

Особенности слоев SiO₂, синтезированных на кремнии методом молекулярного наплавления

© А.П. Барабан¹, Е.А. Денисов¹, В.А. Дмитриев¹, А.В. Дрозд¹, В.Е. Дрозд^{1,¶},
А.А. Селиванов¹, Р.П. Сейсян²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: vedrozd@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 18 ноября 2019 г.

Принята к публикации 18 ноября 2019 г.

Проведено сравнение характеристик слоев оксида кремния, полученных различными технологическими способами. Показано, что каталитический способ получения слоев окиси кремния методом молекулярного наплавления имеет ряд преимуществ. Главными из них являются низкая температура роста, качественная граница раздела с кремниевой подложкой и высокая скорость роста пленок. Исследования методом катодоллюминесценции позволили оценить структурное качество слоев оксида кремния, полученных методом молекулярного наплавления, и подтвердили представления о его возможностях для получения качественных пленок окиси кремния для широкого практического применения.

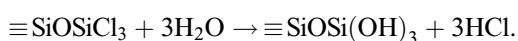
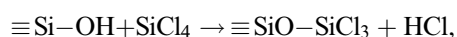
Ключевые слова: молекулярное наплавление, низкотемпературный синтез, оксид кремния, каталитический синтез, катодоллюминесценция, спектральное распределение.

DOI: 10.21883/FTP.2020.04.49153.9312

1. Введение

Развитие твердотельной электроники неразрывно связано с технологическими возможностями формирования полупроводниковых и диэлектрических слоев низкотемпературными методами. Очень важным при этом является правильный выбор технологии получения слоев необходимого качества, позволяющей целенаправленно управлять составом, толщиной, структурой и свойствами синтезированных слоев. Многочисленные работы, посвященные синтезу слоев оксида кремния на различных подложках методом молекулярного наплавления, до недавних пор не позволяли надеяться на их практическое применение. Технология молекулярного наплавления (МН), за рубежом известная как Atomic Layer Deposition (ALD), является, по оценкам зарубежных специалистов, наиболее быстро растущей среди технологий электронной промышленности [1]. Несомненный интерес вызывает возможность низкотемпературного синтеза пленок SiO₂ на кремниевых подложках методом МН и сравнение их характеристик с пленками SiO₂, полученными промышленным термическим окислением кремния.

Слои оксида кремния методом МН были синтезированы в пионерских работах отечественных исследователей [2,3]. В качестве прекурсоров в этих работах использовались тетрахлорид кремния и вода по схеме:



Позже были опубликованы работы зарубежных коллег с подобными исследованиями [4,5]. Общим недостатком этих исследований была плохая воспроизводимость результатов, которая сильно зависела от технологических условий синтеза, используемого оборудования и режимов синтеза. Кроме того, во всех публикациях отмечалась низкая „скорость роста“ слоев (growth per cycle) с применением указанных прекурсоров. Как известно, поверхность кремния, подвергнутая гидроксилированию в „мягких“ условиях реакторов для МН покрывается Si–OH группами. Благодаря присутствию матрицы кристаллического кремния, на которой лежит слой реального оксида, эти функциональные группы могут обладать пониженными протонно-донорными свойствами. Как следствие, хемосорбция молекул тетрахлорида кремния с последующим превращением и образованием промежуточного аддукта затруднена, что приводит к снижению толщины слоя за один цикл МН. Эти причины мешали широкому практическому применению слоев оксида кремния, хотя востребованность их была высокой, особенно, учитывая низкие температуры синтеза, по сравнению с термическим окислением кремния. Температура синтеза диэлектрика — очень важный параметр технологии, используемой в электронной промышленности. Он влияет, в частности, на так называемую разгонку легирующей примеси в подложке интегральных схем в процессе синтеза диэлектрического слоя. Для увеличения „скорости роста“ были предложены способы повышения протоннодонорных свойств и улучшения реакционной способности функциональных групп путем обработки подложки протонноакцепторами [6,7]. Такой

