

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПЛЕНКАХ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2023 г. А. В. Фадеев^a, *, А. В. Мяконыких^a, Е. А. Смирнова^a, С. Г. Симакин^b, К. В. Руденко^a

^aФизико-технологический институт им. К.А. Валиева Российской академии наук,
Нахимовский пр-т, 36/1, Москва, 117218 Россия

^bЯрославский Филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева
Российской академии наук, Ярославль, 150007 Россия

*E-mail: alexyfadeev@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 22.04.2023 г.

Экспериментально и теоретически изучено распределение примеси углерода по глубине в пленках оксида гафния, полученных методом плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения. Предложена аналитическая модель, описывающая зависимость профиля концентрации примеси углерода в пленке. Модель учитывает, что причиной образования примеси углерода в растущей пленке может быть неполное протекание реакции окисления металлогорганического прекурсора. Диффузионное перераспределение примеси определяется механизмами, учитывающими наличие углерода в состояниях разной природы: нерастворимом состоянии (карбиды, карбонаты), высокоподвижном состоянии (CO , CO_2) и неустойчивом состоянии, время жизни которого больше времени роста пленки. Показана возможность контроля примеси углерода как в глубоких, так и в приповерхностных слоях. Предсказания модели были подтверждены экспериментально с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов в пленках, полученных методом атомно-слоевого осаждения. Для проверки теории были разработаны специальные структуры оксида гафния, состоящие из нескольких слоев, в которых изменялось время воздействия плазмой на образец при одинаковой дозировке металлогорганического прекурсора. На подложку наносился слой с наименьшим временем воздействия плазмой, затем такое же количество циклов на следующем слое проходило, при условии увеличения времени экспозиции в n раз. Это позволило углубить переходные зоны и тем самым защищить их от воздействия атмосферы.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, примесь углерода, гафния, масс-спектрометрия вторичных ионов

DOI: 10.31857/S0544126923700412, **EDN:** IAEJRT

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время метод атомно-слоевого осаждения (ALD) широко используется в микроэлектронике [1–7]. Метод позволяет формировать ультратонкие пленки с точным контролем толщины как на плоских, так и на трехмерных поверхностях. Один идеальный ALD цикл состоит из четырех этапов. На первом этапе в камеру реактора поступает первый прекурсор (как правило, металлоорганический) в количестве, необходимом для заполнения всех имеющихся функциональных групп на поверхности экспонируемого образца. Затем камеру реактора продувают для удаления из нее молекул прекурсора, не связанные химически с поверхностью (вторая стадия). В результате монослой первого прекурсора остается на поверхности в химически адсорбированном

состоянии. На третьем этапе в камеру реактора поступает второй прекурсор и протекает гетерогенная реакция между прекурсорами (термическое ALD) или происходит плазменная обработка для активирования поверхности перед следующим применением первого прекурсора (плазменно-стимулированное ALD – PEALD). Побочные продукты реакции удаляются путем продувки камеры инертным газом на четвертом этапе. В результате образуется один монослой осаждаемого материала. Обычно толщина получаемого монослоя составляет 0.5–1 Å.

Однако из-за стохастического характера кинетики химических реакций, а также стерического эффекта не все функциональные группы хемосорбированного первого прекурсора реагируют со вторым прекурсором в ходе ALD-цикла [8],

приводя к загрязнению растущих пленок примесями из лигандов металлоорганических молекул. Загрязнение пленки примесями также может происходить из-за термического разложения прекурсора [9] при высоких температурах. А в случае PEALD возможно появление примесей в растущей пленке за счет диссоциации молекул прекурсора в плазме и последующего переосаждения их на поверхность [10]. Наличие примеси углерода в пленках, осажденных методом ALD с металлоорганическими прекурсорами, наблюдалось во многих работах [2–7, 11–17].

Состав пленок может играть решающую роль в их электрофизических характеристиках, в том числе в токе утечки, что важно для микроэлектроники, так как углеродные включения могут группироваться и влиять на фазовый состав пленки [18].

В пленках Al_2O_3 , выращенных методом ALD, как и в оксидах других металлов, в объеме присутствует постоянная концентрация примеси углерода, определяемая параметрами процесса формирования пленки, при этом концентрации углерода увеличивается в нескольких (~10–20) приповерхностных монослоях [6, 7, 16, 17, 19–23]. В нашей предыдущей работе [24] указанный эффект был промоделирован и предложена модификация стандартного ALD процесса, позволяющая снизить приповерхностную концентрацию углеродных примесей в выращенной пленке за счет увеличения времени подачи кислородсодержащего прекурсора на последних ALD циклах.

