

## О ПОЛУЧЕНИИ ПЛЕНОК ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ ИЗ КРЕМНИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ИОНАМИ И ЭЛЕКТРОНАМИ

*Ю.В. Басихин, А.И. Гранкин, А.Д. Сулимин,  
А.И. Трубецкой, Д.П. Шипилова*  
(Новосибирск)

I. Методы получения пленок двуокиси кремния [I-II] можно разделить на две группы.

Первая группа методов использует для построения пленки атомы кремния из тела кристалла и атомы кислорода из внешнего источника. При этом существенное влияние на свойства пленки двуокиси кремния и системы  $\text{Si-SiO}_2$  оказывает диффузия компонентов через пленку.

Вторая группа методов использует для построения пленки двуокиси кремния атомы кислорода и кремния из внешних источников.

Различные способы доставки компонент двуокиси кремния в пленку влияют как на организацию процесса выращивания пленки, так и на свойства формируемой пленки.

Особый интерес представляют плазменные и плазмохимические методы получения пленок двуокиси кремния, причем они также могут быть разделены на две указанные выше группы. К диффузионной разновидности плазменных методов можно отнести метод, изложенный в [9].

В настоящем сообщении обсуждаются возможности метода получения пленок двуокиси кремния из кремний-органических соединений при возбуждении поверхностных химических реакций ионами и электронами.

2. Получение пленок двуокиси кремния из кремний-органиче-

ских соединений возбуждением поверхностных химических реакций ионами и электронами сводится к следующему.

На поверхность помещенной в вакууме подложки подаются потоки молекул кремний-органического соединения и потоки электронов и ионов. Адсорбированные молекулы реагентов вступают в химическую реакцию на поверхности, основным продуктом которой идет на формирование пленки двуокиси кремния. Побочные продукты реакций и непрореагировавшие молекулы десорбируются и удаляются из зоны реакций.

Для осуществления этих процессов используется специально разработанный реактор (описание будет дано в следующем сообщении).

Стартовое давление в технологической вакуумной камере составляет  $2 \times 10^{-6}$  тор. Давление паров реагента тетраэтоксисилана (ТЭОС) или тетраметоксисилана (ТМОС) составляет  $1 \times 10^{-4}$  тора.

Плотность тока ионов и электронов на подложку имеет порядок  $100 \times 10^{-6}$  а.см<sup>-2</sup>.

Для нейтрализации заряда на поверхности растущей пленки применяется модуляция потенциала поверхности с частотой от десятков килогерц до нескольких мегагерц.

Температура подложки — комнатная.

Описанным методом были получены окисные пленки кремния на кремнии, германии, бромистом калии, титане, углеводе, стекле. Была достигнута скорость наращивания пленки 190–230 Å/мин.

3. Были проведены исследования ИК спектров пропускания полученных пленок.

На рис. 1,2 приведены спектры пропускания пленок, полученных на поверхности (III) кремния р-типа, на поверхности бромистого калия и на поверхности кварцевого стекла при использовании реагента ТМОС.

Спектры исследованы в области от 2 до 24 мкм и от 220 см до 540 см

Использовались двухлучевые спектрофотометры ИЛР — 10 (спектральная ширина цели соответствует целевой программе 4) и СФД-2. Поглощение, обусловленное материалом подложек, устранялось введением в сравнительный ход лучей соответствующих пластинок без пленок.

Расшифровка спектров производилась сравнением с литературными данными по спектрам пропускания различных форм кремнезема и окисных пленок кремния, полученных различными способами.

