

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПЛЕНОК НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

А.А. Ясюнас¹⁾, Д.А. Котов^{1), 2)}, О.М. Комар¹⁾, В.Я. Ширипов²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники г. Минск, ул. П. Бровки, 6, 220013, alex.yasunas@gmail.com; olga_komar@tut.by.

²⁾ООО "Изовак", Минск, ул. М. Богдановича 155-907, 220040, kotov@izovac.com; dr_shiripov@izovac.com

Слои диоксида кремния широко используются для пассивации и электрической изоляции активной структуры светодиодов, а так же для придания необходимых оптических свойств многослойным покрытиям. Формируемая пленка оксида должна быть плотной и конформно заполнять структуры с развитой поверхностью, при этом часто существуют ограничения по максимальной рабочей температуре процесса осаждения. Обеспечить выполнение всех этих требований можно при использовании метода химического осаждения из парогазовой фазы (ХОГФ) в плазме высокой плотности. Этот метод наиболее полно выявляет достоинства химических методов осаждения по сравнению с физическими методами. В данной работе представлены экспериментальные результаты по формированию пленок диоксида кремния на стеклянных и кремниевых подложках методом осаждения из парогазовой фазы в плазме высокой плотности. Представлены зависимости коэффициента преломления пленки и изменение ее структуры от параметров технологического процесса.

Введение

Плазма тлеющего разряда в химически активной парогазовой смеси при низком давлении используется для создания покрытий, применяемых в микроэлектронике и фотонике.

Основные преимущества стимулированных плазмой ХОГФ, по сравнению с физическим осаждением [1]: конформное воспроизведение рельефа; отсутствие или уменьшение радиационных повреждений; высокая адгезия пленок к нижележащим слоям; селективность процесса осаждения; широкий спектр химических реакций и источников для реакций с благоприятными термодинамикой и кинетикой; высокая чистота пленок.

Термодинамическая неравновесность процессов разложения в газовом разряде позволяет проводить осаждение аморфных и поликристаллических пленок при значительно более низких температурах, чем в аналогичных процессах химического осаждения из парогазовой фазы с термическим разложением реакционного вещества. Температура осаждения этих пленок обычно ниже 420 °С, а в плазме высокой плотности и ниже 100 °С, что позволяет осаждать или выращивать пленки на подложках, не обладающих необходимой для термических процессов стабильностью и значительно расширяет технологические возможности метода. Другими достоинствами активации плазмохимической реакции являются увеличение скорости осаждения и возможность управления стехиометрией и плотностью пленок, снижение содержания посторонних примесей: водорода, гидроксильных групп, атомов металлов [2].

В процессах HDP/CVD за счет повышения степени ионизации исходных реагентов и уменьшения рабочего давления в камере соотношение потоков заряженных частиц к потоку нейтральных частиц на поверхности пластины на два порядка выше, чем в процессах PECVD [3]. Что позволяет проводить процесс при более низкой температуре поверхности образца.

Основная часть

Плазмохимическое осаждение SiO₂ осуществлялось в камере вакуумной установки УРМЗ 3.279.050 с использованием генератора плазмы высокой плотности индукционного типа, работающего на частоте 13,56 МГц. Высоковакуумная откачка осуществлялась паромасляным диффузионным насосом, работающим совместно с парой механических насосов, двухроторным (насос Рутса) и пластинчато-роторным с масляным уплотнением. Начальное давление в камере не хуже 3*10⁻³ Па. Подача паров реактивного вещества – тетраэтоксисилана (ТЭОС) осуществлялась с помощью барботера, газом-носителем выступал аргон. Рабочее давление при проведении экспериментов находилось в пределах от 1 до 10 Па. Температура емкости с ТЭОС - 21 °С. Основной задачей при проведении экспериментов было получение качественной пленки диоксида кремния при температуре подложки не более 200 °С. Основным критерием качества выступал коэффициент преломления пленки, который для стехиометрического диоксида кремния равен 1,46. Измерение коэффициента преломления проводилось с помощью эллипсометра.

