

УДК 621.315.592

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА С ДОБАВКАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

А. Х. Антоненко^{1,2}, В. А. Володин^{1,2}, М. Д. Ефремов^{1,2}, П. С. Зазуля¹,
Г. Н. Камаев^{1,2}, Д. В. Марин^{1,2}

¹ Учреждение Российской академии наук

Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

² Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Новосибирский государственный университет»,

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: antuan@isp.nsc.ru

Методами спектральной эллипсометрии и атомно-эмиссионной спектроскопии исследовались процессы плазменного оксидирования поверхности кремния в реакторе с индуктивным возбуждением плазмы. Представлены результаты влияния инертных газов на кинетику формирования ультратонких плёнок SiO₂. Обнаружен эффект интенсивного окисления Si в плазме, образованной номинально чистым гелием. Предложено объяснение данного эффекта на основе представления о фотостимулированном ускорении скорости реакции на границе раздела кремний — окисел собственным оптическим излучением гелиевой плазмы.

Ключевые слова: кремний, плазменное окисление, окись кремния, эллипсометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия.

Введение. Получение тонких диэлектрических плёнок низкотемпературными методами является одной из важных задач современной технологии микроэлектроники. Среди многих других низкотемпературных способов формирования тонких и сверхтонких плёнок (в частности, оксида кремния) своё место занимают плазмохимические методы [1, 2]. Однако часто приходится использовать довольно сложные комбинации технологических газов (например, моносилан в смеси с аммиаком или кремнийорганические соединения), что не только усложняет аппаратуру, но и может негативно сказываться на качестве плёнок из-за неизбежного их загрязнения химическими элементами и радикалами, содержащимися в исходных компонентах рабочей среды.

С такой точки зрения перспективным является получение тонких окисных плёнок методом прямого окисления поверхности кремния в плазме кислорода (или в смесях кислорода с инертными газами). Состав плазмообразующей среды в этом случае может быть наиболее простым. Использование же современных установок с индуктивным возбуждением плазмы, позволяющих при низком рабочем давлении создавать в достаточно большом объёме однородную низкотемпературную плазму с высокой плотностью ионов и низкой электронной температурой, даёт возможность получения плёнок с минимальной дефектностью.

Целью данной работы являлось исследование характера роста и свойств плёнок в плазмообразующих средах, сформированных на основе смесей кислорода с различными инертными газами.

Аппаратура. Методы измерений. Плазменной обработке подвергались стандартные пластины кремния диаметром 100 мм с ориентацией поверхности {100}, {111} *n*- и *p*-типа проводимости с различными уровнями легирования: от 10¹⁵ до 10¹⁹–10²⁰ см⁻³. Пластины обрабатывались на установке с широкоапертурным источником с индуктив-

ным возбуждением [2]. Частота генератора возбуждения 13,56 МГц, мощность, вводимая в разряд, 150–700 Вт. Температура подложек от комнатной до 200 °С.

Измерение толщины плёнок осуществлялось как непосредственно в процессе их роста с помощью встроенного спектрального эллипсометра ЕМ-70 ($\lambda = 380\text{--}900$ нм), так и на готовых плёнках методами спектральной и одноволновой эллипсометрии. В большинстве рассматриваемых нами случаев толщина исследуемых плёнок не превышала 20–30 нм. При этом для получения количественных данных о толщине плёнок необходимо было решить некоторые вопросы методического характера. В литературе до настоящего времени продолжают дискуссии относительно гипотетической зависимости оптических параметров плёнок SiO_2 от их толщины (при $d \leq 30\text{--}40$ нм); предполагается также возможный «градиентный» характер параметров плёнок, полученных разными методами [3–6]. Сопоставление эллипсометрических данных с результатами других измерений (CV-характеристики, ИК-спектроскопия, ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия) позволило нам считать, что выращиваемые в наших условиях плёнки близки по своему составу к стехиометрическому SiO_2 , и поэтому для них принималось «стандартное» значение показателя преломления 1,465 (для длины волны света $\lambda = 550$ нм).

Диагностика состава компонентов плазмы проводилась методом оптической атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием многоканальных анализаторов «Кварц-2000» и «Колибри-2» [7] в интервале длин волн 190–1100 нм, идентификация линий спектров — согласно [8]. Спектры ИК-поглощения плёнок измерялись на фурье-спектрометре «ФТ-801» (500–4000 см^{-1}). CV-характеристики МДП-структур на основе выращенных плёнок снимались на измерителе LCR-параметров Е4980А («Agilent», США) в диапазоне частот 100 Гц–2 МГц.

