

Структура и электрофизические свойства пористых диэлектриков, модифицированных углеродом

Ю.В. Сахаров

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

iurii.v.sakharov@tusur.ru

Аннотация — Предложен физический метод получения пористых пленок диоксида кремния (SiO_2) и пентаоксида тантала (Ta_2O_5) в вакуумных условиях. Исследованы структура и свойства пористых пленок, полученных в результате самоорганизации при магнетронном распылении составной мишени. Установлены корреляции количества и размера пор, структуры и свойств пористых пленок. Показано, что процесс самоорганизации, приводящий к формированию пространственно распределенных пор, изменяет электрофизические свойства диэлектрических пленок и расширяет их функциональное назначение. Выявлено наличие общих тенденций в изменениях электрофизических свойств и структуры поверхности пленок SiO_2 и Ta_2O_5 при введении в них углерода, что позволяет предполагать возможность аналогичных изменений и в других оксидных диэлектриках, формируемых в плазме тлеющего разряда. Установлено, что наличие развитой пористой структуры способствует повышению селективной адсорбционной способности исследуемых диэлектриков.

Ключевые слова — самоорганизация, мезопористые тонкие пленки, диоксид кремния, пентаоксид тантала, электрофизические свойства, магнетронное распыление, углерод.

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы изучению пористых пленок диэлектриков был придан новый импульс в связи с существенным расширением сферы их практического применения. Такие пленки могут применяться как в микроэлектронике, в качестве изоляционных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью, фотонике, в качестве просветляющих покрытий в оптоэлектронных приборах, так и в качестве исходных материалов для получения наномембран и селективных газочувствительных сенсорных устройств [1 – 4]. В связи с этим разработано достаточно много методов получения пористой структуры диэлектрика, такие как анодирование, золь-гель метод, матричный (темплатный) синтез [5, 6]. Все перечисленные методы являются химическими, что затрудняет их встраивание в традиционные маршруты изготовления изделий микро- и нанoeлектроники.

Цель данной работы заключалась в разработке совместимых с технологическим процессом производства интегральных схем методов

формирования пористых пленок кремния (SiO_2) и пентаоксида тантала (Ta_2O_5), а также установление взаимосвязи технологических режимов формирования пленок с их структурными и электрофизическими свойствами..

II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИЗМЕРЕНИЙ

В основе предлагаемого метода заложен принцип самоорганизации, протекающий в плазме тлеющего разряда, создаваемого магнетронным источником распыления, катодом которого выступали составные мишени Si:C (графит) или Ta:C (графит) (рис. 1). При этом площадь графита на составной мишени, выраженная в процентах (S_c), варьировалась, что отражалось на изменении количества и размеров пор. Распыление проводилось в атмосфере кислорода при парциальном давлении $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и токе разряда 200 мА, что соответствует плотности разрядного тока 5 мА/см² и мощности разряда 80 Вт. При таких условиях получают диэлектрические пленки диоксида кремния (SiO_2) и пентаоксида тантала (Ta_2O_5), а введение углерода должно способствовать формированию развитой пористой структуры

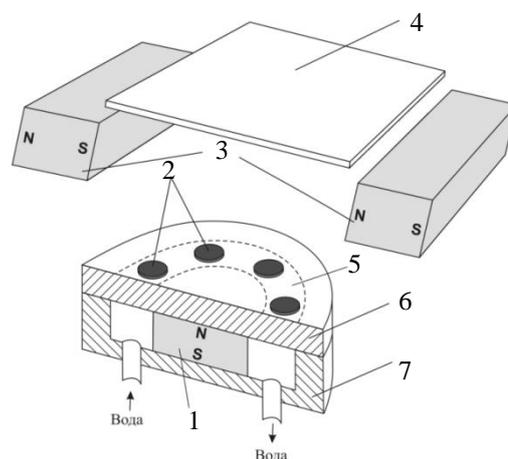


Рис. 1. Схематическое изображение магнетронной распылительной системы:
1 – постоянный магнит; 2 – углеродные диски; 3 – магнитная отклоняющая система для отвода плазмы от подложки; 4 – подложка; 5 – зона распыления; 6 – составная мишень; 7 – магнитопровод