Процесс проводился в специально изготовленном экспериментальном реакторе цилиндрической формы, где располагались генератор плазмы индукционного разряда, магнитная система, подложкодержатель и газораспределитель (рис. 1).

При стимулированном плазмой осаждении открытой пленка формируется на всех поверхностях, находящихся в контакте с плазмой. При этом увеличению скорости осаждения можно добиться увеличением потока паров в области осаждения. При удалении подложки от области подачи газа количество вещества, вступающего в реакцию на поверхности конструктивных элементов реактора, увеличивается, парогазовая смесь обедняется, что приводит к снижению скорости

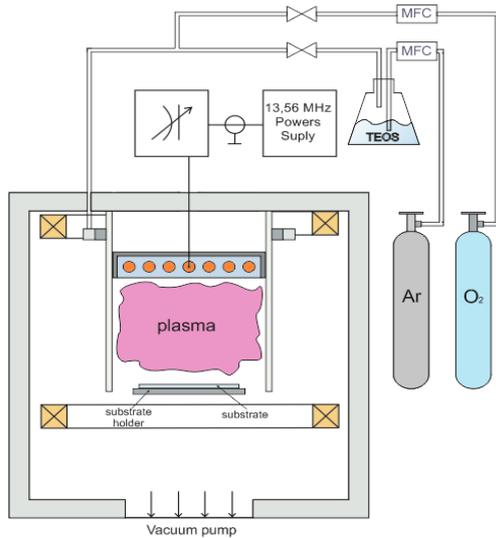


Рис. 1. Конфигурация реактора для осаждения диоксида кремния методом HDPCVD из смеси ТЭОС и O_2

осаждения на подложку. В ходе экспериментов было замечено, что основная область выпадения кристаллов окиси кремния наблюдается на границе плазмообразования в диапазоне нескольких сантиметров от места подачи парогазовой смеси.

Так как интенсивная реакция образования оксида кремния наблюдается на всех поверхностях, контактирующих с плазмой, то парогазовая смесь вводилась в плазму перед подложкой. Для этого в конструкцию реактора был введен цилиндрический кожух из фторопласта, который отделял зону плазмообразования от области транспортировки паров реагента. Такая конструкция позволила добиться максимально высокой скорости осаждения покрытия.

Было проведено исследование влияния мощности ВЧ передаваемой в разряд на качество пленки и ее скорость осаждения. В этом эксперименте расстояние между антенной системой и образцом составляло 15 см. Соотношение расходов аргона/кислорода было равно трем. Подложкодержатель принудительно не нагревался, температура в ходе осаждения не превышала 200°C . Полученные зависимости скорости осаждения и коэффициента преломления представлены на рисунке 2.

Видно, что снижение мощности вкладываемой в разряд менее 800 Вт приводит к увеличению коэффициента преломления. Это свидетельствует о том, что формируемый оксид кремния не стехиометричен, а кремний, входящий в пленку, окислен не полностью. Увеличение же рабочей мощности более 800 Вт не ведет к изменения свойства покрытия. Уменьшение скорости осаждения при увеличении рабочей мощности можно объяснить тем, что недоокисленный кремний имеет меньшую плотность и его толщина больше для одного и того же расхода реагентов. Это так же подтверждается стабилизацией скорости осаждения на высоких мощностях.

Так же были проведены эксперименты по осаждению пленок оксида кремния при разном

соотношении потока аргона и кислорода в камеру (рис. 3).