Результаты и обсуждение. В [9] мы сообщали о результатах исследований кинетики формирования и свойствах плёнок окисла кремния при обработке его поверхности в кислородной плазме. Установлено, что на кинетику роста окисных плёнок в очень незначительной степени влияют такие факторы, как температура подложки (20–200 °С), исходное состояние поверхности, а также тип проводимости и уровень легирования подложки. При этом основным фактором, определяющим скорость роста плёнок (помимо значения потока кислорода в рабочую камеру), является уровень ВЧ-мощности, возбуждающей плазму. Представлялось вполне очевидным, что следствием вариаций мощности возбуждения оказываются просто соответствующие изменения концентрации активного (возбуждённого или ионизованного) кислорода в газовой фазе, что и определяет скорость реакции окисления.

В литературе [10–13] существуют довольно разноречивые и не всегда ясно комментируемые указания о влиянии малых добавок инертных газов (от гелия до ксенона) на параметры плазмохимических процессов. При этом результаты работ, проведённых на установках с различающимися экспериментальными условиями, часто выглядят прямо противоположными как по кинетике образования плёнок, так и по их конечным свойствам. В данной работе мы также исследовали влияние компонентного состава плазмы (в смесях кислорода с аргоном, неонем и гелием) на кинетику образования и свойства окисных плёнок.

При рассмотрении процессов окисления кремния в смесях $\text{O}_2\text{—Ne}$ и $\text{O}_2\text{—Ar}$ принципиальных особенностей выявлено не было. В качественном отношении картина выглядит понятной: при изменении соотношения компонентов газовой среды происходит перераспределение энергии возбуждения между компонентами плазмы с соответствующими изменениями в кинетике окисления. Пример, относящийся к смеси $\text{O}_2\text{—Ar}$, приведён на рис. 1, а.

Однако полностью неожиданным эффектом оказалась высокая скорость окисления кремния в плазме гелия при относительно малом содержании кислорода (рис. 1, б). Поэтому прежде всего необходимо было убедиться в том, что образовавшиеся в таких услови-

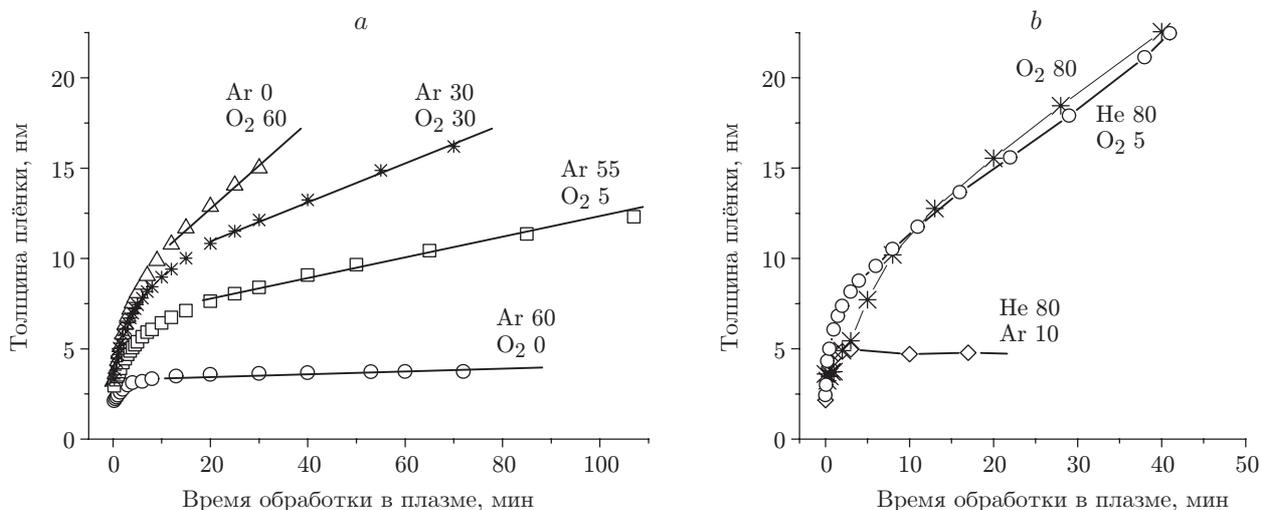


Рис. 1. Кинетика роста окисных плёнок на поверхности кремния (цифры на графике соответствуют значениям потоков газов в реактор ($\text{cm}^3/\text{мин}$): *a* — в смеси O_2 —Ar, суммарный поток поддерживался постоянным ($60 \text{ cm}^3/\text{мин}$), мощность ВЧ-возбуждения 300 Вт, температура подложки комнатная, кремний *n*-типа, $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, ориентация (100); *b* — сравнительные кривые роста окисной плёнки в кислородной и гелиевой плазме (мощность ВЧ-возбуждения плазмы 300 Вт)

