

УДК 539.23:549.514.5:537.525

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ДВУОКСИ КРЕМНИЯ,  
 ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТЕТРАМЕТОКСИСИЛАНА В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ

А.Д. Сулимин, О.И. Яковлев, Д.П. Шпилова,  
 А.С. Валеев, В.Г. Яковенко

В технологии изготовления полупроводниковых приборов и пленочных микросхем важная роль отводится низкотемпературным способам получения диэлектрических пленок.

В последние годы внимание исследователей обращено на плазмохимические способы, позволяющие наносить диэлектрические пленки различной природы на поверхность металлов, полупроводников и диэлектриков.

Низкотемпературные плазмохимические способы получения тонких пленок двуокси кремния включают в себя реактивное распыление [1-7], плазменное окисление [8-9] и разложение летучих соединений кремния (гидридов, органосиланов, галогенсиланов) [10-16].

В табл. I (см. стр.160) приведены характеристики пленок двуокси кремния, полученных перечисленными выше способами и термическим окислением кремния (для сравнения). Из обзора данных следует, что на поверхности кремния плазменным окислением могут быть получены пленки, близкие по составу и свойствам к пленкам, получаемым термическим окислением кремния [9]. В тех случаях, когда невозможно или нежелательно создавать окисную

Таблица I

Способ получения пленки	Скорость роста $\mu/\text{мин}$	Скорость градиент $\text{В}/\text{см}$	Скорость градиент $\text{В}/\text{см}$	Показатель преломления или $n_D$	Положение доп. электродов, мм	Электрическая прочность, $\text{кВ}/\text{мм}$	Плотность в хлоре, $\text{г}/\text{см}^3$	Тип разряда	Мощность разряда, $\text{Вт}/\text{см}^2$	Температура подложки, $^{\circ}\text{C}$	Давление в реакционной зоне, мм рт.ст.	Литературные источники
Рекристаллизация пленки	75			1,455	2,2	$10^6$					$10^{-2}$	1
	25	2,25-4,8		1,44-1,46	2,1				1,2		$10^{-2}$	6
Планирование пленки		3,8-5,2		1,46							$10^{-2}$	7
		2,0		1,46	2,2	$(5-10) \cdot 10^6$	0	Тяжелый разряд пост. тока	30	200	$10^{-1} - 10$	10
Рекристаллизация пленки с помощью кремния	19-40			1,458	2,5			СВЧ, ВЧ		200	$(1-20) \cdot 10^{-2}$	15, 16
	70	3,9-4,7		1,46	2,6	$5 \cdot 10^6$		ВЧ	0,2-0,5	200	$10^{-4}$	Нам даны
	150-200	2,4		1,455-1,46	2,6		200-10000	Тяжелый разряд пост. тока	0,2	50	$10^{-4}$	13, 17
Термическое окисление пленки		2,0		1,46	2,1	$(5-10) \cdot 10^6$	5-40					11, 7

пленку за счет окисления кремниевой подложки, перспективным является способ разложения летучих соединений кремния.

Захват пленкой побочных продуктов реакций (углеводородных [14] и гидроксильных [13] групп) ограничивает возможности этого способа. При получении пленок двуокиси кремния в тлеющем разряде постоянного тока при низком давлении смесей ( $10^{-4}$  мм рт.ст.) [11, 15, 16] захват уменьшается, однако эрозия электродов приводит к загрязнению пленки [11]. Применение высокочастотного разряда исключает загрязнение пленки материалами электродов.

Целью настоящей работы является исследование свойств плазмохимических пленок двуокиси кремния, полученных из тетраметоксисилана (ТМОС) в высокочастотном разряде при низком давлении смеси.

#### Методика получения и исследования пленок

Возбуждение разряда осуществлялось высокочастотным генератором, работающим на частоте 40,68 мГц. Напуск газов и паров тетраметоксисилана осуществлялся с помощью натекателей. Образцы нагревались до  $200^{\circ}\text{C}$ , и их температура поддерживалась постоянной в процессе нанесения слоя. Специального исследования влияния температуры образцов на свойства пленки  $\text{SiO}_2$  не проводилось. На основании данных работы [13] температура  $200^{\circ}\text{C}$  достаточна для уменьшения захвата паров воды плазмохимическими пленками  $\text{SiO}_2$ . Стартовое давление составляло  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. Очистка поверхности образцов осуществлялась ионно-электронной бомбардировкой при напуске в реакционную зону кислорода до давления  $2 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст. Процесс очистки заканчивался через 7-8 минут. Парциальное давление ТМОС в смеси составляло  $3 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. Отношение давления кислорода к давлению ТМОС - 10. Кроме того, были получены пленки при больших давлениях паров реагентов и кислорода ( $10^{-3}$  и  $10^{-2}$  мм рт.ст., соответственно).

