

06

## Планаризация поверхности композиции „нанопористый диоксид кремния—диоксид титана“ методом атомно-молекулярной химической сборки

© В.В. Лучинин, М.Ф. Панов<sup>¶</sup>, А.А. Романов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>¶</sup> e-mail: 19\_panov\_59@mail.ru

(Поступило в Редакцию 13 октября 2016 г.)

Исследованы процессы, происходящие при планаризации поверхности нанопористого SiO<sub>2</sub> методом атомно-молекулярного наслаивания наноразмерных пленок TiO<sub>2</sub>, в режимах, обеспечивающих различное проникновение TiO<sub>2</sub> в нанопоры SiO<sub>2</sub>. Рассмотрены параметры технологического процесса, обеспечивающие различные режимы планаризации поверхности. Степень проникновения TiO<sub>2</sub> в нанопоры SiO<sub>2</sub> проконтролирована методом отражательной эллипсометрии путем измерения распределения показателя преломления по глубине структуры в рамках двуслойной модели.

DOI: 10.21883/JTF.2017.05.44447.2062

### Введение

Нанопористый диоксид кремния как low-k-диэлектрик является перспективным материалом, получившим в настоящее время различные технологические и приборные реализации [1,2]. Варьирование в широких пределах пористости этого материала, а также создание нанокомпозитов на его основе обеспечивают возможность создания материалов и структур с новыми характеристиками.

В настоящей работе основой композиционной структуры служил слой пористого диоксида кремния, полученный на подложке кремния в рамках технологии, подробно изложенной в [3]. Спектр ИК отражения данной системы Si-нанопористый SiO<sub>2</sub> в области 700–1300 см<sup>-1</sup> представлен на рис. 1. На фоне не имеющего особенностей спектра нелегированного кремния в районе 1000–1100 и 800 см<sup>-1</sup> можно наблюдать характерные для SiO<sub>2</sub> колебательные линии Si–O-связей [4], а также менее значительные особенности в области

700–1000 см<sup>-1</sup>, определяемые технологическими аспектами синтеза композиции [5].

Использование low-k-материалов в системах межслойной коммутации при изготовлении интегральных схем с наноразмерными технологическими нормами связано с необходимостью встраивания процессов их осаждения и модификации в существующие технологические процессы. В связи с этим необходима отработка механизма модификации нанопористого диэлектрика, а также запечатывания его верхнего пористого слоя для предотвращения этой модификации и получения возможности нанесения последующего слоя. Для выполнения данных технологических операций применяются метод ALD (ALD — „atomic layer deposition“, „молекулярное наслаивание“) [6] и метод молекулярной сборки Ленгмюра–Блоджетт [7].

Целью настоящей работы является исследование процессов, происходящих при планаризации поверхности нанопористого диоксида кремния атомно-молекулярным наслаиванием наноразмерных пленок диоксида титана.

### Технологический алгоритм управления процессом планаризации поверхности нанопористого материала методом ALD

Данная технология основана на физико-химических процессах формирования из газовой фазы поверхности заданного химического состава и строения с атомно-молекулярной точностью [6]. Такая технология позволила нам на оборудовании фирмы Veeco (установка TFS200) на кремниевую подложку диаметром 100 мм наносить слои Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые в соответствии с результатами эллипсометрического контроля по однослойной модели имели толщину 700 Å с разбросом менее 0.6%.