ях плёнки являются окисными. На основании дополнительных измерений методами спектральной эллипсометрии, ИК-спектроскопии и CV-характеристик (рис. 2, *a, b*) мы заключили, что плёнка, растущая в гелиевой плазме, действительно является плёнкой SiO_2 с характерными для неё оптическими и электрофизическими параметрами (это подтверждают также данные ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, полученные В. А. Тереховым (Воронежский государственный университет)).

Далее предстояло найти объяснение высокой скорости роста плёнки окисла в столь необычных условиях — в плазме, образованной преимущественно гелием при малом содержании кислорода.

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии проведены измерения спектрального состава оптического излучения плазмы He— O_2 при разном количественном соотношении её компонентов (рис. 3). Для полученных результатов характерны две особенности. Во-первых, уже при относительно малых добавках кислорода в плазмообразующую смесь происходит выраженное гашение свечения линий гелия (по-видимому, это может рассматриваться как частное, специфическое проявление эффекта Пеннинга, связанное с перераспределением энергии возбуждения между компонентами плазмы, которые обладают сильно различающимися энергиями ионизации; для кислорода и гелия эти величины составляют соответственно 12,2 и 24,6 эВ [14]). Подобный эффект для смеси He—Ar наблюдался в данной работе, а также в [15]: при некотором, даже не слишком высоком, парциальном давлении аргона в газовой смеси Ar—He происходило полное подавление оптической эмиссии гелия в общем излучении плазмы. Во-вторых, оказалось, что увеличение концентрации кислорода (и его светимости в плазме) приводит не к увеличению, а, наоборот, к уменьшению скорости окисления кремния.

Далее мы обратили внимание на индивидуальные особенности и различия спектров оптического эмиссионного излучения рассматриваемых газов при регистрации спектров в расширенном диапазоне длин волн света. На рис. 4, *a, b* такие спектры представлены для (номинально) чистых кислорода и гелия.

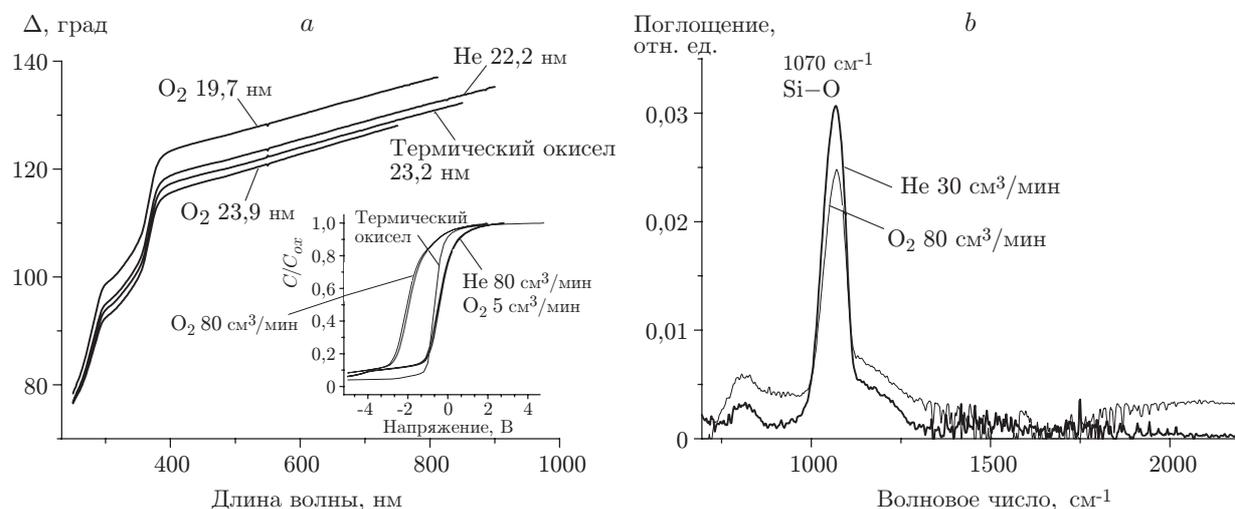


Рис. 2. Оптические и электрофизические характеристики окисных плёнок, полученных в разных условиях: *a* — спектральные зависимости эллипсометрического угла Δ для плёнок, выращенных в кислородной плазме, плазме гелия и для термического окисла (представлены спектры для плёнок сопоставимой толщины, эллипсометр АСЭБ-5), на вставке показаны нормированные CV-характеристики (1 МГц) для МДП-структур на основе соответствующих плёнок; *b* — ИК-спектры плёнок, полученных при обработке поверхности Si (13,56 МГц, 300 Вт, 135 °С, толщина плёнок 22–24 нм)