Существует ряд материалов, для которых в многочисленных работах наблюдалась обратная ситуация, когда концентрация углерода у поверхности пленки, выращенной методом ALD, уменьшалась. Так, для пленок оксида гафния в ряде работ [2–5, 23, 25–28] наблюдалось уменьшение концентрации примеси углерода вблизи поверхности, но в [6, 7, 19–23] напротив, приповерхностная концентрация примеси углерода увеличивалась. Эти противоречивые результаты явно не коррелируют ни с типом кислородсодержащего прекурсора (газообразный O_2 , O_3 или O_2 плазма), ни с температурой образца в процессе его создания, ни с толщиной выращенной пленки и требуют дальнейшего изучения. Ключ к пониманию указанного явления можно найти, принимая во внимание переходные нестабильные комплексы, которые могут образовываться в пленках ALD в процессе роста [23, 29]. Так согласно [28], концентрация примеси водорода в пленках была ниже концентрации примеси углерода, что может быть связано с диссоциацией некоторых лигандов прекурсора гафния (ТЕМАН). В результате потери водорода часть лигандов теряет подвижность и не может быть легко десорбирована с поверхности, особенно при низких температурах. Распад нестабильных

комплексов может привести к уменьшению концентрации углерода вблизи поверхности.

Целью настоящей работы является верификация ранее предложенной модели, а также ее корректировка для объяснения, наблюдаемого в ряде работ, уменьшения приповерхностной концентрации примеси углерода в выращенных методом ALD пленках.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проверки модели были изготовлены образцы пленок HfO_2 на кремниевых подложках методом плазмостимулированного атомно-слоевого осаждения. Процесс осаждения осуществлялся в ALD реакторе FlexAL (Oxford Instruments Plasma Technology). Температура стола в камере во время осаждения составляла 300°C, сама камера и газопроводы нагревались до 120°C, что задавало температуру газа в объеме реактора. Металлоорганическим прекурсором служил тетраэтилметиламиногафний (ТЕМАН), нагретый до 70°C и подаваемый в камеру потоком газа-носителя Ar объемом 250 sccm. Варьируя время дозирования второго прекурсора в разных слоях пленки, мы получили образцы для проверки изложенной теории. Основные параметры ALD цикла представлены в табл. 1.

Одной из проблем анализа образцов, который в нашем случае приходилось проводить с перерывом в вакууме во время перемещении образцов в камеру ВИМС, является возможность загрязнения поверхности углеродом из атмосферы. Для предотвращения указанного эффекта была предложена следующая схема эксперимента: на поверхности кремниевой пластины в результате 100–150 ALD циклов при одном значении воздействия плазмой формировался слой материала, затем дозировка изменялась и наносился новый слой. Это позволило углубить переходные зоны под слой материала и защитить их от воздействия атмосферы. Распределение примесей по глубине исследовали методом масс-спектрометрии вторичных ионов. Характерной особенностью распределений, полученных в нашем эксперименте, была зависимость угла наклона концентрационного профиля углерода в объеме выращенных слоев от времени подачи кислородсодержащего прекурсора.

3. МОДЕЛИРОВАНИЕ

В [24] на примере Al_2O_3 нами была предложена модель, позволяющая объяснить накопление углеродных примесей вблизи поверхности пленки, выращенной методом ALD. Согласно модели, из-за неполноты протекания реакций кислородсодержащего прекурсора с поверхностными CH_3 группами, в пленке остается определенная кон-

Таблица 1. Параметры ALD процесса

Параметр	Величина
Температура газа	$T_g = 120^\circ\text{C}$
Температура подложки	$T_s = 300^\circ\text{C}$
Давление O_2	$P_O = 15 \text{ mTorr}$
Время подачи ТЕМАН (I прекурсор)	$t_{\text{ТЕМАН}} = 1 \text{ s}$
Время продувки после I прекурсора	$t_{p_ \text{ТЕМАН}} = 3 \text{ s}$
Время подачи O_2 плазмы (II прекурсор)	$t_O = 1.5-15 \text{ s}$
Время продувки после II прекурсора	$t_{p_O} = 8 \text{ s}$
Время технологического отжига (время до разгрузки камеры) $T_s = 300^\circ\text{C}$	$t_{\text{etch}} = 180 \text{ s}$

центрация примеси углерода. Эта примесь может образовывать устойчивые комплексы в нерастворимом состоянии (карбиды, карбонаты). В тоже время, при взаимодействии с диффундировавшим в пленку кислородом, создавать легкоподвижные состояния (CO , CO_2). В результате углерод покидал пленку за время, значительно меньшее времени подачи прекурсора, что связано с низким энергетическим барьером и направленным к поверхности характером его миграции.

Для объяснения снижения концентрации углерода у поверхности, наблюдаемого, например, в оксидае гафния [23, 25–27], в модель были введены нестабильные углеродные комплексы, образующиеся на каждом ALD цикле в ходе подачи первого прекурсора (ТЕМАН). В дальнейшем эти комплексы распадались, образуя продукты, покидающие выращенную пленку посредством диффузии. Предполагается, что уход углерода из распадающихся нестабильных комплексов происходит в течении ограниченного времени нахождения образца в камере ALD реактора (t_c). Пренебрегая реакциями рассматриваемого состояния углерода, описание его ухода можно рассмотреть независимо от описания ALD циклов. При этих предположениях профиль концентрации углерода в зависимости от глубины ($z = 0$ соответствует поверхности), образованный распавшимся неустойчивыми комплексами, будет описываться уравнением диффузии:

$$\frac{\partial n_{uc}}{\partial \tau} = D_{ac} \frac{\partial^2 n_{uc}}{\partial z^2}; \quad (1)$$

$$n_{uc}(z, 0) = n_{0uc}; \quad n_{uc}(0, t < t_c) = 0.$$

Координата глубины здесь и далее измеряется в толщинах монослоя $z = x/a$, время τ в единицах продолжительности одного ALD цикла (t_0): $\tau = t/t_0$, n_{uc} – концентрация углеродных состояний, образующихся после распада нестабильных комплексов, D_{uc} – коэффициент диффузии.