В настоящей работе исследовано нанесение слоя диоксида титана на поверхность нанопористого диоксида

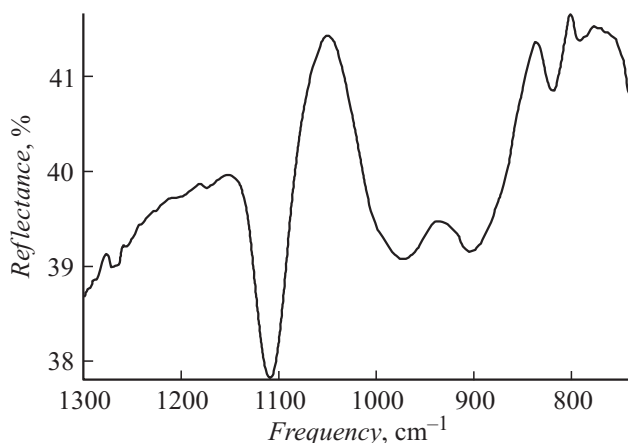


Рис. 1. ИК спектр отражения системы Si–нанопористый SiO<sub>2</sub>.

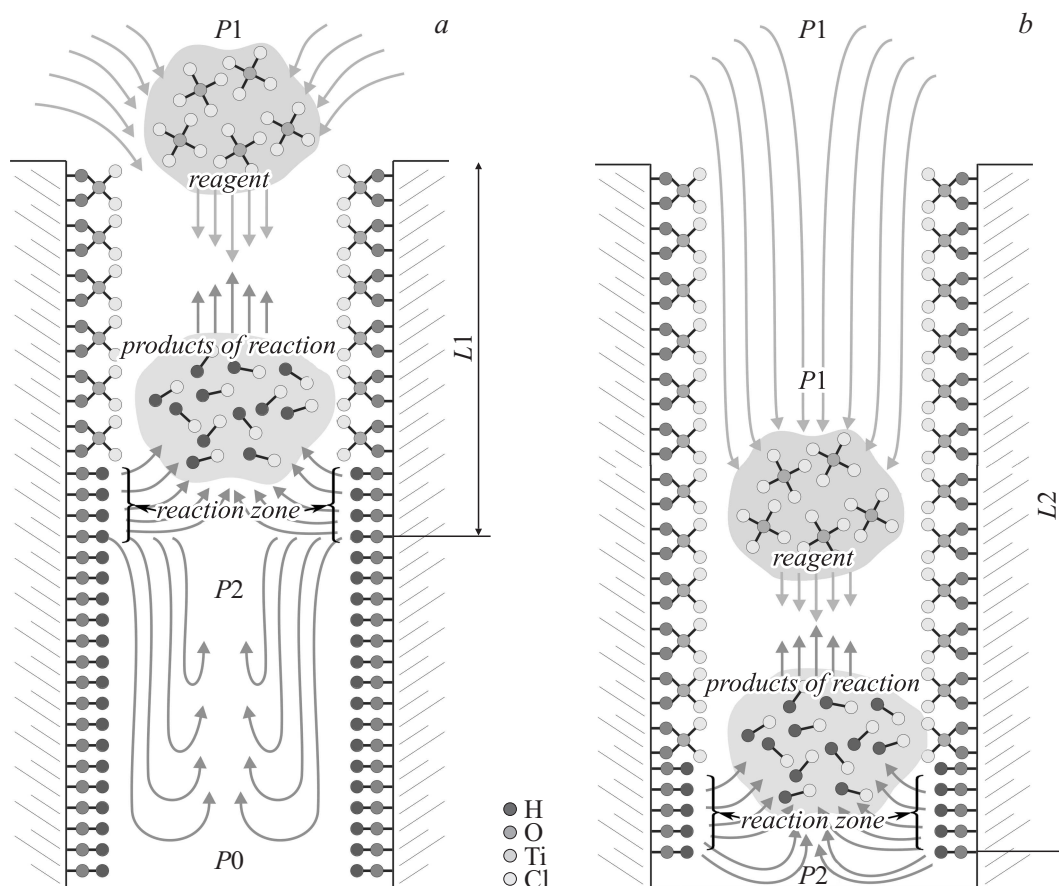


Рис. 2. Первый (а) и второй (б) акты напуска реагента в одном цикле молекулярного наслаивания.

кремния в режимах, обеспечивающих различное проникновение  $\text{TiO}_2$  в нанопоры  $\text{SiO}_2$ .

