Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i4.469

Формирование диэлектрических подложек для магнетронного осаждения силицидных покрытий

Б.Д. Игамов[*,1], А.И. Камардин[1], И.Р. Бекпулатов[2]

[1]Научно-технический центр с конструкторским бюро и опытным производством АН РУз, ул. Дурмон Йули, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[2]Ташкентский государственный технический университет, Университетская 2, 100174, Ташкент, Узбекистан

Получена 16.06.2023, revised 29.11.2023

* Corresponding author: e-mail: igamov_bd@umail.uz, Phone+998903521626

Рост оксидных слоев различных диэллектриков на поверхности кремния осуществляют при высокой температуре (1150°–1200°C) в атмосфере сухого кислорода O_2. Цвет покрытия определяется его толщиной и показателем преломления. При наблюдении света, отраженного под прямым углом (перпендикулярный свет), с учетом того что показатель преломления SiO_2 равен 1.46, цветовые оттенки покрытия повторяются по всему спектру от фиолетового до темно-красного через 160–240 нм. SiO_2 показывает значительный статистический разброс значений напряжения пробоя (от 15 В до 190 В и выше). Ширина запрещенной зоны с использованием закона отражения (HR-4000) находится в диапазоне от 1.14 до 2.36 эВ. Исследования на IRTracer-100 указывают на образование химической связи между Si-O. Расчеты показали, что напряжённость поля, достаточная для электрического пробоя диоксида кремния, находится в пределах 5×10^5–5×10^6 В/см.

Ключевые слова: термическое оксидирование, тонкое покрытие, ширина запрещенной зоны, термический отжиг, электрическое поле, отражение света.

The growth of oxide layers of various dielectrics on the silicon surface is carried out at a high temperature (1150°–1200°C) in an atmosphere of dry oxygen O_2. The color of coating is determined by its thickness and refractive index. The light reflected at a right angle (perpendicular light), when the refractive index of SiO_2 is 1.46, shows that the color shades of the coating are repeated over the spectrum from violet to dark red through 160–240 nm. SiO_2 shows a significant statistical spread in breakdown voltage values (from 15 V to 190 V and above). The band gap was determined in the range from 1.14 to 2.36 eV using the reflection law (HR-4000). Studies on IRTracer-100 indicate the formation of a Si-O chemical bond between Si-O. Calculations have shown that the field strength sufficient for the electrical breakdown of silicon dioxide is in the range 5×10^5–5×10^6 V/cm.

Keywords: thermal oxidation, thin coating, band gap, thermal annealing, electric field, light reflection.

I. Введение

Интенсивные иследования свойств диоксида кремния связаны с применением SiO_2 в микроэлектронике, оптоэлектронике [1] и акустоэлектронике [2-4]. Основным материалом твердотельной электроники на сегодняшний день является кремний, что обусловлено не только его собственными уникальными свойствами, но и возможностью создания на его поверхности однородной пленки высококачественного диэлектрика [4-14]. Термический диоксид кремния является основным диэлектриком в современных полупроводниковых приборах и интегральных схемах [15, 16]. Традиционно на кремниевых структурах (пластинах) используются диоксид и нитрид кремния толщиной 200–700 нм. Для кремниевых МДП структур толщина сверхтонкого диэлектрика

может быть менее 15 нм. Подзатворный оксид в приборах иногда заменяется на *high-k*-диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью, например, Al_2O_3 (ε≈10), Ta_2O_5 (ε≈25), ZrO_2 (ε≈40), однако это не исключает использования подслоя оксида кремния [17]. В ряде случаев в качестве хемостимуляторов используются оксиды переходных металлов.

Определение состава, структуры и физических процессов, происходящих в слоях диэлектрических покрытий, необходимо при изучении процессов проводимости, изменения свойств диэлектрика, деградации полупроводниковых структур.

Поведение полупроводников и диэлектриков в электрических полях исследовано достаточно хорошо и имеется обширный экспериментальный материал и теоретические модели, описывающие процессы в полупроводниковых структурах. Вместе с тем, вопрос о параметрах формируемых диэлектрических покрытий конкретного объекта представляет интерес.

II. Объекты и методы исследования

Для формирования слоя диоксида кремния на кремниевых подложках (пластинах монокристаллического кремния типа КДБ-10) использовали групповую обработку пластин диаметром 60 мм следующими операциями:

– химическая очистка пластин в среде с высокой окислительной способностью;

– термическая обработка пластин в кислород содержащей среде;

– контроль параметров оксидного покрытия и дополнительные обработки.

Для обработки поверхности монокристаллических пластин кремния Si(111) использовали очистку поверхности в растворе HF, затем в водном аммиачно-пероксидном растворе, промывку деионизованной водой и сушку на центрифуге при нормальных условиях [18]. Критерием очистки является полное смачивание поверхности водой (минимальный угол смачивания) и количество пылинок на поверхности при косом освещении, измеряемых на вертикальном металлографическом микроскопе (МИМ-7). После очистки количество светлых точек на темном поле микроскопа при увеличении ×700 не превышало 1–2.