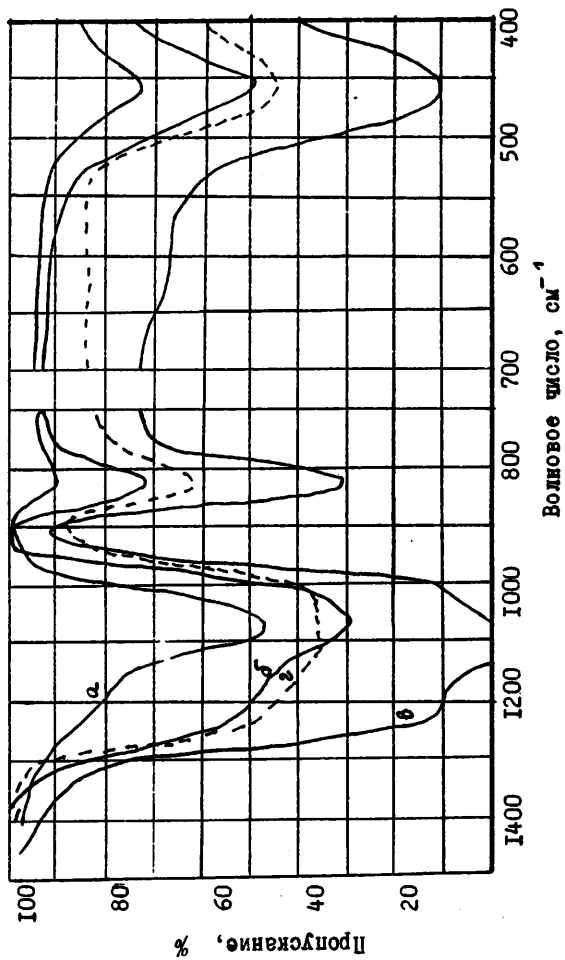


Рис. 1. Спектры пропускания в ИК области для плёнок, полученных из ТМОС методом возбуждения поверхностных химических реакций: а), б), в) - на пластине из монокристалла Si(111) р-типа, толщина плёнок 0,5 мкм, 4,7 мкм и 6 мкм, соответственно; г) - на пластинке из бромистого калия, толщина плёнки 9,6 мкм.

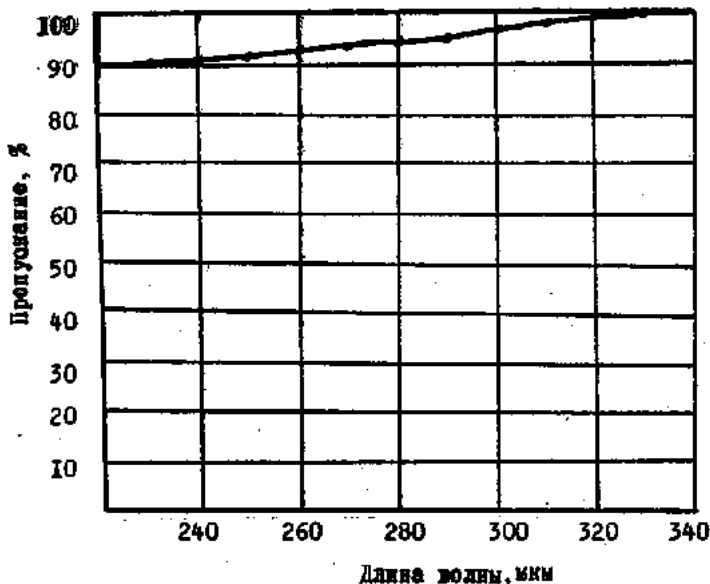


Рис. 2. Спектр пропускания в УФ области для пленки, полученной на кварцевой пластинке из ТМОС возбуждением поверхностных химических реакций ионами и электронами, толщина пленки 0,9 мк.

Примечание к рис. 1 и 2: Толщина пленок на монокристалле определена по интерференционной картине в ИК-области спектра. Толщина пленок, полученных на пластинке из бромистого калия и кварцевого стекла, оценена из скорости роста пленок на поверхности монокристалла кремния.