Решение уравнения (1):

$$n_{uc}(z, t) = n_{0uc} \text{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_{uc}t}} \right), \quad (2)$$

где $\text{erf}(x)$ – функция ошибок. Как показывают результаты экспериментов, спад концентрации углерода происходит только в нескольких приповерхностных слоях, что позволяет описывать диффузию как в полубесконечном образце.

На рис. 1 представлены зависимости концентрации углерода, остающегося после распада неустойчивых комплексов в пленке, при различных значениях коэффициента диффузии. Коэффициенты диффузии на рисунке соответствуют значениям, полученным далее при верификации экспериментальных данных. Таким образом, образование и последующий распад нестабильных комплексов позволяет объяснить уменьшение концентрации углерода в приповерхностных слоях выращенной методом ALD пленки.

Перейдем к описанию процессов происходящих во время ALD циклов, пренебрегая на данном этапе наличием нестабильных комплексов ($t_{\text{распада}} > t_{\text{ALD цикла}}$). Рассмотрим диффузию избыточного кислорода при подаче кислородсодержащего прекурсора (плазменная стадия цикла ALD), пренебрегая его взаимодействием с углеродом на начальной стадии. Решение уравнения диффузии для кислорода:

$$\frac{\partial \tilde{n}_o(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \tilde{n}_o(z, t)}{\partial z^2}, \quad (3)$$

$$\tilde{n}_o(0, t) = 1, \quad \tilde{n}_o(z, 0) = 0,$$

имеет вид:

$$n_o(z, t) = 1 - \text{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (4)$$

Во время продувки (после подачи кислорода) кислородный профиль можно описать уравнением:

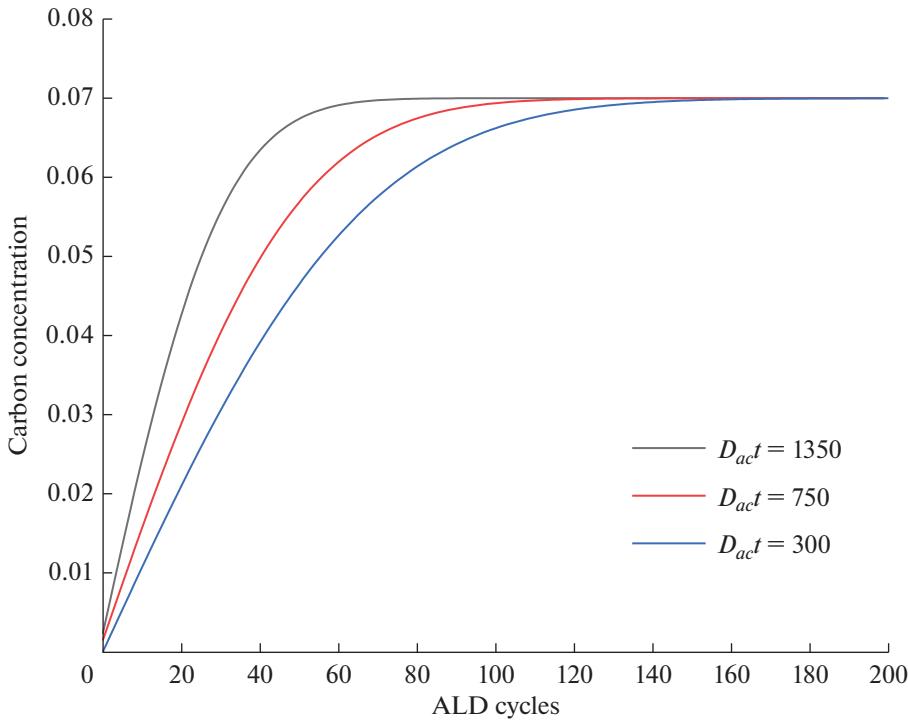


Рис. 1. Модельная зависимость концентрации углерода, оставшегося после разложения неустойчивых комплексов, при различных значениях коэффициента диффузии.

$$\frac{\partial n_o(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_o(z, t)}{\partial z^2}, \quad \left. \frac{\partial n_o(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = k n_o(0, t), \quad (5)$$

$$n_o(z, 0) = \tilde{n}_o(z, t_0),$$

где k – коэффициент конвективного массообмена между поверхностью тела и окружающей средой, t_0 – время подачи O_2 плазмы.

Решение уравнения (5) имеет вид:

$$n_o(z, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_0^\infty \tilde{n}_o(\xi, t_0) \left[\exp\left(-\frac{(z-\xi)^2}{4Dt}\right) + \right. \\ \left. + \exp\left(-\frac{(z+\xi)^2}{4Dt}\right) - 2k \int_0^\infty \exp\left(-\frac{(z+\xi+\eta)^2}{4Dt} - k\eta\right) d\eta \right] d\xi. \quad (6)$$

Расчет показывает, что за время продувки накопленный в подложке кислород практически полностью покидает растущую пленку. Следовательно, каждый цикл ALD можно рассматривать независимо.