Процесс молекулярно-химической сборки на поверхности наноразмерных пористых материалов имеет сильную зависимость от величины аспектного отношения (глубина/ширина) наноразмерных пор. При низком аспектном отношении ALD синтез можно проводить при тех же технологических параметрах, что и при синтезе тонких пленок на поверхности непористых материалов. К существенным параметрам, влияющим на особенности роста пленки в нанопористых материалах, можно отнести время экспозиции (время напуска реагента —  $\text{TiCl}_4$ ), время удаления избытка реагентов и продуктов реакции, а также количество актов напуска и откачки реагента и продуктов реакции в одном цикле молекулярного наслаивания.

Если рассмотреть более детально эти технологические параметры, то в случае роста пленки на поверхности нанопористого материала время экспозиции реагента определяет разницу в давлениях над входом в наноразмерную пору и внутри самой поры. Это связано с тем, что во время напуска реагента давление над образцом (в реакторе) увеличивается, а по причине газодинамического сопротивления увеличение давления в поре (т.е. проникновение реагента в пору) происходит гораздо медленнее. Таким образом, при значительном

времени экспозиции можно достичь максимальной разницы в давлениях над и внутри поры, что в свою очередь определяет максимальную глубину проникновения реагента в пору. Этот же фактор напрямую влияет на время полного извлечения избытка реагента и продуктов реакции из поры. Иными словами, при увеличении времени экспозиции реагента необходимо увеличивать и время удаления его избытка, и продуктов реакции из самой поры.

Третий важный технологический параметр формируется из совокупности двух вышеперечисленных, если речь идет о наноразмерных порах с высоким аспектным отношением. Перед напуском реагента в реакционную камеру давление над нанопорой и в самой поре одинаковое ( $P_0$ ). В момент напуска реагента над нанопорой устанавливается давление  $P_1$ , которое больше  $P_0$  ( $P_1 > P_0$ ), что заставляет реагент проникать в нанопору (рис. 2, а). По мере продвижения реагента вглубь поры протекают поверхностные реакции синтеза диоксида титана с образованием газообразных продуктов реакции ( $\text{HCl}$ ). Продукты реакции, накапливаясь в поре (давление  $P_2$ ), выравнивают разницу давлений ( $P_1 = P_2$ ), что приводит к остановке продвижения реагента вглубь поры. Таким образом, поверхностные реакции синтеза протекли до некоторой глубины  $L_1$ . По такой схеме можно осуществить „схлопывание“ поры в ее начале или в

первой трети глубины. Если задача стоит в закрытии поры целиком, то необходимо учитывать это противодействие и, уменьшая время экспозиции, компенсировать это количеством экспозиций в одном цикле молекулярного наслаивания. При достижении равновесия давлений продуктов реакций и реагента можно провести удаление реагентов и продуктов реакции, а затем повторить напуск этого же реагента. Таким образом, при повторном напуске реагент проникнет глубже в пору, так как на ее приповерхностных областях реакций происходит уже не будет и не возникнет нежелательное противодействие (рис. 2, *b*). Поверхностные реакции синтеза начинаются уже на отметке  $L1$  и протекают до глубины  $L2$  по тем же причинам, что и при первом напуске реагента. Отсутствие поверхностных реакций в зоне, где они уже прошли, является основным отличием и преимуществом метода молекулярного наслаивания в модификации нанопор от остальных известных способов синтеза тонких пленок. Таким образом, меняя количество актов напуска реагента в одном цикле молекулярного наслаивания, можно варьировать глубину синтеза диоксида титана в нанопоре.

### Эллипсометрия как метод контроля процесса планаризации нанопористой поверхности

Установлено, что глубина зоны синтеза диоксида титана в нанопористом слое  $\text{SiO}_2$  коррелирует с изменением показателя преломления, определяемого методом эллипсометрии. В зависимости от степени проникновения материала покрытия в поры диоксида кремния получается различное распределение показателя преломления по глубине композита.

