

СТЕХИОМЕТРИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ЛУЧЕВЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Е. В. Телеш^{*}, А. П. Достанко, О. В. Гуревич

УДК 621.793.7

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, Минск, ул. П. Бровки, 6, Беларусь; e-mail: eteleash@mail.ru

(Поступила 13 июля 2017)

С применением инфракрасной спектроскопии исследован состав SiO_x -пленок, полученных ионно-лучевым распылением (ИЛР) кремневой и кварцевой мишеней. Пленки толщиной 150—390 нм формировали на подложках из кремния. Установлено, что увеличение парциального давления кислорода в рабочем газе, повышение температуры подложки и наличие положительного потенциала на мишени при реактивном ИЛР кремния приводят к смещению основной полосы поглощения ν_{as} в высокочастотную область и росту композиционного индекса от 1.41 до 1.85. При ИЛР кварцевой мишени стехиометрия пленок ухудшается с увеличением энергии распыляющих ионов аргона, что может быть связано с ростом скорости нанесения. Увеличение тока термоэлектронного компенсатора, повышение температуры подложки и добавка кислорода способствуют формированию SiO_x -пленок с улучшенной стехиометрией.

Ключевые слова: ионно-лучевое распыление, пленки диоксида кремния, ИК спектроскопия, стехиометрия состава.

We used infrared spectrometry to study the composition of SiO_x films obtained by the method of ion-beam sputtering (IBS) of silicon and quartz targets. Films of 150–390 nm were formed on silicon substrates. It was found that an increase in the partial pressure of oxygen in the working gas, an increase in the temperature of the substrate, and the presence of a positive potential on the target during the reactive IBS of silicon led to a shift in the main absorption band of ν_{as} to the high-frequency region and an increase in the composite index from 1.41 to 1.85. During the IBS of a quartz target the stoichiometry of the films deteriorates with the increase of the energy of the sputtering argon ions. It can be due to increasing the deposition rate. An increase in the current of the thermionic compensator, an increase in the substrate temperature, and the addition of oxygen contributed to the formation of SiO_x films with improved stoichiometry.

Keywords: ion-beam sputtering, silicon dioxide films, IR spectroscopy, composition stoichiometry.

Введение. Тонкие пленки диоксида кремния обладают высокими диэлектрическими и оптическими характеристиками и находят широкое применение в микро- и оптоэлектронике в качестве изоляционных, пассивирующих, защитных покрытий, тонкопленочных световодов, а также в разнообразных оптических покрытиях как материал с низким коэффициентом преломления. Нестехиометрический состав диэлектрика приводит к росту плотности поверхностных состояний на границе раздела SiO_2 /полупроводник, увеличивает токи утечки и частотную дисперсию диэлектрической проницаемости, снижает электрическую прочность и удельное объемное сопротивление [1—3]. Это вызывает гистерезис C - V -характеристик, гистерезис стоковых характеристик полевых транзисторов, ухудшение параметров конденсаторных структур и т. д. Стехиометрия пленок SiO_2 оказывает влияние на оптические характеристики — коэффициенты преломления, поглощения и пропускания, а также на такие свойства, как световые потери, стойкость к лазерному разрушению [4—8], поэтому проблема формирования диэлектрических слоев стехиометрического состава весьма актуальна.

STOICHIOMETRY OF SILICON DIOXIDE FILMS OBTAINED BY ION-BEAM SPUTTERING

E. V. Teleash^{*}, A. P. Dostanko, O. V. Gurevich (Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Str., Minsk, 220013, Belarus; e-mail: eteleash@mail.ru)

Для нанесения пленок SiO_2 в основном применяются электронно-лучевое и лазерное испарение [9, 10], диодное [11], магнетронное [12], ионно-лучевое распыление (ИЛР) [13, 14], химическое осаждение из газовой фазы с различными способами стимуляции [15, 16] и др. При получении SiO_2 используется испарение кварца или кремния в вакууме. В последнем случае формирование пленок осуществляется в атмосфере кислорода. Эти методы позволяют получать стехиометричные по составу покрытия с высокой скоростью нанесения. Однако испарение не обеспечивает высоких плотности и адгезии пленок.

