

УДК 537.525,539.23

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ С ГОРЯЧЕЙ МИШЕНЬЮ В РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЕ

© 2023 г. В. Ю. Лисенков<sup>а</sup>, М. М. Харьков<sup>а</sup>, Д. В. Колодко<sup>а, б, с</sup>, А. В. Тумаркин<sup>а</sup>, А. В. Казиев<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup> Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,  
Каширское шоссе, 31, Москва, 115409 Российская Федерация

<sup>б</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
пл. Введенского, 1, Фрязино Московской обл., 141190 Российская Федерация

<sup>с</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
Ленинский просп., 53, Москва, 119991 Российская Федерация

\*E-mail: kaziev@plasma.mephi.ru

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 30.04.2023 г.

Исследованы режимы существования импульсного магнетронного разряда с горячей теплоизолированной кремниевой мишенью при работе в газовой смеси, содержащей кислород ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ). Рассмотрен диапазон средней плотности мощности на мишени  $60 \dots 120 \text{ Вт/см}^2$  при длительности импульсов  $100 \dots 300 \text{ мкс}$  и частоте повторения  $0.5 \dots 2 \text{ кГц}$ . Построены карты стабильных режимов работы распылительной системы. Получены и продиагностированы покрытия  $\text{Si}_x\text{O}_y$  на подложках из монокристаллического кремния при различных значениях доли кислорода в газовом потоке и различных параметрах импульсного питания магнетрона.

DOI: 10.31857/S0033849423070070, EDN: WPCXHX

### ВВЕДЕНИЕ

Создание тонкопленочных покрытий – один из базовых процессов в производстве электроники, в оптике, фотовольтаике и ряде других областей. Для этой цели широко применяются магнетронные распылительные системы (МРС). Отличительной особенностью МРС является высокая плотность получаемых покрытий и достаточно приемлемая скорость осаждения односоставных пленок большинства металлов и полупроводников. Однако существуют определенные сложности при осаждении покрытий химических соединений, особенно диэлектрических (оксидов и нитридов). Это связано либо с необходимостью применения более сложных, чем режим постоянного тока (DC), режимов питания магнетрона при использовании исходных оксидных мишеней, либо с необходимостью применения систем стабилизации для устойчивой работы в условиях реакционного распыления [1]. В обоих случаях скорость осаждения сильно снижается по сравнению с осаждением чистого однокомпонентного материала.

Потенциально, сглаживание влияния нелинейных эффектов в процессах реакционного распыления и повышение скорости осаждения воз-

можно при использовании теплоизолированных (горячих) мишеней [2–4].

В данной работе применение метода импульсного магнетронного осаждения с горячей мишенью рассматривается с целью получения покрытий  $\text{Si}_x\text{O}_y$  из Si мишени в кислородсодержащей смеси.

Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  представляет собой аморфный материал, широко используемый в микроэлектронике в качестве изолятора в технологиях производства интегральных микросхем и отдельных компонентов (транзисторов, конденсаторов) благодаря своей химической стабильности. Высококачественные оксидные пленки обеспечивают превосходную электрическую изоляцию с удельным сопротивлением  $\sim 10^{10} \text{ Ом м}$ , они также являются хорошими теплоизоляторами с низкой теплопроводностью, около  $1.4 \text{ Вт/(м К)}$  [5]. Следует отметить, что применение оксида кремния чрезвычайно разнообразно [6–9] и касается не только технологий электроники.

Использование распыления с горячей мишенью в случае оксида кремния рассматривалось в небольшом количестве работ в случае магнетронов постоянного тока [10, 11]. Поскольку для рас-

смаатриваемой задачи импульсный магнетронный разряд с горячей мишенью применяется впервые, потребовалось исследовать диапазоны рабочих параметров и оценить качество получаемых пленок.

## 1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты проводили в магнетронной распылительной системе с теплоизолированной мишенью [12, 13]. Дисковая мишень из кремния диаметром 76 мм толщиной 3 мм располагалась на графитовой подставке (тигле) в виде диска диаметром 100 мм.

