#### УДК 621.38:533.9

### Ю.А. Бурачевский, Д.Б. Золотухин

## Синтез диэлектрической пленки на поверхности кремния в плазме несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом

Приведены результаты по синтезу диэлектрической пленки на поверхности кремния в плазме, образованной несамостоятельным тлеющим разрядом с полым катодом, возбуждаемым в смеси азота и аргона при давлении 14–16 Па с помощью плазменного источника электронов. Плотность тока через азотируемый образец не превышала 0,6 мА/см<sup>2</sup>, а его температура – 150 °C. На поверхности кремния формируются сплошные бездефектные пленки оксинитрида кремния со скоростью роста 65–67 нм/мин.

Ключевые слова: диэлектрические пленки, кремний, тлеющий разряд.

Диэлектрические пленки на основе оксинитрида кремния находят широкое применение в электронике и микроэлектронике в качестве подзатворного диэлектрика в тонкопленочных полевых транзисторах, а также в качестве изолирующего и пассивирующего слоя, активного слоя в светоизлучающих приборах [1]. Поэтому поиск оптимальных методов синтеза диэлектрических пленок на поверхности кремния является актуальной задачей.

Известны методы синтеза диэлектрических пленок, среди которых можно отметить методы ионной имплантации, импульсной ионной имплантации [2], а также азотирование в плазме непрерывного и импульсного тлеющего разряда [3]. Данные методы позволяют получать нитридные пленки на поверхности металлов и полупроводников, однако в процессе азотирования образцы подвергаются существенному разогреву (не менее 300 °C).

Температура синтеза диэлектрических пленок может быть снижена при использовании электронного пучка для возбуждения и поддержания разряда в среде активного газа. Существует плазменный источник электронов, способный генерировать электронный пучок в диапазоне давлений 5–15 Па [4]. Электронный пучок создает вокруг себя плазму и возбуждает несамостоятельный газовый разряд между электродами. Этот разряд создает плотную плазму вблизи поверхности образца [5, 6]. Изменение параметров электронного пучка делает возможным изменять параметры плазмы активного газа и, следовательно, влиять на параметры растущей диэлектрической пленки. Настоящая работа посвящена исследованию скорости роста диэлектрических пленок на поверхности кремния в плазме несамостоятельного тлеющего разряда.

Экспериментальная установка и методика эксперимента. Синтез диэлектрических пленок проводился на установке, схема которой представлена на рис. 1. Плазменный источник электронов I располагался на фланце вакуумной камеры 2 высотой 0,3 м и диаметром 0,3 м, откачиваемой безмасляным спиральным форвакуумным насосом ISP-500C. Внутри вакуумной камеры устанавливались полый цилиндрический катод 3 диаметром 25 мм и длиной 50 мм, плоский заземленный анод 4 и коллектор 5. Кремниевый образец 6 площадью 1 см<sup>2</sup> крепился на держателе 7 внутри полого катода. Его температура измерялась с помощью термопары 8. При азотировании вакуумная камера заполнялась смесью азота и аргона (в соотношении 50 на 50%) при общем давлении 14–16 Па, после чего включался источник I, генерирующий электронный пучок 9 с энергией 3–5 кэВ и током пучка 10–20 мА. Пучок электронов создавал в камере столб пучковой плазмы I0 и улавливался коллектором 5. Подача напряжения  $U_{IIK}$  на промежуток катод 3 - анод 4 вызывала зажигание несамостоятельного тлеющего разряда I1. Напряжение горения 300 В и ток ~200–300 мА. Величины ионного тока на образец  $I_{OEP}$  и полый катод  $I_{IIK}$  регистрировались миллиамперметрами. Длительность эксперимента составляла от 0,5 до 5 ч.

Параметры плазмы вблизи поверхности образца исследовались с помощью зонда Ленгмюра. Исследование спектров свечения плазмы осуществлялось с помощью спектрометра Ocean Optics – 2000 с диапазоном длин волн 200–1100 нм. Разрешение по длинам волн составляет ~0,3 нм. Исследовалась область свечения непосредственно вблизи поверхности кремниевого образца. Измерение

температуры образцов осуществлялось с помощью термопары хромель-алюмель. Измерение толщины пленок осуществлялось по сколу пластины кремния на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с максимальным увеличением 300000.