Формирование пленок SiO_2 диодным распылением основано на бомбардировке ионами газа катода-мишени, в качестве которого применяется как кремний, так и кварц. К катоду прикладывается высокочастотное (ВЧ) напряжение. При формировании пленок из кремния в качестве рабочего газа используется смесь аргона и кислорода. Преимущества диодного распыления — высокие равномерность по толщине и адгезия покрытий, недостатки — низкая скорость нанесения, воздействие вторичных электронов на подложки, высокое рабочее давление.

Магнетронное распыление относится к системам распыления диодного типа с аномально тлеющим разрядом. Высокая скорость распыления достигается увеличением плотности ионного тока у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля. Для получения пленок SiO_2 применяется реактивное и обычное ВЧ магнетронное распыление как кварцевой, так и кремниевой мишени.

Технология ИЛР заключается в бомбардировке кремниевой или кварцевой мишени пучком ионов аргона и кислорода с энергией до 5 кэВ. Преимущества ИЛР — пространственное разделение области генерации плазмы и области конденсации материала, высокая чистота пленок из-за снижения рабочего давления, высокая адгезия покрытий к подложкам, минимальное воздействие вторичных электронов на подложки.

ИК спектральный анализ — один из основных методов исследования состава пленок диоксида кремния [17]. Критерием стехиометричности пленок является положение в ИК спектре пропускания основной полосы ν_{as} , соответствующей валентным антисимметричным колебаниям $\text{Si} \leftarrow \text{O} \rightarrow \text{Si}$: чем выше частота этих колебаний, тем состав пленки ближе к стехиометрическому.

Исследование свойств пленок SiO_x , полученных реактивным ВЧ диодным распылением кремния, показывает, что сдвиг основной полосы в высокочастотную область наблюдается при снижении скорости нанесения, уменьшении парциального давления кислорода в рабочем газе и росте температуры подложки $T_{\text{п}}$ [18]. Это связано с увеличением плотности пленок, уменьшением пористости и содержания влаги. Повышение $T_{\text{п}}$ от 373 до 723 К при распылении кварцевой мишени приводит к увеличению частоты от 1057 до 1072 см^{-1} .

Исследования стехиометрии пленок SiO_x , полученных ВЧ магнетронным распылением кварца, показывают, что основная полоса находится при 1060 см^{-1} [19]. Пленки наносятся на холодную подложку. Отжиг при 1473 К приводит к смещению полосы в высокочастотную область до 1080 см^{-1} . Авторы [20] использовали реактивное ВЧ магнетронное распыление кремния также на холодную подложку. При токе разряда 1.5 А и напряжении на мишени 500 В получены пленки состава $\text{SiO}_{1.87}$.

При реактивном ИЛР кремния ионами аргона и кислорода с энергией 1 кэВ и ионным током 6.85 мА получены пленки состава $\text{SiO}_{1.85}$ [13]. Парциальное давление кислорода $P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ Па, $T_{\text{п}} = 823$ К, скорость нанесения $V_{\text{н}} = 0.035$ нм/с. При $V_{\text{н}} = 0.0018$ —0.029 нм/с получены пленки со стехиометрическим составом. Пленки диоксида кремния, полученные ИЛР кварцевой мишени ионами аргона с энергией 1.4 кэВ и ионным током 25—40 мА, имели основную полосу поглощения на частоте 1050 см^{-1} [21]. Пленки со скоростью 0.09—0.11 нм/с наносились на холодные подложки. В [22] исследована стехиометрия SiO_x -пленок, полученных ИЛР мишени, изготовленной из чистого (99.9984 %) кварца. Энергия распыляющих ионов ~4 кэВ, ток ионного пучка 200 мА, $T_{\text{п}} = 473$ К. Установлено, что положение полосы ν_{as} сложным образом зависит от содержания кислорода в рабочем газе. При оптимальном (8 %) содержании кислорода получены пленки состава $\text{SiO}_{1.92}$.

