

Свойства пленок TiO_2 на кремниевых подложках

© В.М. Калыгина[¶], В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов,
Е.В. Черников, С.Ю. Цугий, Т.М. Яскевич

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета,
634050 Томск, Россия

(Получена 10 сентября 2013 г. Принята к печати 21 сентября 2013 г.)

Исследовано влияние материала подложки и воздействие кислородной плазмы на микрорельеф и электрические характеристики пленок TiO_2 , полученных ВЧ магнетронным распылением. Показано, что наиболее сплошные пленки с меньшей шероховатостью получаются при напылении их на кремниевые подложки. Изменение вольт-фарадных и вольт-сименсных характеристик структур после воздействия кислородной плазмы объясняется диффузией атомов кислорода через пленку оксида титана и появлением слоя SiO_2 на границе Si-TiO_2 .

1. Введение

Оксид титана относится к группе металлооксидных соединений, обладающих большой шириной запрещенной зоны и высокой диэлектрической проницаемостью. Эти материалы являются хорошей альтернативой пленкам SiO_2 в современной микроэлектронике, требующей дальнейшего повышения плотности элементов в микросхемах.

Одним из наиболее интересных направлений в проблеме применения новых материалов с высокой диэлектрической проницаемостью являются исследования, направленные на изучение возможности совместного их использования с хорошо отработанной кремниевой технологией в производстве полупроводниковых приборов и микросхем следующего поколения. В этом плане особое значение приобретают эксперименты, связанные с изучением свойств пленок металлооксидных соединений на поверхности кремния.

В данном сообщении приведены результаты исследований структур металл- TiO_2 -металл и металл-Si- TiO_2 -металл на переменном сигнале.

2. Технология изготовления и методика эксперимента

При исследовании пленок оксида титана важно было выяснить влияние материала подложки на свойства напыленных слоев. С этой целью осаждение пленок TiO_2 проводилось на кремниевые, сапфировые и ситалловые подложки. Исследуемые в работе слои оксида титана получали методом высокочастотного магнетронного напыления на стандартной установке Auto 500 производства Edwards; частота генератора 13.56 МГц. Пленки наносили путем распыления мишени из оксида титана производства K. Lesker (США); диаметр мишени 7.5 см, толщина 0.6 см; расстояние мишень-подложка равнялось 6 см.

В качестве рабочего газа использовалась смесь аргона (45%) и кислорода (55%). Мощность разря-

да составляла примерно 250 Вт, давление рабочего газа — $6 \cdot 10^{-3}$ мбар. Время напыления 30 мин. При указанном времени напыления толщина пленок примерно равнялась 240–300 нм.

Для проведения измерений электрических характеристик на поверхность подложки и TiO_2 электронно-лучевым испарением наносили V-Ni либо Al электроды: на подложку — сплошной электрод, а на поверхность оксида титана электроды напыляли через маски диаметром 1.15 мм; площадь электрода к TiO_2 $S = 1.04 \cdot 10^{-2}$ см².

Перед нанесением электродов пленки TiO_2 обрабатывали в плазме кислорода на установке Plasmalab 80 Plus Oxford Instruments при давлении 3 Па в течение 20, 30 и 50 мин при температуре 50°C.

С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовали морфологию поверхности пленок оксида титана, нанесенных на кремниевые, сапфировые и ситалловые подложки. Проведенные эксперименты позволили сделать следующие выводы.

1. Морфология пленок оксида титана, полученных ВЧ магнетронным напылением, зависит от материала подложки.

2. Наиболее сплошные и с меньшей шероховатостью пленки получаются на кремниевых подложках.

3. Обработка пленок оксида титана в кислородной плазме приводит к существенным изменениям электрических характеристик структур Al- TiO_2 -Si на переменном сигнале. Наблюдаемые изменения вольт-фарадных (ВФХ) и вольт-сименсных характеристик (ВСХ) в меньшей степени связаны со снижением концентрации кислородных вакансий и, скорее всего, объясняются фазовыми изменениями в пленках оксида титана.