Спектры поглощения пленок окислов кремния, выращенных на монокристаллах кремния марки КДБ-10 и КЭФ-1, получены на двухлучевом спектрофотометре UR - 10, в канал сравнения которого всегда помещалась соответствующая пластинка монокристалла кремния для исключения поглощения подложкой.

Показатели преломления пленок определены с помощью иммерсионных жидкостей ИЖ-1. Пористость пленок на подложках из кремния была определена травлением в хлоре (5 мин., 1000°C) и в кипящем 25% водном растворе гидразингидрата (75 минут). Для измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь были изготовлены структуры  $Ti-SiO_2-AE$ . Пленка двуокиси кремния осаждалась при низком давлении реакционной смеси ( $\sim 10^{-4}$  мм рт.ст) и удельной мощности разряда  $\sim 0,05$  Вт/см<sup>2</sup>. Площадь верхней обкладки (AE) конденсатора составляла  $6,37 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>. Измерение проводилось в частотном диапазоне 50 кГц - 10 МГц.

#### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Толщина пленки  $d$  линейно зависит от времени наращивания  $t$  (рис. 1). Это свидетельствует о том, что скорость роста пленки определяется поставкой реагентов (молекул, атомов и заряженных частиц) из газовой фазы.

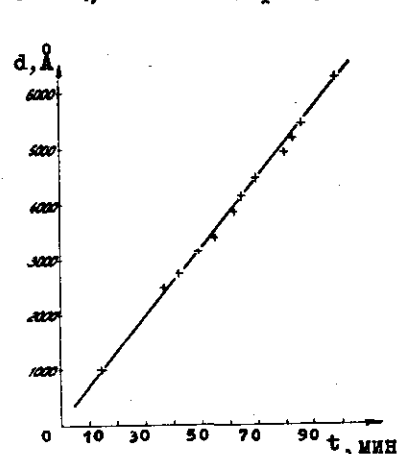


Рис. 1

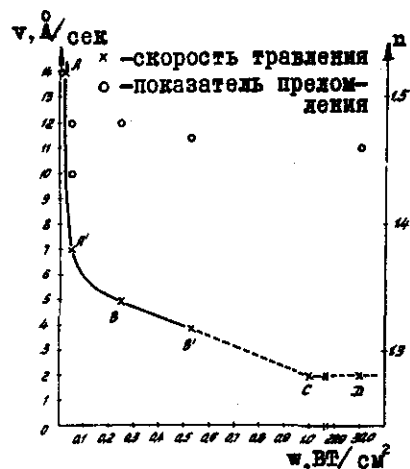


Рис. 2

На рис. 2 представлена зависимость скорости травления  $v$  в "р" - травителе пленок двуокиси кремния от вводимой в разряд мощности  $w$  при их получении. Точки C и D на кривой рис.2 по -

лучены из работ [18] и [9]. Кружками на рис. 2 обозначены значения показателей преломления пленки  $n$ . Можно выделить три участка на кривой рис. 2: AA<sup>I</sup>, соответствующий плазменному окислению поверхности кремния; A<sup>I</sup>BB<sup>I</sup>C, соответствующий образованию пленки из молекул реагента; CD, соответствующий режиму наращивания пленки, когда процесс плазменного окисления пленки сопровождается образованием пленки из реагента. Из кривой рис. 2 можно определить минимальное значение скорости травления пленки (около 6 Å/сек), полученной в условиях, исключающих процесс плазменного доокисления пленки, и минимальное значение удельной мощности разряда, необходимой для наращивания качественных пленок двуокиси кремния (0,05 - 0,1 Вт/см<sup>2</sup>).