Как следует из экспериментальных зависимостей, границы пленка/подложка и поверхности оказывают влияние в достаточно узком диапазоне толщин выращенных пленок. Поэтому мы не будем учитывать эффекты, происходящие на этих границах. Систему кинетических уравнений, описывающую изменение концентрации углерода на плазменном этапе ALD цикла, можно записать в виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{n}_o}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 \tilde{n}_o}{\partial z^2} - \beta \tilde{n}_o \tilde{n}_{c1} \\ \frac{\partial \tilde{n}_{c1}}{\partial \tau} = -\beta \tilde{n}_o \tilde{n}_{c1} - \alpha \tilde{n}_{c1} \\ \frac{\partial \tilde{n}_{c2}}{\partial \tau} = \alpha \tilde{n}_{c1} \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} \tilde{n}_o(z, 0) = 0, \quad \tilde{n}_o(0, \tau) = 1, \quad \tilde{n}_o(\infty, \tau) = 0 \\ \tilde{n}_{c1}(z, 0) = n_{O1}(z) \\ \tilde{n}_{c2}(z, 0) = 0, \end{cases}$$

где D – коэффициент диффузии кислорода, n_{O1} – концентрация кислорода, n_{c1} – концентрации оста-

точного углерода во время ALD цикла в виде CH_3 групп, n_{c2} – концентрации углерода в виде устойчивых, нерастворимых состояний (карбиды, карбонаты). α – скорость образования нерастворимого состояния углерода, β – скорость образования подвижного состояния углерода (CO , CO_2).

Для получения аналитического решения будем считать, что диффузия кислорода является наиболее быстрым процессом по сравнению с химической реакцией в пленке. Это подтверждается низкой энергией активации диффузии и малыми значениями констант скорости реакции с кислородом. Поэтому мы отделим диффузию кислорода от химических реакций с ним. В указанном приближении решение системы (7) будет иметь вид:

$$\begin{cases} \tilde{n}_o(z, t) = 1 - \text{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right) \\ \tilde{n}_{c1} = n_c e^{-\alpha t} e^{-\beta \int_0^t n_o(\tau) d\tau} \\ \tilde{n}_{c2} = \alpha n_c \int_0^t e^{-\alpha t'} e^{-\beta \int_0^{t'} n_o(\tau) d\tau} dt'. \end{cases} \quad (8)$$

По завершении подачи кислородсодержащего прекурсора ($t > t_0$) весь кислород, физически адсорбированный поверхностью, удаляется на стадии после плазменной продувки ALD цикла. В этих условиях можно считать, что концентрация кислорода на поверхности равна нулю. Изменение концентрации углерода в пленке будет описываться системой уравнений (7) с начальными и граничными условиями, определяемыми плазменной стадией ALD цикла:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_o}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 n_o}{\partial z^2} - \beta n_o n_{c1} \\ \frac{\partial n_{c1}}{\partial \tau} = -\beta n_o n_{c1} - \alpha n_{c1} \\ \frac{\partial n_{c2}}{\partial \tau} = \alpha n_{c1} \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} n_o(z, 0) = \tilde{n}_o(z, t_0), \quad n_o(0, \tau) = 0, \quad n_o(\infty, \tau) = 0 \\ n_{c1}(z, 0) = \tilde{n}_{c1}(z, t_0) \\ n_{c2}(z, 0) = \tilde{n}_{c2}(z, t_0). \end{cases}$$

Аналитическое решение системы в указанных ранее приближениях примет вид:

$$\begin{cases} n_o(z, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty n_{o_b}(\xi) \left(e^{-\frac{(z-\xi)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(z+\xi)^2}{4Dt}} - 2k \int_0^\infty e^{-\frac{(z+\xi+\eta)^2}{4Dt}-k\eta} d\eta \right) d\xi \\ n_{c1} = n_c e^{-\alpha t_0} e^{-\beta \int_0^{t_0} n_o(\tau) d\tau} e^{-\alpha t} e^{-\beta \int_0^t n_o(\tau) d\tau} \\ n_{c2} = \alpha n_c e^{-\alpha t_0} e^{-\beta \int_0^{t_0} n_o(\tau) d\tau} \int_0^t e^{-\alpha t'} e^{-\beta \int_0^{t'} n_o(\tau) d\tau} dt' + \alpha n_c \int_0^{t_0} e^{-\alpha t'} e^{-\beta \int_0^{t'} n_o(\tau) d\tau} dt'. \end{cases} \quad (10)$$

На рис. 2 представлены зависимости концентрации примеси углерода от толщины выращенной пленки при различных временах действия кислородной плазмы. Как и ожидалось, увеличение экспозиции кислорода приводит к уменьшению концентрации примеси углерода в глубоких слоях выращенной пленки. В отличие от пленок Al_2O_3 [24] насыщение кривых концентрации примеси углерода для HfO_2 происходит на большей глубине, что связано с большим значением коэффициента диффузии и малой константой скорости реакции с кислородом.