процесс позволял изменить температурный диапазон синтезируемых слоев и повысить толщину слоя за один цикл МН („скорость роста“). Однако полученные результаты не привели к заметному прорыву в качестве пленок оксида кремния. Особенно это было заметно в сохранении высокой плотности поверхностных состояний (ПС) на интерфейсе кремний-синтезируемый слой. Этот недостаток снижал преимущества низкотемпературного синтеза. В последние годы была предложена каталитическая схема синтеза слоев оксида кремния [8,9], которая привлекла внимание производителей сверхбольших интегральных схем (СБИС). Особенностью предложенного процесса является его соответствие одному из принципов МН, гарантирующих самозавершение процесса после цикла МН. Отличие данной схемы реакции состоит в большой относительной толщине слоя за один цикл, объясняющейся каталитическим процессом полимеризации неорганического слоя.

2. Методика эксперимента

В данной работе синтез пленок проводился путем чередования подачи паров прекурсоров с промежуточным удалением продуктов реакции и избыточных паров прекурсоров при температуре 230°C. В работе были проведены исследования с использованием методов катодолуминесценции (КЛ) и оптического отражения пленок SiO₂, полученных низкотемпературным методом МН, и сравнение их электрофизических характеристик с пленками SiO₂, полученными термическим окислением (ТО) кремния.

Рост пленок SiO₂ методом МН осуществлялся на установке „Солар МН“ российского производства при температуре подложки 230°C на монокристаллических кремниевых пластинах *p*-типа ($N_A = 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и на пластинах с термическим слоем SiO₂ (окисление в паре воды при 850°C, толщина окисла 42 нм) с использованием прекурсоров — триметилалюминия и трис(*терт*-бутокси)силанола. Толщина диэлектрических слоев определялась эллипсометрическим методом. Неоднородность пленок по толщине не превышала 5 нм. Качество синтезированных структур контролировалось методами сканирующей электронной (SEM), ионной (SIM) микроскопии и рентгеновского микроанализа. По данным рентгеновского микроанализа, полученные пленки по составу представляли собой стехиометрический диоксид кремния. Для исследования КЛ использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации катодолуминесценции Gatan MonoCL3+. Регистрация спектров КЛ проводилась в диапазоне 250–800 нм в режиме непрерывного сканирования электронным пучком поверхности образца. Каждый спектр регистрировался на новом месте образца. Ширина области сканирования 30 мкм, время регистрации одной точки на спектре 1 с, спектральное разрешение — 2 нм, энергия электронов, воз-

буждающих люминесценцию, составляла 3 или 5 кэВ, ток пучка составлял 2–11 нА. Спектры отражения снимались на спектрофотометре Lambda 1050 с аналитическим модулем — 150 мм интегрирующей сферой. При этом использовались слои SiO₂, толщина которых исключала наличие первого интерференционного минимума в пределах диапазона измерений (250–800 нм).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для выявления наличия дефектов, оценки их концентрации формируемого методом МН окисного слоя различной толщины был использован метод КЛ, успешно апробированный нами ранее [10–12]. Спектры КЛ структур Si–SiO₂, полученных методами ТО и МН, приведены на рис. 1. Анализ данных спектров показал возможность их аппроксимации единым набором гауссовых распределений с фиксированным энергетическим положением и дисперсией характеристических полос. В результате выявлено наличие характеристических полос люминесценции, максимумы которых соответствуют: 1.66, 1.90, 2.20, 2.60, 2.85, 3.30, 3.60, 3.90 и 4.35 эВ (погрешность 0.06 эВ). Пример такой аппроксимации приведен на рис. 2 для структуры Si–SiO₂ с толщиной окисного слоя 72 нм, полученной методом МН.