Ранее данный метод был запатентован и применялся для получения пленок SiO₂ с низкой диэлектрической проницаемостью, однако предполагается, что он может быть распространен и на другие оксидные пленки, в частности Ta₂O₅, применяемые в микро- и нанoeлектронике [7, 8]. Формирование пор при таком процессе объясняется образованием газообразных соединений CO или CO₂, которые покидая пленку разрыхляют ее, образуя в ней сквозные поры и газовые включения [7]. При этом уровень разрыхления определяется интенсивностью протекания химической реакции, а следовательно, степенью модификации диэлектрика углеродом – Sc.

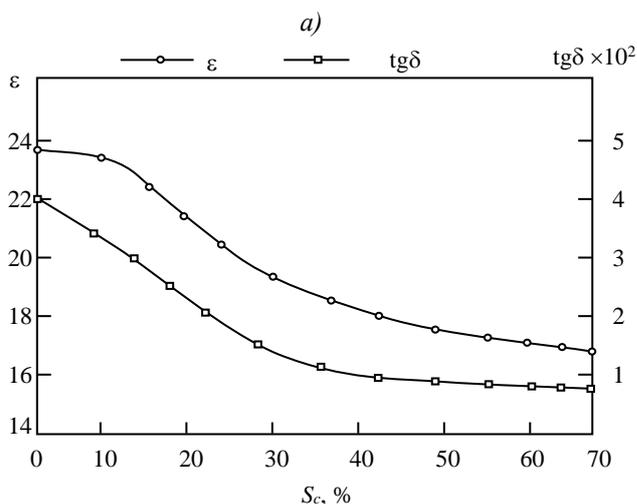
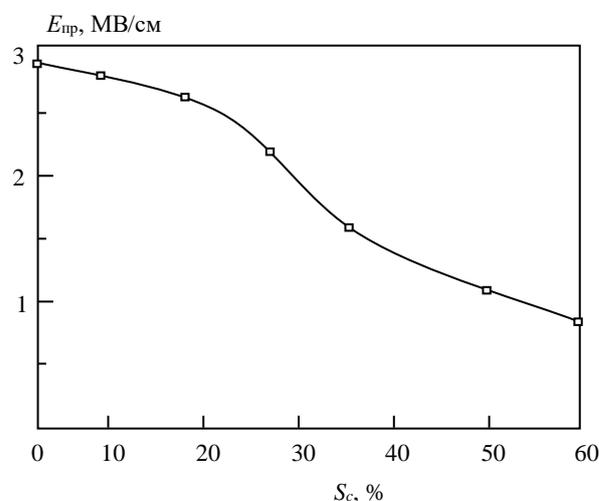
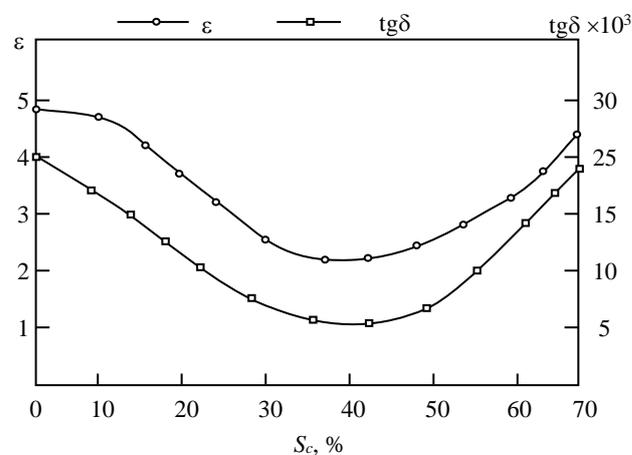
Толщина диэлектрических пленок при проведении электрофизических исследований составляла около 100 нм. В качестве электродов при проведении электрических измерений использовались пленки Al толщиной около 100 нм, нанесенные термическим испарением в вакууме. Толщина диэлектрических пленок в процессе нанесения контролировалась по времени, а после нанесения определялась методом эллипсометрии. Температура подложки в процессе нанесения была близка к комнатной. Для исключения влияния высокотемпературной плазмы была разработана магнитная отклоняющая система (3), позволяющая отвести плазму от подложки. Это позволило не только снизить температурное воздействие на подложку, но и значительно уменьшить радиационное воздействие, что особенно актуально при нанесении диэлектрика на подложки, содержащие полупроводниковые электрические схемы или гетероструктуры с квантовыми ямами. Конденсаторные структуры Al-SiO₂-Al и Al-Ta₂O₅-Al формировались в виде матриц с активной площадью 1x1 мм на ситалловых подложках марки СТ-50-1 размером 60x48x0,6 мм.

