

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК СЛОЖНОГО СОСТАВА ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Ю.С. Жидик^{1), 2)}, А.А. Чистоедова¹⁾, Е.В. Жидик¹⁾, Т.И. Данилина¹⁾

¹⁾Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
пр. Ленина 40, Томск, Россия, zhidikyur@mail.ru, annechist@mail.ru,
ekaterina.v.zhidik@tusur.ru, danti123@mail.ru

²⁾Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии
наук, пл. Академика Зуева 1, Томск, Россия

В работе приведены результаты исследования механизма формирования стехиометрических соединений тонких пленок сложного состава, формируемых методом ионно-плазменного распыления в среде активных газов. Исследуется кинетика образования и роста пленок сложного состава, исследуется изменение характеристик формируемых на основе тонких пленок элементов микроэлектроники при их электронно-ионной бомбардировке.

Ключевые слова: ионно-плазменные методы осаждения; пленки сложного состава; образование оксидных и нитридных соединений.

THE ION-PLASMA ELECTRON-ION BOMBARDMENT INFLUENCE ON THE COMPLEX FILMS' FORMATION PROCESS AND PROPERTIES

Yu.S. Zhidik^{1), 2)}, A.A. Chistoedova¹⁾, E.V. Zhidik¹⁾, T.I. Danilina¹⁾

¹⁾Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40 Lenin Ave., Tomsk, Russia, zhidikyur@mail.ru, annechist@mail.ru,
ekaterina.v.zhidik@tusur.ru, danti123@mail.ru

²⁾V.E. Zueva Institute of Atmospheric Optics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
1 Academician Zuev Sq., Tomsk, Russia

The paper presents the results of the study on the stoichiometric compounds formation mechanism of complex thin films formed with ion-plasma sputtering in the reactive gases environment. The kinetics of the complex films formation and growth is studied, and the change in characteristics of microelectronics elements formed on the basis of thin films during their electron-ion bombardment is investigated. As a result of the conducted research, it was established that, during ion-plasma sputtering on metal targets in the reactive gases environment, the formation of final compounds occurs on the substrate receiving atoms and ions of the metal and also molecules and ions of the working atmosphere gas. It was established that, in the complex thin films deposition process done by the ion-plasma methods, the substrate temperature significantly increases even at low discharge power. At the same time, directly heating the substrate to form stoichiometric complex films plays the most important role in contribution to the formation of the crystalline phase. However, the plasma effect is manifested not only in the heating of the substrate surface but also in the appearance of a negative potential on it. It was concluded that the films' formation of with ion-plasma methods is accompanied, on the one hand, by a negative impact of electron-ion bombardment on the substrate with a growing film, and on the other hand, low-energy electron-ion bombardment contributes to the formation of stoichiometric films.

Keywords: ion-plasma deposition methods; films of complex composition; the formation of oxide and nitride compounds.

Введение

В настоящее время для получения пленок сложного состава большой интерес представляют ионно-плазменные методы, которые позволяют при варьировании технологических параметров получать пленки различных модификаций и состава для широкой области применения [1].

Основным недостатком ионно-плазменных методов является негативное воздействие плазмы газового разряда, обусловленная интенсивной электронно-ионной бомбардировкой осаждаемых пленок. Это может приводить к пробое диэлектрических пленок, образованию подвижного заряда, увеличению фиксированного заряда и плотности поверхностных состояний [2, 3]. Электронно-ионная бомбардировка также негативно сказывается и на характеристиках используемых гетероэпитаксиальных структур пониженной размерности, образуя в них радиационные дефекты, являющихся причиной деградации [4, 5]. При этом, степень воздействия

электронно-ионной бомбардировки зависит от способа реализации методов получения пленок [6].

В данной работе рассматривается и обобщаются результаты исследования механизма формирования стехиометрических соединений тонких пленок сложного состава, формируемых методом ионно-плазменного распыления в среде активных газов. Исследуется кинетика их роста, приводятся результаты исследований изменения свойств тонких пленок и подложек при проведении ионно-плазменных процессов, а также исследуется изменение характеристик формируемых на основе тонких пленок элементов микроэлектроники при их электронно-ионной бомбардировке.

