

УДК. 621.315.61.

К ВОПРОСУ О НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ
ТОНКИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Ю.В.Басихин, А.Д.Сулимин, А.И.Трубецкой.

При анализе возможностей технологической реализации вычислительной среды с использованием функциональных элементов на основе твердого тела была выявлена необходимость оценки современных способов получения пленок различных материалов, в том числе и пленок диэлектрических.

Диэлектрические пленки в настоящее время играют весьма важную роль в полупроводниковой и тонкопленочной технологии. Они используются для защиты тонкопленочных устройств, для пассивирования поверхности полупроводниковых приборов, для изоляции электронных цепей в комплексных тонкопленочных и монолитных устройствах и т.п.

Конкретный способ использования диэлектрических пленок определяет комплекс требований, которому должны удовлетворять свойства рассматриваемой диэлектрической пленки. Так, например, диэлектрические пленки, полученные в результате полимеризации электронным лучом паров бутадиена или полисилоксана, могут обеспечивать надежную и стабильную изоляцию криотронных устройств при весьма низких температурах, но они могут оказаться совершенно непригодными для использования в качестве изоляции при повышенных температурах. Таким образом, выбор материала диэлектрика и разработка соответствующего способа получения диэлектрической пленки на поверхности твердого тела должны осуществляться с учетом функциональных физических и химических свойств диэлектрических пленок.

Теоретические и экспериментальные исследования в области физики и химии поверхности твердого тела [1-10] показали особую важность явлений на границах раздела фаз и привели, в частности, к постановке проблемы защиты поверхности полупроводниковых приборов и устройств.

Причем наиболее распространенным технологическим приемом защиты поверхности полупроводниковых приборов является нанесение диэлектрических пленок определенной химической природы на сформированную поверхность $p-n$ -переходов полупроводниковых приборов [11-12].

Одно из существенных требований к способу нанесения диэлектрических пленок на поверхность современных полупроводниковых приборов определяется желательностью консервации (сохранения) электрических свойств полученных ранее $p-n$ -переходов, что в самом общем случае диктует прежде всего необходимость сохранения распределения концентрации примесей на границе раздела областей кристалла p -и n -проводимости.

Это, в свою очередь, требует предотвращения диффузии легирующих примесей при осуществлении технологических операций защиты поверхности, что по крайней мере может быть достигнуто, если защищаемое полупроводниковое устройство во время нанесения диэлектрической пленки будет находиться при сравнительно низкой температуре.

В соответствии с изложенным далее рассмотрим технологические возможности нанесения диэлектрических пленок двуокиси кремния на поверхность твердого тела при низких температурах.

Известные методы создания пленок двуокиси кремния на защищаемой поверхности твердого тела можно условно разделить на две большие группы.

Первая группа методов использует для построения тела пленки двуокиси кремния атомы кремния из тела кристалла кремния и атомы кислорода из внешнего по отношению к кристаллу источника вещества [12-14, 17-20, 23-24]. Эта группа методов дает возможность защиты поверхности только кремниевых приборов и устройств, причем определяющее влияние на свойства защитной пленки двуокиси кремния и химические и физические свойства системы $Si-SiO_2$, а также на электрические свойства прибора в целом оказывает диффузия исходных веществ через пленку конечного продукта [13, 14 и др.]

Вторая группа методов использует для построения тела пленки двуокиси кремния атомы кислорода и кремния из внешних

(по отношению к защищаемому кристаллу) источников вещества [15, 16; 21, 22; 25-29].

С помощью этой группы методов можно в принципе наносить пленку двуокиси кремния на подложку произвольной химической природы.

Различные способы доставки исходных компонентов пленки определяют свойства формируемой пленки и защитное действие диэлектрического слоя двуокиси кремния.

С точки зрения возможности нанесения диэлектрической пленки при умеренных температурах подложки особый интерес представляют плазменные и плазмохимические методы второй группы. Они дают некоторые новые инструментальные возможности для технологического решения сложной физической и химической проблемы защиты поверхности полупроводниковых приборов.

Первая разновидность новых методов основана на переносе на защищаемую поверхность вещества диэлектрика, в том числе двуокиси кремния, под воздействием низкотемпературной плазмы или её компонент-ионов и/или электронов на поверхность внешнего источника вещества [25] и др. и иногда на защищаемую поверхность.