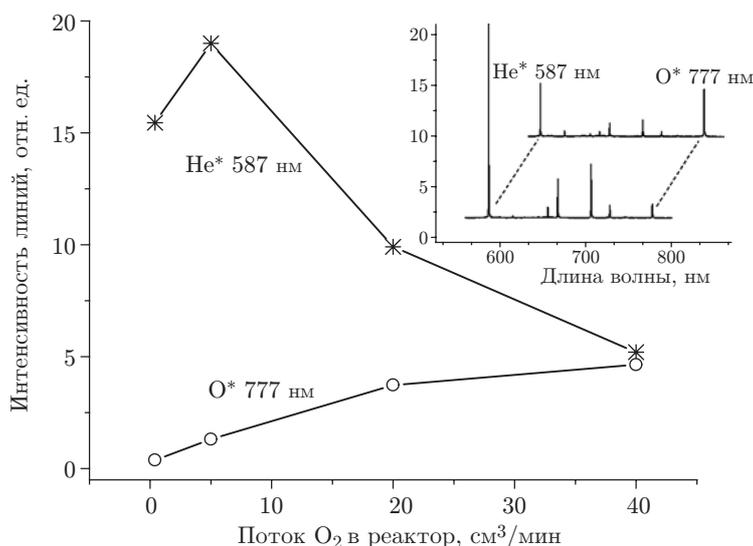


Рис. 3. Изменения интенсивностей спектральных линий при изменении потока кислорода в реактор и фрагменты оптических эмиссионных спектров плазмы для смеси кислород—гелий (на вставке). Поток He поддерживался постоянным (80 cm^3/min). Мощность возбуждения плазмы 400 Вт. Измерения спектров производились на приборе «Кварц-2000»

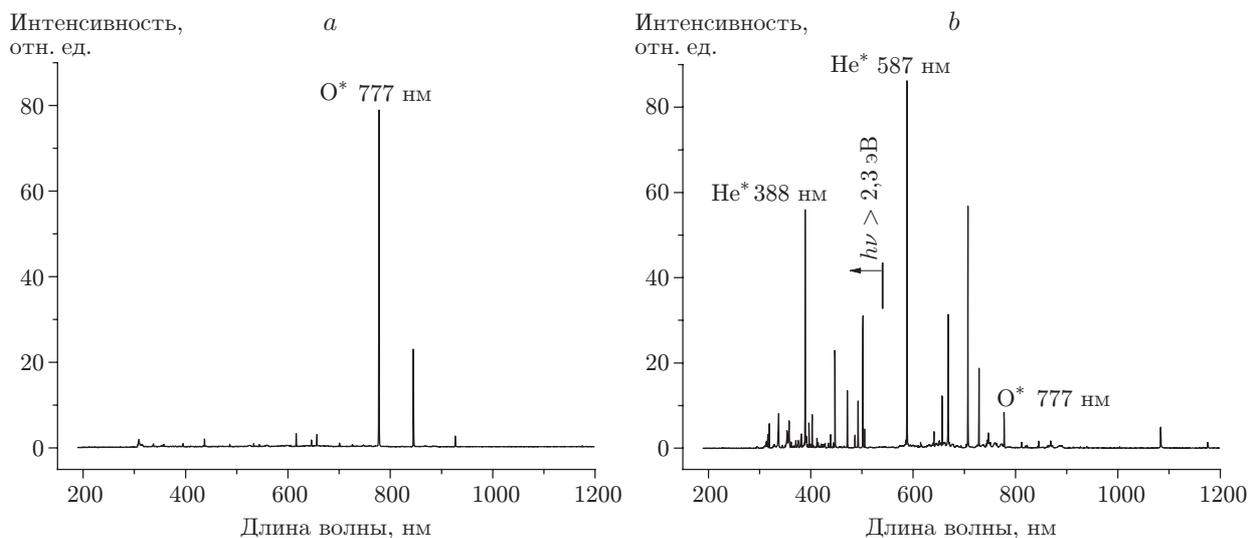


Рис. 4. Атомные эмиссионные спектры плазмы: кислорода (а) и гелия (b). Мощность возбуждения плазмы 450 Вт, давление $\approx 10^{-2}$ Па. Спектрометр «Колибри-2». Линия 777 нм на спектре гелия принадлежит остаточному кислороду. Для Ne и Ar основной массив спектральных линий располагается в областях 580–750 и 650–950 нм соответственно