Анализируя зависимость интенсивности характеристических полос от толщины формируемого методом МН слоя, отметим неизменность полосы КЛ в области 4.35 эВ. Остальные полосы КЛ можно разделить на две группы: полосы (1.66, 1.90, 2.20, 3.60 и 3.90 эВ), интенсивность которых увеличивается в ~ 4 раза; и полосы (2.60, 2.85 и 3.30 эВ), интенсивность которых растет в 7–8 раз (рис. 3). Отметим, что полосы КЛ 1.66 и 3.3 эВ практически линейно зависят от толщины окисного слоя.

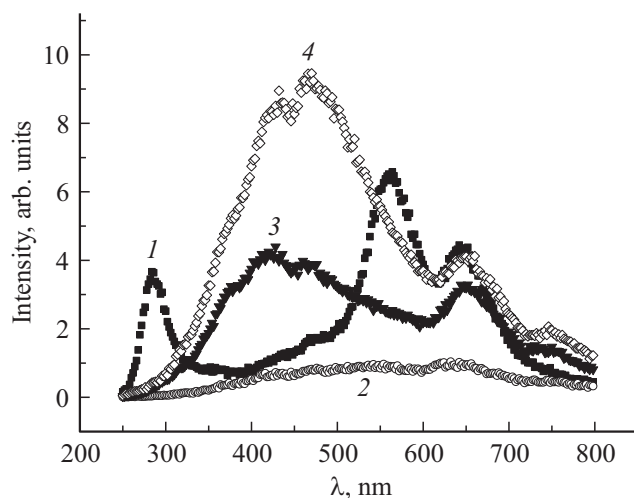


Рис. 1. Спектр КЛ структур Si–SiO₂, полученных методами ТО (1) и МН (2–4). Толщины окисных слоев, нм: 1 — 42, 2 — 30, 3 — 72, 4 — 122.

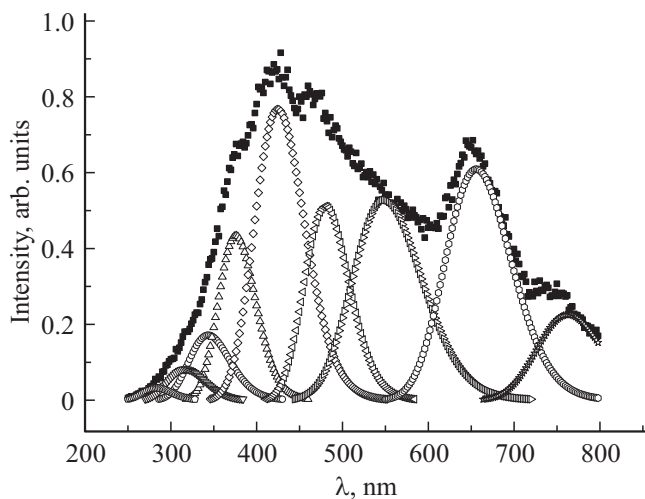


Рис. 2. Пример аппроксимации спектра КЛ структуры Si-SiO₂, полученной методом МН.

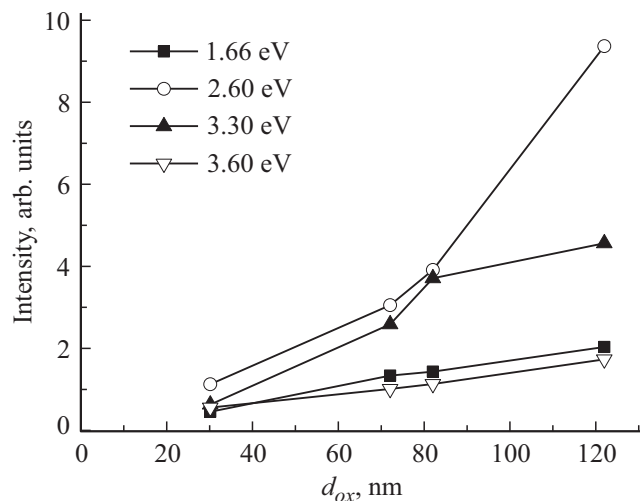


Рис. 3. Зависимость интенсивности характеристических полос КЛ структур Si-SiO₂, полученных методом МН, от толщины формируемого слоя SiO₂.