Определение количества и размеров пор осуществлялось с помощью электрохимического высаживания меди. Ширина оптической щели Тауца (E_T) определялась экстраполяцией зависимости $(\alpha E)^{1/2}$ от энергии фотона E в диапазоне длин волн 200-1100 нм [9]. Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок (α) определялась по спектрам пропускания и отражения с помощью спектрометра USB2000. Определение толщины и коэффициента преломления диэлектрических пленок осуществлялось с помощью спектрального эллипсометрического комплекса. Для исследования поверхности пленок использовался сканирующий электронный микроскоп, а также атомно-силовой микроскоп Certus Optic U с совмещенным оптическим микроскопом. Микроанализ осуществлялся с помощью микроанализатора Bruker Quantax 50 EDX в составе электронного микроскопа Hitachi TM-1000. Спектральный анализ исследуемых пленок был проведен с использованием ИК-спектрометра в диапазоне частот 500 – 5000 см⁻¹.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Электрические свойства. Исследование электрической емкости и соответствующей ей

диэлектрической проницаемости на низких частотах (1 кГц) структур Al-SiO₂-Al и Al-Ta₂O₅-Al показало общую тенденцию по изменению диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь с увеличением процентного содержания графита на составной мишени при Sc < 40%, однако при больших значениях Sc качественный вид зависимостей различался. При этом зависимость электрической прочности от Sc была схожей, и монотонно убывала для обеих структур (рис. 2).



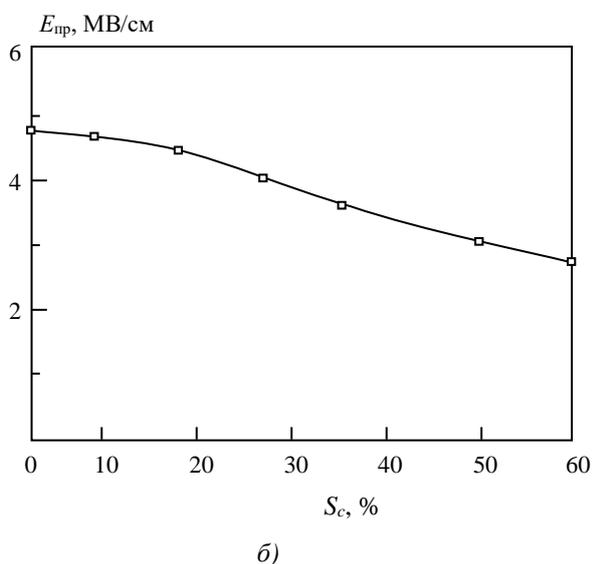


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла потерь $\text{tg}\delta$ и электрической прочности $E_{\text{пр}}$ от S_c для структуры Al-SiO₂-Al (а) и Al-Ta₂O₅-Al (б)

Очевидно, что уменьшение диэлектрической проницаемости для пленок SiO₂ может быть связано только с образованием газовых включений, поскольку все другие возможные явления (образование химических связей кремния с углеродом, образование углеродных включений) привели бы к противоположному результату. Снижение тангенса угла диэлектрических потерь связано с уменьшением электропроводности пленок. Снижение электропроводности пористых пленок уже отмечалось в литературе при исследовании пористого кремния. В работе [10] приводится доказательство гипотезы, объясняющей низкую проводимость пористого кремния образованием обедненных областей вокруг пор. При этом в качестве причин образования обедненных областей предполагается захват носителей заряда ловушками на поверхности пор. Перенос носителей заряда в этом случае будет в значительной степени зависеть от величины пористости, диаметра пор, размеров обедненных областей, от эффективности процессов захвата носителей на ловушки.