Вторая разновидность этих методов основана на воздействии плазмы на молекулы элементоорганических соединений (в том числе кремнийорганических) и на активировании химических реакций в реакционном объеме и на поверхности защищаемого твердого тела.

Рассмотрим более подробно - с качественной точки зрения - некоторые особенности последней разновидности методов получения пленок.

Плазмохимические методы получения пленок можно различать по относительной роли процессов возбуждения, ионизации, диссоциации и ассоциации молекул реагентов в объеме реакционного пространства и на поверхности конденсации пленок.

В наиболее общем случае процессы возбуждения, ионизации, диссоциации и ассоциации молекул исходных реагентов идут в объеме реакционного пространства и на поверхности защищаемого твердого тела. По данным спектроскопических и масс-спектрометрических исследований молекулы исходных химических соединений только частично ионизируются ионным и/или электронным ударом и распадаются на заряженные и незаряженные осколки. Так, например, молекулы простейшего углеводорода - метана CH_4 - дают при электронном ударе большое число продуктов распада,

именно: CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ , C^+ , H_2^+ , H^+ [30,31] .

При столкновениях этих продуктов распада между собой и с исходными молекулами появляется большое количество продуктов ассоциации, которые могут дать новые возбужденные и ионизованные диссоциированные фрагменты. Для упомянутого углеводорода метана CH_4 наблюдались компоненты со следующими массами: от 24 до 30 массовых единиц, т.е. от C_2^+ до C_2H_6^+ , и от 36 до 44 массовых единиц, т.е. от C_3^+ до C_3H_8^+ [30,31]. Аналогичные результаты получены и для других реагентов (в том числе и для молекулярного кислорода).

При возбуждении реакции с возрастанием молекулярного веса фрагментов по сравнению с молекулярным весом исходных реагентов можно говорить о реакции конденсации.

В простейшем случае можно пренебречь процессами возбуждения, ионизации, диссоциации и ассоциации исходных молекул в объеме реакционного пространства и рассматривать образование пленки как продукт возбуждения, ионизации, диссоциации и ассоциации исходных молекул на поверхности защищаемого твердого тела. Формально-теоретические критерии разграничения роли процессов в объеме и на поверхности сравнительно легко получаются из несложных газокинетических соотношений.

Предположим, что условия критериев выполнены, процессы возбуждения, ионизации, диссоциации и ассоциации молекул исходных реагентов идут в основном на поверхности твердого тела.

Рассмотрим некоторые общие закономерности активирования и протекания химических реакций на поверхности твердых тел.

Перегруппировка атомов, которая должна происходить при процессах, называемых химическими реакциями, состоит в перемещении тяжелых положительно заряженных ядер к новому положению равновесия в поле, созданном перераспределенными электронами. Таким образом, первый шаг в любой химической реакции, предшествующий образованию промежуточных ионов и радикалов, должен заключаться в переходе некоторой доли валентных электронов на энергетически возбужденные уровни [32].

Имеются различные способы подведения необходимой потенциальной энергии для активирования химических реакций в системе с молекулами исходных реагентов. Этого можно достичь либо чисто тепловым способом, когда система с исходными реагента-

ми находится в непосредственном тепловом контакте с активирующим источником тепла [32,33], либо путем облучения потоком фотонов, если систему с реагентами можно заставить поглощать излучение [34,35], либо путем облучения системы с молекулами реагента электронными [33,36-44], либо-ионными [45-48] потоками.

Специфические закономерности активирования и протекания поверхностных химических реакций определяются как проявление влияния поверхности твердого тела на процессы возбуждения, ионизации, диссоциации и ассоциации молекул исходных реагентов.

Потоки молекул реагентов поступают на поверхность твердого тела и образуют адсорбированные слои - в простейшем случае незаполненные мономолекулярные слои.

Представим себе, что ионы и электроны пронизывают вакуумное пространство и бомбардируют поверхность твердого тела. Электроны и ионы, попадающие на поверхность твердого тела, производят иницирование локальных химических реакций в области так называемых активированных поверхностных центров. Активированными поверхностными центрами могут оказаться либо ионы или радикалы исходных реагентов, либо ионы или радикалы поверхности твердого тела.

Следует отметить некоторые существенные особенности явлений, управляющих ходом поверхностной химической реакции, при электронном или ионном возбуждении.