В случае термически сформированных структур Si-SiO₂ интенсивность характеристических полос КЛ в спектральной области 2.5–3.5 эВ изменяется не более чем в 3 раза в данном диапазоне толщин окисного слоя [10].

Как было установлено ранее, наличие характеристических полос в спектре КЛ структур Si-SiO₂ связано с наличием в окисном слое собственных дефектов и примесей [10]. Согласно имеющимся литературным данным, полоса КЛ в области 1.66 эВ связывается с избыточным кремнием в окисном слое [13], полоса в области 1.9 эВ — с наличием силанольных групп в окисном слое [10,12], а полоса в области 3.3 эВ — с примесным углеродом [13]. Природа характеристических полос, расположенных в спектральной области 2.5–3.5 эВ, к настоящему времени окончательно не установлена, но

связывается с кислородно-дефицитными дефектами типа O₃≡Si-Si≡O₃ и/или O₂=Si (силиленовый центр) [12].

Таким образом, формирование слоя SiO₂ методом МН, с использованием указанных выше прекурсоров, происходит в условиях явного дефицита кислорода. Это проявляется в образовании избыточного кремния и кислородно-дефицитных дефектов типа O₃≡Si-Si≡O₃ и/или O₂=Si. При этом отсутствие характерной для спектров КЛ структур Si-SiO₂ полосы в области 4.35 эВ в этом случае связано с самопоглощением выходящего излучения. Подтверждением этого служат спектры КЛ, полученные на двухслойных структурах, в которых слой, формируемый методом МН, наносился на предварительно термически окисленную кремниевую подложку (рис. 4). Приведенные на рис. 4 спектры КЛ свидетельствуют о значительном поглощении полосы КЛ 4.35 эВ (285 нм), присущей термически сформированному окисному слою при увеличении толщины формируемого методом МН окисного слоя до значений, превышающих 80 нм. Отметим, что наличие подобного центра поглощения в SiO₂ связывается с избытком кремния и/или наличием дефектов, обусловленных недостатком кислорода [12–14].

Еще одним отличием слоев SiO₂, сформированных методом МН по каталитической технологии, от термически полученных окисных слоев являются значения диэлектрической проницаемости, полученные на основании измерений высокочастотных вольт-фарадных характеристик (ВФХ) на частоте 1 МГц. В области малых толщин окисного слоя (до 30 нм) значение относительной диэлектрической постоянной меньше, чем в случае термически сформированного окисного слоя, для которого характерно значение 3.9 независимо от способа формирования. Это обстоятельство связано, по-видимому, с пористостью окисного слоя в области малых толщин. Для толщин окисного слоя, больших 60 нм, величина

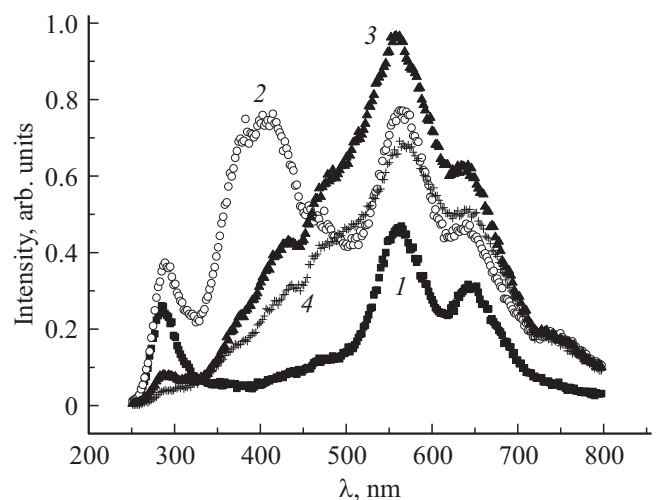


Рис. 4. Спектры КЛ структур Si-SiO₂^{TO}-SiO₂^{MH}. Толщина окисного слоя, сформированного методом МН, нм: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 75, 4 — 100.