Рост этих величин при $S_c > 40\%$ связан с недостатком в пленке кислорода и образованием пленок SiO_x, в которых x начинает стремиться к единице. При этом могут образовываться локальные области, содержащие недоокисленный кремний, что повышает тангенс угла диэлектрических потерь. Это подтверждается данными микроанализа, данными Оже-спектроскопии, а также данными ИК-спектроскопии. Уменьшение электрической прочности вполне характерно для пористых пленок, имеющих неоднородную структуру, и вероятнее всего связано с проникновением материала верхнего электрода в диэлектрическую пленку, что подтверждается микроскопическими исследованиями на рис. 5 г, а также исследованиями других авторов [11].

Проводя прямую аналогию, предполагается, что аналогичные изменения происходят и в пленках Ta₂O₅, однако вид зависимостей в них несколько иной, что может быть связано с химическими свойствами самого Ta.

Оптические свойства. Исследование физических свойств диэлектрических пленок SiO₂ и Ta₂O₅ показали изменение показателя преломления n и ширины оптической щели E_T (рис. 3).

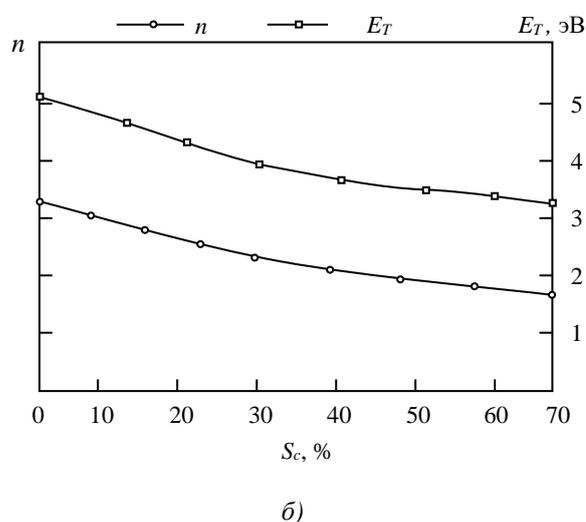
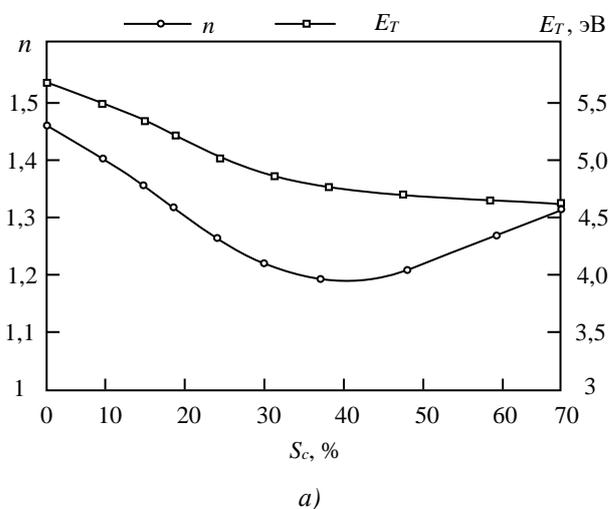


Рис. 3. Зависимость показателя преломления n (на длине волны $\lambda=632$ нм) и ширины оптической щели E_T от S_c для структуры Al-SiO₂-Al (а) и Al-Ta₂O₅-Al (б)

Поведение показателя преломления коррелирует с изменением диэлектрической проницаемости, что хорошо согласуется с теорией. Уменьшение ширины оптической щели может быть связано как с изменением электронной структуры самих диэлектрических пленок, так и с наличием газа в порах.