Основываясь на выводах, сделанных при изучении влияния материала подложки на свойства тонких слоев оксида титана, все дальнейшие эксперименты проводили, используя в качестве подложек пластины кремния с ориентацией (100).

Пленки оксида титана толщиной 90–100 нм получали методом магнетронного напыления на пластинах электронного кремния с концентрацией доноров $N_d = 1.5 \cdot 10^{15}$ см⁻³ с использованием мишени TiO_2 .

[¶] E-mail: Kalygina@ngs.ru

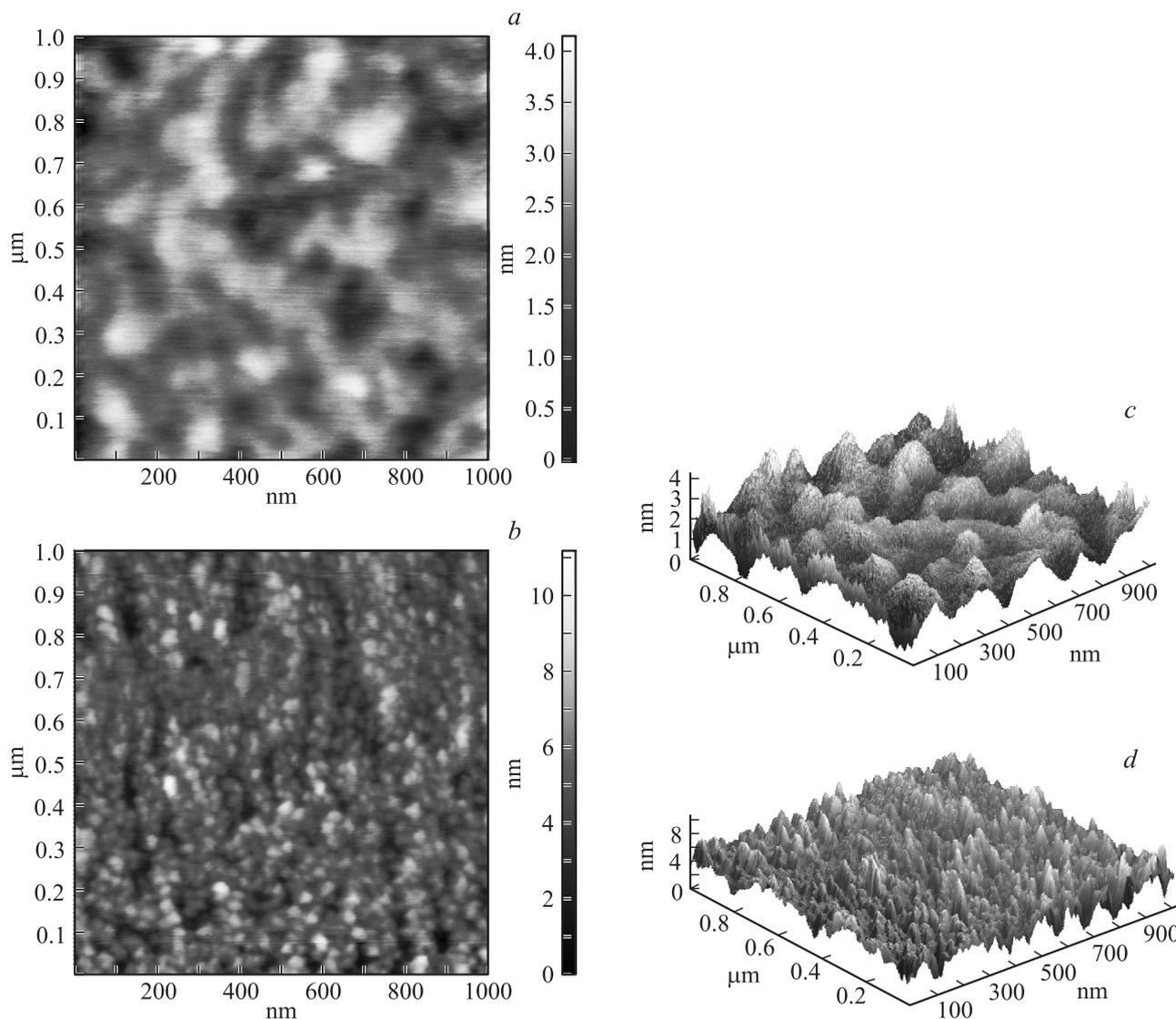


Рис. 1. Двухмерные (*a, c*) и трехмерные (*b, d*) изображения поверхности пленки TiO_2 без обработки в кислородной плазме (*a, b*) и после воздействия плазмы (*c, d*).