Таким образом, практически отсутствуют сведения о влиянии на стехиометрию SiO_x -пленок различных технологических факторов (энергии распыляющих ионов, степени компенсации положительного заряда мишени, температуры подложки) при ИЛР кварцевой мишени, а также о влиянии состава рабочего газа, температуры подложки при реактивном ИЛР мишени из кремния. В настоящей работе исследовано влияние вышеуказанных факторов на положение основной полосы поглощения ν_{as} при ИЛР кварцевой и кремниевой мишеней.

Методика эксперимента. Для формирования SiO_x -пленок использован ионный источник на основе ускорителя с анодным слоем. В качестве материала мишеней служили кварц (ТУ 0284409-108-85) и кремний поликристаллический КП-4. Пленки наносились на полированные с двух сторон подложки из монокристаллического кремния КДБ-10. Рабочие газы — аргон ГОСТ 10157-73 и кислород ГОСТ 6331-78. Термоэлектронный компенсатор изготовлен из вольфрамовой проволоки длиной 12 мм и диаметром 0.4 мм. Толщина пленок определена с помощью микроскопа МИИ-4: 220—390 нм при реактивном ИЛР и 150—250 нм при ИЛР кварца. ИК спектры измерены на FTIR спектрометре Vertex 70 в диапазоне 400—1500 см^{-1} . Композиционный индекс x определен по зависимости, полученной в [22]. Зависимость x от частоты ν_{as} построена на основе анализа ИК спектров аморфных SiO_x -пленок различного состава, полученных вакуумным испарением [23].

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлены результаты формирования SiO_x -пленок реактивным ИЛР мишени из кремния. Для всех образцов ускоряющее напряжение на аноде ионного источника $U_a = 3.0$ кВ. На рис. 1 представлены спектры пропускания пленок, полученных при $T_{\text{п}} = 313$ К и разных парциальных давлениях кислорода P_{O_2} . В спектре присутствуют три характерные полосы поглощения пленок SiO_2 : $\nu_{\text{as}} = 1085$ см^{-1} , соответствующая валентным антисимметричным колебаниям $\text{Si} \leftarrow \text{O} \leftarrow \text{Si}$; $\nu_s = 800$ см^{-1} , соответствующая валентным симметричным колебаниям $\text{Si} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{Si}$; $\delta_{\text{as}} = 450$ см^{-1} , соответствующая деформационным дважды вырожденным колебаниям $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Также имеются четко выраженная полоса ~ 607 см^{-1} и небольшое поглощение на 568, 740, 890, 1107 и 1302 см^{-1} . Это полосы поглощения кремния [24]. Небольшая полоса поглощения на частоте ~ 515 см^{-1} обусловлена наличием примеси кислорода в кремниевой подложке.

Установлено, что увеличение парциального давления кислорода в рабочем газе от $1.33 \cdot 10^{-2}$ до $3.99 \cdot 10^{-2}$ Па приводит к смещению основной полосы в высокочастотную область и росту композиционного индекса x с 1.41 до 1.77 (табл. 1). Дальнейшее увеличение P_{O_2} не вызывает повышения x .

Т а б л и ц а 1. Результаты формирования SiO_x -пленок реактивным ионно-лучевым распылением мишени из кремния

Образец	d , нм	I_m , мА	$V_{\text{н}}$, нм/с	P_{O_2} , Па	$T_{\text{п}}$, К	U_m , В	ν_{as} , см^{-1}	x
1	265	66	0.63	$1.33 \cdot 10^{-2}$	313	—	1023	1.41
2	250	60	0.60	$2.66 \cdot 10^{-2}$	313	—	1053	1.70
3	220	60	0.47	$3.99 \cdot 10^{-2}$	313	—	1059	1.77
4	220	60	0.40	$5.32 \cdot 10^{-2}$	313	—	1059	1.77
5	340	70	0.47	$3.33 \cdot 10^{-2}$	373	—	1060	1.78
6	390	65	0.53	$3.33 \cdot 10^{-2}$	473	—	1067	1.83
7	340	70	0.47	$3.33 \cdot 10^{-2}$	573	—	1070	1.85
8	370	70	0.51	$3.33 \cdot 10^{-2}$	393	35	1062	1.80
9	420	72	0.50	$3.33 \cdot 10^{-2}$	383	70	1055	1.72