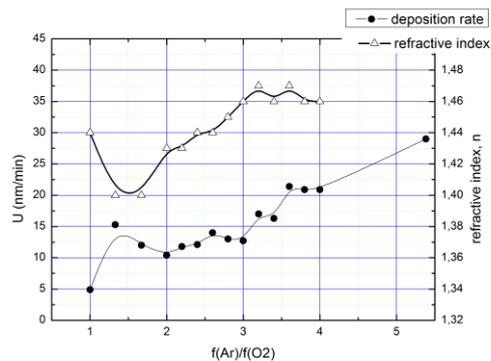


Рис. 2. Зависимость коэффициента преломления и скорости роста пленки SiO_x от соотношения Ar и O_2 в рабочей смеси

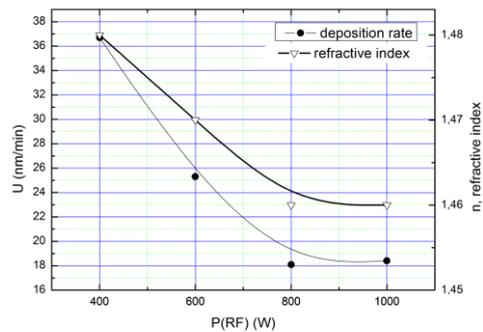


Рис. 3. Зависимость скорости роста и коэффициента преломления пленки SiO_2 от подводимой ВЧ мощности, при отношении $f(Ar)/f(O_2)=3$

Отношение потока аргона к потоку кислорода изменялось в пределах от 1 до 10, при этом расход аргона был постоянен и равен 110 сссм. Давление в камере изменялось от 2,5 до 5 Па. Видно, что при отношении $f(Ar)/f(O_2)$ более четырех, снижение кислорода в парогазовой смеси линейно увеличивает скорость роста пленки. В этих же условиях коэффициент преломления n был более чем 1,52, а прозрачность пленки сильно ухудшалась и она приобретала желтоватый оттенок. При соотношении потоков $3 \leq f(Ar)/f(O_2) \leq 4$ скорость осаждения увеличивалась, а коэффициент преломления находился в пределах $1.46 \leq n \leq 1.47$, что свидетельствует о хорошем качестве формируемой пленки. При отношении $f(Ar)/f(O_2) \leq 3$, скорость осаждения имеет более сложный характер: при снижении отношения до 2 она уменьшается, в диапазоне 1,25-1,75 скорость роста возрастает и при снижении отношения менее 1 опять падает. При этом коэффициент преломления все время снижается, что свидетельствует о пористости формируемой пленки. Пористость полученной пленки хорошо видна на снимке растрового электронного микроскопа (РЭМ) (рис. 4).

Кроме стеклянных подложек, диоксид кремния осаждался на кремниевые подложки с кристаллографической ориентацией $\langle 111 \rangle$ и маской из

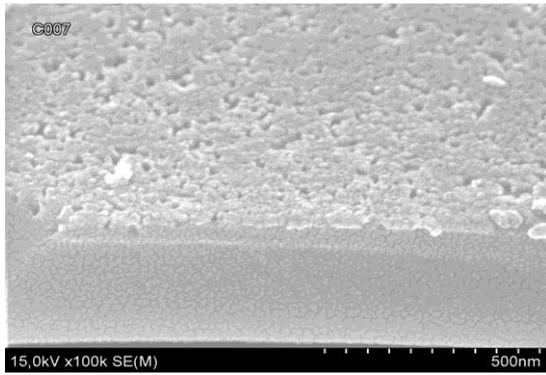


Рис. 4. РЭМ изображение пленки SiO₂ на стеклянных подложках: а) $f(\text{Ar}) / f(\text{O}_2) = 3$; б) $f(\text{Ar}) / f(\text{O}_2) = 2$

термического диоксида кремния и на кремниевые подложки с кристаллографической ориентацией <100> без маски. На РЭМ снимке образцов видно, что на кремнии с кристаллографической ориентацией <100> и стекле формируется пористая пленка при отношении потоков аргона и кислорода $f(\text{Ar})/f(\text{O}_2) \leq 3$, при отношении $3 \leq f(\text{Ar})/f(\text{O}_2)$ формируется сплошная пленка. На кремнии с кристаллографической ориентацией <111> пленка была образована большим количеством столбиков с шарообразными верхушками (рис. 5). Причем при отношении потоков аргона и кислорода $f(\text{Ar}) / f(\text{O}_2) \geq 3$ столбики росли вплотную друг к другу, а при меньшем отношении между ними образуются полости.