Исследование механизма образования соединений сложного состава

Первые проводимые авторами исследования были связаны с разработкой методов ионно-

плазменного распыления на основе пеннинговской разрядной системы и магнетронной системы распыления, с помощью которых отрабатывались технологии получения изолирующих и проводящих пленок сложного состава [7]. Пленки сложного состава оксидных и нитридных соединений кремния и алюминия формировались методом ионно-плазменного распыления мишеней в среде активных газов (реактивное ионно-плазменное распыление).

Механизм образования соединений исследовался при распылении мишеней Si и Al в среде кислорода и азота путем анализа состава распыленных частиц с помощью модифицированного радиочастотного масс-спектрометра, а также методом оптической спектроскопии [8]. При изучении состава распыленных частиц масс-спектрометром как в нейтральном, так и в ионизованном виде было показано наличие атомов и ионов материалов катодов Si и Al. Однако при распылении кремния в атмосфере кислорода пик ионов окиси кремния SiO^+ в три раза превышает пик ионов кремния Si^+ .

Изучение плазмы с помощью оптической спектроскопии показало наличие полос азота и кислорода, а также атомарных линий кремния и алюминия. Полос, соответствующих молекулам SiN, SiO, AlN, AlO, не обнаружено. Следовательно, образование соединений Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 происходит на подложке, куда поступают атомы и ионы кремния или алюминия, а также молекулы и ионы реактивного газа. В случае распыления мишени кремния в атмосфере кислорода распыляется как атомы Si, так и SiO. Доокисление до SiO_2 также происходит на подложке.

Такую разницу в механизме образования соединений можно объяснить, приняв во внимание энергию разрыва связей Si-O (8.2 эВ), Si-N (5.2 эВ), Al-O (5.2 эВ), Al-N (3.69 эВ). Как известно, под действием ионной бомбардировки может изменяться состав поверхности мишени (катода), а именно, происходит внедрение ионов распыляющего газа с образованием связей между внедренными ионами и атомами мишени [9, 10]. При последующем распылении образовавшегося соединения может произойти разрыв связей, особенно если энергия разрыва связи мала, как в случае AlN, AlO, SiN, и на подложку будут поступать атомарные частицы Al или Si. В случае же высокой энергии связи, например SiO, молекулярные частицы составляют значительную или большую часть всего распыленного материала. Во всех этих случаях процессы на подложке играют важную роль в формировании пленок сложного состава.

Механизм образования пленок сложного состава в условиях воздействия плазмы

Не смотря на пагубное влияние электронно-ионной бомбардировки на параметры полупроводниковых гетероэпитаксиальных структур большое количество научных работ сообщает о перспективах осаждения тонкопленочных покрытий в условиях стимулирования роста ионным ассистированием. Так, в работе [11] отмечается, что введение ионной обработки в процесс магнетронного напыления приводит к росту поликристаллических пленок оксида индия уже при температуре подложек

50°C. В связи с этим особый интерес вызывает изучение механизма образования пленок сложного состава в условиях воздействия плазмы газового разряда.

В рамках таких исследований было установлено, что при увеличении мощности пеннинговского разряда и при приближении подложки к разрядной камере существенно возрастает температура подложки. Даже при малой мощности разряда ($W_p = 1.9 \text{ Вт/см}^2$) температура подложки увеличивается от 50°C до 350°C при приближении подложки к разряду с расстояния 20 мм до границы плазмы газового разряда. Время установления температуры до конечной не превышает 15 мин. Нагрев подложки может быть приписан совместному влиянию электронно-ионной бомбардировки и излучению плазмы. Однако последнее дает больший вклад в нагрев, поскольку известно, что в пеннинговском разряде до 70% мощности, выделенной на аноде, переносится излучением плазмы [10].

Степень электронно-ионной бомбардировки определяется энергией частиц, поступающих на подложку, и их количеством. Для определения этих величин нами использованы зондовые вольтамперные характеристики, полученные с помощью лентмюровского зонда, расположенного вблизи подложки [12]. Средняя измеренная таким способом энергия электронов для устройств на основе пеннинговского разряда при разрядном напряжении (600 – 800) В составила 20 эВ, а величина плавающего потенциала составила 90 В. В магнетронных распылительных системах энергия электронов, попадающих на подложку, измеренная таким же способом составила порядка 300 эВ.