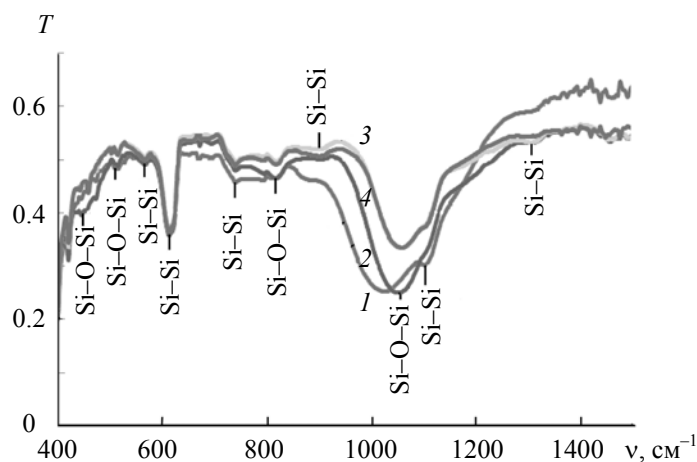


Рис. 1. Спектры пропускания SiO_x -пленок, полученных реактивным ИЛР при парциальных давлениях кислорода: $1.33 \cdot 10^{-2}$ (1), $2.66 \cdot 10^{-2}$ (2), $3.99 \cdot 10^{-2}$ (3) и $5.32 \cdot 10^{-2}$ Па (4)

При повышении P_{O_2} также уменьшается полуширина основного максимума поглощения в два раза, что свидетельствует о росте содержания кислорода, упорядочении микроструктуры пленки диэлектрика и может быть связано с уменьшением скорости нанесения последней, так как ионы кислорода имеют меньшую массу по сравнению с ионами аргона и, соответственно, меньший коэффициент распыления. SiO_x -пленки получены при разной температуре T_{II} , а также при наличии положительного потенциала на мишени U_M . Нанесение пленок на нагретую подложку способствует росту композиционного индекса до 1.85 при $T_{II} = 573$ К, так как нагрев способствует образованию химических связей между кремнием и кислородом, улучшению структуры пленки, десорбции атомов аргона.

При наличии U_M создаются условия для возникновения дополнительного плазменного разряда в промежутке мишень—корпус ионного источника. Разряд приводит к дополнительному возбуждению рабочего газа с образованием метастабильных возбужденных молекул, диссоциации молекул рабочего газа с образованием радикалов, диссоциации с захватом электрона и образованием отрицательного иона и радикала, ионизации с образованием положительных ионов и дополнительных электронов. Все эти процессы также способствуют возникновению дополнительных химических связей между кремнием и кислородом даже при низких T_{II} [25]. Так, при $T_{II} = 393$ К и $U_M = 35$ В удалось получить пленку состава $SiO_{1.8}$. Однако при $U_M = 70$ В стехиометрия ухудшается ($x = 1.72$). В процессе нанесения на поверхности конденсата наблюдаются искровые разряды, которые приводят к образованию пористой и дефектной структуры SiO_x -пленок. Это подтверждается увеличением полуширины основного максимума поглощения (рис. 2).

При формировании SiO_x -пленок ИЛР кварцевой мишени варьировались U_a , P_{O_2} , T_{II} и ток термоэлектронного компенсатора I_K . Результаты приведены в табл. 2. На рис. 3 представлены ИК спектры пропускания SiO_x -пленок, полученных при разных режимах. В спектрах обнаружены такие же полосы поглощения, что и для пленок, полученных реактивным ИЛР кремния.

