

Исследование пористых пленок диоксида кремния, модифицированных углеродом

Ю.В. Сахаров, А.Е. Стрелкова

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск,
anastasiia.e.subbotina@tusur.ru

Аннотация — В сфере микро- и нанoeлектроники многие ученые год за годом проявляют огромный интерес в поисках и исследованиях новых материалов, способствующих кардинальному расширению электронной компонентной базы, что связано, в первую очередь, со значительным ростом затрат производства при масштабировании научно-технических процессов [1]. Ярким примером таких материалов служат пористые оксидные пленки, актуальность исследования которых обусловлена их применением в фотодетекторах, светодиодах, катодах вакуумной микроэлектроники, в роли межслойной изоляции интегральных микросхем (ИМС) [2], наномембранах, антибликовых покрытиях в приборах оптической электроники [3]. За счет применения этих пленок в качестве изолирующих материалов заметно повышается скорость распространения электрических сигналов, из-за более низкой диэлектрической проницаемости, чем у непористых структур, снижаются потери на электропроводность [4], что также позволяет использовать диоксид кремния, модифицированный углеродом, для уменьшения потери мощности в ИМС СВЧ-диапазона [5]. Целью данной статьи являлось исследование электрофизических свойств пористых пленок диоксида кремния. Объект исследования – тонкопленочная структура металл-диэлектрик-металл (МДМ) на основе диоксида кремния, модифицированного углеродом.

Ключевые слова — пористые пленки, диэлектрические пленки, тонкопленочный конденсатор, диоксид кремния, углерод, пробы, тонкопленочный конденсатор.

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1956 году был впервые разработан пористый кремний американским ученым А. Улиром. Этот материал представлял собой кристаллы кремния, где в результате электрохимического травления образовывались поры маленьких размеров. Изначально пористый кремний применялся в силовой электронике для формирования толстого диэлектрика [6].

В 2010 году была разработана технология формирования пористого диоксида кремния, отличительной особенностью, которой является модификация диэлектрика путем введения определенного содержания углерода, вакуумными методами с помощью магнетронного распыления кремниевой мишени с добавлением графитовых дисков в плазме газового разряда в среде рабочего газа

[7]. Количество углерода варьировалось изменением площади, занимаемой графитовыми дисками, на кремниевой мишени (S_c). Такие пленки обладают электрофизическими свойствами, заметно отличающимися от непористых пленок SiO_2 .

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Для получения пористой МДМ-структуры использовался метод свободных масок.

Топологический чертеж конденсаторной структуры приведен на рис. 1.

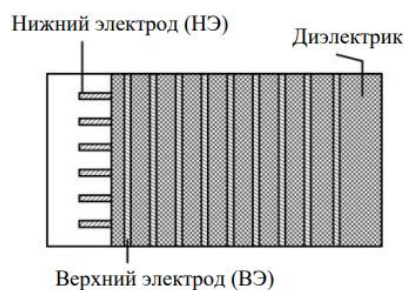


Рис. 1. Топология конденсатора

Создание МДМ-структуры включает в себя следующие этапы:

1) Формирование нижней обкладки конденсатора

На предварительно обработанную стеклянную подложку размером $26 \times 76 \times 1$ мм методом термического испарения в вакууме нанесли тонкий слой алюминия через трафарет, изображенный на рис. 2.

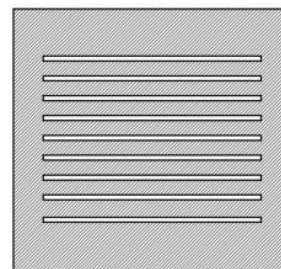


Рис. 2. Маска для формирования электродов

Отработанный режим напыления алюминия: давление в камере $4 \cdot 10^{-3}$ Па, ток 35 А, время напыления 6 с.

Готовая структура после прохождения первого этапа представлена на рис. 3.

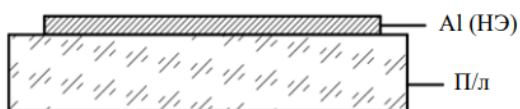


Рис. 3. Нижний электрод из алюминия на поверхности стеклянной подложки

2) Формирование диэлектрика

У полученной ранее структуры край нижнего электрода накрывается стеклом, как показано на рис. 4, для последующего контакта при исследовании электрофизических свойств.