Для контроля распределения показателя преломления в полученных композициях нанопористый диоксид кремния–диоксид титана применялась методика нуль-эллипсометрии на длине волны 633 nm в рамках двухслойной модели, которая себя хорошо зарекомендовала при исследовании переходных слоев системы карбид кремния–диоксид кремния [8]. Решение обратной задачи эллипсометрии выполнялось с использованием целевой функции, имеющей смысл разности левой и правой частей основного уравнения эллипсометрии [9]:

$$F_{\rho} = \sum_{i=1}^N |\rho_{\text{exper.}} - \rho_{\text{theor.}}|_i.$$

В этой формуле  $\rho_{\text{exper.}} = \text{tg } \Psi e^{i\Delta}$ , где  $\Psi, \Delta$  — измеряемые эллипсометрические углы, а  $\rho_{\text{theor.}} = R_P/R_S$  — отношение коэффициентов отражения для различных поляризаций, в выражениях для которых фигурируют параметры исследуемой плоскопараллельной структуры, а  $i$  и  $N$  — соответственно номер и количество измерений, выполненных при разных условиях (использовалось пять углов падения в диапазоне 43–63°).

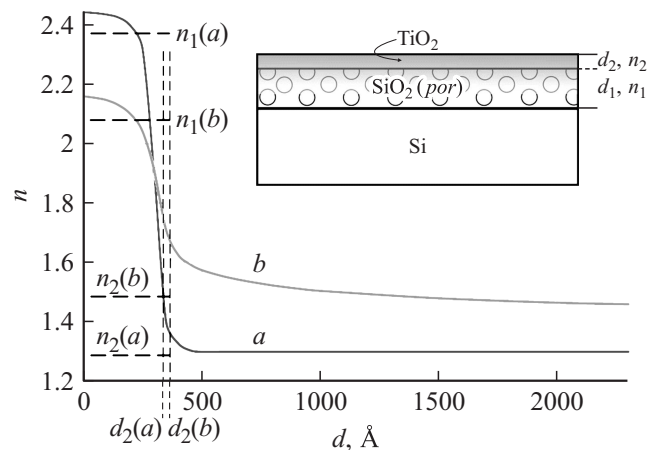


Рис. 3. Численные решения обратной задачи эллипсометрии для системы „кремний–нанопористый  $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$ “ по двухслойной модели и приблизительное распределение показателя преломления по глубине структуры (точка  $d = 0$  — поверхность).

Измерение толщины нанопористого диоксида кремния перед нанесением окисла металла по методике, примененной в [10], дало значение толщины  $d_{\text{SiO}_2} = 1930 \text{ \AA}$  и показателя преломления  $n_{\text{SiO}_2} = 1.305$ .

Каждое измерение параметров двухслойной структуры предварялось измерением толщины и показателя преломления слоя окисла титана на кремниевой подложке-свидетеле. (Показатель преломления  $\text{TiO}_2$  имеет значение меньше, чем у монокристаллического материала, вследствие аморфного характера структуры пленки.) Результаты, полученные на подложке-свидетеле, а также измеренные параметры пористого диоксида кремния до его запечатывания использовались при решении задачи оптимизации (минимизации целевой функции) в качестве начальных значений поиска.

Операция запечатывания пор проводилась в режимах, которые давали контрастные результаты: режим *a* — захлопывание пор (с малым проникновением) и режим *b* — проникновение в поры. Результаты, полученные по двухслойной (четырёхпараметрической) модели эллипсометрического исследования системы „кремний–нанопористый  $\text{SiO}_2$  (условно 1-й слой)– $\text{TiO}_2$  (условно 2-й слой)“, представлены в табл. 1. В таблице также приведены минимальные значения целевой функции  $F_{\rho, \text{min}}$ , соответствующие решениям обратной задачи эллипсометрии. Эти величины в дальнейшем помогут сопоставить надежность решений, полученных при различном количестве определяемых параметров. На рис. 3 приведены соответствующие результатам эллипсометрического определения параметров для режимов *a* и *b* приблизительные распределения показателя преломления в полученных структурах.