1) Скорость роста пленки диоксида кремния увеличивается при уменьшении расхода O₂ при постоянном расходе Ar через ТЭОС, что возможно связано с уменьшением рабочего давления и увеличением количества реагентов перенесенных на подложку.

2) Коэффициент преломления пленки SiO₂ находится в интервале 1,46-1,47 при отношении потоков аргона и кислорода в пределах от 3 до 4.

3) Увеличение отношения $f(\text{Ar}) / f(\text{O}_2) > 4$ приводит к увеличению коэффициента преломления более 1,52 и ухудшению прозрачности пленки.

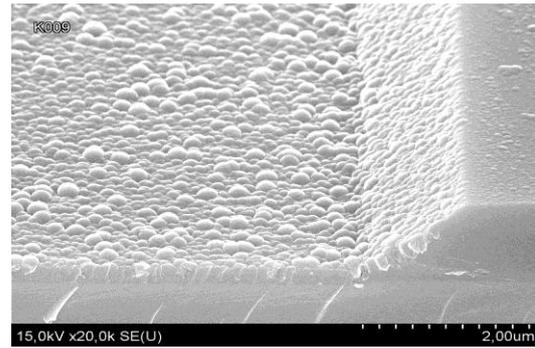


Рис. 5. РЭМ изображение пленки SiO₂ на кремнии с кристаллографической ориентацией <111> а) $f(\text{Ar}) / f(\text{O}_2) = 3$; б) $f(\text{Ar}) / f(\text{O}_2) = 2.5$

4) Снижение отношения $f(\text{Ar}) / f(\text{O}_2)$ ниже 3 приводит к уменьшению коэффициента преломления, что свидетельствует о пористости формируемой пленки.

5) При рабочей мощности 800-1000 Вт скорость осаждения и коэффициент преломления не изменяются, дальнейшее снижение мощности приводит к увеличению коэффициента преломления и росту скорости, что связано с недоокислением кремния.

Заключение

Из анализа экспериментальных результатов следует, что метод осаждения диэлектриков в плазме высокой плотности позволяет осаждать пленки стехиометрического диоксида кремния при температуре подложки не более 200 °С. При этом управлять стехиометрией и структурой пленки можно путем изменения соотношения компонентов реакции.

Список литературы

1. F.O. Sequeda // J. of Metal. - 1985. - №5. - P. 63–91.
2. Путья М.Г. Учебное пособие по курсу «Плазменные технологии в нанoeлектронике» .- М.: МИЭТ, 2009. - 158 с.
3. Громов Д.Г. Учебно-методическое пособие для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Металлизация в системах с наноразмерными элементами». - М.: МИЭТ, 2011. - 60 с.

OPTICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE LOW-TEMPERATURE PLASMA-CHEMICAL SILICON DIOXIDE FILMS

A. Yasunas¹⁾, D. Kotov^{1,2)}, O. Komar¹⁾, V. Shiripov²⁾

¹⁾Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, Minsk, 220013 Republic of Belarus, alex.yasunas@gmail.com; olga_komar@tut.by.

²⁾IZOVAC, Selitskogo str., 7-202, Minsk, 220075, Republic of Belarus, kotov@izovac.com, dr_shiripov@izovac.com

Silicon dioxide layers are widely used for electrical insulation and passivation of the active LED structure, and also for giving the required optical properties to the multilayer coating. The oxide film being formed have to be dense and conformally fill the structures with an extended surface, at the same time there are often restrictions on the maximum operating temperature of the deposition process. It is possible to ensure the implementation of all these requirements by means of the method of chemical vapor deposition (CVD) in high density plasma. This method reveals the advantages of chemical deposition techniques in the fullest measure in comparison with physical methods. This work represents the experimental results on the silicon dioxide films formation on glass and silicon substrates by vapor deposition in high-density plasma. The dependences of the film's refractive index and its structural change from the technological process characteristics are represented here.