Таким образом, построена модель, предсказывающая различные формы зависимости концентрации примеси углерода от глубины вблизи поверхности растущей пленки. Показано, как изменение времени подачи кислорода, скоростей квазихимических реакций и коэффициента диффузии кисло-

рода влияет на концентрационный профиль примеси углерода.

4. ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ

Энергия активации диффузии кислорода в HfO_2 , по данным работ разных авторов [30–33] варьируется от 0.36 до 2.2 эВ и зависит от диапазона температур осаждения и толщины пленки [31]. В наших расчетах для согласования с полученными экспериментальными данными энергия активации диффузии принята равной 0.9 эВ.

На рис. 3 (сплошные кривые) показаны профили ВИМС для углерода в трех различных пленках, полученных после 200 ALD циклов при продолжительности подачи плазмы кислорода $t_0 = 1.5$, $t_0 = 3$ и $t_0 = 9$ с.

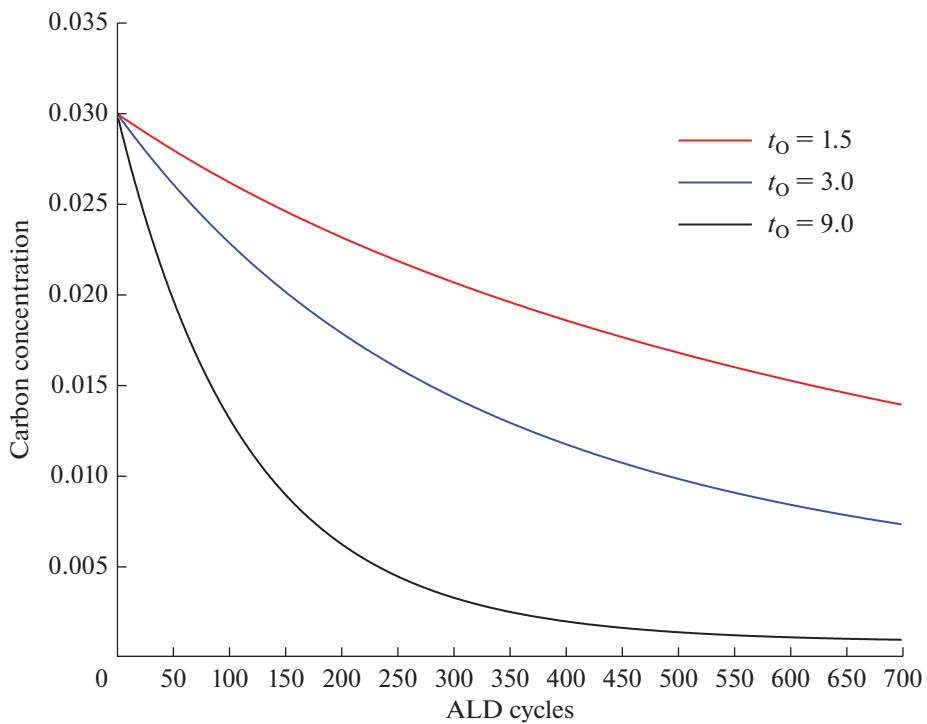


Рис. 2. Зависимость концентрации углерода от времени воздействия кислородной плазмой t_O .

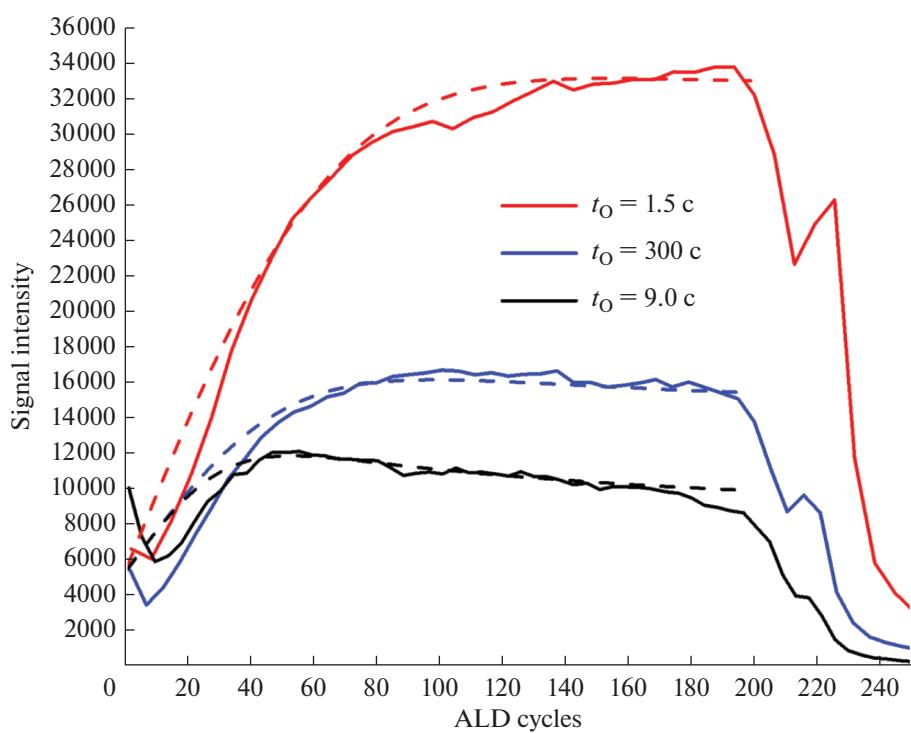


Рис. 3. Кривые масс-спектрометрии вторичных ионов для примеси углерода (сплошные линии) и расчетные кривые для примеси углерода (штриховые линии) при различном времени экспозиции в плазме кислорода.