Рис. 1. Экспериментальная установка: *1* – плазменный источник электронов; *2* – вакуумная камера; *3* – полый катод; *4* – анод; *5* – коллектор; *6* – образец; *7* – держатель образца; *8* – термопара; *9* – электронный пучок; *10* – пучковая плазма; *11* – плазма тлеющего разряда полого катода

Измерения ИК-спектров полученных слоев проводилось на спектрометре «Infralum FT-800». С помощью Оже-спектрометра «Шхуна-2» проведено исследование распределения элементов по толщине пленок, полученных в результате азотирования. Пример вида скола представлен на рис. 2, для длительности эксперимента 3 ч. Ток пучка электронов плазменного источника 10 мА. Напряжение между анодом и полым катодом 300 В. В процессе азотирования ток через образец снижался от 0,4 до 0,1 мА при токе полого катода 15 мА.



Рис. 2. Фотография скола кремния с указанием толщины поверхностной пленки

**Результаты и их обсуждение.** Зондовые измерения характеристик плазмы вблизи азотируемого образца показали, что температура и концентрация электронов зависят от тока и энергии электронного пучка, а также от параметров несамостоятельного разряда с полым катодом и составляли во всех экспериментах соответственно 0,6–1,5 эВ и 0,9·10<sup>16</sup>–3,2·10<sup>17</sup> м<sup>-3</sup> [7, 8].

Анализ спектров свечения плазмы позволяет качественно установить атомарный и молекулярный состав плазмы.

Исследование спектров свечения азотной, аргоновой плазмы и плазмы смеси азота и аргона проводились при следующих параметрах: давление 10–15 Па, напряжение разряда 300 В, ток разряда 50–60 мА, ускоряющее напряжение 2,5 кВ, ток пучка 15–20 мА, напряжение, поданное между анодом и полым катодом (образцом), 300 В. Газы подавались в камеру после предварительной откачки до давления остаточной атмосферы около 2,5 Па и промывки вакуумной камеры указанными газами в течение 1 ч.

Типичные спектры свечения плазмы несамостоятельного тлеющего разряда в атмосфере азота, аргона и смеси азота и аргона приведены на рис. 3–5.

В спектре свечения азота наблюдается серия линий, соответствующих как молекулярному азоту, так и положительным ионам азота [9–11], причем интенсивность линий увеличивается с увеличением парциального давления азота в соответствии с результатами, опубликованными в [10].



Рис. 3. Спектр свечения азотной плазмы

При напуске в вакуумную камеру аргона наблюдается группа спектральных линий, характерных для аргона. Также в спектре свечения наблюдаются линии азота, обусловленные наличием остаточной атмосферы, содержащей азот.



Спектр свечения плазмы несамостоятельного тлеющего разряда в атмосфере смеси азота и аргона приведен на рис. 5. В процессе эксперимента соотношение азота и аргона поддерживалось постоянным (50% Ar и 50% N<sub>2</sub>).



Видно, что в спектре смеси аргона и азота (рис. 5) характерные спектральные линии аргона очень слабые и едва различимы на фоне спектра азота, что объясняется меньшей интенсивностью свечения аргона по сравнению с азотом при данных условиях [10,11].

На основании полученных результатов измерения спектрального состава свечения плазмы несамостоятельного тлеющего разряда, можно сделать следующий вывод. Наличие ярких интенсивных пиков азота в области, прилегающей к обрабатываемому образцу, согласно [10] говорит о высокой концентрации в разрядном промежутке его молекул и ионов, что подтверждает возможность получения слоев оксинитрида на поверхности металла или полупроводника предложенным методом.

Растущая поверхностная пленка оксинитрида кремния является диэлектриком. Эта пленка образуется, в основном, за счет реакции кремния с положительными ионами азота, диффундирующими к границе раздела кремний – нитрид [3]. С ростом ее толщины ток через образец уменьшался (рис. 6). Увеличение тока между полым катодом (3) и анодом (4) приводит к росту тока через образец, что обусловлено увеличением концентрации плазмы вблизи его поверхности. Но при этом температура образца заметно увеличивается.