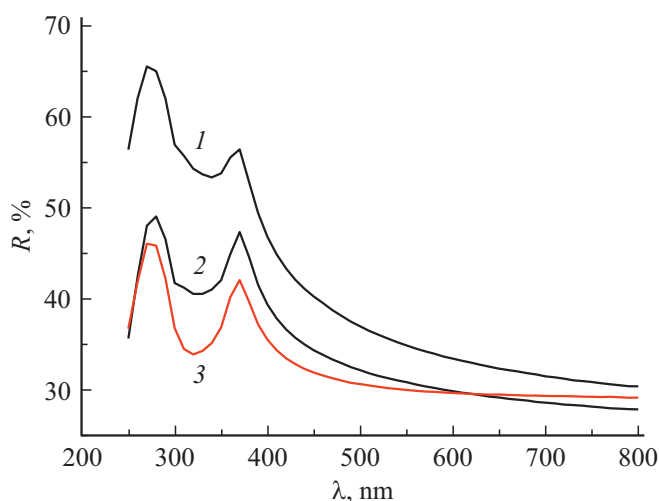


Рис. 5. Спектры отражения монокристаллического кремния (1) и структур Si–SiO₂, полученных методом МН (2) и методом термического окисления (3). Толщины окисных слоев 20 и 32 нм соответственно.

относительной диэлектрической проницаемости составила (6.4 ± 0.2) . Высокие значения относительной диэлектрической постоянной в этом случае могут быть следствием наличия в окисном слое структурных единиц оксида алюминия. Отметим, что формирование слоя SiO₂ на поверхности монокристаллического кремния методом МН по каталитической технологии проявляется в минимальном нарушении кристалличности используемой кремниевой подложки. Это наглядно следует из зависимости коэффициента отражения света R от длины волны для структур Si–SiO₂, полученных по разным технологиям (рис. 5).

Как видно на рис. 5, коэффициент отражения структуры, полученной методом МН, практически во всем спектральном диапазоне превышает коэффициент отражения для термически сформированной структуры и полностью повторяет все спектральные особенности коэффициента отражения для монокристаллического кремния. Это свидетельствует о минимальной деструкции приповерхностной области кремния и границы Si–SiO₂ в случае использования низкотемпературного метода МН для формирования окисного слоя. Подтверждением этого служит, как следует из измерений высокочастотных ВФХ, меньшая величина интегральной плотности ПС на границе полупроводник-диэлектрик в случае формирования окисного слоя методом МН по сравнению с термическим окислением. Меньшая величина коэффициента отражения по сравнению с кремнием в этом случае объясняется наличием дополнительной границы воздух–SiO₂.

Проведенные исследования пленок SiO₂, полученных методом МН, показали перспективность применения метода КЛ для характеристики сверхтонких слоев, полученных на поверхности кремния. Полученные результаты позволяют предположить формирование высокока-

чественных характеристик интерфейса Si–SiO₂, синтезированных методом МН с использованием трис(*терт*-бутокси)силанола в качестве одного из прекурсоров и триметилалюминия в качестве второго прекурсора. Возможной причиной, объясняющей сравнительно высокие параметры интерфейса изученных образцов, относительно термического оксида и оксида кремния, полученного в „хлоридном“ процессе, является формирование на первой полуреакции цикла МН тонкого субмонослойного покрытия оксида алюминия. Полученный результат подтверждает проведенные исследования на подложках из арсенида галлия [15]. Кроме низкой температуры формирования интерфейса, метод МН обеспечивает наиболее деликатный, т. е. не сопряженный с заметным механическим или полевым воздействием, способ наращивания диэлектрических слоев и позволяет его использовать для укрепления изоляции квазимонослойного гетероперехода, образовавшегося при нитридной пассивации арсенида галлия. Как было показано ранее в работе [16], именно интерфейс определяет величину слоя обеднения d_{scr} который быстро растет с температурой из-за мышьяковых вакансий вблизи поверхности GaAs.