Видерка плазмохимических пленок двуокиси кремния, имеющих скорости травления 4 - 5 Å/сек, в вакууме в течение 1 часа при температуре 550°C приводит к их уплотнению. Скорость травления пленок становится равной 2,7 Å/сек.

Наиболее стабильные результаты по свойствам пленок двуокиси кремния должны наблюдаться в соответствии с кривой рис.2 при подведении мощности разряда на единицу поверхности наращивания пленки 1 Вт/см<sup>2</sup>.

В табл. 2 представлены сравнительные данные свойств пленок, полученных при давлениях реакционной смеси  $10^{-4}$  мм рт.ст. и  $10^{-2}$  мм рт.ст. Пленки получены в аналогичных условиях, по расходу ТМОС, удельной мощности разряда, температуре подложки.

Пленки, полученные при давлении реакционной смеси  $10^{-4}$  мм рт.ст., обладают меньшей пористостью, имеют большую плотность: скорость травления в "р" - травителе в 4 раза меньше, чем у пленок, полученных при давлении  $10^{-2}$  мм рт.ст.

В спектрах пропускания пленок, полученных при давлении  $10^{-4}$  мм рт.ст. и удельной мощности разряда 0,05 - 0,5 Вт/см<sup>2</sup> (первая группа пленок, рис. 3,а), присутствуют полосы поглощения у  $450$  см<sup>-1</sup>,  $812$  см<sup>-1</sup>,  $1070-1075$  см<sup>-1</sup>, что характерно для спектров аморфных форм кремнезема. Показатели преломления равны для этих пленок 1,46 - 1,47, что также соответствует значениям показателя преломления пленок двуокиси кремния.

Спектр пропускания пленок, полученных при давлении  $10^{-2}$  мм рт.ст. и удельной мощности разряда 0,5 Вт/см<sup>2</sup> и пленок, полученных при давлении  $10^{-4}$  мм рт.ст. и удельной мощности раз-

Пропускание, %

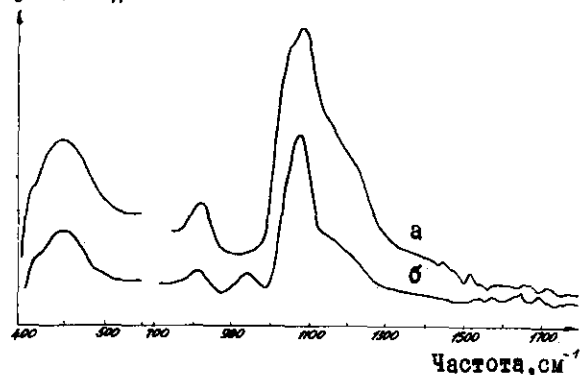


Рис. 3

ряда ( $0,05 \text{ вт/см}^2$  (вторая группа пленок), сложнее (рис.3, б, 4, а). В нем присутствуют полосы поглощения у  $450 \text{ см}^{-1}$ ,  $800-810 \text{ см}^{-1}$ ,  $935-940 \text{ см}^{-1}$ ,  $1070-1079 \text{ см}^{-1}$ . В области  $1400-1800 \text{ см}^{-1}$  много узких слабых полос, в области  $2900-3800 \text{ см}^{-1}$  - широкая полоса.

Пропускание, %

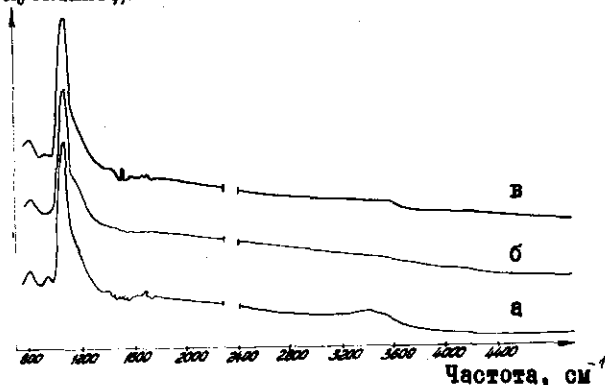


Рис. 4

Следует указать, что спектры пленок первой группы также имеют в области  $1400-1800 \text{ см}^{-1}$  тонкую структуру, но она отличается от таковой в спектрах пленок второй группы.