Непосредственно после очистки группу пластин до 100 штук размещали в кварцевой лодочке и проводили их высокотемпературную обработку в стандартной трехтрубной печи типа СДО-125/3 для диффузии и термического оксидирования. Процесс проводили при температуре 1200±5°C в течение нескольких часов при подаче в трубу осушенного кислорода с расходом до 3 л/мин.

В классической модели Дила-Гроува [19-20] при оксидирования кремния в сухом кислороде предполагалось, что окислителем является молекулярный кислород, который диффундирует к границе $Si\text{-}SiO_2$, где вступает во взаимодействие с кремнием. При большом времени обработки скорость оксидирования кремния лимитируется скоростью диффузии окислителя в диоксиде. Эта модель адекватно описывает кинетику роста покрытия при толщинах свыше 40 нм. Для описания ускоренного роста диоксида кремния на начальном этапе оксидирования имеется целый ряд других моделей, н-р, [21].

Пластины с оксидным покрытием после остывания хранили в герметичной таре и исследовали параметры покрытия диоксида кремния, в частности, толщину, электрическую прочность, пористость, состав и структуру покрытия. Пористость покрытий исследовали с помощью подсчета пузырьков, образующихся на поверхности диоксида кремния в ванне с дистиллированной водой. Между кремнием и угольным электродом над поверхностью диоксида прикладывали напряжение до 20 В, и над порами образовывались пузырьки, наблюдаемые в бинокулярном микроскопе МБС-10. Количество пор зависело от толщины и качества покрытия и составляло 0.2–2.0 шт/см^2. Защитные свойства диоксида кремния в значительной степени определяются его толщиной. Наиболее простым методом оценки толщины таких покрытий является наблюдение интерференционных цветов в отраженном свете.

Цвет покрытия определяется толщиной и показателем преломления. При наблюдении отраженного света под прямым углом (перпендикулярное освещение), учитывая, что показатель преломления SiO_2 равен 1.46, цветовые оттенки покрытия повторяются через 160–240 нм, проходя весь спектр от фиолетового до малиново-красного. В вытравленной плавиковой кислотой лунке на поверхности кремния наблюдается ряд колец, и можно определить порядок интерференции.

На рис. 1 приведены схема оксидирования кремниевых пластин в печи и фотография интер-

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

ференционных колец для определения толщины слоя диоксида кремния.

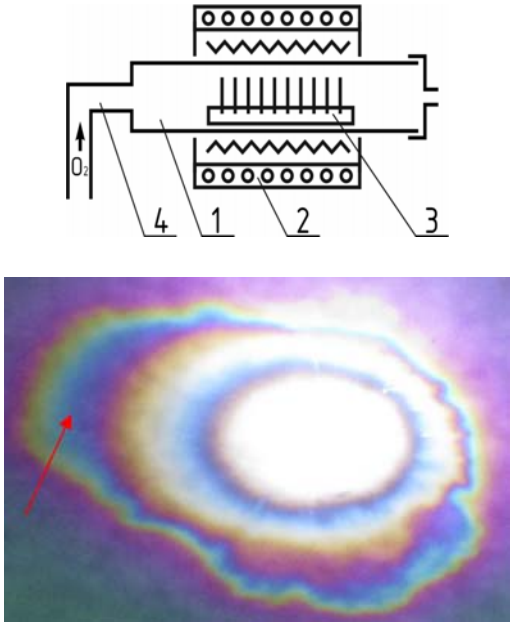


Рисунок 1. Схема печи (верхний рисунок): 1 – кварцевая труба, 2 – нагреватель, 3 – лодочка с пластинами, 4 – подача кислорода. Интерференционные кольца (нижний рисунок) для определения толщины диоксида кремния.

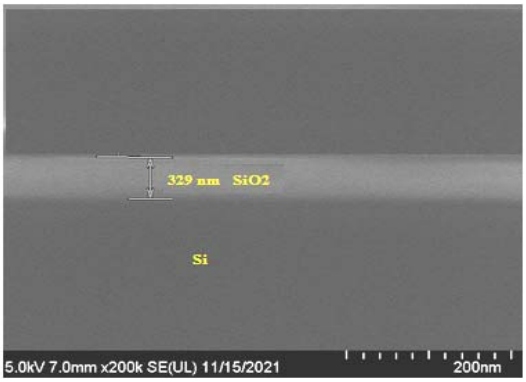


Рисунок 2. Толщина SiO_2 в структуре SiO_2/Si(111).

Толщину поперечного сечения сформированного покрытия на кремнии SiO_2/Si(111) определяли также с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi SU8230 SEM (рис. 2). Оказалось, что толщина покрытия SiO_2 составляет 329 нм, что хорошо согласуется с полученной интерференционной картиной.

Микроструктуру и химический состав Si и SiO_2 исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на микроскопе Quanta 200 3D (FEI, Нидерланды) в режиме вторичных и обратных электронов при ускоряющем напряжении от 5 до 30 кВ. На рис. 3 представлены изображение поверхности и состав поверхности исходного кремния.