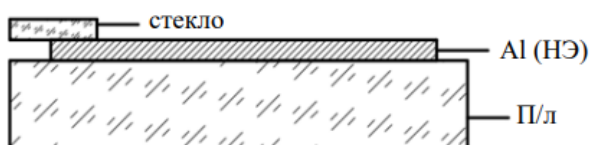


Рис. 4. Структура с нижней обкладкой конденсатора, накрытой с краю стеклом

Далее методом реактивного магнетронного распыления нанесли слой пористого диоксида кремния.

Отработанный режим напыления диэлектрика: давление в камере 0,5 – 1 Па, напряжение 360 В, ток разряда 200 мА, время напыления 25 мин.

Готовая структура после прохождения второго этапа представлена на рис. 5.

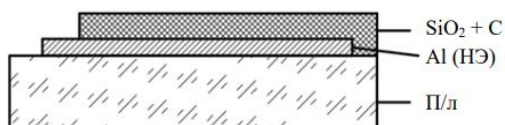


Рис. 5. Диэлектрик из диоксида кремния, модифицированного углеродом, на нижнем электроде из алюминия

3) Формирование верхней обкладки конденсатора

Трафарет был повернут на 90 градусов относительно нижних обкладок. По аналогии с нанесением нижних электродов, получили верхние электроды. В результате образовалась матрица конденсаторов из 6 строк и 9 столбцов. Режимы напыления алюминия остались теми же, как и в случае с первым этапом техпроцесса.

Готовая структура после прохождения третьего этапа представлена на рис. 6.

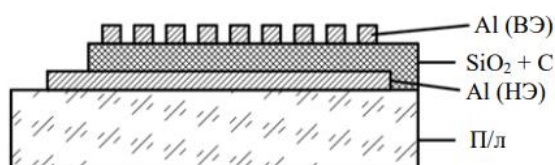


Рис. 6. Конденсаторная структура Al – SiO₂ + C – Al

При последующем разделении верхних электродов с помощью скальпеля была получена подложка, содержащая 54 конденсатора (рис. 7).

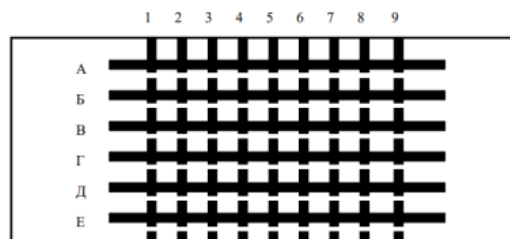


Рис. 7. Расположение на подложке ТПК

Разделение проводилось для устранения токов утечки по всей площади полученных конденсаторов.

С помощью измерителя иммитанса Е7-28 двухзондовым методом были измерены емкость и тангенс угла диэлектрических потерь полученных структур на частоте 1 кГц. Для сравнения были выявлены их средние значения. Данные сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Средние значения емкости конденсаторов и тангенса угла диэлектрических потерь

S _c , %	C, пФ	tgδ
0	261	0,0074
25	267	0,023
50	217	0,02
75	201	0,017

По данным из таблицы 1 можно сделать вывод, что емкость МДМ-структуры уменьшается с увеличением пористости диэлектрика в связи с понижением диэлектрической проницаемости (таблица 3). Зависимость соответствующего тангенса угла диэлектрических потерь не имеет схожую тенденцию, что может быть связано с ионизационными потерями в диэлектрике за счет ионизации газа в порах.

Значения координат интерференционных полос на шкале микроинтерферометра МИИ-4, а также рассчитанная по ним толщина диэлектрика представлена в таблице 2.

По данным из таблицы 3.2 видно, что толщина диэлектрика увеличивается с ростом его модификации в связи с разрыхлением пленки SiO₂.

Таблица 2

Координаты интерференционных полос на шкале микроинтерферометра МИИ-4 и рассчитанная толщина диэлектрика

$S_c, \%$	A	B	C	d, нм
0	89	85	82	150
25	82	65	51,5	150
50	83	95	102	170
75	22	4	-5	180

Проведена статистическая обработка полученных значений диэлектрической проницаемости. Данные сведены в таблицу 3.

