^{-1} , 1172 см^{-1} , 466 см^{-1} , пики комбинационного рассеяния 257 см^{-1} , 624 см^{-1} слабые, что указывает на то, что ZrO_2 облигации могут быть различными.

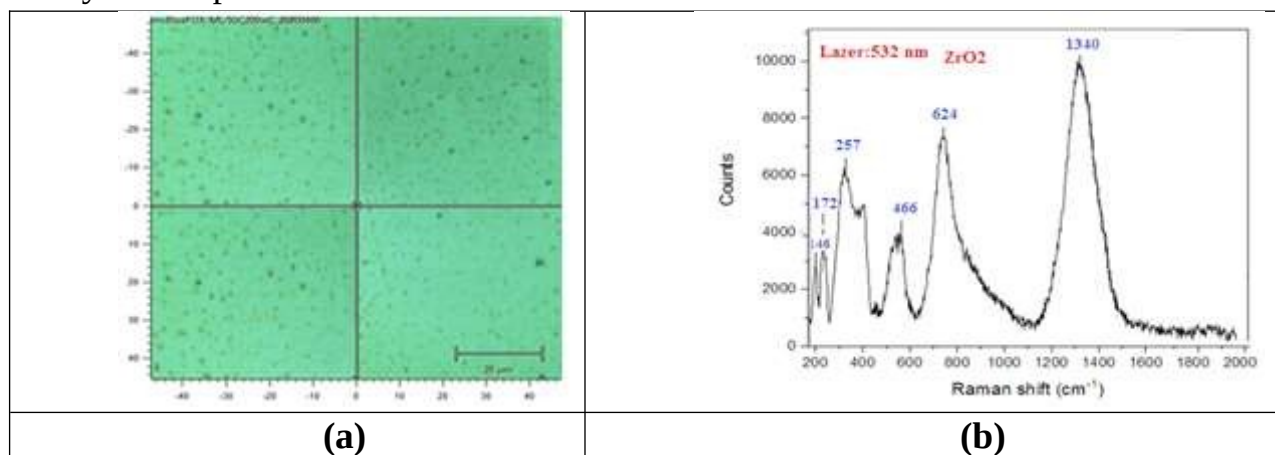


Рис.8- Исследование поверхности ZrO_2 рамановской микроскопией

Заключение

Исследование формирования вакуумных покрытий ZrO_2 на поверхности пластин кремния показывает возможность реактивного магнетронного нанесения таких покрытий со скоростью осаждения до 1 нм/спри оптимальном составе смеси $Ar-O_2$. Покрытия ZrO_2 толщиной до 500 нм отличаются высокой химической стойкостью. Напряжение пробоя покрытия достигает 190 В. Исследования морфологии, микроструктуры и химического состав образцов (ZrO_2/Si) говорят о достаточно однородном покрытии, которое может быть использовано в ряде задач науки и техники.

Литература

1. Nekrashevich S.S., Gritsenko V.A. Electronic structure of silicon oxide (review). - Solid State Physics, 2014, v.56, v.2, p. 209-223.
2. Gritsenko V.A., Tyschenko I.E., Popov V.P., Perevalov T.V. Dielectrics in nanoelectronics. Publishing house of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 2010, 257 p.
3. A.Méndez-López¹, *O.Zelaya-Ángel¹, M.Toledano-Ayala¹, I.Torres-Pacheco¹, J.F.Pérez-Robles² and Y.J.Acosta-Silva¹, * The Influence Of Annealing Temperature On The Structural And Optical Properties Of ZrO_2 Thin Films And How Affects The Hydrophilicity. *Crystals* 2020, 10, 454; doi:10.3390/cryst10060454
4. J.Robertson^a. High dielectric constant oxides. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 28, 265–291 (2004)
5. T.S.Kamilov, A.S. Rysbaev, V.V. Klechkovskaya, A.S. Orekhov, B.D. Igamov, I.R. Bekpulatov. *Solar engineering materials science* 55, No.6, 380-384 (2019).
6. B.D. Igamov, A.I. Kamardin, T.S. Kamilov, I.R. Bekpulatov, I.Kh. Turapov, D.D. Igamova. *Technical Science and Innovation* 4, No.10, 255-263 (2021).
7. Catalin Palade * , Adrian Slav, Ionel Stavarache , Valentin Adrian Maraloiu , Catalin Negrila and Magdalena Lidia Ciurea. Memory Properties of Zr-Doped ZrO_2 MOS-like Capacitor. *Coatings* 2022, 12, 1369. <https://doi.org/10.3390/coatings12091369>
8. Yu Guo, a b Liang Ma, b Keke Mao, b c Minggang Ju, b Yizhen Bai, a Jijun Zhao * a and Xiao Cheng Zeng * b d. Eighteen functional monolayer metal oxides: wide bandgap semiconductors with superior oxidation resistance and ultrahigh carrier

mobility †Nanoscale Horiz., 2019, 4, 592--600 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2019

9. El-Sayed R. Khattab,^{*} Sayed S. Abd El Rehim, Walid M. I. Hassan, and Tamer S. El-Shazly. Band Structure Engineering and Optical Properties of Pristine and Doped Monoclinic Zirconia (m - ZrO₂): Density Functional Theory Theoretical Prospective. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04756> ACS Omega 2021, 6, 30061–30068

10. Юнг И. Анодные оксидные пленки. Л.: Энергия, 1967. - 232 с.

11. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. - 200 с.

12. Khalil N., Bowen A., Leach J.S.L. The anodic oxidation of valve metals. The influence of anodizing conditions on the transport processes during the anodic oxidation of zirconium // Electrochem. acta. 1988. - Vol.33, № 12. - P. 1721 - 1727.