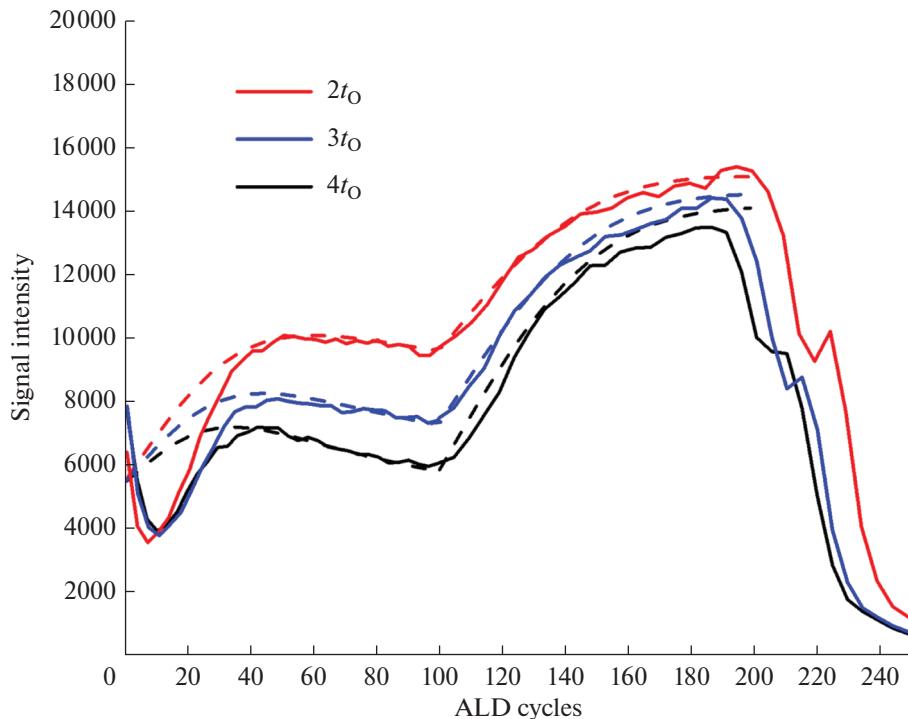


Рис. 4. Кривые масс-спектрометрии вторичных ионов для примеси углерода (сплошные линии) и расчетные кривые для примеси углерода (штриховые линии) в пленках, полученных после 100 ALD циклов с временем экспозиции в плазме кислорода $t_O = 3$ с, за которыми последовали еще 100 циклов с экспозицией равной $2t_O$, $3t_O$ и $4t_O$.

Для верификации использовались следующие значения параметров уравнений (8), (10): $\alpha = 0.00001$, $\beta = 0.00095$, $n_{c1} = 0.03$ и $n_{0ac} = 0.07$. На рис. 3 можно наблюдать кривые, выходящие на насыщение с глубиной, при различных временах подачи кислорода. Результаты модели воспроизводят снижение концентрации углерода вблизи поверхности, а также углы наклона плато в насыщенной области при разных временах экспозиции в плазме кислорода. Коэффициенты диффузии углеродных компонентов, образующихся после распада неустойчивых комплексов (D_{uc}) были выбраны в соответствии с экспериментальными кривыми и составили: $D_{uc} t_c = 300, 750$ и 1350 для $t_O = 1.5$ с; 3 с и 9 с соответственно.

На рис. 4 представлены профили ВИМС для углеродных пленок, полученных после 100 ALD циклов с временем подачи кислородной плазмы равной $t_O = 3$ с, за которыми последовали еще 100 циклов с экспозицией равной $2t_O$, $3t_O$ и $4t_O$.

Из рис. 4 видно, что расчетные кривые хорошо описывают экспериментальные зависимости в области плато последних 100 ALD циклов. Модель предсказывает удаление углерода из более глубоких слоев пленки и удовлетворительно описывает кривые для первых 100 циклов. Таким образом, предложенная модель позволяет описать процессы, вызывающие загрязнение пленки, вы-

ращенной методом ALD, примесью углерода и предлагает способы (повышение температуры, увеличение времени подачи кислорода на протяжении всего цикла выращивания пленки или на последних ALD циклах) для снижения концентрации этой примеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен эксперимент по изучению влияния продолжительности подачи кислородсодержащего прекурсора на концентрацию примеси углерода в пленках диоксида гафния, выращенных методом плазменно-стимулированного ALD. Предложена аналитическая модель, описывающая накопление концентрации углерода в выращенных пленках, учитывающая, что причиной примеси появления углерода в растущей пленке может быть неполное протекание реакции окисления прекурсора на подложке. Механизмы ее перераспределения примеси в пленке должны учитывать наличие в пленке углерода в нерастворимом состоянии (карбиды, карбонаты), высокоподвижном состоянии (CO , CO_2) и неустойчивом состоянии, время жизни которого больше времени роста пленки. Модель описывает различное поведение примеси углерода в приповерхностных слоях выращенной пленки. Показана возможность контроля примеси углерода, как в глубоких, так и в