Перед нанесением пленок оксида титана кремниевые подложки подвергали химической очистке, которая заключалась в выполнении следующих операций:

1 — обезжиривание в толуоле 2–3 раза, плюс сушка в парах толуола;

2 — декапирование в водном растворе серной кислоты ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$) в течение 2 мин с последующей заливкой водой;

3 — промывка в деионизованной воде (10 раз);

4 — сушка в потоке азота.

В процессе нанесения пленки оксида титана кремниевая подложка не подогревалась. Структуру и фазовый состав пленок TiO_2 определяли методом рентгеновского дифракционного анализа при использовании установки Shimadzu XRD-600. Микрорельеф поверхности пленок и влияние на него используемых технологических обработок исследовали с помощью АСМ марки ASM „Solver HV“.

Исследования характеристик ВФХ и ВСХ проводили с использованием автоматизированного комплекса на базе цифрового LCR измерителя E7-12. Амплитуда тестового сигнала 25 мВ, частота 1 МГц.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Согласно данным рентгеновского дифракционного анализа, полученные пленки TiO_2 оказываются аморфно-кристаллическими. Фазовый состав их можно характеризовать наличием отдельных кристаллитов, погруженных в аморфную матрицу. Аналогичной структурой обладали пленки оксида титана на кремниевых подложках, описанных в работе [1].

На рис. 1, *a–d* представлены микрофотографии поверхности пленки оксида титана, не подвергнутой обра-

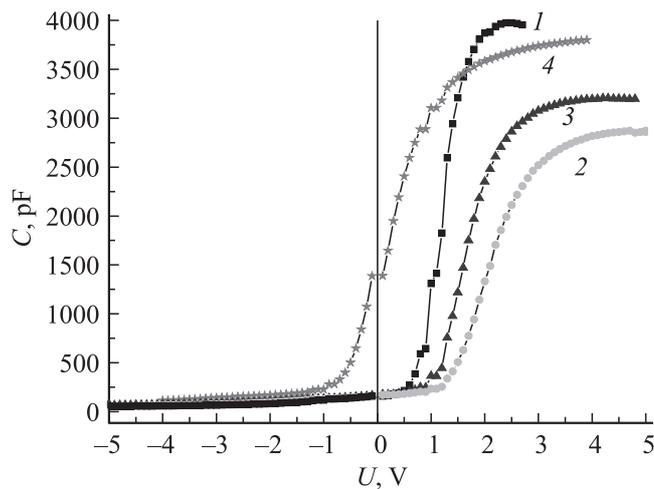


Рис. 2. Вольт-фарадные характеристики структур $\text{Me-Si-TiO}_2\text{-Me}$ до и после воздействия кислородной плазмы при 50°C в течение: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 50 мин.

ботке в кислородной плазме (рис. 1, *a, b*) и обработанной в плазме при температуре 50°C в течение 20 мин (рис. 1, *c, d*). Для пленки, не подвергнутой воздействию плазмы, на поверхности имеются отдельные микровыступы, высота которых достигает 20–60 нм. Средняя шероховатость по всей поверхности, исключая микровыступы, не превышает 10–12 нм. Размер зерен составляет 40–60 нм.

По аналогии с ранее полученными результатами для других металлооксидных материалов (Ta_2O_5 , Ga_2O_3) [2,3] после обработки в кислородной плазме исчезают микровыступы, и сформированная пленка имеет более гладкую поверхность со средним значением шероховатости 4–6 нм. Размер зерен постепенно увеличивается до 100–150 нм по мере повышения длительности воздействия плазмы при обработке в течение 20 мин и до 200–250 нм после обработки 50 мин. Эти пленки отличаются лучшей однородностью рельефа поверхности. Аналогичное влияние длительности воздействия кислородной плазмы на размер зерен пленок Ga_2O_3 наблюдалось в работе [3].