Исследование пористости диэлектрических пленок было проведено методом адсорбционно-емкостной порометрии, основанным на анализе электрической емкости в условиях капиллярной конденсации паров

воды [12]. Полученная зависимость показывает резкое увеличение пористости при $Sc > 18\%$, что хорошо соотносится с изменением электрических свойств. Достигнув максимального значения при $Sc \approx 50\%$, пористость начинает незначительно убывать, что связано с наличием в пленке несвязанного кремния, увеличивающего диэлектрическую проницаемость за счет обеднения пленки кислородом, о чем свидетельствуют данные анализа элементного состава (рис.4). Возможно также незначительное снижение естественной пористости за счет захлопывания пор или увеличения диэлектрического остова. При этом качественный вид зависимости для пленок SiO_2 и Ta_2O_5 одинаков.

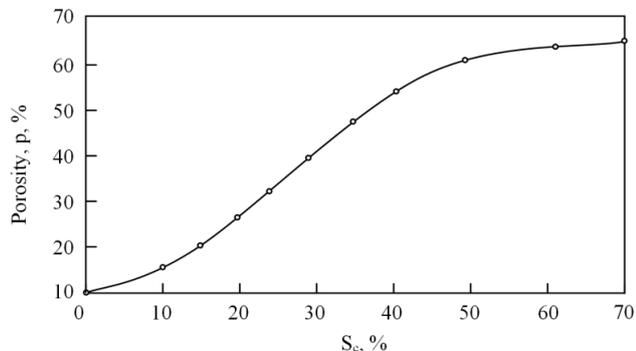
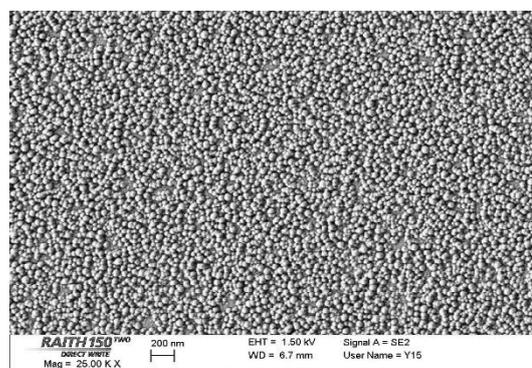
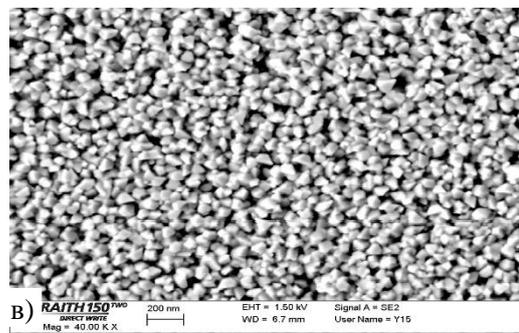


Рис. 4. Соотношение между пористостью диэлектрической пленки SiO_2 и Sc

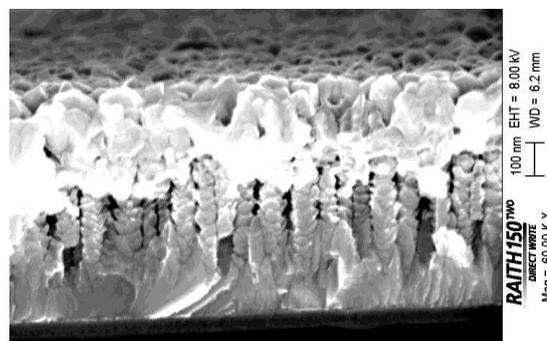
Морфология поверхности также претерпевает изменения (рис. 5). Комплексный анализ полученных микрофотографий позволяет представить структуру пленки SiO_2 в виде плотной упаковки стержней с различными координационными числами. В пленке можно выделить пористый и барьерный (остов) слои. При этом на рис. 5 б, г видно, что пористый слой занимает большую часть объема. Барьерный слой (остов) – достаточно тонкая и плотная пленка, расположенная у основания пор. Она не является пористой, а лишь имеет небольшие неровности на поверхности, из которых впоследствии начинает вырастать пористая пленка диоксида кремния. Производный параметр d_n – размер пор – выражается диаметром вписанной между стержнями окружности. Оценка диаметра пор показала, что увеличение относительной площади, занимаемой графитом на составной двухкомпонентной мишени с 18 до 72%, приводит к уменьшению эффективного радиуса пор в диапазоне 40–10 нм и увеличению пористости в диапазоне 10–75%. По классификации Дубинина М.М. данный вид пор может быть отнесен к мезопорам, или переходным [10]. Увеличение толщины пленок свыше 400 нм приводит к снижению пористости за счет осаждения большей части материала на краях пор, что вызывает их постепенное зарастание.