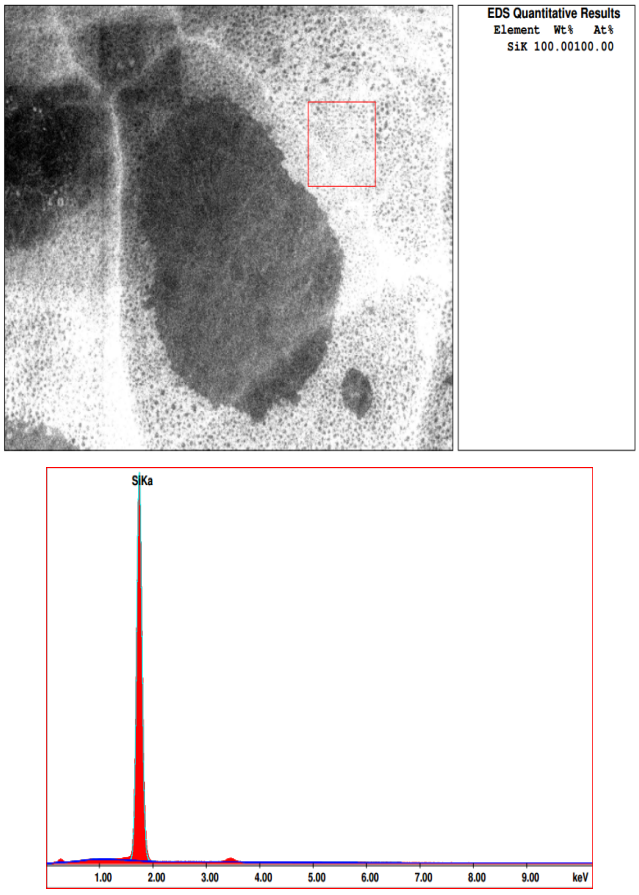


Рисунок 3. Поверхность пластины Si(111) (Scios FEI; Quanta 200 3D) – инструментальное изображение (верхний рисунок). Морфология и состав поверхности Si. Атомная масса в процентах (Si-100%). Si – энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (нижний рисунок).

На рис. 4 представлено изображение поверхности диоксида кремния и результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа SiO_2. Поверхность подложки Si(111), состав тонкого слоя SiO_2 и образующиеся в нем химические связи наблюдали с помощью микроскопа RENISHAW лазером с длиной волны 532 нм. Как видно из рис. 5, Si(111) имеет слабый рамановский пик (301.6 $см^{-1}$) и сильный рамановский пик (521.3 $см^{-1}$) лазера с длиной волны 532 нм.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

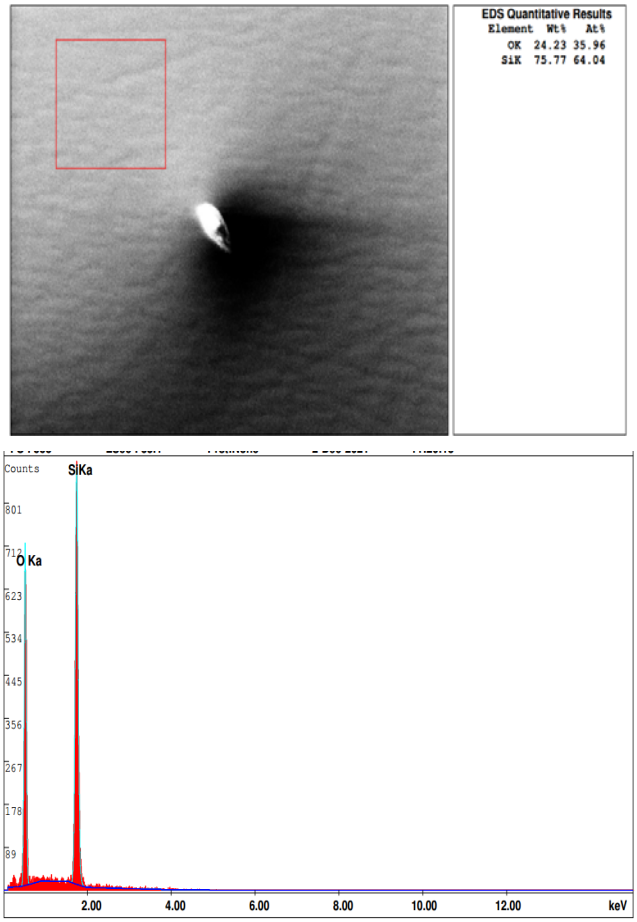


Рисунок 4. Scios FEI; Quanta 200 3D инструментальное изображение (верхний рисунок). Морфология и состав поверхности SiO_2. Атомная масса в процентах (O - 35.96%, Si - 64.04%) Энергодисперсионный рентгено-спектральный анализ SiO_2 (нижний рисунок).