Влияние электронно-ионной бомбардировки на тонкопленочные и полупроводниковые структуры изучалось в МДМ- и МДП-конденсаторах. Диэлектриком конденсаторов служили пленки нитрида кремния, полученные путем распыления кремневых катодов в пеннинговской газоразрядной камере в атмосфере азота при давлении $(2-5) \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. В качестве обкладок использовались пленки алюминия, осажденные термовакuumным испарением.

Различная степень воздействия плазмы на свойства пленок обеспечивалась изменением расстояния подложки до границы плазмы газового разряда. Параметры МДМ-конденсаторов оставались практически неизменными при той интенсивности электронно-ионной бомбардировки, которая имеет место в пеннинговской газоразрядной камере в случае изолированной подложки, находящейся под плавающим потенциалом.

Более существенное влияние оказывает электронно-ионная бомбардировка на характеристики МДП-конденсаторов. Нами исследовалось влияние электронной бомбардировки на свойства границы раздела кремний-нитрид кремния. С этой целью были получены вольт-фарадные характеристики для случая плавающего потенциала на подложке и подложки, находившейся под потенциалом анода (рис. 1). Видно, что увеличение интенсивности электронной бомбардировки (кривая 2) приводит к появлению на границе раздела большого положительного заряда и к увеличению плотности поверхностных состояний. Отжиг в вакууме значительно

снижает плотность поверхностных состояний, однако, положительный заряд не уменьшается.

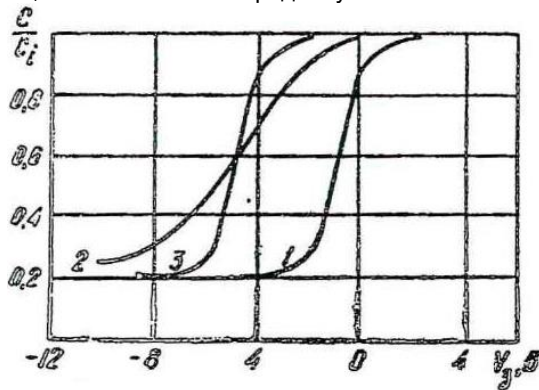


Рис. 1. Влияние электронно-ионной бомбардировки подложки на вольт-фарадную характеристику структуры: 1 – подложка под плавающим потенциалом; 2 – подложка под потенциалом анода; 3 – образец 2 после отжига в вакууме

Fig. 1. The influence of electron-ion bombardment of the substrate on the capacitance-voltage characteristic of the structure: 1 - substrate under a floating potential; 2 - substrate under the potential of the anode; 3 - sample 2 after vacuum annealing

Положение кривой 2 зависит от частоты измерения, сдвигаясь в сторону больших отрицательных напряжений при уменьшении частоты. После отжига частотная дисперсия исчезает. Величина положительного заряда на границе Si-Si₃N₄ уменьшается при уменьшении плотности тока на подложке (рис. 2).

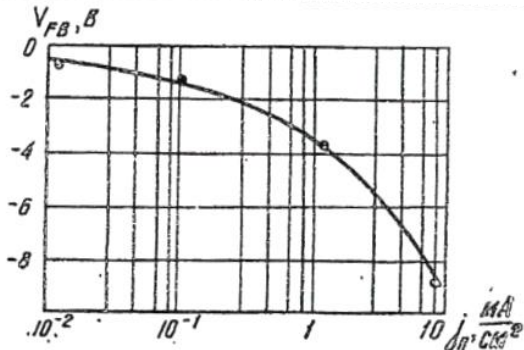


Рис. 2. Зависимость напряжения плоских зон от плотности тока на подложке (подложка находится под потенциалом анода)

Fig. 2. The dependence of the voltage of flat zones on the current density on the substrate (the substrate is under the potential of the anode)

Интенсивная электронная бомбардировка способствует появлению значительного гистерезиса вольт-фарадных характеристик, который особенно заметен при скорости изменения смещения 50 В/с. Вид петли гистерезиса характерен для случая захвата электронов на глубокие ловушки в диэлектрике [13], образовавшиеся, по-видимому, в результате электронной бомбардировки.