приповерхностных слоях пленки. Модель была верифицирована специально подготовленным экспериментом. В дизайне эксперимента реализован подход, позволяющий исключить общий недостаток подобных исследований, связанный с атмосферной контаминацией. Это достигается за счет формирования *in situ* дополнительного слоя, который позволяет сохранить сформированный в процессе ALD характер распределения примеси. Характерные особенности распределения примеси (спад концентрации у поверхности, характерное “плато” концентрации со слабым снижением примеси в глубине пленки, зависимость средней концентрации примеси от длительности шага окисления), наблюдающиеся в эксперименте, объяснены в рамках предложенной модели.

Исследование было поддержано программой № FFNN-2022-0019 Минобрнауки России для ФТИАН им. К.А. Валиева РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials. // Edited by Nicola Pinna and Mato Knez. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Germany, 2012. 435 p.
2. Uenuma M., Takahashi K., Sonehara S., Tominaga Y., Fujimoto Y., Ishikawa Y., Uraoka Y. Influence of carbon impurities and oxygen vacancies in Al_2O_3 film on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaN}$ MOS capacitor characteristics // AIP ADVANCES 2018. V. 8. P. 105103.
3. Kinnunen S., Arstila K., Sajavaara T. Al_2O_3 ALD films grown using TMA + rare isotope 2H216O and 1H218O precursors // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 546. P. 148909.
4. Vihervaara A., Hatanpää T., Mizohata K., Chundak M., Popov G., Ritala M. A low-temperature thermal ALD process for nickel utilizing dichlorobis(triethylphosphine)nickel(II) and 1,4-bis(trimethylgermyl)-1,4-dihydropyrazine // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 10898.
5. Chung H.K., Won S.O., Park Y., Kim J.-S., Park T.J., Kim S.K. Atomic-layer deposition of TiO_2 thin films with a thermally stable $(\text{CpMe}_5)_2\text{Ti}(\text{OMe})_3$ precursor // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 550. P. 149381.
6. Butcher K.S.A., Georgiev V., Georgieva D., Gergova R., Terziyska P., Binsted P.W. Downstream Electric Field Effects during Film Deposition with a Radio Frequency Plasma and Observations of Carbon Reduction // Coatings. 2022. V. 12. P. 1581.
7. Kia A.M., Speulmanns J., Bönhardt S., Emara J., Kühnel K., Haufe N., Weinreich W. Spectroscopic analysis of ultra-thin TiN as a diffusion barrier for lithium-ion batteries by ToF-SIMS, XPS, and EELS // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 564. P. 150457.
8. Sultan S.M., Clark O.D., Masaud T.B., Fang Q., Gunn R., Hakim M.M.A., Sun K., Ashburn P., Chong H.M.H. Remote plasma enhanced atomic layer deposition of ZnO for thin film electronic applications // Microelectronic Engineering. 2012. V. 97. P. 162–165.
9. Alen P., Juppo M., Ritala M., Sajavaara T., Keinonen J., Leskela M. Atomic Layer Deposition of $\text{Ta}(\text{Al})\text{N}(\text{C})$ Thin Films Using Trimethylaluminum as a Reducing Agent // J. The Electrochemical Society. 2001. V. 148(10). P. G566–G571.
10. Knoops H.C.M., Peuter K., Kessels W.M.M. Redeposition in plasma-assisted atomic layer deposition: Silicon nitride film quality ruled by the gas residence time // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 107. P. 014102.
11. Abdulagatov A.I., Ramazanov Sh.M., Dallaev R.S., Murliev E.K., Palchaev D.K., Rabadanov M.Kh., Abdulagatov I.M. Atomic Layer Deposition of Aluminum Nitride Using Tris(diethylamido) aluminum and Hydrazine or Ammonia // RUSSIAN MICROELECTRONICS. 2018 V. 47. № 2. P. 118–130.
12. Cho M., Kim J.H., Hwang C.S. Effects of carbon residue in atomic layer deposited HfO_2 films on their time-dependent dielectric breakdown reliability // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 182907.
13. Kwon O.K., Kim J.H., Park H.S., Kang S.W. Atomic layer deposition of ruthenium thin films for copper glue layer // J. The Electrochemical Society. 2004. V. 151(2). P. G109–G112.
14. Kinnunen S.A., Malma J., Arstila K., Lahtinen M., Sajavaara T. This is an electronic reprint of the original article. This reprint may differ from the original in pagination and typographic detail // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. 2017. V. 406. P. 152–155.
15. Hwan J.H., Kim H.Y., Lee S.C., Park K.J.-S., Jeon D., Chung T.-M., Kim C.G. Growth of tantalum nitride film as a Cu diffusion barrier by plasma-enhanced atomic layer deposition from bis((2-(dimethylamino)ethyl)(methyl)amido)methyl(tert-butyliodo)tantalum complex // Applied Surface Science. 2016. V. 362. P. 176–181.
16. An K.-S., Cho W., Sung K., Lee S.S., Kim Y. Preparation of Al_2O_3 Thin Films by Atomic Layer Deposition Using Dimethylaluminum Isopropoxide and Water and Their Reaction Mechanisms // Bull. Korean. Chem. Soc. 2003. V. 24(11). P. 1659–1663.
17. Choi S.-W., Jang C.-M., Kim D.-Y., Ha J.-S. Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 and TiN // J. Korean Physical Society. 2003. V. 42. P. S975–S979.
18. Chesnokov Y.M., Miakonkikh A.V., Rogozhin A.E., Rudenko K.V., Vasiliev A.L. Microstructure and electrical properties of thin HfO_2 deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition // J. Materials Science. 2018. V. 53(10). P. 7214–7223.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2099-5>
19. Yoo Y.W., Jeon W., Lee W., An C.H., Kim S.K., Hwang C.S. Structure and Electrical Properties of Al-Doped HfO_2 and ZrO_2 Films Grown via Atomic Layer Deposition on Mo Electrodes // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6(24). P. 22474–22482.
20. Choi M.-J., Park H.-H., Jeong D.S., Kim J.H., Kim J.S., Kim S.K. Atomic layer deposition of HfO_2 thin films using H_2O_2 as oxidant // Applied Surface Science 2014. V. 301. P. 451–455.
21. Parka I.-S., Leeb J., Yoob S., K. J. Chungb, Leeb S., Parkb J., Kimb C.K., Ahn J. Oxidant Effect on Resistance Switching Characteristics of HfO_2 film Grown Atomic Layer Deposition // ECS Transactions 1007. V. 11(7). P. 61–66.
22. Hodson C.J., Singh N., Heil S., van Hemmen H., Kessels E. Optimization of Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition Processes for Oxides // Nitrides and Metals