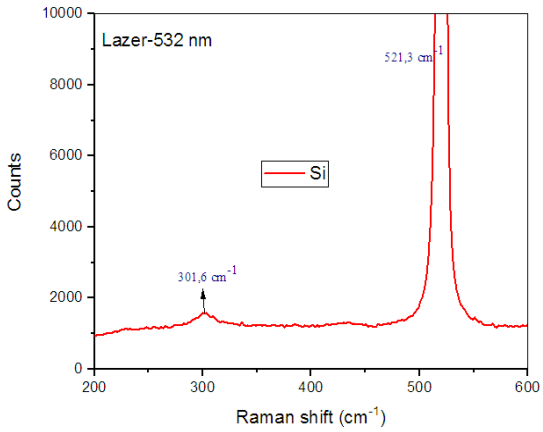


Рисунок 5. Рамановские пики на поверхности Si(111)

На рис. 6 представлены спектры комбинационного рассеяния структуры SiO_2/Si(111). В результате воздействия лазера с длиной волны 532 нм на поверхности тонкого слоя SiO_2 наблюдаются слабые рамановские пики (618.4 $см^{-1}$, 656.2 $см^{-1}$, 966.3 $см^{-1}$, 1345.5 $см^{-1}$, 1595.8 $см^{-1}$), что свидетельствует об образовании ковалентной связи между атомами Si и O.

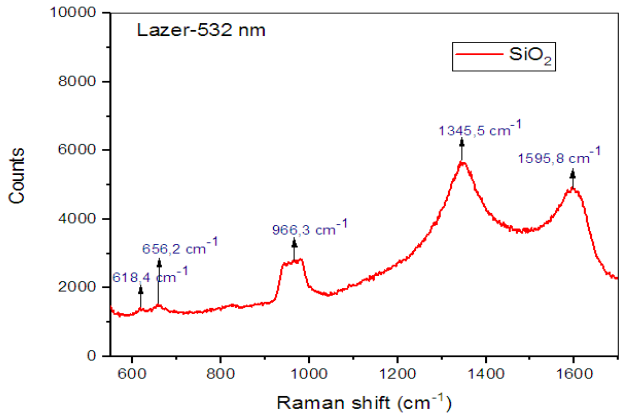


Рисунок 6. Рамановские пики на поверхности SiO_2/Si(111).

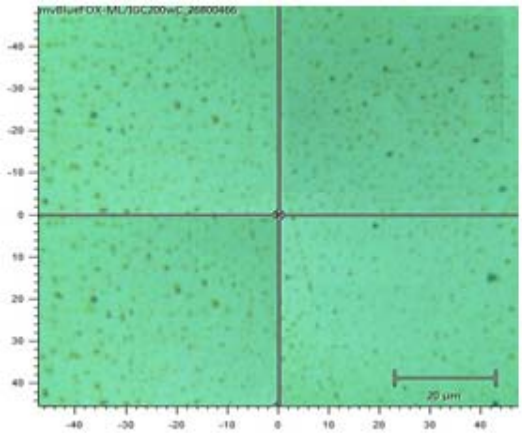


Рисунок 7. Внешний вид поверхности SiO_2/Si(111) на рамановском микроскопе.

На рис. 7 приведено изображение поверхности слоя диоксида кремния на кремниевой подложке.

Результаты рентгеноструктурного анализа с использованием SHIMADZU XRD-6100 показали, что кристаллическая структура Si является кубической, период решетки a = 5.4689 Å, плотность – 2.28 г/см³. Кристаллическая структура SiO_2 (COD 1512541-Crystallography Open Database) триклинная, период решетки a = 4.9160 Å, b = 4.9170 Å, c = 5.4070 Å; α = 90,000, β = 90.000, γ = 120.000, плотность – 2.64 г/см³, (COD 1536389-Crystallography Open Database) что практически соответствует полученным результатам.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

На рис. 8 и 9 представлены результаты рентгенофазового анализа слоев кремния и диоксида кремния известных из литературных данных.

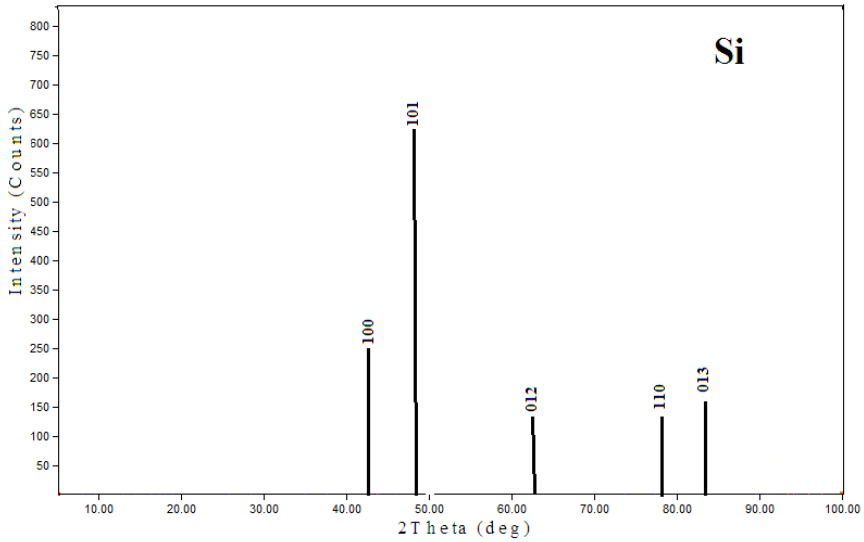


Рисунок 8. Рентгенофазовый анализ слоя Si (111).