Установлены отличия в формировании реактивно распыленных пленок нитрида кремния на подложке при наличии и отсутствии электронно-ионной бомбардировки. В последнем случае ис-

пользовалась электрически соединенная с анодом сетка, с помощью которой практически устраняли поток заряженных частиц на подложку. При формировании реактивно распыленных пленок нитрида кремния, как показали масс-спектрометрические исследования, на подложку с распыляемой мишени поступают отдельные атомы кремния, азота и небольшая доля соединения Si-N. Одновременно на ней адсорбируются молекулы рабочего газа азота, а также небольшие количества кислорода и воды, которые всегда присутствуют в рабочей камере. Известно, что азот адсорбируется на кремнии физически, поэтому непосредственная реакция на подложке между молекулярным азотом и кремнием затруднена. Она облегчается, как было нами предположено в [13], за счет диссоциации, возбуждения и ионизации молекулярного азота при бомбардировке низкоэнергетичными электронами. Образование же связи Si-O возможно за счет химического взаимодействия молекулярного кислорода с кремнием. Однако обычно содержание окисла в пленках нитрида кремния мало и зависит от условий осаждения. При устранении электронно-ионной бомбардировки количество связи Si-O в пленках увеличивается, что фиксировалось по смещению пика поглощения в ИК-спектре.

Таким образом, бомбардировка низкоэнергетичными частицами инициирует прохождение реакции образования нитридных соединений на подложке, а полное устранение электронно-ионной бомбардировки приводит к нарушению стехиометрии в сторону формирования оксинитридных пленок. В тоже время интенсивная бомбардировка электронами и ионами вызывает появление в пленках дефектов, а также ухудшение границы раздела кремний-нитрид кремния.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при ионно-плазменном распылении металлических мишеней в среде активных газов образование конечных соединений (Si₃N₄, AlN, Al₂O₃) происходит именно на подложке, когда поступают атомы и ионы металлов, а также молекулы и ионы газа рабочей атмосферы.

Установлено, что формирование пленок ионно-плазменными методами сопровождается, с одной стороны, негативным воздействием электронно-ионной бомбардировки на подложку с растущей пленкой, а с другой стороны, низкоэнергетичная электронно-ионная бомбардировка способствует формированию пленок стехиометрического состава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00708.

Библиографические ссылки

1. Aderhold J., Davydov V. Yu., Fedler F., Klausing H., Mistele D., Rotter T. и др. InN thin films grown by metalorganic molecular beam epitaxy on sapphire substrates. *J. Cryst. Growth* 2001; 222: 701-706.
2. Ham M., Lou K. A. Diamond-like carbon films grown by a large-scale direct current plasma chemical vapor deposition reactor: System design, film characteristics, and applications *J. Vac. Sci. Technol* 1990; 8(3) 2143-2148.