Оценить степень проникновения диоксида титана в поры двуокиси кремния позволило применение несколько иной схемы эллипсометрического метода в рамках двухслойной модели. Количество определяемых пара-

**Таблица 1.** Результаты решения четырехпараметрической обратной задачи эллипсоидности для системы „кремний–нанопористый SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>“

Режим планаризации поверхности	Слой-свидетель на Si		Слой 1		Слой 2		$F_{\rho, \min}$
	$n_{\text{SiO}_2}$	$d_{\text{SiO}_2}, \text{Å}$	$n_1$	$d_1, \text{Å}$	$n_2$	$d_2, \text{Å}$	
Захлопывание пор (a)	2.343	318	1.308	2005	2.395	323	0.0027
Проникновение в поры (b)	2.270	228	1.506	1928	2.106	247	0.0010

**Таблица 2.** Результат решения двухпараметрической обратной задачи эллипсоидности для системы „кремний–нанопористый SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>“ в случае захлопывания пор

Режим планаризации поверхности	Устанавливаемые параметры		Определяемые параметры		$F_{\rho, \min}$
	$n_1$	$n_2$	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	
Захлопывание пор (a)	1.305	2.270	1954	353	0.0046

**Таблица 3.** Результат решения трехпараметрической обратной задачи эллипсоидности для системы „кремний–нанопористый SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>“ в случае проникновения в поры. Установлен  $n_1$ 

Режим планаризации поверхности	Устанавливаемый параметр	Определяемые параметры			$F_{\rho, \min}$
	$n_1$	$n_2$	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	
Проникновение в поры (b)	1.305	1.805	1175	1103	0.036

**Таблица 4.** Результат решения трехпараметрической обратной задачи эллипсоидности для системы „кремний–нанопористый SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>“ в случае проникновения в поры. Установлен  $n_2$ 

Режим планаризации поверхности	Устанавливаемый параметр	Определяемые параметры			$F_{\rho, \min}$
	$n_2$	$n_1$	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	
Проникновение в поры (b)	2.270	1.516	2010	271	0.0046

метров при решении обратной задачи эллипсоидности может быть уменьшено за счет использования в качестве известных параметров показателя преломления SiO<sub>2</sub>, измеренного до нанесения TiO<sub>2</sub>, а также показателя преломления аморфного TiO<sub>2</sub>, измеренного для слоя на кремниевой „подложке-свидетеле“. Результаты для

случая малой заполняемости пор (захлопывания пор, структура a) приведены в табл. 2. Поскольку показатели преломления смешиваются незначительно, результат определения толщин не сильно отличается от случая одновременного определения четырех параметров (табл. 1). Незначительно выросло лишь минимальное значение целевой функции, что указывает на то, что новая двухслойная модель (с двумя „известными“ и двумя неизвестными параметрами) в несколько меньшей степени соответствует реальному объекту.

Решение обратной задачи эллипсоидности для структуры b (получена в режиме проникновения диоксида титана в поры двуокиси кремния) при сведении задачи к двухпараметрической приводит к результату, который далек от физически реального: толщина  $d_1$  сильно превосходит 2000 Å, и на порядок (до значений более 0.05) возрастает величина  $F_{\rho, \min}$ . Это свидетельствует о невозможности сведения этой структуры к двум слоям с показателями преломления  $n_1 = 1.305$  (слой чистого пористого SiO<sub>2</sub>) и  $n_2 = 2.343$  (слой-свидетель в эксперименте с проникновением в поры) соответственно.