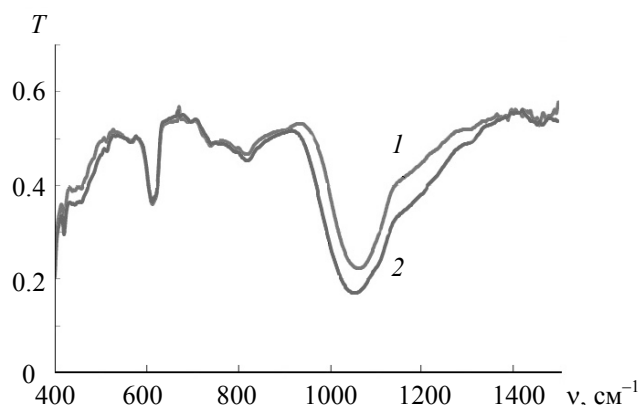


Рис. 2. Спектры пропускания пленок, полученных реактивным ИЛР при $U_M = 35$ (1) и 70 В (2)

Т а б л и ц а 2. Результаты формирования SiO_x -пленок ИЛР мишени из кварца

Образец	d , нм	U_a , кВ	I_K , А	V_{II} , нм/с	P_{O_2} , Па	T_{II} , К	v_{as} , см ⁻¹	x
1	250	2.0	12	0.46	—	343	1060	1.78
2	330	3.5	13	0.63	—	360	1056	1.74
3	170	3.0	10	0.46	—	333	1050	1.68
4	220	3.0	13	0.60	—	350	1054	1.71
5	200	3.0	12	0.42	$6.65 \cdot 10^{-3}$	343	1057	1.74
6	200	3.0	12	0.39	$1.19 \cdot 10^{-2}$	343	1057	1.74
7	150	3.0	0	0.28	—	313	1038	1.56
8	270	3.0	11	0.61	—	345	1053	1.70
9	360	3.0	8	0.45	—	337	1052	1.68
10	310	3.0	5	0.43	—	320	1049	1.66
11	340	2.5	13	0.52	—	350	1060	1.77
12	340	1.5	13	0.42	—	365	1062	1.79
13	330	3.0	13	0.57	—	523	1066	1.83
14	350	3.0	13	0.58	—	613	1068	1.84

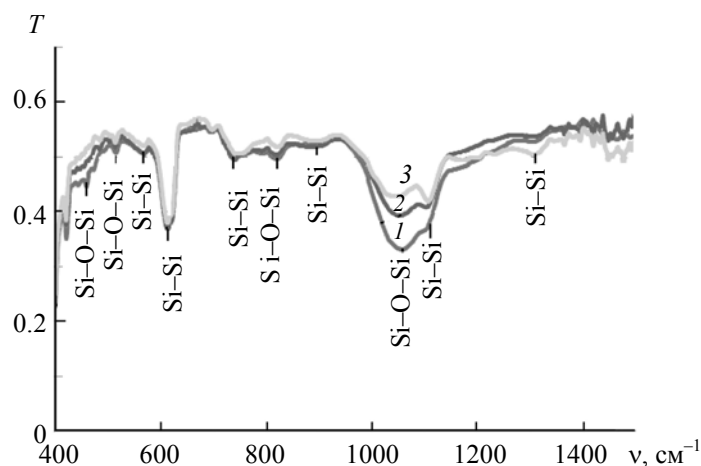


Рис. 3. Спектры пропускания SiO_x -пленок, полученных ИЛР кварцевой мишени:
1 — $U_a = 2.0$ кВ, $I_k = 12$ А; 2 — $U_a = 3.5$, $I_k = 13$ А; 3 — $U_a = 3.0$, $I_k = 10$ А

Установлено, что стехиометрия пленок ухудшается с ростом U_a , т. е. с увеличением энергии распыляющих ионов аргона. Это может быть связано с повышением V_n в ~ 1.5 раза при увеличении U_a от 1.5 до 3.5 кВ (рис. 4, а). Более высокая скорость нанесения V_n приводит к формированию конденсатов с менее плотной структурой, что вызывает снижение x . Это подтверждается и увеличением полуширины основного максимума поглощения на 52 %. На рис. 4, б приведена зависимость x от I_k при $U_a = 3.0$ кВ. Отсутствие компенсации положительного заряда на мишени приводит к $x = 1.56$. Такое существенное ухудшение стехиометрии может быть связано с наличием нескомпенсированного заряда в пленке, что приводит к пробое диэлектрика и возникновению пор и неоднородностей в его структуре. Увеличение I_k способствует росту x вплоть до 1.72. Похожие результаты получены при ИЛР диэлектрических мишеней из Al_2O_3 и LiNbO_3 [26]. Установлено, что отсутствие заряда на мишени способствует формированию высококачественных пленок со стехиометричным составом.