3. Великовский Л.Э., Красовицкий Д.М., Мокеров В.Г., Погорельский Ю.В., Соколов И.А., Степанов М.В., и др. Технология полевых транзисторов на GaN с использованием процессов реактивного ионного травления. В кн.: Копьев П.С., редактор. Материалы 1-й всероссийской конференции «Нитриды галлия, индия и алюминия - структуры и приборы». (01-02 ноября 2001 года), г. Москва. Москва: издательство МГУ им. Ломоносова; 2001. С. 26-27.
4. Bitner L.R., Vedernikov V.A., Danilina T.I., Manyakhina G.V. Effect of electron-ion bombardment on the growth of dielectric films in reactive sputtering. *Russian Physics Journal* 1976; 19(12): 11-15.
5. Жидик Ю.С., Троян П.Е. Технология формирования покрытий на светодиодных гетероструктурах методом магнетронного распыления на примере нанесения пленок ИТО. *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники* 2014; 34(4): 52-55.
6. Марков Л. К., Смирнова И. П., Павлюченко А. С., Аракчеева Е. М., Кулагина М. М. Отражающий р-контакт на основе тонких пленок ИТО для флип-чип светодиодов AlGaInN. *Физика и техника полупроводников* 2009; 43(11): 1564—1569.
7. Данилина Т. И., Троян П. Е., Сахаров Ю. В., Жидик Ю. С. Ионно-плазменные методы получения наноструктур. *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники* 2017; 20(3): 40-45.
8. Битнер Л.Р., Данилина Т.И. Исследование процесса реактивного катодного распыления. *Микроэлектроника* 1979; 8(1): 71-73.
9. Вольпас В.А., Тумаркин А.В., Михайлов А.К., Козырев А.Б., Платонов Р.А. Ионно-плазменное осаждение оксидных пленок с измененным стехиометрическим составом: эксперимент и моделирование. *Письма в ЖТФ* 2016; 42(14): 87-93.
10. Габович М.Д. Физика и техника плазменных источников ионов. Москва: Атомиздат; 1972. 304 с.
11. Крылов П.Н., Закирова Р.М., Федотова И.В., Гильмутдинов Ф.З. Влияние ионной обработки на свойства пленок $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$. *Физика и техника полупроводников* 2013; 47(6): 859-863.
12. Битнер Л.Р. Вакуумная и плазменная электроника. Томск: ТУСУР; 2007. 148 с.
13. Воробьев Г. А., Данилина Т.И., Кривошеков В.П., Смирнова К.И., Шандра З.А. Свойства пленок нитрида кремния. *Изв. АН СССР, неорганические материалы* 1974; 10: 1972-1974.
- ganic molecular beam epitaxy on sapphire substrates. *J. Cryst. Growth* 2001; 222: 701-706.
2. Ham M., Lou K. A. Diamond-like carbon films grown by a large-scale direct current plasma chemical vapor deposition reactor: System design, film characteristics, and applications *J. Vac. Sci. Technol* 1990; 8(3) 2143-2148.
3. Velikovskiy L.E., Krasovitskiy D.M., Mokerov V.G., Pogorel'skiy Yu.V., Sokolov I.A., Stepanov M.V., i dr. Tekhnologiya polevykh tranzistorov na GaN s ispol'zovaniem protsessov reaktivnogo ionnogo travleniya. V kn.: Kop'ev P.S., redaktor. Materialy 1-y vserossiyskoy konferentsii «Nitridy galliya, indiya i alyuminiya - struktury i pribory». (01-02 noyabrya 2001 goda), g. Moscow. Moscow: izdatel'stvo MGU im. Lamonosova; 2001. S 26 – 27. (In Russian).
4. Bitner L.R., Vedernikov V.A., Danilina T.I., Manyakhina G.V. Effect of electron-ion bombardment on the growth of dielectric films in reactive sputtering. *Russian Physics Journal* 1976; 19(12): 11-15.
5. Zhidik Yu.S., Troyan P.E. Tekhnologiya formirovaniya pokrytiy na svetodiodnykh geterostrukturakh metodom magnetronnogo raspyleniya na primere nanoseniya plenok ITO. *Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki* 2014; 34(4): 52-55. (In Russian).
6. Markov L. K., Smirnova I. P., Pavlyuchenko A. S., Arakcheeva E. M., Kulagina M. M. Otrazhayushchiy p-kontakt na osnove tonkikh plenok ITO dlya flip-chip svetodiodov AlGaInN. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* 2009; 43(11): 1564—1569. (In Russian).
7. Danilina T. I., Troyan P. E., Sakharov Yu. V., Zhidik Yu. S. Ionno-plazmennye metody polucheniya nanostruktur. *Doklady Tomskogo gosudarstvennogo universiteta sistem upravleniya i radioelektroniki* 2017; 20(3): 40-45. (In Russian).
8. Bitner L.R., Danilina T.I. Issledovanie protsessa reaktivnogo katodnogo raspyleniya. *Mikroelektronika* 1979; 8(1): 71-73. (In Russian).
9. Vol'pyas V.A., Tumarkin A.V., Mikhaylov A.K., Kozыrev A.B., Platonov R.A. Ionno-plazmennoe osazhdenie oksidnykh plenok s izmenennym stekhiometricheskim sostavom: eksperiment i modelirovanie. *Pis'ma v ZhTF* 2016; 42(14): 87-93. (In Russian).
10. Gabovich M.D. Fizika i tekhnika plazmennyykh istochnikov ionov. Moscow: Atomizdat; 1972. 304 s. (In Russian).
11. Krylov P.N., Zakirova P.M., Fedotova I.V., Gil'mutdinov F.Z. Vliyanie ionnoy obrabotki na svoystva plenok $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* 2013; 47(6): 859-863. (In Russian).
12. Bitner L.R. Vakuumnaya i plazmennaya elektronika. Tomsk: TUSUR; 2007. 148 s. (In Russian).
13. Vorob'ev G. A., Danilina T.I., Krivoshchekov V.P., Smirnova K.I., Shandra Z.A. Svoystva plenok nitrida kremniya. *Izv. AN SSSR, neorganicheskie materialy* 1974; 10: 1972-1974. (In Russian).

References