Одна из этих существенных особенностей описываемых явлений определяется длительностью существования активированных поверхностных центров. Так, если молекулы реагента не образуют сплошного мономолекулярного слоя, потенциальная энергия активированного поверхностного центра может быть либо рассеяна в твердом теле при электронно-фононном взаимодействии, либо потеряна с излучением фотонов в окружающее пространство, прежде чем молекула реагента попадает в зону действия активированного поверхностного центра. Таким образом, существенным оказывается и время пребывания адсорбированной молекулы реагента на поверхности твердого тела.

Процессы удаления побочных продуктов поверхностных химических реакций должны существенно сказываться на течении реакций на поверхности твердого тела. Побочные продукты реакций могут либо вызывать "тушение" активированных поверхностных центров, либо передавать полученную энергию соседним мо-

лекулам реагента. Они могут при определенных условиях "захватываться" растущей пленкой и обуславливать появление структурных искажений и дефектов.

Предварительное качественное рассмотрение элементарных актов поверхностных химических реакций, инициируемых ионами и электронами, показывает желательность квантово-химического анализа проблемы и ставит сложные поисковые задачи перед экспериментаторами. Программа такого рода исследований должна включать следующее:

1. выявление элементарных актов гетерогенных каталитических реакций, активируемых ионами и/или электронами;

2. выявление природы и структуры активированных поверхностных центров;

3. выявление роли ионов и/или электронов, и/или радикалов в гетерогенных каталитических реакциях.

На первом этапе исследований нами были проведены некоторые эксперименты по получению диэлектрических пленок двуокиси кремния из кремнийорганических соединений при воздействии на поверхность твердого тела положительной или отрицательной компонентом низкотемпературной плазмы; и были проведены эксперименты по получению пленок углерода из метана и пленок двуокиси кремния из кремнийорганических соединений при бомбардировке поверхности кремния p -и n -типа положительными низкоэнергетическими ионами.

При этом суммарное давление смеси реагента тетраэтоксисилана и кислорода в технологической вакуумной камере не превышало 1×10^{-4} тор. Плотность ионного тока составляла 60×10^{-6} а.см⁻². Накопление заряда на растущей пленке при пониженных температурах подложки (<300°C) приводило к микропробоям пленки с образованием "кратеров".

Заряд с поверхности растущей диэлектрической пленки может быть снят подогревом подложки с пленкой и/или нейтрализацией электронами из соответствующим образом смещенного эмиттера электронов [49]. Последний способ применим лишь при таких энергиях электронов, когда коэффициент вторичной электронной эмиссии меньше единицы и под действием бомбардировки электронов не происходит дополнительного заряжения поверхности. Недостаток этого способа состоит в трудности однородной нейтрализации больших поверхностей подложки. Задача нейтрализации зарядов существенно упрощается, если поверхность диэлектрической пленки

находится в контакте с плазмой [25].

Сущность разработанного нами низкотемпературного способа получения диэлектрических пленок заключается в проведении поверхностных химических реакций, активируемых ионами и электронами. Способ характеризуется тем, что с целью исключения диффузии вещества из тела подложки в процессе наращивания пленки, на поверхность помещенной в вакууме подложки подаются потоки молекул элементоорганических соединений, например, $Si(OEt)_4$, $SiH(OEt)_3$, SiH_4 , $Al(OEt)_3$ и т.п. и потоки ионов низкой энергии. Это позволяет получить диэлектрические пленки, близкие к заданному составу, на различных подложках — металлических, полупроводниковых, диэлектрических.

Способ может быть осуществлен и таким образом, что с целью нейтрализации зарядов ионов на поверхность помещенной в вакууме подложки подаются потоки молекул элементоорганических соединений и потоки положительных и отрицательных ионов и электронов. Это позволяет вести процесс получения диэлектрических пленок при пониженных температурах подложки, в том числе и ниже комнатной.

Для реализации этого способа были созданы плазменные реакторы, описываемые в последующих сообщениях.