На мишень подавалось напряжение от источника питания APeL-M-5HPP-1200, способного формировать импульсы с величиной напряжения до 1200 В с длительностью до 1 мс. В данной работе рассмотрен диапазон длительности 100...300 мкс при частоте повторения 0.5...2 кГц. Средняя мощность разряда  $P_{уст}$  устанавливалась на панели управления блока питания на значении 500, либо 1000 Вт. Блок питания работал в режиме стабилизации мощности. Реальные зависимости параметров разряда от времени определяли с помощью датчиков тока (HoneyWell CSNR 161) и напряжения (Micsig DP20003), подключенных к осциллографу.

При мощности 500 Вт вклад испаренной компоненты в общие свойства разряда и потоков частиц из плазмы невелик, так как не происходит расплавления мишени и давление насыщенных паров кремния намного ниже давления смеси рабочих газов. При мощности 1000 Вт мишень находится в расплавленном состоянии, при этом поток испаренных частиц с ее поверхности оказывает существенное влияние на свойства плазмы и потоки на подложку.

Для каждого из анализируемых режимов (с фиксированными  $P_{уст}$ ,  $\tau$ ,  $f$ ) варьировалась доля кислорода в смеси путем замещения аргона в потоке газа. Суммарный поток газа был постоянным и составлял 1.80 н.л./ч.

В стабильных режимах при  $P_{уст} = 1000$  Вт проводилось осаждение покрытий  $\text{Si}_x\text{O}_y$  на подложки из полированного кремния, располагавшиеся на расстоянии 14 см от поверхности мишени. Для этого вначале при закрытой заслонке между образцом и мишенью проводилось плавление кремния в аргоновом разряде с мощностью 1500 Вт в течение 10 мин. Затем мощность снижалась до 1000 Вт и создавалось требуемое соотношение потоков аргона и кислорода в смеси. После стабилизации разрядных параметров заслонку открывали и происходило осаждение покрытия. Процесс нанесения покрытия в каждом случае длился 30 мин. После осаждения заслонку закрывали, подачу кислорода прекращали и мишень охлаждали путем постепенного снижения мощности разряда, а после выключения разряда мишень находилась в потоке

аргона. Процесс охлаждения занимал ~60 мин. Параметры и свойства полученных пленок изучали методами профилометрии (на профилометре Veeco Dektak 150), сканирующей электронной микроскопии (на микроскопе Tescan Vega 3) и энергодисперсионной спектроскопии химического состава (анализатором Oxford Instruments X-Act).

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Характеристики разряда

При проведении экспериментов по измерению электрических характеристик разряда выяснилось, что в зависимости от параметров  $P_{уст}$ ,  $\tau$ ,  $f$  существует определенная верхняя граница области стабильности по отношению к потоку кислорода. При повышении потока выше границы режим стабилизации мощности не может быть использован, поскольку параметры импульсов напряжения и тока разряда меняются во времени. При этом наблюдаются последовательности из нескольких различных по величине и форме тока и напряжения импульсов, которые повторяются как целое с фиксированным периодом.

Осциллограммы тока сильно зависят от потока кислорода и длительности импульса и принимают форму от прямоугольной (при малом потоке кислорода) до практически треугольной при повышении  $\Gamma_{\text{O}_2}$ .

Для описания рабочих режимов разряда рассмотрим величину отношения реальной средней мощности импульсов  $P_{\text{факт}}$  к заданной средней мощности  $P_{уст}$ :

$$k = P_{\text{факт}}/P_{уст} = E_{\text{имп}}f/P_{уст}, \text{ где}$$

$$E_{\text{имп}} = \int_0^{\tau} V_p(t)I_p(t)dt,$$

где  $E_{\text{имп}}$  — энергия в одном разрядном импульсе,  $V_p$  и  $I_p$  — зависимости напряжения и тока разряда от времени соответственно. Очевидно, что при контролируемых режимах работы магнетрона этот коэффициент должен быть близок к единице. На рис. 1 представлены зависимости параметра  $k$  от потока кислорода для режимов  $P_{уст} = 500$  и 1000 Вт и различных комбинаций  $\tau$  и  $f$ .

На рисунке горизонтальными линиями отмечена область стабильной работы источника питания ( $1 \pm 0.1$ ). Штриховкой отмечена область, в которой невозможно было достичь управляемого осаждения в режиме стабилизации по мощности из-за изменяющихся во времени параметров импульсов.

Повышение мощности разряда и снижение длительности импульсов (100 мкс) позволяет работать в более широком диапазоне потоков кислорода.