На рис. 2 показаны ВФХ структур с пленками оксида титана без обработки в кислородной плазме (кривая 1) и после воздействия плазмы в течение 20, 30 и 50 мин (кривые 2–4).

Обработка в кислородной плазме (20 и 30 мин) приводит к сдвигу $C-U$ зависимостей в область более высоких положительных потенциалов и снижению максимального значения емкости C_{max} (рис. 2, кривые 2, 3). Однако при повышении времени воздействия кислородной плазмы до 50 мин ВФХ смещается в область меньших положительных потенциалов и возрастает C_{max} .

После обработки пленок TiO_2 в плазме кислорода снижается крутизна ВФХ dC/dU с 5.351 Ф/В для образцов без обработки в плазме до 1.792 Ф/В после обработки в течение 20 мин и затем повышается до 2.494 Ф/В в результате длительного воздействия плазмы.

На кривых зависимости проводимости G от напряжения U (рис. 3) наблюдаются четко выраженные максимумы при потенциалах, соответствующих участку резкого роста емкости на ВФХ. После воздействия кислородной плазмы в течение 20 и 30 мин на пленку TiO_2 максимум на $G-U$ зависимости смещается в область более высоких положительных потенциалов. Проводимость снижается при всех положительных потенциалах на МДП-структуре в интервале $0 \leq U \leq 3 \text{ В}$. Увеличение длительности воздействия кислородной плазмы до 50 мин приводит к смещению ВСХ вдоль оси напряжений, и напряжение, соответствующее G_{max} , становится равным 0.3 В.

Вид зависимостей $C-U$ и $G-U$ характерен для поведения МДП-структур при измерении на переменном сигнале в интервале больших частот. Поэтому при анализе полученных данных используем основные положения теории, развитой для этих объектов.

При обсуждении результатов эксперимента необходимо учесть наличие тонкого слоя естественного оксида SiO_2 на поверхности кремниевой подложки. В результате в исследованных МДП-структурах диэлектрик состоит из слоя SiO_2 и пленки TiO_2 . Оценки энергетической плотности поверхностных состояний N_t при использовании экспериментальных ВФХ структур в соответствии с методикой, предложенной в работе [4], дают значения $N_t = 2 \cdot 10^{12} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}$. Именно наличие слоя естественного оксида на границе с кремнием обеспечивает сравнительно низкую плотность поверхностных состояний (ПС) в исследуемых образцах и достаточно высокую крутизну ВФХ.

Большие значения удельной емкости в режиме обогащения $C = 3.8 \cdot 10^{-2} \text{ Ф/см}^3$ (рис. 2, кривая 1) достигаются за счет нанесения пленки TiO_2 . Используя формулу для плоского конденсатора, рассчитали диэлектрическую постоянную для исследованных структур $\epsilon = 39$.

Сдвиг ВФХ в область более высоких положительных напряжений после обработки пленок TiO_2 в кислород-

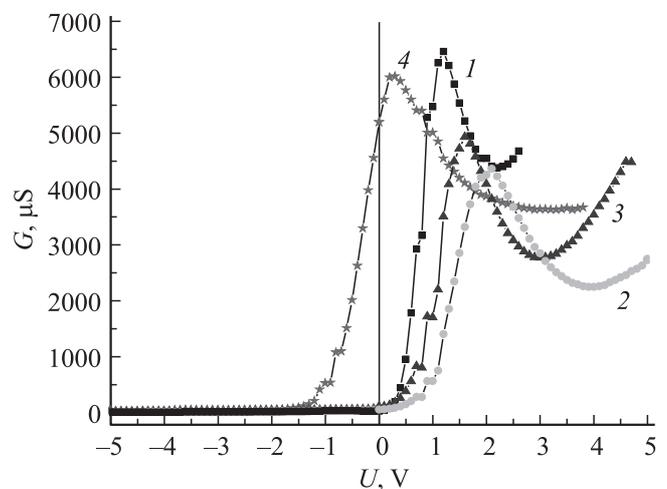


Рис. 3. Вольт-сименсные характеристики структур $\text{Me-Si-TiO}_2\text{-Me}$ до и после воздействия кислородной плазмы при 50°C в течение: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 50 мин.