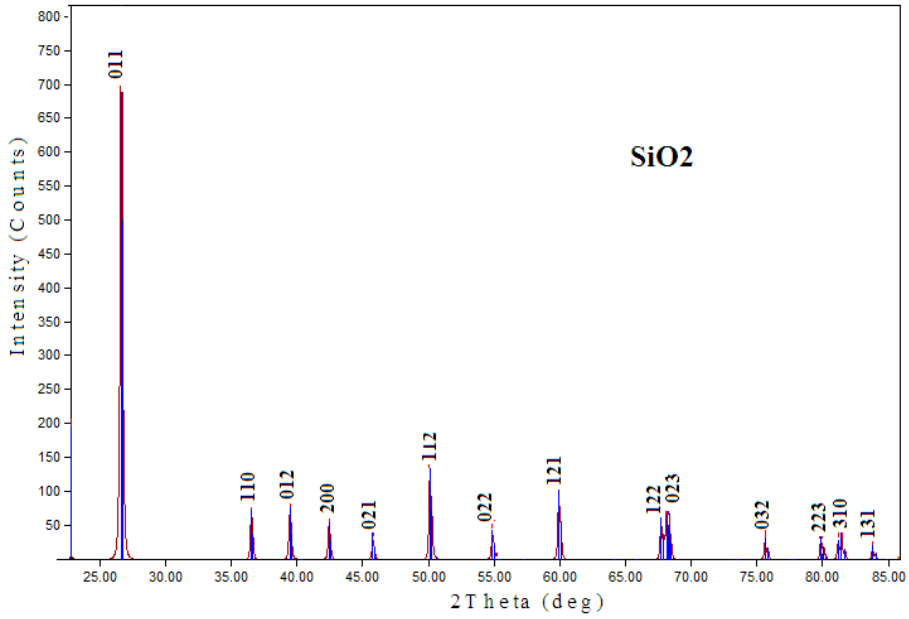


Рисунок 9. Рентгенофазовый анализ структуры SiO_2/Si (111).

На рис. 10 и 11 по результатам, полученным на приборе ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 (разработка компании SHIMADZU), видно, что существует разница между пропусканием и поглощением инфракрасных лучей в чистом кремнии Si по сравнению с оксидом кремния SiO_2.

На рис. 12 приведены сравнительные спектры оптического отражения от кремния и оксидированного кремния, полученные на высоко -точном спектрометре HR-4000. Источни-ком света служила вольфрамовая волоконная лампа. В качестве образца был выбран Si(111).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

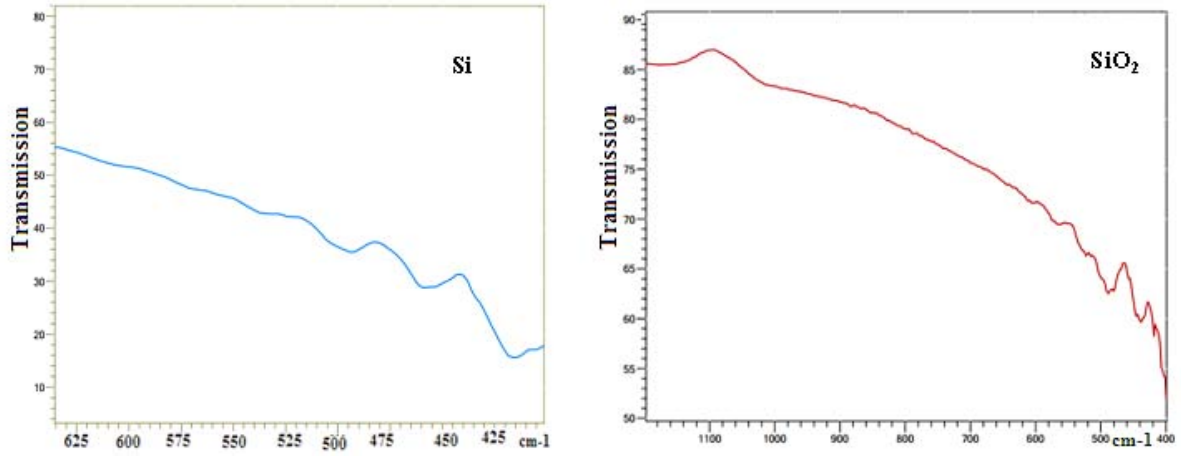


Рисунок 10. Спектры ИК-пропускания кремния и диоксида кремния. Из спектров видно, что ИК-пропускание оксида кремния SiO_2 выше, чем у Si.