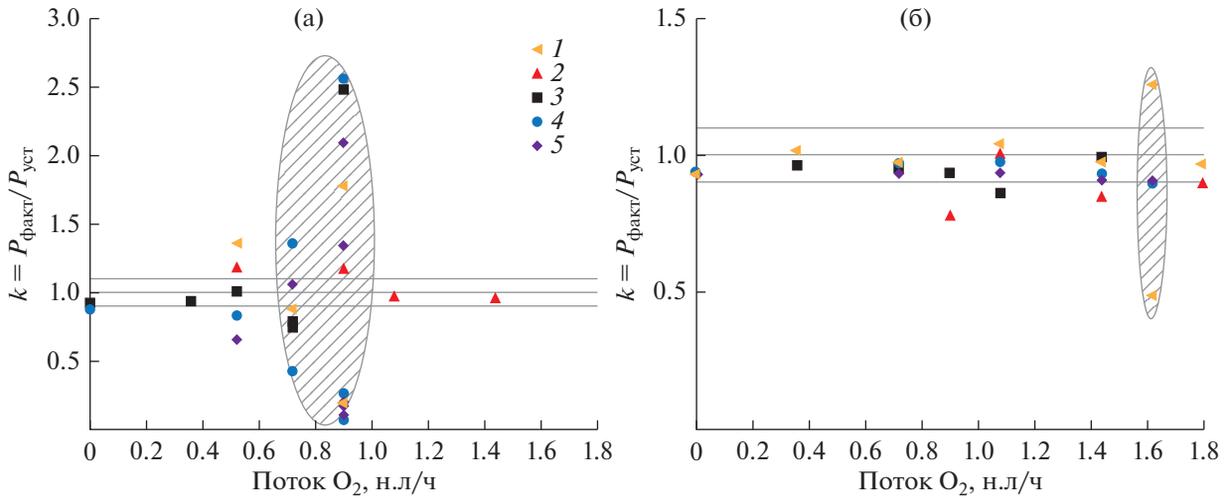


Рис. 1. Зависимость параметра  $k = E_{имп}f/P_{уст}$  от потока кислорода при  $P_{уст} = 500$  (а) и  $1000$  Вт (б) для различных  $\tau$  (мкс) и  $f$  (кГц): 1 –  $\tau = 200, f = 0.5$ ; 2 –  $\tau = 100, f = 1$ ; 3 –  $\tau = 200, f = 1$ ; 4 –  $\tau = 300, f = 1$ ; 5 –  $\tau = 200, f = 2$ .

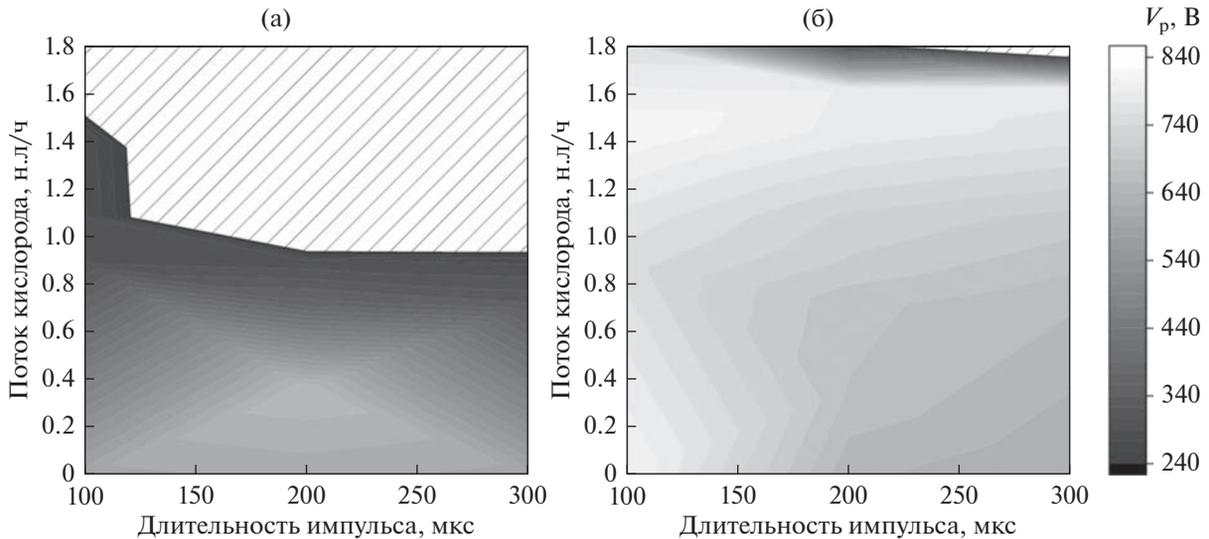


Рис. 2. Карты режимов разряда при  $P_{уст} = 500$  (а) и  $1000$  Вт (б).