Л и т е р а т у р а

1. М.Е.ТАММ. Phys. Zeitsch. Sowjetunion, 1932, 1, 733.
2. М.Е.ТАММ. ИЭФ, 1934, 3, 34.
3. R.H.FOWLER. Proc. Roy Soc., 1933, A 141, 56.
4. G.E.KIMBALL. J. Chem. Phys., 1935, 3, 360.
5. W.SCHOKLEY. Phys. Rev., 1939, 56, 317.
6. J.T.LOW, E.E.FRANCOIS. J. Phys. Chem., 1956, 60, 353.
7. Semiconductor Surface Physics, ed. by R.H.Kingston, univ. Pennsylvania Press, 1957.
8. G.de MARS. Semiconductor Products., 1959, 2, 24.
9. T.B.WATKINS. In "Progress in Semiconductors", ed. by A. F.Gibson, J.Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1960.
10. Semiconductor Physics, ed. by Jay N.Zemel, Pergamon Press, Oxford, Engl., 1960.
11. R.SCHWARTZ. J. Electrochem. Soc., 1959, 106, 871.
12. T.C.MADDEN, W.M.GIBSON. Rev. Sci. Instr., 1963, 34, 50.
13. M.M.ATAILLA, E.TANNENBAUM, E.J.SCHLEIBER. Bell System Technical Journal., 1959, 38, 749.
14. M.M.ATAILLA. In "Properties of Elemental and Compound Semiconductors", ed. by H.C.Gatos, 163, Interscience Publ., N.Y.-L., 1960.

15. E. JORDAN. J. Electrochem. Soc., 1961, 108, 476.
16. J. KLERER. J. Electrochem. Soc., 1961, 108, 1070.
17. R. J. ARCHER. J. Optical Society of America, 1962, 52, 970.
18. J. R. LIGENZA. J. Electrochem. Soc., 1962, 109, 73.
19. Т. Н. УЕВ. J. Appl. Phys., 1962, 33, 2849.
20. Л. А. ДУБРОВСКИЙ, В. Г. МЕЛЬНИК, Л. А. ОДНЕЦ. И. Ф. Х., 1962, 36, 2169.
21. CH. R. BARNES, CH. R. GEESNER. J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 361.
22. L. L. ALT, S. W. JNG, Jr., K. W. LAENDLE. J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 465.
23. B. E. DEAL. J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 527.
24. E. BJOREK. Le vide., 1963, 47a, 262.
25. G. S. ANDERSON and oth. J. Appl. Phys., 1962, 33, 2991-2992.
26. B. LEWIS. Microelectronics and Reliability., 1964, 2, 109.
27. T. G. LIGENZA. Bell Labs. Record., 1964, 42, 205.
28. S. W. JNG, W. DAVERN. J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 284.
29. H. F. STERLING, R. O. G. SWANN. Solid State Electronics., 1965, 8, 653.
30. O. EISENHUT, R. CONRAD. Z. Electrochem., 1930, 36, 654.
31. O. EISENHUT, R. CONRAD. Trans. Faraday Soc., 1934, 30, 215.
32. C. REID. Excited States in Chemistry and Biology, London, Butterworths Sci. Publ., 1957.
33. C. F. POWELL, J. E. CAMPBELL, B. W. GONSER. Vapor Plating. J. Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1955.
34. G. R. ROLLEFSON. Photochemistry and the Mechanisms of Chemical Reactions, Prentice Hall, N.Y., 1939.
35. Technique of Organic Chemistry, 2, second ed. Interscience Publ., N.Y.-L., 1956.
36. P. H. CARR. Rev. Sci. Instr., 1930, 1, 711.
37. F. GRASENIK, R. A. HAEFER. Monatsheft für Chemie., 1952, 83, 1069.
38. K. M. POOLE. Proc. Phys. Soc., London., 1953, B66, 541.
39. R. A. HAEFER. Acta Physica Austriaca., 1954, 9, 1.
40. A. E. ENNOS. British J. Appl. Phys., 1957, 5, 27.
41. R. W. CHRISTY. J. Appl. Phys., 1960, 31, 1680.
42. A. G. BAKER, W. C. MORRIS. Rev. Scientific Instruments., 1961, 32, 458.
43. R. W. CHRISTY. J. Appl. Phys., 1962, 33, 1884.
44. T. P. WOODMAN. British J. Appl. Phys., 1965, 16, 3.
45. J. J. THOMSON. Philosophical Magazine., 1917, 21, 225.
46. Ф. В. АСТОН. Масс-спектры и изотопы, (перевод с англ.), И. Л., М., 1948.
47. G. MÖLLENSTEDT, W. HUBIG. Optik., 1954, 11, 528.
48. R. A. HAEFER, A. A. MOHAMED. Acta Physica Austriaca., 1957, 11, 221.
49. B. B. MECKEL and P. A. HARKINS. J. Appl. Phys., 1961, 32, 489.

Поступил в редакцию
5.VI.1968 г.