Условия получения пленки					Свойства пленки			
Давление в реакционной зоне, мм рт.ст.	Мощность разряда, $\text{вт/см}^2$	Температура подложки, $^{\circ}\text{C}$	Расход реагента, мл/час	Скорость роста пленки, мк/час	Толщина, мкм	Показатель преломления	Пористость (травление в хлоре), пор/ $\text{см}^2$	Скорость травления в "р"-травителе, $\text{А/сек}$
$1 \cdot 10^{-2}$	0,5	200	1,64	0,7	0,36	1,468	4750	17
$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,5	200	1,66	0,46	0,41	1,468	3200	3,9

Таблица 3

Толщина пленки, мкм	Пористость пленки, пор/ $\text{см}^2$			
	Пленки получены при давлении $10^{-4}$ мм рт.ст.		Пленки получены при давлении $10^{-2}$ мм рт.ст.	
	Травление в хлоре	Травление в растворе гидразингидрата	Травление в хлоре	Травление в растворе гидразингидрата
0,27	3370	1100	4750	1520
0,36				
0,41	3200			
0,77	1800	250		

Одна из пленок второй группы была подвергнута следующим процедурам. Вначале она была отожжена при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  на воздухе (рис.4,б), а затем помещена в воду на 1 час (рис.4,в). На рис.4,а показан спектр пропускания этой пленки до всех обработок. Из сравнения спектров следует, что дополнительные полосы поглощения у  $940\text{ см}^{-1}$ ,  $1400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  и  $2900\text{--}3800\text{ см}^{-1}$  связаны с присутствием в пленках следов воды. (Тонкая структура спектра пропускания в области  $1400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  полностью не исчезает после тепловой обработки). Полосы поглощения в спектре свободной воды расположены в области  $1400\text{--}1800\text{ см}^{-1}$  и  $3600\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ . Появление новой полосы в спектрах пленок у  $940\text{ см}^{-1}$  и сдвиг полосы поглощения  $2900\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ , очевидно, вызван взаимодействием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Полоса поглощения у  $940\text{--}950\text{ см}^{-1}$  наблюдается в спектре пропускания неотожженного силикагеля, в работе [7] подобная полоса поглощения в спектрах пленок двуокиси кремния связывается с наличием групп  $\text{Si-OH}$ .

Количественные оценки пористости пленок приведены в табл.3. Из данных таблицы следует:

1) пористость пленок, полученных при давлении реакционной смеси  $10^{-4}$  мм рт.ст., меньше, чем у пленок, полученных при давлении  $10^{-2}$  мм рт.ст.;

2) пористость уменьшается с увеличением толщины пленок.

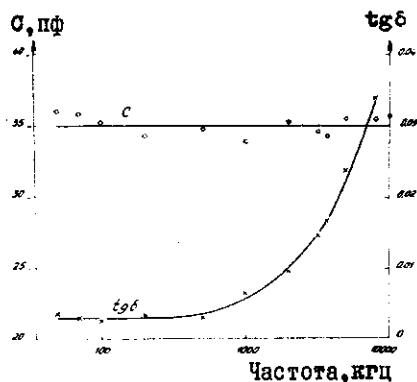


Рис. 5

и тангенса угла  $tg\delta$  диэлектрических потерь в системе  $\text{Ti-SiO}_2\text{-Al}$

Различие в пористости пленок, определенной травлением в хлоре и гидразингидрате, вероятно, связано с наличием в пленках включений органической и кремнийорганической природы.

Диэлектрическая проницаемость пленок, полученных при низких давлениях реакционной смеси и удельной мощности разряда  $0,5\text{ вт/см}^2$ , равна 4,8. На рис. 5 представлена частотная зависимость емкости  $C$

(толщина пленки  $\text{SiO}_2$   $0,77\text{ мкм}$ ), емкость остается практически постоянной в широком диапазоне частот. Тангенс угла диэлектрических потерь остается меньше  $0,01$  вплоть до  $2\text{ мГц}$ .

## Выводы

Из рассмотренных экспериментальных результатов следует, что оптимальными условиями получения пленок двуокиси кремния являются:

- 1) давление реакционной смеси  $\text{TiO}_2$  с  $\text{O}_2$   $10^{-4}$  мм рт.ст;
- 2) температура подложки не ниже  $200^{\circ}\text{C}$ ;
- 3) вводимая в разряд мощность  $0,1\text{--}1\text{ вт/см}^2$ ;
- 4) отношение давления кислорода к давлению  $\text{TiO}_2$   $> 10$ .