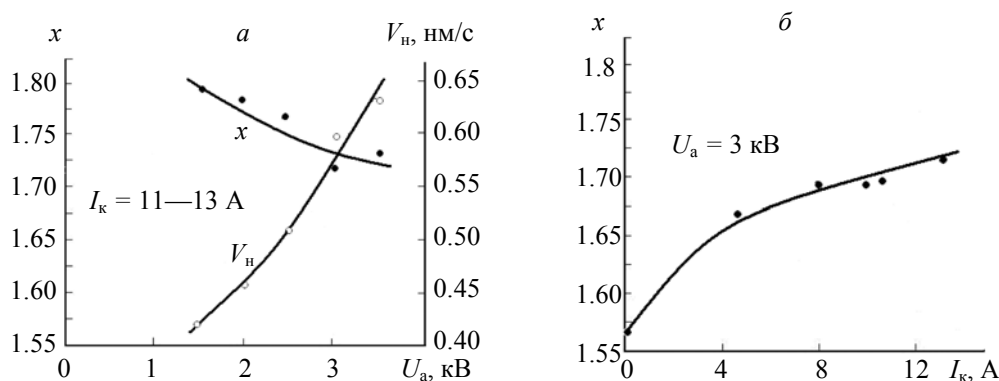


Рис. 4. Зависимости x и V_n от ускоряющего напряжения (а) и x от тока компенсатора (б)

Добавка кислорода к аргону (7.8 и 18 %) практически не влияет на частоту и полуширину основного максимума поглощения. Это не согласуется с результатами, когда добавка 8 % кислорода позволяет достичь $x = 1.92$ [22]. Отметим, что такой результат получен при $T_n = 473$ К. В наших исследованиях увеличение T_n способствует формированию пленок с плотной структурой и хорошей стехиометрией ($\text{SiO}_{1.85}$). Добавка кислорода (7.8 %) при нанесении пленок при $T_n = 473$ К, $U_a = 2$ кВ и $I_k = 13$ А приводит к увеличению композиционного индекса до 1.88.

Закключение. Исследования стехиометрии SiO_x -пленок с применением ИК спектроскопии показывают, что состав пленок определяется многими факторами. При реактивном ионно-лучевом распылении кремниевой мишени увеличение парциального давления кислорода в рабочем газе, повышение температуры подложки и наличие положительного потенциала на мишени приводят к смеще-

нию основной полосы поглощения ν_{as} в высокочастотную область и увеличению композиционного индекса от 1.41 до 1.85. Рост парциального давления кислорода также вызывает уменьшение полуширины основного максимума поглощения, что свидетельствует об увеличении содержания кислорода и упорядочении структуры пленки диэлектрика. Установлено, что наличие положительного потенциала на мишени способствует улучшению стехиометрии SiO_x -пленок. При ионно-лучевом распылении кварцевой мишени стехиометрия пленок ухудшается с увеличением энергии распыляющих ионов аргона, что может быть связано с ростом скорости нанесения. Увеличение тока термоэлектронного компенсатора, повышение температуры подложки и добавка кислорода способствуют формированию SiO_x -пленок с улучшенной стехиометрией.