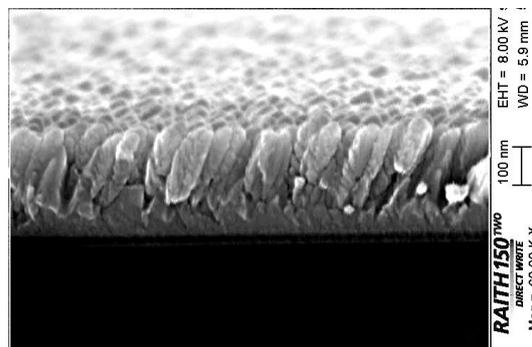
а)



б)



в)



г)

Рис. 5. Поверхность пористого диэлектрика SiO_2 ($Sc = 60\%$), полученная с помощью зондового микроскопа: а – поверхность, б – скол подложки, в – поверхность (с верхним алюминиевым электродом толщиной 200 нм), г – скол подложки (с верхним Al электродом толщиной 200 нм)

Спектральный анализ. Анализ состава исследуемых пленок SiO₂, выполненный с помощью микроанализатора, показал некоторое увеличение количества кислорода с ростом Sc, аналогичный рост наблюдался и в пленках Ta₂O₅. При этом ИК спектры исследуемых пленок показывают резкое увеличение поглощения на длине волны $\nu=2350$ см⁻¹ соответствующее колебаниям связей C–O. Также есть изменения в области: $\nu_1=3000$ см⁻¹, $\nu_2=3400$ см⁻¹, $\nu_3=3600$ см⁻¹, а также небольшие изменения пика $\nu_4=935-940$ см⁻¹. Пики ν_1, ν_2, ν_3 обычно относят к ОН-группам и молекулам H₂O, пик ν_4 принадлежит Si–O–Si связи (валентные колебания) [13].

Предположительно это может быть связано с наличием воды в порах за счет капиллярного эффекта, а также продуктов реакции – газов CO или CO₂. Это также может быть связано с адсорбцией газов CO или CO₂ из атмосферы [14]. Амплитуда данного пика возрастает с ростом Sc, что может быть связано с появлением кислородных вакансий в кремнии и появлению отрицательного заряда. Появившийся при этом эффективный отрицательный заряд на атоме кремния дополнительно увеличивает адсорбционную способность. Таким образом, происходит стимулированная адсорбция. Предварительные эксперименты уже показали наличие селективности адсорбции углеводородов, газа CO, а также органических соединений с различными функциональными группами [15].

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Эксперименты показали, что введение углерода в процессе формирования пленок SiO₂ и Ta₂O₅ приводит к формированию самоорганизующейся пористой структуры. При этом размер и плотность пор определяются количеством вводимого углерода.

2. Электрические и оптические параметры пленок SiO₂ и Ta₂O₅ во многом определяются пористостью и имеют схожие тенденции в некоторых интервалах, однако общий вид зависимости определяется химическими свойствами самого распыляемого материала.

3. Наличие общих тенденций в изменениях электрофизических свойств и структуры поверхности пленок SiO₂ и Ta₂O₅ при введении в них углерода позволяет полагать, что аналогичные изменения будут проявляться и в других оксидных диэлектриках, формируемых в плазме тлеющего разряда, однако качественный вид зависимости будет различным.