Установление известным только одного из показателей преломления структуры b дает несколько отличающиеся друг от друга, но физически реальные результаты. Если установлено значение  $n_1$  (табл. 3), обратная задача дает два примерно равных слоя, верхний из которых имеет приблизительно среднее для материалов SiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> значение показателя преломления. Этот результат говорит о том, что произошло проникновение в поры и смешение показателей преломления верхней части слоя SiO<sub>2</sub>, в результате чего с показателем преломления 1.305 ( $n_1$ ) после проникновения в поры TiO<sub>2</sub> стал тоньше.

Если установлено значение  $n_2$  (табл. 4), результат близок к результату четырехпараметрической задачи, в том числе и по порядку величины  $F_{\rho, \min}$ . Это подтверждает надежность результатов, представленных в табл. 1 и на рис. 1. Иными словами, на поверхности структуры существует слой TiO<sub>2</sub> с показателем преломления около 2.27, часть его проникла в поры и повысила показатель преломления нанопористого SiO<sub>2</sub>.

## Выводы

Экспериментально установлен алгоритм управления процессом молекулярно-химической сборки для обеспечения планаризации поверхности нанопористого субстрата, обеспечивающий решение задачи изменения глубины заполнения нанопор и достижения инкапсулирования пор.

Основными технологическими параметрами, определяющими глубину зоны синтеза (проникновения в пору), являются времена напуска реагента и удаления продуктов реакции, а также количество актов напуска-удаления реагента в одном цикле молекулярного наслаивания. Увеличение числа актов напуска-удаления в одном цикле молекулярного наслаивания определяет „перемещение“

реакций наслаивания вглубь пор и их отсутствие в зоне, где они уже прошли, и исключает противодействие подводу реагента.

Методом молекулярно-химической сборки на поверхности нанопористой двуокиси кремния получены слои двуокиси титана с различной степенью проникновения вглубь слоя нанопористого диоксида кремния.

Установлено, что контроль степени проникновения в поры эффективен эллипсометрическим методом исследования полученных структур. В рамках двуслойной модели определены показатели преломления слоев пористого слоя  $\text{SiO}_2$  и осажденного  $\text{TiO}_2$ . Показано влияние режима осаждения диоксида титана на изменение параметров системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ . Достоверность результатов эллипсометрических исследований доказана расчетами, выполненными для данных структур в рамках четырех-, трех- и двухпараметрических задач.

## Список литературы

- [1] *Brusa R.S., Macchi C., Mariazzi S., Karwasz G.P.* // Acta Phys. Polon. A. 2005. Vol. 107. N 4. P. 702–711.
- [2] *Worsley M.A., Roberts M., Bent S.F., Gates S.M., Shaw T., Volkse W., Miller R.* // Microelectronic Engineering, 2005. Vol. 82, N 2. P. 113–118.
- [3] *Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А.* Основы золь-гель технологии нанокompозитов. С-Пб.: Элмор, 2007.
- [4] *Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г.* Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наукова думка, 1987.
- [5] *Курашов А.А.* // Молодой ученый. 2013. Т. 1. № 6. С. 63–68.
- [6] *Дрозд В.Е., Романов А.А., Володажский В.А., Кузнецова М.А., Севостьянов Е.Н.* // Биотехносфера. 2011. № 1–2(13–14). С. 26–31.
- [7] *Goloudina S.I., Ivanov A.S., Krishtab M.B., Luchinin V.V., Pasyuta V.M., Gofman I.V., Sklizkova V.P., Kudryavtsev V.V., Baklanov R.M.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proceed. 2012. Vol. 1428.
- [8] *Лучинин В.В., Панов М.Ф.* // Микроэлектроника. 2002. Т. 31. № 2. С. 129–134.
- [9] *Аззам Р.М., Башара Н.М.* Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.
- [10] *Димитров Д.Ц., Лучинин В.В., Мошников В.А., Панов М.Ф.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 4. С. 129–131.