4. Заключение

Подводя итог проведенным исследованиям можно заключить, что использование метода МН позволяет получать структуры Si–SiO₂ с толщиной окисного слоя ~ 40 нм, не уступающие по структурным характеристикам объема окисного слоя, термически сформированным структурам и даже превосходящим их по качеству переходного слоя кремний-оксид (меньшая деструкция приповерхностной области кремния, меньшая плотность поверхностных состояний).

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ „Междисциплинарный центр по направлению нанотехнологии“, „Инновационные технологии композитных наноматериалов“, „Оптические и лазерные методы исследования вещества“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Global Industry Analysis Size Share Growth Trends and Forecast 2016–2024*. www.transparencymarketresearch.com/sample/sample.php?flag=B&rep_id=8512
- [2] Г.В. Свешникова, С.И. Кольцов, В.Б. Алесковский. ЖПХ, **43**, 430 (1970).
- [3] В.Е. Дрозд. Автореф. канд. дис. (Л., ЛГУ, 1978).

- [4] S.M. George, O. Sneh, A.C. Dillon, M.L. Wise, A.W. Ott. Appl. Surf. Sci., **82**, 460 (1994).
- [5] O. Sneh, M.L. Wise, A.W. Ott, S.M. George. Surf. Sci., **334**, 135 (1995).
- [6] А.Л. Егоров, Ю.К. Ежовский. ЖПХ, **57**, 738 (1984).
- [7] В.А. Тертых, Л.А. Белякова. *Химические реакции на поверхности кремнезема* (Киев, Наук. думка, 1991).
- [8] В.В. Burton, М.Р. Boleslawski, А.Т. Desombre, S.M. George. Chem. Mater., **20**, 7031 (2008).
- [9] D. Hausmann, J. Becker, Sh. Wang, R.G. Gordon. Science, **298**, 402 (2002).
- [10] А.Р. Варабан, V.A. Dmitriev, V.E. Drozd, V.A. Prokofiev, S.N. Samarin, E.O. Filatova. J. Appl. Phys., **119**, 055307-5 (2016).
- [11] А.П. Барабан, А.А. Селиванов, В.А. Дмитриев, А.В. Дрозд, В.Е. Дрозд. Письма ЖТФ, **45** (6), 13 (2019).
- [12] А.Р. Варабан, S.N. Samarin, V.A. Prokofiev, V.A. Dmitriev, А.А. Selivanov, Y. Petrov. J. Luminesc., **205**, 102 (2019).
- [13] А.П. Барабан, Д.В. Егоров, Ю.В. Петров, Л.В. Милоглядова. Письма ЖТФ, **30** (2), 1 (2004).
- [14] А.П. Барабан, Ю.В. Петров. ФТТ, **48** (5), 909 (2006).
- [15] Н.А. Семушкина, В.М. Марахонов, Р.П. Сейсян. ФТП, **10** (3), 490 (1976).
- [16] В.З. Куракина, В.М. Марахонов, Р.П. Сейсян. Электрон. техн. Материалы, **11**, 113 (1973).

Редактор А.Н. Смирнов

Features of SiO₂ layers synthesized on silicon by molecular layer deposition

A.P. Barabana¹, E.A. Denisova,¹ V.A. Dmitrieva¹,
A.V. Drozd,¹ V.E. Drozda,¹ A.A. Selivanova,¹
R.P. Seisyan²

¹ St. Petersburg State University,
199034 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The paper compares the characteristics of silicon oxide layers obtained by various technological methods. It is shown that the catalytic method of obtaining silicon oxide layers by molecular layering has a number of advantages. The main ones are low growth temperature, high-quality interface with silicon substrate and high growth rate of films. Studies by cathodoluminescence allowed to evaluate the structural quality of silicon oxide layers obtained by molecular layering, and confirmed the idea of its possibilities for obtaining high-quality films of silicon oxide for wide practical application.