in the Oxford Instruments FlexAL Reactor. 2007. <https://doi.org/10.1149/1.2721476>

23. *Lee S.Y., Kim H.K., Lee J.H., Yu I.-H., Leea J.-H., Hwang C.S.* Effects of O₃ and H₂O as oxygen sources on the atomic layer deposition of HfO₂ gate dielectrics at different deposition temperatures // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2. P. 2558–2568.
24. *Fadeev A.V., Rudenko K.V.* Possibility of Controlling the Impurity Concentration in the Near-Surface Layers of Films Grown by the ALD Method // *Russian Microelectronics*. 2019. V. 48(4). P. 220–228.
25. *Berdova M., Wiemer C., Lamperti A., Tallarida G., Cianci E., Lamagna L., Losa S., Rossini S., Somaschini R., Gioveni S., Fanciulli M., Franssila S.* Protective coatings of hafnium dioxide by atomic layer deposition for microelectromechanical systems applications // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 368. P. 470–476.
26. *Perros A.P., Sippola P., Arduca E., Johansson L., Lipsanen H.* Low temperature and high quality atomic layer deposition HfO₂ coatings // *IMAPS Nordic Conference on Microelectronics Packaging (NordPac)*. 2017. P. 182–185.
27. *Maesa J.W., Fedorenko Y., Delabieb A., Ragnarssonb L.-Å., Swerts J., Nynsh L., Elshochtb S., Wange C.G., Wilk G.* Impact of Hf-precursor choice on scaling and performance of high-k gate dielectrics // *ECS Transactions*. 2007. V. 11(4). P. 59–72.
28. *Liu X., Ramanathan S., Longdernan A., Srivastava A., Lee E., Seidel T.E., Barton J.T., Pang D., Gordon R.G.* ALD of Hafnium Oxide Thin Films from Tetrakis(ethylmethylamino) hafnium and Ozone // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2005. V. 152(3). P. G213.
29. *Kim K.D., MPark H., Kim H.J., Kim Y.J., Moon T., Lee Y.H., Hyun S.D., Gwona T., Hwang C.S.* Ferroelectricity in undoped-HfO₂ thin films induced by deposition temperature control during atomic layer deposition // *J. Mater. Chem. C*. 2016. V. 4. P. 6864–6872.
30. *Vos M., Grande P.L., Venkatachalam D.K., Nandi S.K., Elliman R.G.* Oxygen Self-Diffusion in HfO₂ Studied by Electron Spectroscopy // *PRL*. 2014. V. 112. P. 175901.
31. *Zafar S., Jagannathan H., Edge L.F., Gupta D.* Measurement of oxygen diffusion in nanometer scale HfO₂ gate dielectric films // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 152903.
32. *Xiao B., Watanabe S.* Non-negligible Metal Ions Diffusion in Amorphous Oxygen-Deficient Metal-Oxide Based Resistive Switches: A First Principle Study // *The Japan Society of Applied Physics*. 2014.
33. *Shen W., Kumari N., Gibson G., Jeon Y., Henze D., Silverthorn S., Bash C., Kumar S.* Effect of annealing on structural changes and oxygen diffusion in amorphous HfO₂ using classical molecular dynamics // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123. P. 085113.