Таблица 3

Описательная статистика

$S_c, \%$	0	25	50	75
Величина	ε			
Среднее значение	4,4	4,5	4,2	4
Стандартная ошибка	0,12	0,14	0,1	0,12
Стандартное отклонение	0,54	0,76	0,61	0,62
Дисперсия выборки	0,29	0,57	0,366	0,38
Дисперсия генеральная	0,28	0,56	0,36	0,37
Коэффициент вариации	10,15	16,77	14,54	15,19

По данным из таблицы 3 можно сделать следующие выводы:

– Средняя диэлектрическая проницаемость у структур с содержанием углерода 50 % и 75 % входит в диапазон литературного значения (4 – 4,2). Для остальных случаев среднее значение незначительно выше.

– Расчет стандартной ошибки свидетельствует о высоком приближении выборочной совокупности к генеральной. Таким образом, их результаты можно с высокой долей уверенности распространить на всю генеральную совокупность.

– Так как рассчитанный коэффициент вариации входит в промежуток $10 \% < \varepsilon < 25 \%$, следовательно, распределение значений диэлектрической проницаемости считается средним, то есть между равномерным и неравномерным. Также с увеличением пористости структур увеличивается данный коэффициент.

На установке линейно возрастающего напряжения было измерено напряжение пробоя. Каждые 3 – 5 с устройство фиксировало напряжение в момент резкого скачка тока, проходящего через всю структуру.

На рис. 8 приведен результат пробоя МДМ-структуры с непористым диэлектриком при смене полярности.

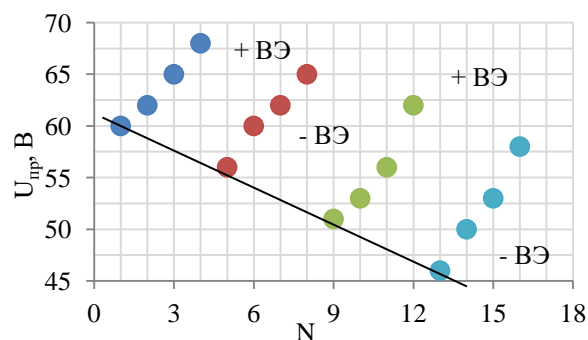


Рис. 8. Зависимость электрической прочности структуры Al-SiO₂-Al от числа пробоев при смене полярности напряжения при толщине диэлектрика 150 нм ($E_{пр} = 3,22 \cdot 10^6$ В/см)

По данной зависимости видно, что при переменном напряжении уменьшается каждый первый пробой в связи с поведением отрицательного объемного заряда (ООЗ) вблизи микроострия под отрицательным потенциалом.

На рис. 9 представлен рельеф нижнего алюминиевого электрода, полученный методом постоянного взаимодействия на СЗМ NT-MDT «NanoEducator 1».

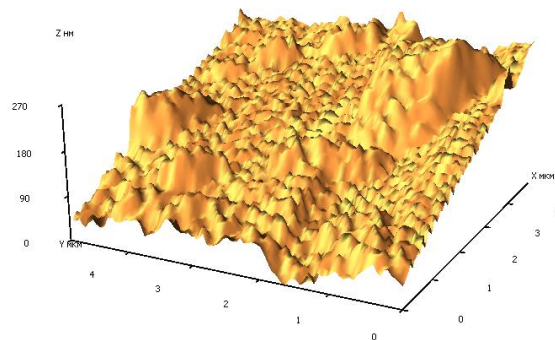


Рис. 9. 3D-модель поверхности нижнего алюминиевого электрода

На рельефе хорошо видны высокой проводимости острия в виде конусообразных выступов, из которых эмиссия электронов пойдет в диэлектрик. Данные неоднородности могут возникнуть из-за ударной ионизации, бомбардировки частицами материала, поступающего из источника, либо из-за различной скорости роста по поверхности пленки [8]. Также по рельефу была посчитана высота микроострий 28–30 нм и поверхностная плотность 5 острий/мкм². В использованных литературных источниках сказано, что микровыступы высотой более 25 нм в первую очередь влияют на пробой МДМ-структуры. А микровыступы менее 25 нм не оказывают сильное влияние на пробой при толщине диэлектрической пленки более 100 нм [9].