В спектрах исследованных пленок (рис. 1) главный минимум пропускания расположен у  $1070\text{--}1060\text{ см}^{-1}$  ( $9,34\text{--}9,43\text{ мк}$ ) и имеет сложный контур, несколько изменяющийся с толщиной пленки. Согласно [13,14,15] в спектрах как кристаллических, так и стеклообразных форм кремнезема полоса валентных колебаний  $\text{Si-O}$  связи расположена у  $9\text{ мк}$  и также имеет сложный контур. По данным [14] минимум пропускания; обусловленной этой полосой, находится у  $9,05\text{--}9,15\text{ мк}$ , следовательно, полоса  $1060\text{--}1070$  (рис.1) сдвинута в длинноволновую область на  $0,2\text{--}0,4\text{ мк}$ . Следует указать, что в работе [15] минимум этой полосы пропускания для всех форм кремнезема отнесен к частоте  $1070\text{ см}^{-1}$  ( $9,34\text{ мк}$ ), что очень близко к нашим данным.

Минимум пропускания у  $450\text{--}455\text{ см}^{-1}$  ( $22,2\text{--}22,0\text{ мк}$ ) (рис. 1) также смещен в длинноволновую область: кварцевое стекло имеет соответствующий минимум у  $21,3$ ,  $\alpha$  - кварц у  $19,2\text{--}19,3\text{ мк}$ ,  $\alpha$  - кристобалит -  $20,3\text{ мк}$ .

Минимум пропускания у  $820\text{ см}^{-1}$  ( $12,2\text{ мк}$ ) (рис. 1) смещен в сторону меньших длин волн по сравнению с аналогичными полосами в спектрах кварцевого стекла ( $12,50\text{ мк}$ ) и  $\alpha$  - кристобалита ( $12,60\text{ мк}$ );  $\alpha$  - кварц имеет в этой области характерный дублет с минимумами у  $12,55$  и  $12,85\text{ мк}$ . Форма полосы у  $12,50\text{ мк}$  и ее главный минимум несколько зависит от термической обработки и сорта стекла. Положение минимума  $12,2\text{ мк}$  в спектрах наших пленок наиболее близко ( $\Delta\lambda = 0,15\text{ мк}$ ) к таковому ( $12,35\text{ мк}$ ) в спектре пропускания пленки, выдутой из кварцевого стекла фирмы Гереус после вторичного тщательного переплавления [14]. Укажем, что в этом случае условия регистрации сравниваемых спектров наиболее близки; во всех предыдущих случаях спектры кремнезема получены методом прессования совместно с КВч.

Полос поглощения, характерных для каких-либо кристаллических модификаций кремнезема, не обнаружено. Кристобалит имеет характерный минимум у  $615\text{ см}^{-1}$ , однако слабое изменение спектра пропускания пленки в области  $625\text{ см}^{-1}$  ( $6,6\text{ в рис. 1}$ ) не может, очевидно, служить критерием наличия в пленках кристобалита, следовательно, судя по спектрам пропускания, материал исследованных пленок наиболее близок к стеклообразному кремнезему. Известно [16], что есть три разновидности кварцевого стекла:

а) без заметного поглощения у  $240\text{ мк}$ , б) с поглощением у  $240\text{ мк}$  и  $3\text{ мк}$  и в) без заметного поглощения у  $3\text{ мк}$ .

Исследованные пленки имеют слабое поглощение у  $240\text{ мк}$  (рис. 2) и при толщинах пленки в  $6\text{ мкм}$  еще не обнаруживают заметного поглощения у  $3\text{ мк}$ .

Имеются данные [17, 18] о полосах поглощения, характерных для различных окисных соединений кремния. Пленки состава  $\text{SiO}$  имеют один широкий максимум поглощения у  $1000 \text{ см}^{-1}$  (10 мк),  $\text{SiO}_2$  - главный максимум у  $1070\text{--}1093 \text{ см}^{-1}$  и характерную для этого состава полосу у  $805\text{--}813 \text{ см}^{-1}$ ;  $\text{Si}_2\text{O}_3$  - характеризуется поглощением у  $869 \text{ см}^{-1}$  наряду с главным максимумом у  $1040 \text{ см}^{-1}$ .

В одной из этих работ [17] указывается на некоторое влияние толщины и плотности пленки на положение минимумов полос пропускания. Учитывая это совпадение частот минимумов полос пропускания в спектрах исследованных пленок и пленок  $\text{SiO}_2$  можно считать удовлетворительным.