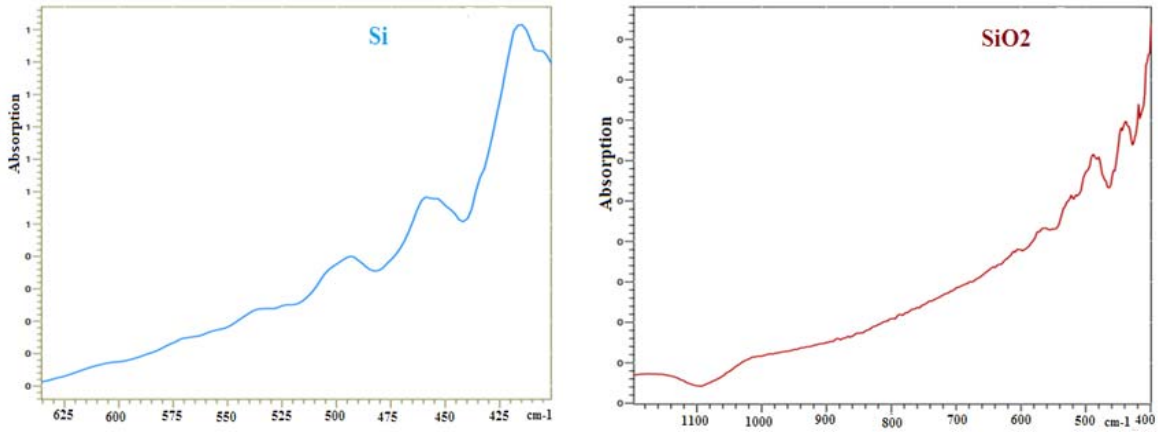


Рисунок 11. Из ИК-спектров видно, что чистый кремний Si имеет более высокое поглощение инфракрасных лучей, чем оксид кремния SiO_2.

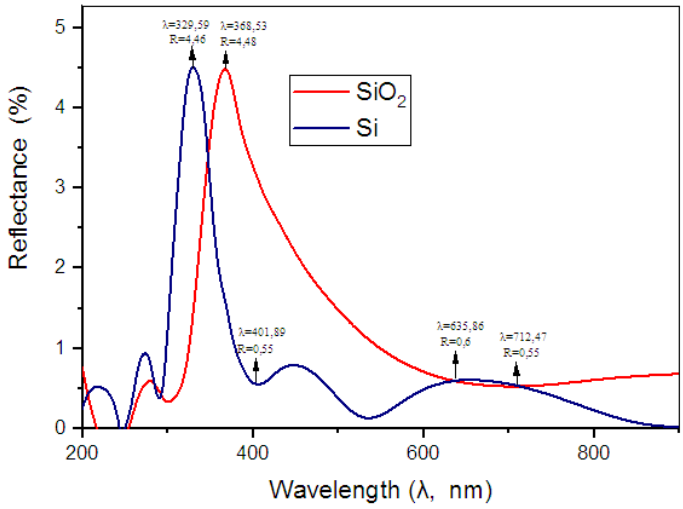


Рисунок 12. Спектры отражения поверхности подложки Si(111) и SiO_2/Si(111).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

Ширину запрещенных зон Si(111) и SiO_2 определяли по спектру оптического отражения. Ширина запрещенной зоны подложки Si(111) определена равной 1.14 эВ. Это рассчитано на основе данных рассеяния света, где ширина запрещенной зоны определяется на основе поглощенной энергии от энергии падающих фотонов с использованием функции Кубелки-Мунка (рис. 13).

Также была определена ширина запрещенной зоны для слоя SiO_2/Si(111), E_g=2.36 эВ (рис. 14). Реально ширина запрещенной зоны оксида кремния намного больше.

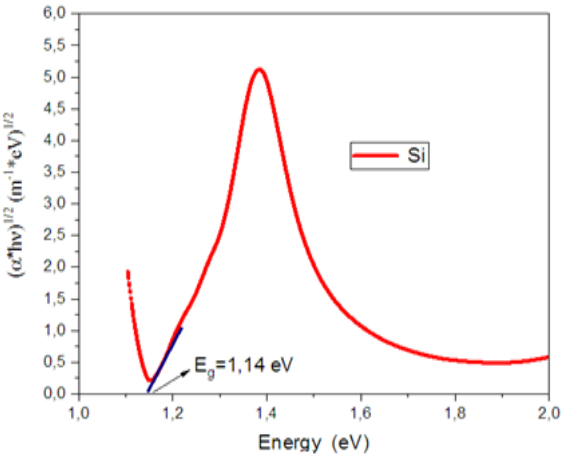


Рисунок 13. Определение ширины запрещенной зоны E_g=1,14 эВ подложки Si(111).