Предполагается, что на верхнем электроде также образовались микроострия конусообразной сферической формы. Из научных статей следует предполагать, что конденсирующийся металл не только заполняет микронеровности на поверхности диэлектрической пленки, но и частично внедряется в нее, образуя микроотверстия, проникающие вглубь диэлектрика [10].

На рис. 10 представлены результаты пробоя пористой МДМ-структуры ($S_c=25\%$) при смене полярности.

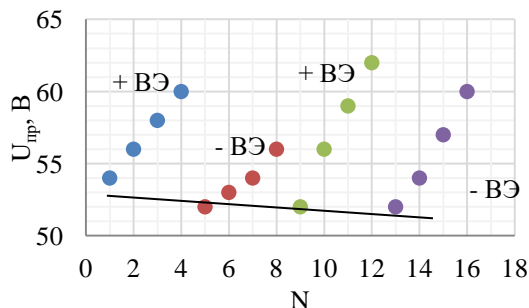


Рис. 10. Зависимость электрической прочности структуры Al-SiO₂+C-Al ($S_c=25\%$) от числа пробоев при смене полярности напряжения при толщине диэлектрика 150 нм ($E_{пр}=3,73\cdot 10^6$ В/см)

На рис. 11 представлены результаты пробоя пористой МДМ-структуры ($S_c=50\%$) при смене полярности.

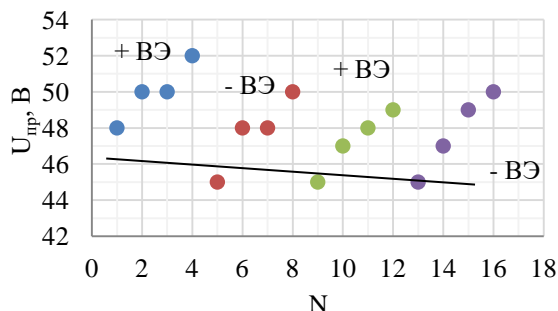


Рис. 11. Зависимость электрической прочности структуры Al-SiO₂+C-Al ($S_c=50\%$) от числа пробоев при смене полярности напряжения при толщине диэлектрика 170 нм ($E_{пр}=2,83\cdot 10^6$ В/см)

На рис. 12 представлены результаты пробоя пористой МДМ-структуры ($S_c=75\%$) при смене полярности.

При смене полярности напряжения каждый первый пробой у пористых структур приблизительно одинаковый, что свидетельствует о том, что при переменном напряжении данные конденсаторы будут работать стабильно. Далее видно, что при одной полярности происходит эффект «самозалечивания». Одно и то же значение первого пробоя пористых диэлектриков может быть связано с размером пор, радиус которых составляет 1 – 25 нм.

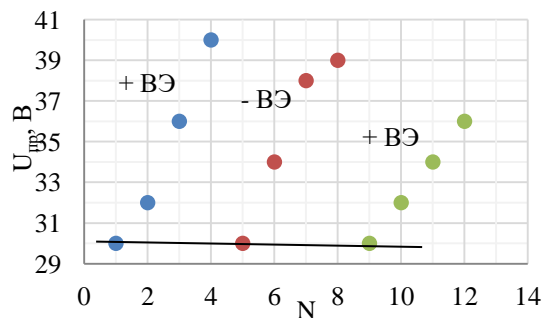


Рис. 12. Зависимость электрической прочности структуры Al-SiO₂+C-Al ($S_c=75\%$) от числа пробоев при смене полярности напряжения при толщине диэлектрика 180 нм ($E_{пр}=1,9\cdot 10^6$ В/см)

Также у непористой и пористой структур с $S_c = 25\%$ наблюдаются близкие зависимости, это связано с малым количеством дефектов у пористой структуры.

Через отношение напряжения пробоя к толщине диэлектрика рассчитана электрическая прочность, величина которой у полученных структур имеет один и тот же порядок степени со справочным данным. Также у модифицированных структур из-за большой неоднородности электрического поля величина $E_{пр}$ снижается.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование электрических параметров МДМ-структур показало с увеличением пористости структуры:

1) Уменьшение емкости конденсатора с 261 пФ до 201 пФ, что связано с изменением диэлектрической проницаемости с 4,4 до 4.