Спектры пропускания исследованных пленок  $\text{SiO}_2$  не имеют полос поглощения, указывающих на наличие адсорбированной влаги, гидроксильных и углеводородных групп.

Полученные окисные пленки были подвергнуты также электронномикроскопическому исследованию. Использовался микроскоп Д-2 фирмы Карл Цейсс Иена.

Наличие в пленках тонких неоднородностей (микропор, микроблочности) не было обнаружено.

Структура пленок контролировалась также электронографированием по методу микродифракции при ускоряющем напряжении 40 и 46 кВ и области просвечивания 20 мк в диаметре.

В таблице I приведены наборы  $d$ , рассчитанные как междоузельные расстояния для характерных электронограмм, и интенсивности линий, оцененные для сравнения визуально, приведены литературные данные.

Образец 1 представлял собой пленку, выращенную на поверхности (111) кремния  $n$ -типа (использовался ТЭОС).

Для отделения пленки образец выдерживали несколько часов в 25% растворе едкого натра, после чего на пленку наносили капельки расплавленной желатины, которые при высыхании иногда отрывали кусочки пленки.

Образец 2 представлял собой пленку, выращенную на поверхности (111) кремния  $p$ -типа. При выращивании пленки использовался реагент ТЭОС.

Пленка отделена травлением кремния в потоке хлора при  $700^\circ\text{C}$  в течение 5 мин.

Образец 3 представлял собой пленку, выращенную на поверхности монокристалла бромистого калия. При выращивании пленки использовался реагент ТМОС.

Пленка отделена растворением бромистого калия в воде. Препарат с образца 3 электронографировали до и после прокаливании

Т а б л и ц а I

Образец I Без отжига	Образец 2 отожжен.	Образец 3 До отжига	Образец 3 После отжига	Окислен. кремний до отжи- га [19]	Окислен. кремний после от- жига [19]	Пары воды быстрое охлажде- ние [20]	Пары воды медленное охлажде- ние [20]	Пиро- лиз [20]
Смел. 4,14 диф.	Смел. 4,0 диф.	О. смел. 4,1 диф.	О. смел. 3,8 диф.	Смел. 4,17	Смел. 3,85 диф.	Смел. 3,70 диф.	Смел. 4,15 диф.	4,08
							3,18	3,06
	см. 2,37 диф.	сп. 2,5 диф.	о. осл. 2,5		2,50		2,94	
	о. сл. 2,01	сл. 2,08	смел. 2,08		2,08		2,51	2,51
				сл. 1,73	сл. 1,73			
	О.О. сл. 1,56		О.О. сл. 1,47		1,47			
сл. диф. 1,26	1,21	сп. 1,22	сп. 1,20	сп. 1,25	сп. 1,24	1,235	1,23	1,24

его в электронном микроскопе. Прокаливание осуществлено увеличением интенсивности электронного пучка, вплоть до оплавления медной сетки-держателя ( $1083^{\circ}\text{C}$ ), время прокаливания-30 секунд.

Данные [19] относятся к окисленному на воздухе при комнатной температуре кремнию, напыленному в вакууме на полированную поверхность монокристалла хлористого калия. В таблице приведены данные [19] как для неотожженных, так и отожженных при  $450^{\circ}$ - $800^{\circ}\text{C}$  пленок.

Численные значения последних трех столбцов таблицы рассчитаны по данным диаграмм, приведенных в [20].

Один из столбцов таблицы относится к окисной пленке, полученной на кремнии в парах воды ( $1000$ - $1300^{\circ}\text{C}$ ) с быстрым охлаждением для того, чтобы уменьшить отжиг, другой столбец - то же самое, но с медленным охлаждением после процесса получения. Последний столбец относится к пленке, полученной термическим разложением реагента ТЭОС на кремнии при  $700^{\circ}\text{C}$ .

Из таблицы можно заключить, что структуры окисных пленок, полученных описанным методом, аналогична структуре пленок, полученных другими методами [19, 20].