- [1] Н. А. Валишева, А. А. Гузев, А. П. Ковчавцев, Г. Л. Курышев, Т. А. Левцова, З. В. Панова. Микроэлектроника, **38**, № 2 (2009) 99—106
- [2] S.-I. Jun, T. E. McKnight, A. V. Melechko, M. L. Simpson, P. D. Rack. *Electr. Lett.*, **41**, N 14 (2005) 822—823
- [3] H. Faraby, M. Dibattista, P. R. Bandaru. *J. Appl. Phys.*, **116**, N 20, 204301 (2014)
- [4] A. Strass, P. Bieringer, W. Hansch, V. Fuenzalida, A. Alvarez, J. Luna, I. Martil, F.L. Martinez, I. Eisele. *Thin Solid Films*, **349** (1999) 135—146
- [5] S. A. Khodier, H. M. Sidki. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **12**, N 2 (2001) 107—109
- [6] H. Qi, M. Zhu, M. Fang, S. Shao, C. Wie, K. Yi, J. Shao. *High Power Laser Sci. Eng.*, **1**, N 1 (2013) 36—43
- [7] L. Galais, H. Krol, J. Y. Natoli, M. Commandre, M. Cathelinaud, L. Roussel, M. Leguime, C. Amra. *Thin Solid Films*, **515** (2007) 3830—3836
- [8] C. Wei, K. Yi, Z. Fan, J. Shao. *Appl. Opt.*, **51**, N 28 (2012) 6781—6788
- [9] D. I. Kushner, M. A. Hickner. *Langmuir*, **33**, N 21 (2017) 5261—5268
- [10] H.-D. Kurland, J. Grabow, C. Stötzl, F. A. Müller. *J. Ceram. Sci. Tech.*, **5**, N 4 (2014) 275—280
- [11] V. Bhatt, S. Chandra, S. Kumar, C. M. S. Reuthan, P. N. Dixit. *Indian J. Pure & Appl. Phys.*, **45** (2007) 377—381
- [12] W.-F. Wu, B.-S. Chio. *Semicond. Sci. Technol.*, **11** (1996) 1317—1321
- [13] I. Radović, Y. Serruys, Y. Limoge, M. Milosavljević, N. Romčević, N. Bibić. *Optoelectron. Adv. Mater., Rapid Commun.*, **1**, N 5 (2007) 247—251
- [14] Е. В. Телеш, Н. К. Касинский, В. С. Томаль. *Вестн. ПГУ*, № 4 (2012) 121—127
- [15] P. Rüffer, A. Heft, R. Linke, T. Struppert, B. Grünler. *Surface and Coatings Technol.*, **232** (2013) 582—586
- [16] J.-K. Kim, S.-H. Jeong, B.-S. Kim, S.-H. Shim. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37** (2004) 2425—2441
- [17] Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. *Физические методы исследования в химии*, Москва, Мир (2006) 199—214
- [18] W. A. Pliskin. *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**, N 5 (1977) 1064—1081
- [19] M. Misawa, Y. Kobayashi, K. Suzuki. *Proc. Int. Ion Engineering Congress, ISIAT'83 & IPAT'83*, Kyoto (1983) 957—962
- [20] D. S. Veselov, Yu. A. Voronov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **747** (2016) 012022
- [21] G. Emiliani, S. Scaglione. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, N 4 (1987) 1824—1827
- [22] А. П. Достанко, Е. С. Акулич, В. Я. Ширипов, С. А. Соболев. *Журн. прикл. спектр.*, **50**, № 3 (1989) 436—439 [A. P. Dostanko, E. S. Akulich, V. Ya. Shiripov, S. A. Sobolev. *J. Appl. Spectr.*, **50** (1989)]
- [23] A. L. Shabalov, M. S. Feldman. *Thin Solid Films*, **110**, N 3 (1983) 215—224
- [24] I. W. Boyd, J. B. Wilson. *J. Appl. Phys.*, **53**, N 6 (1982) 4166—4172
- [25] А. П. Достанко, С. М. Аваков, Л. П. Ануфриев, С. В. Бордусов, Д. А. Голосов, С. М. Завадский, Н. С. Ковальчук, А. О. Коробко, В. Л. Ланин, С. И. Мадвейко, В. А. Русецкий, Е. В. Телеш, Е. А. Титко, Г. А. Трапашко. *Интегрированные технологии микро- и наноструктурированных слоев: монография*, Минск, Бестпринт (2013) 157—161
- [26] J. P. Nair, I. Zon, M. Oron, R. Popovitz-Biro, Y. Feldman, I. Lubomirsky. *J. Appl. Phys.*, **92**, (2002) 4784—4790