4. Формирование пористой структуры способствует повышению селективной адсорбционной способности исследуемых диэлектриков, преимущественно за счет капиллярной конденсации в мезапорах, а также стимулированной адсорбции, что может служить основой для создания газочувствительных сенсорных устройств.

ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена коллективом научной лаборатории интегральной оптики и радиофотоники при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения №075-03-2020-237/1 от 05 марта 2020г. (внутренний номер проекта FEWM-2020-0040). Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования ЦКП «Импульс» (регистрационный номер 200568).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Gidley DW, Peng H, Vallery R, Soles CL, Lee H, Vogt BD, et al. Porosity of Low Dielectric Constant Materials. Dielectric Films for Advanced Microelectronics. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester; 2007
- [2] Sadykov AI, Kushnir SE, Roslyakov IV, Baranchikov AE, Napolskii KS. Selenic acid anodizing of aluminium for preparation of 1D photonic crystals. Electrochem. Commun. 2019; 100: 104-107.
- [3] Sakharov Y, Troyan P, Zhidik Y. Energy efficient sensors based on carbon-modified silica films. International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON; 2019 April 18-20; Tomsk.
- [4] Zhang H, Wang Y, Zhu X, Li Y, Cai W. Bilayer Au nanoparticle-decorated WO₃ porous thin films: On-chip fabrication and enhanced NO₂ gas sensing performances with high selectivity. Sens. Actuators, B. 2019;280: 192-200.
- [5] Zhang C, Shi Y, Fu Z. A facile method for the fabrication of SiO₂ and SiO₂/TiO₂ hollow particles using Na₂SO₄ particles as templates. J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019;91(3): 431-440.
- [6] Ma S, Wang Y, Liu C, Xu Q, Min Z. Preparation and characterization of nanoporous polyimide membrane by the template method as low-k dielectric material. Polym. Adv. Technol. 2016;27(3): 414-418.
- [7] Sakharov YuV, Troyan PE. Technology of porous silicon dioxide films synthesis and their electrical properties. 24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, CriMiCo; 2014 September 7-13; Sevastopol, Crimea: 682-683.
- [8] Способ получения пористого диоксида кремния: патент на изобретение № 2439743 Рос. Федерация: МПК: H01L 21/316, B82B 3/00 / С.П. Усов, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян; заявитель и патентообладатель Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – № 2010118778/28; заявл. 11.05.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1.
- [9] Tumuluri A, Lakshun NK, Raju JK. Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO₃ thin films. Int. J. of ChemTech Res. 2014;6: 3353-3356.
- [10] Дубинин М.М. Микропористость и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов / М.М. Дубинин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. – № 3. – С. 487–493.
- [11] Vanstreels K, Ciofi I, Barbarin Y, Baklanov M. Influence of porosity on dielectric breakdown of ultralow-k dielectrics. J. Vac. Sci. Technol., B. 2013; 31(5): 050604.
- [12] Adamyan A, Adamian Z, Aroutiounian V. Capacitance method for determination of basic parameters of porous silicon. Phys. Status Solidi C. 2007; 4(6): 1976-1980.
- [13] Grill A, Neumayer DA. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. J. of App. Phys. 2003;94(10): 6697-6707.

- [14] Cui S, Yu S, Lin B, Shen X, Zhang X, Gu D Preparation of amine-modified SiO₂ aerogel from rice husk ash for CO₂ adsorption. *J. Porous Mater.* 2017;24(2): 455-461.
- [15] Чувствительный элемент датчика углеводородов: патент на полезную модель №101197 Рос. Федерация: МПК: G01N 27/12 / С.П. Усов, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян;

заявитель и патентообладатель Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – № 2010116215/28; заявл. 23.04.2010; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1.