Также показателем стабильности разряда служит величина напряжения. На рис. 2 приведены карты режимов в координатах “поток кислорода–длительность импульса”, а шкалой оттенков серого цвета отображено напряжение разряда. Напряжение в заштрихованной области характеризуется нестабильностью параметров, описанной выше.

Заштрихованная область соответствует низкому разрядному напряжению. Трудность регулировки и поддержания стабильных условий осаждения в этой области обуславливается большой крутизной вольт-амперной характеристики разряда. При этом изменение напряжения даже на небольшую величину приводит к слишком силь-

ному изменению тока. Следует отметить, что вне зависимости от применяемого блока питания это ограничение носит универсальный характер.

При длительности импульса  $\sim 200$  мкс и более стабилизация разряда усложняется. Более того, при уменьшении частоты, т.е. при увеличении паузы между импульсами, окисление мишени приводит к еще большему затруднению в стабилизации параметров, как показано в [14].

### 2.2. Свойства покрытий

Параметры шести образцов с нанесенными покрытиями представлены в табл. 1. Указаны

**Таблица 1.** Параметры образцов

Номер образца	$f$ , кГц	$\tau$ , мкс	Поток кислорода, н.л/ч	Доля кислорода в смеси, %	Толщина пленки, мкм	O/Si (ЭДС)
1	1	200	0.72	40	1.56	59/41
2	1	200	0.90	50	2.13	61/39
3	1	200	1.08	60	2.39	63/37
4	1	200	1.26	70	2.16	61/39
5	1	200	1.44	80	3.14	66/34
6	1	100	1.44	80	2.33	63/37

значения толщины пленки, измеренные с помощью профилометра.

Все покрытия были получены в течение 30 мин. Скорость роста при увеличении содержания кислорода в смеси растет, что, вероятно, связано с испарением молекул SiO с поверхности горячей мишени [10]. При этом содержание кислорода в пленке плавно увеличивается и достигает стехиометричного соотношения O/Si = 2/1 при доле кислорода, близкой к границе стабильности для  $P_{уст} = 1000$  Вт (см. рис. 2).

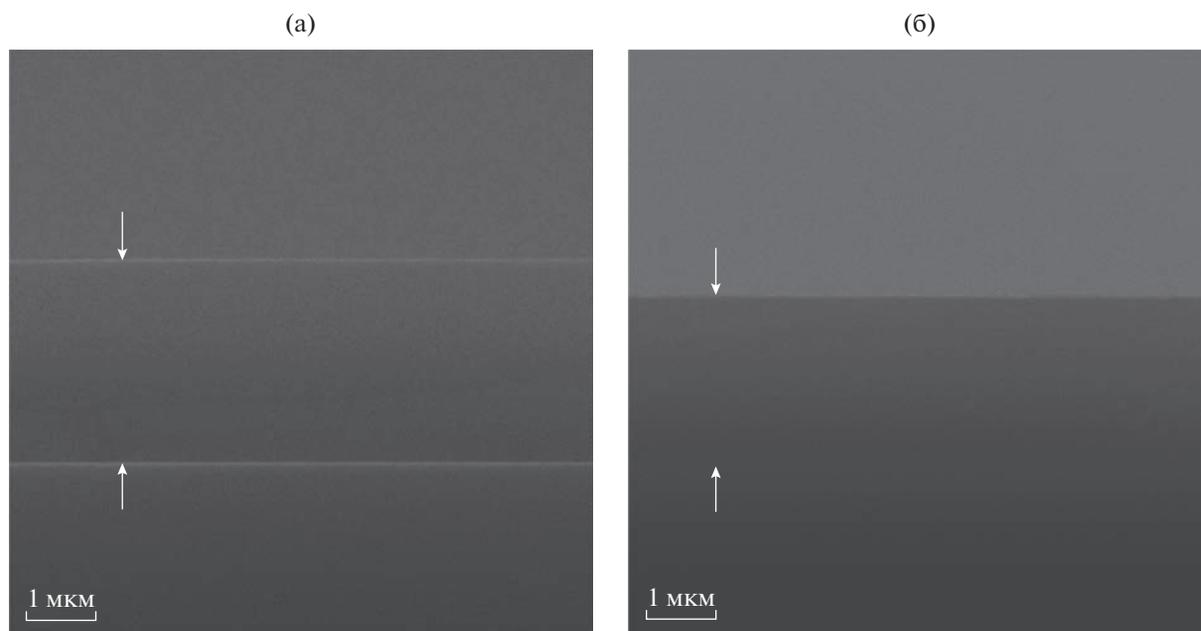
Изображения поперечного слома покрытий № 5 и № 6 представлены на рис. 3.