2) Рост тангенса угла диэлектрических потерь в 3 раза, это может быть связано с ионизационными потерями в диэлектрике за счет ионизации газа в порах.

3) Увеличение толщины диэлектрика с ростом его модификации в связи с разрыхлением пленки диоксида кремния.

Статистическая обработка диэлектрической проницаемости SiO₂ показала:

- 1) Приближение средних значений к литературному.
- 2) Высокое приближение выборочной совокупности к генеральной.
- 3) Среднее распределение значений диэлектрической проницаемости, то есть между равномерным и неравномерным.

Исследование зависимости электрической прочности от числа пробоев при смене полярности показало:

- Уменьшение каждого первого пробоя у немодифицированной структуры в связи с образованием ООЗ вблизи микроострия, наличие которого подтверждено 3D-моделью, полученной

методом постоянного взаимодействия на СЗМ NT-MDT «NanoEducator 1». Высота микроострий по всей структуре составила 28–30 нм, а поверхностная плотность 5 острий/мкм².

- Приблизительно одинаковое значение каждого первого пробоя у пористых диэлектриков, свидетельствующее о стабильной работе данных конденсаторов при переменном напряжении.

- Близкие зависимости между непористой и пористой структурами в связи с малым количеством дефектов ($S_c=25\%$).

- «Самозалечивание» конденсаторов при одной полярности напряжения.

- Один и тот же порядок степени электрической прочности в сравнении со справочным данным.

Снижение электрической прочности с ростом модификации из-за большой неоднородности электрического поля.

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 2020 г. (внутренний номер проекта FEWM-2020-0040). Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования ЦКП «Импульс» (регистрационный номер 200568).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Сахаров Ю.В. Структура и свойства пористых оксидных пленок, модифицированных углеродом: дис.

на соиск. ученой степ. д-ра техн. наук. Томск: ТУСУР, 2018. 304 с.

[2] Усов С.П. Исследование пористых многофункциональных пленок диоксида кремния, модифицированного углеродом: дис. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук. Томск: ТУСУР, 2011. 119 с.

[3] Сахаров Ю.В., Троян П.Е., Жидик Ю.С. Технология синтеза и свойства пористых оксидных пленок // Доклады ТУСУР. 2015. №4(38). С. 72–75.

[4] Субботина А.Е. Пробой пористых оксидных пленок // Вопросы технических и физико-математических наук в свете современных исследований: сб. ст. по матер. XXXVI междунар. науч.-практ. конф. № 2(29). Новосибирск: СибАК, 2021. С. 33–41.

[5] Кутков И.В., Засухин Д.И., Поливанова Ю.Н. Исследование свойств пленок диоксида кремния, модифицированного углеродом // Научная сессия ТУСУР–2011: материалы всероссийской науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. В 6 ч. Томск: В-Спектр, 2011. Ч. 2. С. 27–29.

[6] Леньшин А.С. Формирование и функциональные свойства наноструктур на основе пористого кремния: дис. на соиск. ученой степ. д-ра физ.-мат. наук. Воронеж, 2020. 382 с.

[7] Сахаров Ю.В., Троян П.Е. Исследование пористых пленок диоксида кремния // Доклады ТУСУР. 2011. №2(24). Ч. 2. С. 77–80.

[8] Воробьев Г.А., Мухачев В.А. Пробой тонких диэлектрических пленок. М.: Сов. радио, 1977. 72 с

[9] Гынгазов С.А. Исследование электрофизических свойств тонкопленочных систем металл-диэлектрик-металл в экстремальных условиях 40 внешней среды и электрических полей: дис. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук. Томск, 1995. 171 с.

[10] Проскуровский Д.И. Эмиссионная электроника. Томск: ТГУ, 2010. 288 с.