Совокупность наблюдаемых данных приводит к следующему предположению о физических причинах высокой скорости окисления кремния в плазме гелия, содержащей малое количество кислорода (см. рис. 1, b). Мы полагаем, что определяющим фактором является наличие в спектре собственного оптического излучения возбуждённых атомов гелия интенсивной коротковолновой составляющей в ближней УФ-области с энергией квантов больше 2,3 эВ (см. рис. 4, b). В частности, нужно отметить линию излучения при 388 нм ($h\nu \approx 3,2$ эВ). В работах [16, 17] величина 2,3–3,2 эВ сопоставляется с энергией разрыва связей Si—Si; при этом отмечается, что энергетическая прочность связей Si—O в 2 раза превышает прочность связи Si—Si. Таким образом, оптическое излучение гелия способствует разрыву связей Si—Si на фронте реакции окисления и тем самым увеличивает скорость образования окисла даже при малой концентрации собственно окислителя — кислорода. В это представление закладывается некоторая аналогия с результатами многих работ, например [18, 19], по наблюдению ускоренного фотостимулированного окисления кремния при внешней УФ-подсветке (с использованием газоразрядных ламп либо лазерного излучения). Роль внешнего УФ-излучения авторы [18, 19] обычно сводят либо к генерации неосновных носителей заряда в объёме Si, приводящей к увеличению электрического поля вблизи границы раздела кремний — окисел, либо к дополнительной фотодиссоциации кислорода (а также остаточных паров воды). Аналогично истолковываются и результаты плазмохимических экспериментов [10–14], в которых каким-либо образом проявлялось влияние инертных газов.

В своих исследованиях мы не обнаружили свидетельств в пользу таких механизмов, поэтому представляется, что определяющим фактором является всё же ослабление оптическим излучением гелиевой плазмы связей Si—Si на границе раздела кремний — окисел.

Нами предварительно разработана схема эксперимента, в котором возможно прямое разделение влияния на кинетику плазменного окисления кремния концентрации собственно окислителя (кислорода) и плотности УФ-излучения плазмы. Проведение таких измерений требует особо тщательного соблюдения параметров технологического процесса: рабочего давления, парциальных потоков газов, мощности возбуждения плазмы. Выполнение этой работы планируется на будущее.

Отметим ещё одну особенность, выявленную при проведении CV-измерений на МДП-структурах, изготовленных на основе плёнок SiO₂, которые выращены в гелийсодержащей плазме (см. рис. 2, а, вставка). Для таких плёнок характерна меньшая величина встроенного заряда, нежели для плёнок, полученных в «обычной» кислородной плазме (величина встроенного заряда составляет соответственно $6 \cdot 10^{11}$ и $2 \cdot 10^{12}$ см⁻²). Причины такого различия в данном случае не очень ясны. В современных моделях [20] образования фиксированного заряда (для случая термического окисления) авторы отводят основную роль процессу генерации междоузельных атомов кремния и их накоплению вблизи границы раздела кремний — окисел. Насколько приложимы такие механизмы к условиям плазменного окисления, можно, по-видимому, установить в дополнительных исследованиях.

Заключение. Выявленные в данной работе особенности окисления кремния в гелиево-кислородной плазме предоставляют возможность, на наш взгляд, более гибко и просто управлять параметрами плазмохимических процессов (окисления, осаждения и, возможно, травления) с получением плёнок высокого качества и разного состава. В частности, отметим перспективность попытки прямого «нитридирования» поверхности Si в гелиево-азотной плазме (выращивание плёнок нитрида и оксинитрида кремния) без использования традиционных технологически более трудоёмких методик.