Это подтверждается и аналогией в изменении электронограмм в результате отжига пленок, который приводит к появлению новых линий (образец 2), а также перераспределению интенсивности линий (образец 3). Появление новых линий, и в их числе о таких же как и у нас, наблюдали при отжиге окисленного кремния [20], когда оставляли пленку, полученную в парах воды, на некоторое время при температуре процесса получения, задерживая охлаждение [20]. Появление новых линий объясняют началом кристаллизации пленки в  $\alpha$ -кристобалит.

Интересно отметить, что электронограммы пленок, полученных из кремний-органических соединений возбуждением поверхностных химических реакций ионами и электронами при комнатной температуре подложки, часто содержат линии (образец 3), которые появляются у пленок, получаемых другими методами, лишь в результате отжига [19, 20].

## В ы в о д ы

Методом поверхностных химических реакций, возбуждаемых ионами и электронами, получены пленки двуокиси кремния из кремний-органических соединений типа  $\text{Si}(\text{OR})_4$ .



Исследования пленок с помощью ИК спектроскопии и электронографии показали, что материал пленок близок к стеклообразному кремнезему.

Методом ИК спектроскопии не обнаружено захвата растущей пленкой двуокиси кремния  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  - групп и гидроксильных групп.

### Л и т е р а т у р а

1. Bruce E. Deal. Journal of the Electrochemical Society, 1963, vol. 110, N 6, p. 527-533.
2. Yeh T. H. Journal of Applied Physics, 1962, vol. 33, N 9, p. 2849-2850.
3. Klerer T. Journal of the Electrochemical Society, vol. 108, N 11, p. 1070.
4. Jordan E. T. - Journal of the Electrochemical Society, 1961, vol. 108, N 5, p. 478-481.
5. Barnes Ch. R., Greener Ch. R. Journal of the Electrochemical Society, 1963, vol. 110, N 5, p. 361-362.
6. Дубровский Л. А., Мельник В. Г., Одинец Л. Л. - Журнал физической химии, т. 36, № 10, стр. 2199-2204 (1962).
7. Анодное окисление кремния в растворах этиленгликоля. Реферат доклада по полупроводниковой технике, прочитанного на конференции, организованной Американским электрохимическим обществом (Торонто, май 1964 года). Переводы и рефераты статей по полупроводниковой электронике, № 60, стр. 44-50.
8. Bjorek E. - LeVide, 1963, tome 47a, N 105, p. 262-273.
9. Ligenza T. R. - Bell Laboratories Record, 1964, vol. 42, N 6, p. 205.
10. Lesley L. Alt, Laendle. - Journal of the Electrochemical Society, 1963, vol. 110, N 5, p. 465.
11. Shoulders K. R. - Advances in Computers, 1961, vol. 2, p. 137-293. Ac. Press, New York.
12. Sterling H. F., Swann R. C. G. - Solid-State Electronics, Pergamon Press, 1965, vol. 8, p. 653-654.
13. Севченко Н. А. - Инж-физ. журнал, 1958, № 1, с. 8.

14. Севченко Н.А. и В.А. Флоринская, - ДАН СССР, т.109, № 6 (1956).
15. Сидоров Т.Л. - Оптика и спектроскопия, 4, 6, 800 (1958).
16. Физический энциклопедический словарь, Государственное научное издание "Советская энциклопедия", Москва, 1962, т. 2, стр. 345.
17. Pliskin J.A., Lehman H.S. - Journal Electrochemical Soc., 1965, vol.112, N 10, p.1013-1019.
18. Karube N., YAMAMOTO K., Kamijama M. - Le vide, 1963, vol.18, N 1014, p.162-172.
19. Kamogawa H. - Physical Review, 54, 91 (1938) цитируется по книге: Шишаков Н.А. Вопросы структуры силикатных стекол, Изд. АН СССР, 1954.
20. Hiroshi Edagawa, Joschinari Morita, Shun-ichi Maskawa. - Japanese Journal of Applied Physics, 1963, vol.2, N 12, p.765.