ной плазме может быть связан с повышением отрицательного встроенного заряда в диэлектрике. По-видимому, в процессе обработки в плазме происходит интенсивная диффузия кислорода в TiO_2 и подлежащий слой SiO_2 вплоть до кремниевой подложки [1]. В работе [1] с помощью сканирующего электронного микроскопа показано появление на поверхности кремния слоя SiO_2 толщиной 6 нм при прогреве структуры TiO_2 (67 нм)– n -Si в кислородной среде при 800°C в течение 10 мин. Таким образом, пленка TiO_2 оказывается достаточно прозрачной для кислородных атомов. Снижение C_{max} после обработки образцов в кислородной плазме объясняется появлением дополнительного диэлектрического слоя с меньшим значением ϵ .

При длительном воздействии кислородной плазмы увеличивается толщина SiO_2 , и ВФХ смещается в область меньших положительных потенциалов за счет влияния встроенного положительного заряда в диоксиде кремния (положительно заряженные ионы щелочных металлов). Аналогично объясняются смещения максимума на вольт-сименсных характеристиках вдоль оси напряжений. После воздействия кислородной плазмы снижается концентрация вакансий кислорода в пленке TiO_2 , которые в металлооксидных материалах играют роль донорных центров. В результате проводимость структур снижается. Длительное воздействие плазмы (50 мин) вызывает существенную реконструкцию границы раздела полупроводник– TiO_2 как за счет роста пленки SiO_2 , так и изменений в слое оксида титана, о чем свидетельствуют данные рис. 1.

4. Заключение

Из проведенных экспериментов следует:

1. Морфология поверхности пленок TiO_2 , нанесенных ВЧ магнетронным распылением, зависит от материала подложки.

2. Пленки TiO_2 на поверхности кремния не являются барьером для диффузии кислорода.

3. При воздействии кислородной плазмы на структуры $\text{Me-Si-TiO}_2\text{-Me}$ происходит рост пленки диоксида кремния на границе $\text{TiO}_2\text{-Si}$, что приводит к изменению вольт-фарадных и вольт-сименсных характеристик.

4. Нанесение пленки TiO_2 на поверхность кремния позволяет резко повысить удельную емкость МДП-структур в режиме обогащения. При напряжении на структуре 2 В, толщине TiO_2 $d = 100$ нм и площади $S = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ удельная емкость составляет $3.8 \cdot 10^{-2} \text{ Ф/см}^3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-867.2012.4.

Список литературы

- [1] B.S. Richards, J.E. Cotter, C.B. Honsberg, S.R. Wenham. *Proc. 28th IEEE PVSC* (Anchorage, Alaska, 2000).

- [2] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, М.С. Скакунов, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. *ФТП*, **44**, 1266 (2010).
- [3] В.М. Калыгина, А.Н. Зарубин, В.А. Новиков, Ю.С. Петрова, О.П. Толбанов, А.В. Тяжев, Т.М. Яскевич. *ФТП*, **45**, 130 (2011).
- [4] В.И. Гаман. *Физика полупроводниковых газовых сенсоров* (Томск, НТЛ, 2012).

Редактор Т.А. Полянская

The properties of TiO_2 films on Si substrates

V.M. Kalygina, V.A. Novikov, Y.S. Petrova, O.P. Tolbanov, E.V. Chernikov, S.Y. Tsupiy, T.M. Yaskevich

Kuznetsov Siberian Physical-Technical Institute at Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

Abstract It was investigated the influence of the substrate material and the effect of exposure to oxygen plasma on the microstructure and electrical properties of TiO_2 films deposited by RF magnetron sputtering. It was shown that the films fabricated on Si substrate have the most continuous surface and smaller roughness. The changing of capacitance-voltage, conductance-voltage characteristics after exposure to oxygen plasma is explained by the diffusion of oxygen atoms through titanium oxide films and emergence of SiO_2 layer on Si– TiO_2 interface.