Structure and Electrophysical Properties of Porous Carbon-Modified Dielectrics

Yu.V. Sakharov

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics

iurii.v.sakharov@tusur.ru

Abstract — A physical method of receiving porous oxide films in vacuum conditions is brought forward in this work. The structure and properties of porous films received as a result of self-organization at magnetron sputtering of a compound target are investigated in it. Correlations of the quantity and size of pores, the structure and properties of porous films are determined, as well. The self-organization process proves to form spatially spattered pores, to change electrophysical properties of dielectric films and expand their functions. The presence of general trends in changes in the electrophysical properties and structure surface of thin films SiO₂ and Ta₂O₅ upon the introduction of carbon was revealed. This suggests the possibility of similar changes in other oxide dielectrics formed in glow discharge plasma. It is established that the presence of a developed porous structure enhances the selective adsorption ability of the studied dielectrics.

Keywords— self-organization, mesoporous thin films, silicon dioxide, tantalum pentoxide, electrophysical properties, magnetron sputtering, carbon.

REFERENCES

- [1] Gidley DW, Peng H, Vallery R, Soles CL, Lee H, Vogt BD, et al. Porosity of Low Dielectric Constant Materials. *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester; 2007.
- [2] Sadykov AI, Kushnir SE, Roslyakov IV, Baranchikov AE, Napolskii KS. Selenic acid anodizing of aluminium for preparation of 1D photonic crystals. *Electrochem. Commun.* 2019; 100: 104-107.
- [3] Sakharov Y, Troyan P, Zhidik Y. Energy efficient sensors based on carbon-modified silica films. *International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON*; 2019 April 18-20; Tomsk.
- [4] Zhang H, Wang Y, Zhu X, Li Y, Cai W. Bilayer Au nanoparticle-decorated WO₃ porous thin films: On-chip fabrication and enhanced NO₂ gas sensing performances with high selectivity. *Sens. Actuators, B.* 2019;280: 192-200.
- [5] Zhang C, Shi Y, Fu Z. A facile method for the fabrication of SiO₂ and SiO₂/TiO₂ hollow particles using Na₂SO₄ particles as templates. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019;91(3): 431-440.
- [6] Ma S, Wang Y, Liu C, Xu Q, Min Z. Preparation and characterization of nanoporous polyimide membrane by the template method as low-k dielectric material. *Polym. Adv. Technol.* 2016;27(3): 414-418.
- [7] Sakharov YuV, Troyan PE. Technology of porous silicon dioxide films synthesis and their electrical properties. *24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, CriMiCo*; 2014 September 7-13; Sevastopol, Crimea: 682-683.
- [8] Sakharov YV, Usov SP, Troyan PE. The method of obtaining porous silicon dioxide. RU2439743 (Patent) 2012.
- [9] Tumuluri A, Lakshun NK, Raju JK. Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO₃ thin films. *Int. J. of ChemTech Res.* 2014;6: 3353-3356.
- [10] Dubinin M.M. Mikroporistost' i adsorbcionnye svojstva uglerodnyh adsorbentov / M.M. Dubinin // *Izv. AN USSR. Ser. him.* – 1983. –№ 3. – pp. 487–493.
- [11] Vanstreels K, Ciofi I, Barbarin Y, Baklanov M. Influence of porosity on dielectric breakdown of ultralow-k dielectrics. *J. Vac. Sci. Technol., B.* 2013; 31(5): 050604.
- [12] Adamyan A, Adamian Z, Aroutiounian V. Capacitance method for determination of basic parameters of porous silicon. *Phys. Status Solidi C.* 2007; 4(6): 1976-1980.
- [13] Grill A, Neumayer DA. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *J. of App. Phys.* 2003;94(10): 6697-6707.
- [14] Cui S, Yu S, Lin B, Shen X, Zhang X, Gu D Preparation of amine-modified SiO₂ aerogel from rice husk ash for CO₂ adsorption. *J. Porous Mater.* 2017;24(2): 455-461.
- [15] Usov, S.P., Sakharov, Y.V., Troyan, P.E. The Sensitive Element of the Sensor Hydrocarbons. RU101197 (Patent) 2011.