## Л и т е р а т у р а

1. ROBERT W., SINCLAIR, PETERS F.L. Preparation of Oxide Glass Film by Reactive Sputtering. - "J. American Ceramic Society", 1963, vol.46, N 1, p.20.
2. VESZI G.A. The Modern Single-Layer Selenium Photo-Electric cell. - "J. Brit. Inst. Radio Eng.", 1953, vol.13, p.183.
3. OVERBECK C.J. Color in Films of Sputtered Thin. - "J. Opt. Soc. Amer.", 1933, vol.23, p.109.
4. ХОЛЛЭНД Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. Перевод с англ. М.-Л., Госэнергоиздат, 1963.
5. RITTEB E. Deposition of oxide films by reactive evaporation. - "J. Vacuum Sci. and Techn.", 1966, vol.3, N 4, p.225.
6. РОИХ И.Л., БЕЛИЦКАЯ С.Г., ЗАВЕЛЕЦ Е.Г., КИМАРСКИЙ В.И., КУЗОВЛЕВ Ю.И. Особенности поведения низкотемпературных оксидных пленок на кремнии. - "Электронная техника", серия материалы, 1967, вып. 6, 109.
7. PLISKIN W.A., LEHMAN H.S. Structural Evaluation of Silicon Oxide Films. - "J. Electrochem. Soc.", 1965, vol.112, N 10, p.1013.
8. KUBASCHEWSKI V., HOPKINS B.J. Oxidation of metals and alloys, Butterworths Scientific Publications. London, 1953.
9. KRAITCHMAN J. Silicon oxide Films in a Microwave Discharge. - "J. Appl. Phys.", 1967, vol.38, N 11, p.4323.

10. СУЛИМИН А.Д., БАСИХИН Ю.В., ТРУБЕЦКОЙ А.И. Ионный ис- точник с осциллирующими в электрическом поле электронами и хо- лодным катодом. - "Вычислительные системы", Труды I Всесоюзной конференции, Новосибирск, "Наука" СО, 1968, вып. 5.

11. СУЛИМИН А.Д., ТРУБЕЦКОЙ А.И., БАСИХИН Ю.В. Реактор для получения тонких пленок двуокиси кремния. - "Вычислительные сис- темы", Новосибирск, "Наука" СО, 1969, вып. 32, стр. 43.

12. LESLIE L. Alt., ING Sam. W., Jr., LAENDLE Karl W. Low-Tem- perature Deposition of Silicon oxide Films. - "J. Electrochem. Soc.", 1963, vol. 110, N 5, p. 120.

13. SECRIST D., MACKENZIE J. Microwave Discharge Deposi- tion of Oxide Films at Low-Temperatures. - "American Ceramic Bull.", 1966, vol. 45, N 9, p. 784.

14. ING S. W., Jr., DAVERN W. Glow Discharge Formation of Si- licon Oxide Thin Films Capacitors by Glow Discharge Techniqu- es. - "J. Electrochem. Soc.", 1965, vol. 112, N 3, p. 284.

15. ЩЕКОЧИХИН В.М., ЯКОВЛЕВ О.И., ЩЕКОЧИХИН Ю.М. Исследо- вание окисных пленок на монокристалле кремния методом инфрак- расной спектроскопии. "Физика и техника полупроводников", 1968, 2, № 5, стр. 648.

16. БАСИХИН Ю.В., ГРАНКИН А.И., СУЛИМИН А.Д., ТРУБЕЦКОЙ А.И., ШИПИЛОВА Д.П. О получении пленок двуокиси кремния из кремний - органических соединений при возбуждении поверхностных химиче- ских реакций ионами и электронами. - "Вычислительные системы". Труды I Всесоюзной конференции. Новосибирск, "Наука" СО, 1968, вып. 5, стр. 286.

17. LERTES K. Oxidation von Silizium in einer Sauerstoff- glimmentladung. - "Zeitschrift fur Angewandte Physik", 1968, Bd. 24, N 3, S. 147.

Поступила в ред.-изд.отд.  
20 июля 1972 г.