Рис. 6. Зависимость тока через образец от времени азотирования

Исследование сколов кремния с образовавшейся на поверхности кремния пленки после различного времени азотирования показало, что при времени азотирования менее 2 ч (при данных условиях азотирования) скорость роста пленки незначительна (~ 7–8 нм/мин). Это, по-видимому, связано с тем, что в начале процесса азотирования происходит разрушение тонкой пленки окисла, образовавшейся на поверхности кремния в результате химической очистки и химической полировки кремниевой пластины, а также ее окисления на воздухе. Толщины этих окисных слоев, состоящих из всех окисных фаз кремния, составляют от 0,6 нм и могут достигать величины до 4–5 нм [12, 13]. В дальнейшем зависимость скорости роста пленки от времени практически линейная и составляет порядка 70–75 нм/мин.

Зависимость толщины диэлектрической пленки от времени ее синтеза представлена на рис. 7.



Исследование распределения основных элементов по толщине пленок приведено на рис. 8.

Длительность эксперимента 1 ч. Напряжение разряда плазменного источника электронов 450 В, ток разряда 60 мА, ток пучка электронов 10 мА. Напряжение между анодом и полым катодом 300 В.



Из рис. 8 видно, что полученные пленки содержат большое количество кислорода, т.е. являются пленками оксинитрида кремния.

Исследование ИК-спектров диэлектрической пленки, образующейся на поверхности кремниевого образца, приведено на рис. 9.

Анализ ИК-спектров показывает, что в спектре наблюдаются пики, обусловленные следующими колебаниями: 890 см<sup>-1</sup> – это сдвиговое колебание связи Si-N связи; на частоте 820 см<sup>-1</sup> – это вклад валентных колебаний Si-NH-SiN; небольшой пик на частоте 1100 см<sup>-1</sup> может быть обусловлен наличием как Si-O-Si, так и SiN-H связей. Наблюдаемое уширение пика в области 1140–1240 см<sup>-1</sup> также свидетельствует о наличии в пленке N-H связей. Небольшой пик около 1550 см<sup>-1</sup> говорит о наличии SiN-H связей. Кроме того, на наличие водорода в пленках указывает пик на 3355 см<sup>-1</sup> (валентные Si<sub>2</sub>N-H). В области 800–900 см<sup>-1</sup> могут наблюдаться колебания разных связей [14].



Рис. 9. ИК-спектр диэлектрической пленки на поверхности кремниевого образца

Заключение. Плазменный источник электронов успешно применен для синтеза пленки оксинитрида кремния на поверхности кремния в азотосодержащей плазме при давлении 14–16 Па. Скорости роста слоев достигают 70–75 нм/мин. На полученных пленках не обнаружено видимых структурных дефектов. Исследование распределения элементов по толщине пленки и ИК-спектры показали, что полученная пленка представляет собой не нитрид, а оксинитрид кремния. Причина этого заключается в том, что все исследования проводились в непрогреваемой вакуумной камере при давлении 14–16 Па, обеспечиваемом только форвакуумным насосом. Несмотря на промывку вакуумной камеры активным газом, в ней всегда в остаточной атмосфере наблюдается достаточно высокое содержание паров воды [15]. Под действием электронного пучка и плазменных электронов происходит разложение паров воды на водород и кислород, которые участвуют в образовании пленки на поверхности кремния.

Авторы выражают благодарность И.А. Шулепову и Е.В. Саврук за помощь в измерении свойств выращенных диэлектрических пленок.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант №12-08-0074-а и министерством образования и науки РФ в рамках государственного задания вузу на 2012 год №7.3101.2011.

#### Литература

1. Исследование пленок аморфного гидрированного нитрида кремния, полученных в плазме высокочастотного разряда / А.С. Абрамов, А.Я. Виноградов, В.Г. Голубев и др. // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. 30, вып. 11. – С. 1943–1951.

2. Баимбетов Ф.Б. Обработка поверхности кремния импульсной азотной плазмой / Ф.Б. Баимбетов, Б.М. Ибраев, А.М. Жукешов // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 2. – С. 197–198.