Авторы выражают благодарность Л. Е. Бабичевой, И. А. Зарубину, В. В. Кириенко за помощь в работе и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Hess D. W.** Plasma-assisted oxidation, anodization, and nitridation of silicon // IBM Journ. Research and Development. 1999. **43**, N 1/2. P. 127–146.
2. **Аверкин С. Н., Валиев К. А., Мьяконьких А. В. и др.** Разработка низкотемпературных плазмохимических процессов и серии плазменных установок для микро- и нанотехнологий // Тр. Физико-технологического института РАН. 2005. **18**. С. 121–137.
3. **Irene E. A.** Ultra-thin SiO₂ film studies: index, thickness, roughness and the initial oxidation regime // Solid-State Electron. 2001. **45**, N 8. P. 1207–1217.
4. **Аууров В. М., Gritsenko V. A., Wong H., Kim C. W.** Accurate ellipsometric measurement of refractive index and thickness of ultrathin oxide film // Journ. Electrochem. Soc. 2006. **153**, N 12. P. F277–F282.
5. **Мутилини С. В., Хасанов Т.** Показатель преломления тонкой однородной пленки SiO₂ // Оптика и спектроскопия. 2008. **105**, № 3. С. 505–510.
6. **Аюпов Б. М., Девятова С. Ф., Ерков В. Г., Семенова Л. А.** Профили показателей преломления некоторых термических и CVD пленок на кремнии // Микроэлектроника. 2008. **37**, № 3. С. 163–168.
7. **Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Саушкин М. С. и др.** Многоканальный спектрометр «Колибри-2» и его использование для одновременного определения щелочных и щелочноземельных металлов методом пламенной фотометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. **73**. С. 35–39.
8. **NIST atomic spectra database lines data** // National Institute of Standards and Technology. URL: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm> (дата обращения: 15.07.2011).
9. **Антоненко А. Х., Ефремов М. Д., Камаев Г. Н. и др.** Кинетика формирования и свойства окисных пленок, получаемых при обработке поверхности кремния в кислородной плазме // Тр. IV Всерос. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (ФАГРАН-2008). Воронеж, 2008. С. 301–303.

10. **Bright A. A., Batey J., Tierney E.** Low-rate plasma oxidation of Si in a dilute oxygen/helium plasma for low-temperature gate quality Si/SiO₂ interfaces // Appl. Phys. Lett. 1991. **58**, N 6. P. 619–621.
11. **Park Y., Li X., Rhee S.-W., Park D.-W.** Remote plasma chemical vapour deposition of silicon films at low temperature with H₂ and He plasma gases // Journ. Phys. D: Appl. Phys. 1999. **32**, N 16. P. 1955–1962.
12. **Liu Y. C., Ho L. T., Bai Y. B. et al.** Growth of ultrathin SiO₂ on Si by surface irradiation with an O₂ + Ar electron cyclotron resonance microwave plasma at low temperatures // Journ. Appl. Phys. 1999. **85**, N 3. P. 1911–1915.
13. **Kim H.-U., Yi C., Rhee S.-W.** The effect of He or Ar/O₂ plasma treatment on Si surface prior to chemical vapor deposition of SiO₂ // Journ. Mater. Sci.: Mater. in Electron. 2004. **15**, N 1. P. 37–41.
14. **Смирнов Б. М.** Процессы ионизации при медленных столкновениях атомов // УФН. 1981. **133**, № 4. С. 569–616.
15. **Jia H., Fujiwara H., Kondo M., Kuraseko H.** Optical emission spectroscopy of atmospheric pressure microwave plasmas // Journ. Appl. Phys. 2008. **104**, N 5. 054908.
16. **Зайцев Н. А., Шурчков О. В.** Структурно-примесные и электрофизические свойства системы Si—SiO₂. М.: Радио и связь, 1993. 114 с.
17. **Красников Г. Я., Зайцев Н. А.** Система кремний—диоксид кремния субмикронных СБИС. М.: Техносфера, 2003. 384 с.
18. **Orlowski T. E., Mantell D. A.** Ultraviolet laser-induced oxidation of silicon: The effect of oxygen photodissociation upon oxide growth kinetics // Journ. Appl. Phys. 1988. **64**, N 9. P. 4410–4414.
19. **Buiu O., Taylor S.** Radiation enhanced growth rates during plasma oxidation of silicon // Thin Solid Films. 1999. **343–344**. P. 420–422.
20. **Александров О. В., Дусь А. И.** Механизм образования фиксированного заряда в системе Si—SiO₂ // Матер. XII Междунар. конф. «Физика диэлектриков» (Диэлектрики-2011). С.-Пб., 23–26 мая 2011. Т. 1. С. 32–35.

Поступила в редакцию 15 июля 2011 г.