Химический состав покрытий на поверхности ближе всего к стехиометричному SiO<sub>2</sub> у образцов, осажденных, при следующих параметрах:  $f = 1$  кГц,  $\Gamma_{O_2} = 1.44$  н.л/ч (80%),  $\tau = 100$  и 200 мкс.

Проведена оценка снизу для удельного сопротивления покрытий. Поскольку нижний предел чувствительности применяемого амперметра составляет 1 нА, получено  $\rho > 2.5 \times 10^{11}$  Ом м, что соответствует справочным данным для оксида кремния SiO<sub>2</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально продемонстрирован способ реакционного осаждения покрытий SiO<sub>2</sub> в импульсном магнетронном разряде с горячей кремниевой мишенью. Изучены стабильные режимы разряда и построены карты параметров, из которых можно выбрать подходящие условия для осаждения покрытия. Полученные покрытия SiO<sub>2</sub> на Si характеризуются плотной структурой и высоким удельным сопротивлением  $\sim 10^{11}$  Ом м. Процесс



**Рис. 3.** Структура покрытий SiO<sub>2</sub> на кремнии (подложка снизу) для образцов № 5,  $\tau = 200$  мкс (а) и № 6,  $\tau = 100$  мкс (б) при  $P_{уст} = 1000$  Вт,  $\Gamma_{O_2} = 1.44$  н.л/ч (80%) и  $f = 1$  кГц.

осаждения обеспечивает скорость роста пленки 100 нм/мин при средней плотности мощности на мишени 120 Вт/см<sup>2</sup>.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10242).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strijckmans K., Schelfhout R., Depla D.* // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. № 24. P. 241101.
2. *Shapovalov V.I.* // Materials (Basel). 2023. V. 16. № 8. P. 3258.
3. *Graillot-Vuillecot R., Thomann A.-L., Lecas T. et al.* // Vacuum. 2022. V. 197. P. 110813.
4. *Chodun R., Дыра М., Wicher B. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 574. P. 151597.
5. *Reed M.L., Fedder G.K.* Handbook of Sensors and Actuators. N.Y.: Springer, 1998.
6. *Pierce A.L., Sommakia S., Rickus J.L., Otto K.J.* // J. Neurosci. Methods. 2009. V. 180. № 1. P. 106.
7. *Cui L., Ranade A.N., Matos M.A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 12. P. 6587.
8. *Prevo B.G., Hwang Y., Velev O.D.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 14. P. 3642.
9. *Long L., Yang Y., Wang L.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2019. V. 197. P. 19.
10. *Steenbeck K.* // Thin Solid Films. 1985. V. 123. № 3. P. 239.
11. *Chau R.Y., Ho W-S, Wolfe J.C., Licon D.L. et al.* // Thin Solid Films. 1996. V. 287. № 1–2. P. 57.
12. *Tumarkin A.V., Kaziev A.V., Kharkov M.M. et al.* // Surf. Coatings Technol. 2016. V. 293. P. 42.
13. *Kaziev A.V., Kolodko D.V., Tumarkin A.V. et al.* // Surf. Coatings Technol. 2021. V. 409. P. 126889.
14. *Kaziev A.V., Kolodko D.V., Sergeev N.S.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2021. V. 30. № 5. P. 055002.