3. Hess D.W. Plasma-assisted oxidation, anodization and nitridation of silicon // IBM Journal of Research and Development. – 1999. – Vol. 43, №1/2. – P. 127–146.

4. Burdovitsin V.A. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources / V.A. Burdovitsin, E.M. Oks // Laser and particle beams. – 2008. – Vol. 26. – P. 619–635.

5. Жирков И.С. О влиянии продольного магнитного поля в ускоряющем промежутке на предельные параметры плазменного источника электронов в форвакуумной области давлений / И.С. Жирков, В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс // ЖТФ. – 2007. – Т. 77, вып. 9. – С. 115–119.

6. Electron beam oxidation of metal and semiconductor surfaces, based on fore-pump plasma source / Yu.A. Burachevsky, V.A. Burdovitsin, A.V. Medovnik et al. // Електротехника и Електроника: 9-th International Conference on Electron Beam Technologies (1–4 June, 2009, Varna, Bulgaria). – Varna, 2009. – № 5–6. – Р. 193–194.

7. Electron Beam Anodization of Silicon and Aluminum Based on Fore-Pump Plasma Source / Yu.A. Burachevsky, V.A. Burdovitsin, E.M. Oks, E.E. Pozdeev // Proceedings: 10<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (19–24 September, 2010, Tomsk, Russia). – Tomsk, 2010. – P. 394–396.

8. Бурачевский Ю.А. Анодирование алюминия и кремния в плазме несамостоятельного тлеющего разряда / Ю.А. Бурачевский, В.А. Бурдовицин, Е.М. Окс // Прикладная физика. – 2011. – № 2. – С. 23–26.

9. Раддиг А.А. Справочник по атомной и молекулярной физике / А.А. Раддиг, М. Смирнов. – М.: Атомиздат, 1980. – 197 с.

10. Фриш С.Э. Оптические спектры плазмы. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1963. – 641 с.

11. Стриганов А.Р. Таблицы спектральных линий и атомов: справочник / А.Р. Стриганов, Г.А. Одинцова. – М.: Энергоиздат, 1982. – 312 с.

12. Kazuaki Tsunoda. Spectroscopic characterization of natural and chemically oxidized silicon surfaces / Kazuaki Tsunoda, Emico Ohashi, Sadao Adachi // Jornal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, № 9. – P. 5613–5616.

13. Исследование естественного окисла на поверхности монокристаллического кремния (111) и (100) марки КЭФ (111) и марки КДФ (100) методом спектроскопии отражения / Е.О. Филатов, А.А. Соколов, Е.Ю. Тарычева, И.В. Багров // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, вып. 2. – С. 36–41.

14. Плазмохимическое осаждение пленок диоксида и нитрида кремния для пассивации поверхности КРТ / В.В. Васильев, А.В. Войцеховский, Ф.Н. Дудьцев и др. // Прикладная физика. – 2007. – №5. – С. 62–66.

15. Розанов Л.И. Вакуумная техника: учеб. для вузов по спец. «Вакуумная техника». – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1990. – 320 с.

#### Бурачевский Юрий Александрович

Канд. физ.-мат. наук, доцент каф. физики ТУСУРа Тел.: (382-2) 41-33-69 Эл. почта: yuri bya@mail.ru

#### Золотухин Денис Борисович

Студент кафедры электронных приборов и устройств ТУСУРа Тел.: 8-953-922-23-02 Эл. почта: ZolotukhinDen@sibmail.com

#### Burachevsky Yu. A., Zolotukhin D.B.

# Synthesis of a dielectric film on a silicon surface in plasma of a non-self-sustained glow discharge with the hollow cathode

The results of synthesis of a dielectric film on a silicon surface in the plasma formed by non-self-glow discharge with hollow cathode in the atmosphere of nitrogen and argon at pressure of 14–16 Pa are shown in this article. The current density through dielectric film was not exceeded  $0,6 \text{ MA/cm}^2$ , and by its temperature of 150 Celsius degree. It is shown that the continuous defect-free silicon oxynitride film is formed with a growth rate of 65–67 nm/min on the surface of the silicon.

Keywords: dielectric films, the silicon, the non-self-glow discharge with hollow cathode.