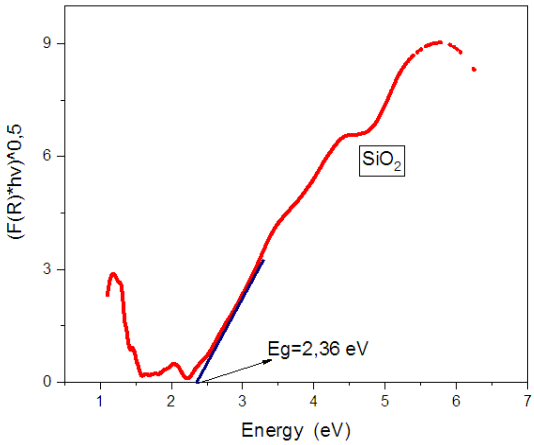


Рисунок 14. Определение ширины запрещенной зоны E_g=2,36 эВ слоя SiO_2/Si(111).

Были проведены электрофизические измерения напряжения пробоя слоя диоксида кремния на кремнии. Для этого на очищенную от диоксида тыльную сторону пластин кремния вакуумно осаждали металлический слой Cr толщиной порядка 300 нм. Через накладную маску на лицевую поверхность также наносили метал-лическое покрытие в виде квадратов размером 0.5×0.5 мм или опускали металлический зонд. Между зондом и тыльной стороной пластины подавали плавно возрастающее постоянное напряжение.

Исследования показали значительный статистический разброс значений напряжения пробоя диоксида кремния в зависимости от его толщины (от 20 В до 200 В и выше). Расчеты показали, что напряженность поля, достаточная для электрического пробоя диоксида кремния находится в диапазоне 5×10^5–5×10^6 В/см.

IV. Заключение

Исследования структуры типа SiO_2/Si(111), полученной методом оксидирования кремния в сухом кислороде, показывают, что для толщины диоксида кремния порядка 400 нм пористость покрытия не превышает 2/см^2, напряженность электрического поля для пробоя диоксида достигает 5×10^6 В/см. Кристаллическая структура SiO_2 триклинная, период решетки a = 4.9160 Å, b = 4.9170 Å, c = 5.4070 Å, a = 90.000, b = 90.000, γ = 120.000, плотность 2.64 г/см^3. Было установлено, что ширина запрещенной зоны Si (111) до окисления составляет ~1.14 эВ по регулярности отражения и ~2.36 эВ после окисления.

Метаданные

Formation of dielectric substrates for magnetron deposition of silicide coatings

B.D. Igamov[1], A.I. Kamardin[1], I.R. Bekpulatov[2]

[1]Scientific and technical center with a design bureau and pilot production of the Uzbek Academy of Sciences, Durmon yili str. 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[2]Tashkent State Technical University, Universitetskaya str. 2, 100174, Tashkent, Uzbekistan

The growth of oxide layers of various dielectrics on the silicon surface is carried out at a high temperature (1150–1200°C) in an atmosphere of dry oxygen O_2. The color of coating is determined by its thickness and refractive index. The light reflected at a right angle (perpendicular light), when the refractive index of SiO_2 is 1.46, shows that the color shades of the coating are repeated over the spectrum from violet to dark red through 160–240 nm. SiO_2 shows a significant statistical spread in

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

breakdown voltage values (from 15 V to 190 V and above). The band gap was determined in the range from 1.14 to 2.36 eV using the reflection law (HR-4000). Studies on IRTracer-100 indicate the formation of a Si-O chemical bond between Si-O. Calculations have shown that the field strength sufficient for the electrical breakdown of silicon dioxide is in the range 5×10^5–5×10^6 V/cm.

Keywords: thermal oxidation, thin coating, band gap, thermal annealing, electric field, light reflection.

Литература (References)

[1] S.B. Donaev, K.B. Kim, E. Rabbimov, B. Umirzakov, G. Shirinov. Effect of implantation of barium and oxygen ions on the emission properties of Mo, Pd, and Pd-Ba. AIP Conference Proceedings **2686**, No.020003 (2022). DOI: 10.1063/5.0111857.

[2] S.B. Donaev, N. Mustafaeva, A. Maksumkhanova, B. Shafkarov. The dependence of the parameters of energy bands on the depth of the ion-doped layer for Si implanted with ions Ba^+. AIP Conference Proceedings **2686**, No.020004 (2022). Doi: 10.1063/5.0111872.

[3] S.S. Nekrashevich, V.A. Gritsenko. Solid State Physics **56**, No.2, 209-223 (2014).

[4] Umesh Kumar Bhaskar, Sunil Ashok Bhave. J. Phys. D: Appl.Phys.**52**, 05LT01(6pp) (2019) https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaee59

[5] M.T. Normuradov, I.R. Bekpulatov, G.T. Imanova, B.D. Igamov. Advanced Physical Research **4**, No.3, 142-154 (2022).

[6] I.R. Bekpulatov, G.T. Imanova, T.S. Kamilov, B.D. Igamov, I.K. Turapov. International Journal of Modern Physics B No.2350164 (2022). Doi: 10.1142/S0217979223501643..