Investigation of Porous Silicon Dioxide Films Modified with Carbon

Yu.V. Sakhrov, A.E. Strelkova

Institute for automation design systems of RAS Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, anastasiia.e.subbotina@tusur.ru

Abstract — In the field of micro- and nanoelectronics, many scientists year after year show great interest in the search for and research of new materials that contribute to a radical expansion of the electronic component base, which is associated, first of all, with a significant increase in production costs with the scaling of scientific and technical processes [1]. A striking example of such materials are porous oxide films, the relevance of which is due to their use in photodetectors, LEDs, vacuum microelectronics cathodes, as interlayer insulation of integrated circuits (ICs) [2], nanomembranes, and antireflective coatings in optical electronics devices [3]. Due to the use of these films as insulating materials, the speed of propagation of electrical

signals noticeably increases, due to the lower dielectric constant than that of non-porous structures, the electrical conductivity losses are reduced [4], which also makes it possible to use carbon-modified silicon dioxide to reduce the loss power in the microwave IC [5]. The purpose of this article was to study the electrical properties of porous silicon dioxide films. The object of study is a thin-film metal-dielectric-metal (MDM) structure based on silicon dioxide modified with carbon.

Keywords — porous films, dielectric films, thin film capacitor, silicon dioxide, carbon, breakdown, thin film capacitor.

REFERENCES

- [1] Saharov Ju.V. Struktura i svojstva poristyh oksidnyh plenok, modifitsirovannyh uglerodom (Structure and properties of porous oxide films modified with carbon): dis. na soisk. uchenoj step. d-ra tehn. nauk. Tomsk: TUSUR, 2018. 304 s.
- [2] Usov S.P. Issledovanie poristyh mnogofunktsional'nyh plenok dioksida kremnija, modifitsirovannogo uglerodom (Investigation of porous multifunctional films of silicon dioxide modified with carbon): dis. na soisk. uchenoj step. kand. tehn. nauk. Tomsk: TUSUR, 2011. 119 s.
- [3] Saharov Ju.V., Trojan P.E., Zhidik Ju.S. Tehnologija sinteza i svojstva poristyh oksidnyh plenok (Synthesis technology and properties of porous oxide films) // Doklady TUSUR. 2015. №4(38). C. 72–75.
- [4] Subbotina A.E. Proboj poristyh oksidnyh plenok (Breakdown of porous oxide films) // Voprosy tehnikeskikh i fiziko-matematicheskikh nauk v svete sovremennyh issledovanij: sb. st. po mater. XXXVI mezhdunar. nauch.-prakt. konf. № 2(29). Novosibirsk: SibAK, 2021. S. 33–41.
- [5] Kutkov I.V., Zasuhin D.I., Polivanova Ju.N. Issledovanie svojstv plenok dioksida kremnija, modifitsirovannogo uglerodom (Investigation of the properties of silicon dioxide films modified with carbon) // Nauchnaja sessija TUSUR–2011: materialy vserossijskoj nauch.-tehn. konf. studentov, aspirantov i molodyh uchenyh. V 6 ch. Tomsk: V-Spekt, 2011. Ch. 2. S. 27–29.
- [6] Len'shin A.S. Formirovanie i funktsional'nye svojstva nanostruktur na osnove poristogo kremnija (Formation and functional properties of nanostructures based on porous silicon): dis. na soisk. uchenoj step. d-ra fiz.-mat. nauk. Voronezh, 2020. 382 s.
- [7] Saharov Ju.V., Trojan P.E. Issledovanie poristyh plenok dioksida kremnija (Study of porous silicon dioxide films) // Doklady TUSUR. 2011. №2(24). Ch. 2. S. 77–80.
- [8] Vorob'ev G.A., Muhachev V.A. Proboj tonkih dijelektricheskikh plenok (Breakdown of thin dielectric films). M.: Sov. radio, 1977. 72 s.
- [9] Gyngazov S.A. Issledovanie jelectrofizicheskikh svojstv tonkoplechnykh sistem metall-dijelektrik-metall v jekstremal'nyh uslovijah 40 vneshnej sredy i jelektricheskikh polej (Investigation of the electrophysical properties of thin-film metal-dielectric-metal systems under extreme conditions 40 of the external environment and electric fields): dis. na soisk. uchenoj step. kand. tehn. nauk. Tomsk, 1995. 171 s.
- [10] Proskurovskij D.I. Jemissionnaja jelektronika (Emission electronics). Tomsk: TGU, 2010. 288 s.