[7] B.E. Umirzakov, I.R. Bekpulatov, I.Kh. Turapov, B.D. Igamov. Journal of Nano- and Electronic Physics **14**, No.2, 02026 (2022). Doi: 10.21272/jnep.14(2).02026.

[8] M.T. Normurodov, A.S. Rysbaev, I.R. Bekpulatov, D.A. Normurodov, Z.A. Tursunmetova. Journal of Surface Investigation **15**, S211-S215 (2021). Doi: 10.1134/S1027451022020318

[9] A.S. Rysbaev, J.B. Khujaniyozov, I.R. Bekpulatov, A.M. Rakhimov, O.R. Pardaev. Journal of Surface Investigation **11**, No.2, 474-479 (2017). Doi: 10.1134/S1027451017020318.

[10] Z. Lu, H. Zhou, C. Ye, S. Chen, J. Ning, M.A. Halim, S.B. Donaev, S. Wang. Nanomaterials **11**, No.11, 2844 (2021). Doi: 10.3390/nano11112844.

[11] Z.A. Isakhanov, B.E. Umirzakov, M.K. Ruzibaeva, S.B. Donaev. Technical Physics **60**, No.2, 313-315 (2015). Doi: 10.1134/S1063784215020097.

[12] B.E. Umirzakov, S.B. Donaev, N.M. Mustafaeva. Technical Physics **64**, No.10, 1506-1508 (2019). Doi: 10.1134/S1063784219100220.

[13] S.B. Donaev, B.E. Umirzakov, N.M. Mustafaeva. Technical Physics **64**, No.10, 1541-1543 (2019). Doi: 10.1134/S1063784219100074

[14] M.T. Normuradov, A.K. Tashatov, A.S. Rysbaev, Zh.B. Khuzhaniyazov, Yu.Yu. Yuldashev, Yu.D. Kholikov, S.S. Nasriddinov. Journal of Communications Technology and Electronics **52**, No.8, 898-900 (2007). Doi: 10.1134/S1064226907080104.

[15] B.E. Umirzakov, I.R. Bekpulatov, Z.A. Tursunmetova. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques **17**, No.1, 317-320 (2023). Doi: 10.1134/S1027451022050391..

[16] V.A. Gritsenko, I.E. Tyschenko, V.P. Popov, T.V. Perevalov. Dielectrics in nanoelectronics (Publishing house of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 2010).

[17] G.Ya. Krasnikov, N.A. Zaitsev. Silicon-Silicon Dioxide Submicron VLSI System (Moskow, Technosfera, 2003).

[18] E.V. Tomina, I.Ya. Mittova, L.S. Zelenina. Condensed Media and Interphase Boundaries **20**, No.1, 6-24 (2018).

[19] D. Burkman. Semiconductor International **14**, No.14, 104-116 (1981).

[20] B.E. Deal, A.S. Grove. J. Appl. Phys. **36**, 3770 (1965).

[21] O.V. Aleksandrov, A.I. Dus. Physics and Technika of Semiconductors **42**, No.8, 1400-1406 (2008).

Силицид қопламаларнинг магнетрон чўктириш учун диэлектрик таглик-ларни ҳосил қилиш

Б.Д. Игамов[1], А.И. Камардин[1], И.Р. Бекпулатов[2]

[1]ЎзР ФА Конструкторлик бюроси ва тажрибавий ишлаб чикариш илмий техник марказ, Дурмон йули, 33, 100125 Тошкент, Ўзбекистон

[2]Тошкент давлат техника университети, Университет куч. 2, 100174, Тошкент, Ўзбекистон

Кремний юзасига турли қалиндаги диэлектриклар қатламлари 1150–1200°C юқори ҳароратда, қуруқ O_2 кислород ёрдамида ўстирилади. Қопламанинг ранги, қалинлиги ва нур синдириш индекси билан белгиланади. Тўғри бурчак остида акс эттирилган ёруғликни кузатишда (перпендикуляр ёруғлик), SiO_2 нур синдириш индекси 1.46 эканлигини ҳисобга олсак, қопламанинг ранг соялари 160–240 нм дан кейин бинафша рангдан тўқ қизил ранггача бутун спектрдан ўтиб такрорланади. SiO_2 парчаланиш кучланиш (15 В дан 190 В гача ва ундан юқори) қийматларида сезиларли статистик тарқалишни кўрсатди. Тақиқланган зона кенглиги 1.14–2.36 эВ гача узгаришини акс эттириш қонунияти ёрдамида (HR-4000) қурулмасида аниқланди. (IRTracer-100) Si-O орасидаги кимёвий боғ ҳосил булганлигини кузатилди. Ҳисоб-китоблар шуни кўрсатдики, кремний диоксидининг электр парчаланиши учун етарли бўлган майдон кучи 5×10^5–5×10^6 В/см оралиғида эканлигини тадқиқотлар натижасида аниқланди.

Калит сўзлар: термал оксидланиш, юпқа қопламалар, тармоқли бўшлиғи, термик тавланиш, электр майдон, ёруғликни акс эттириш.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.