

# Механизм низкотемпературных стимулированных процессов плазменного анодирования металлов и полупроводников

© А.П. Бибилашвили<sup>†</sup>, А.Б. Герасимов

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили,  
0128 Тбилиси, Грузия

(Получена 30 марта 2004 г. Принята к печати 11 мая 2004 г.)

Предложен механизм стимулирования низкотемпературного плазменного анодирования с использованием катализатора или ультрафиолетового облучения при получении оксидных пленок металлов и полупроводников. Стимулирующее действие этих воздействий на процесс плазменного анодирования объясняется появлением дополнительной концентрации антисвязывающих квазичастиц (электронов и дырок), ослабляющих химические связи анодируемого вещества. Приводятся условия проведения стимулированных процессов.

## 1. Введение

Развитие микро- и нанoeлектроники стимулирует создание принципиально новых и совершенствование традиционных методов получения оксидных пленок. Высокая температура приводит к размытию диффузионных областей, к диффузии нежелательных примесей, к генерации дефектов (дислокации, поры, трещины), к нарушению отношения компонентов в двойных полупроводниковых соединениях и т.д. Все это отрицательно влияет на параметры интегральных микросхем (ИМС) и процент выхода годных схем. Применение низкотемпературных технологических процессов получения оксидных пленок исключает или доводит до минимума вышеперечисленные нежелательные эффекты. Исходя из этого, низкотемпературные методы весьма перспективны. Несмотря на это низкотемпературный процесс плазменного анодирования металлов и полупроводников не нашел широкого применения для формирования диэлектрических слоев из-за низкой эффективности и скорости роста оксида [1].

В работах [2–5] приведены результаты низкотемпературного каталитического плазменного анодирования металлов и полупроводников с применением катализатора на основе  $ZrO_2$ . Однако все авторы отмечают, что проблема удаления пленки  $ZrO_2$  с поверхности анодируемого материала (АМ), после завершения процесса, до сих пор не решена. Кроме этого, в этих работах не дается механизм каталитического воздействия  $ZrO_2$  на процесс плазменного анодирования.

В данной работе на основе исследования ускорения плазменного анодирования металлов и полупроводников даются результаты и механизмы стимулированных низкотемпературных методов плазменного анодирования, увеличивающие эффективность и скорость роста оксида. Стимуляция происходит с применением катализатора (редкоземельный элемент), наносимого на поверхность анодируемого материала [6–9], или воздействия УФ облучения в процессе плазменного анодирования [10]. В качестве катализатора на поверхности Al, Si или SiC применялись оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ).

## 2. Методика эксперимента

Подложками служили пластины кремния *n*-типа с удельным сопротивлением  $4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , эпитаксиальные пластины арсенида галлия *n*-типа с концентрацией основных носителей заряда  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , с ориентацией поверхностей обоих подложек (100) и монокристаллические пластины  $6H\text{-SiC}$  с концентрацией  $N_d - N_A = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , с ориентацией поверхностей (0001). Для получения оксидного слоя  $Al_2O_3$  на Si методом резистивного напыления в вакууме напылялись слои Al при температуре подложек 423 К. Напыление тонкого сплошного слоя катализатора (Y, Sm, Yb) проводилось методом электронно-лучевого испарения в вакууме при температуре подложек 373 К. Перед проведением технологических процессов поверхности подложек обрабатывались химическими способами и по общепринятой технологии.

Процессы плазменного анодирования структур РЗЭ-АМ осуществлялись на установке трехэлектродного типа с генератором кислородсодержащей плазмы постоянного тока. Процессы плазменного анодирования проводились в гальваностатическом (ГСТ) режиме, т.е. при постоянной плотности тока формовки оксида.

После окончания процесса каталитического плазменного анодирования (КПА) катализатор (оксид РЗЭ) удалялся химическим способом без нарушения поверхности  $Al_2O_3$  или  $SiO_2$ .

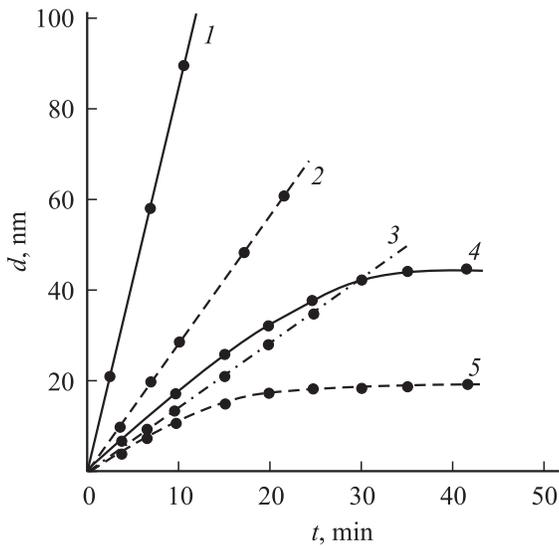
Максимальная энергия фотонов УФ облучения составляла 5 эВ и не повреждала поверхность АМ.

На основе полученных оксидов создавались МДП структуры путем напыления на них алюминиевых контактов через маску. Изучение электрофизических параметров проводилось оптическими методами, спектроскопией и снятием ВЧ вольт-фарадных характеристик.

## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости толщины оксидных пленок от времени плазменного анодирования Al, Si и SiC. Из рисунка видно, что

<sup>†</sup> E-mail: amiranbib@yahoo.com



**Рис. 1.** Зависимость толщины оксидных пленок от времени плазменного анодирования Al (кривые 1, 4), Si (2, 5) и SiC (3) с применением (1, 2, 3) и без применения (4, 5) катализатора. Плазменное анодирование проводилось при условиях: для алюминия плотность тока формовки составляла  $I_f = 2 \text{ mA/cm}^2$ , температура подложек  $T_s = 423 \text{ K}$ , кремния —  $I_f = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T_s = 523 \text{ K}$  и карбида кремния —  $I_f = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T_s = 600 \text{ K}$ .

при использовании катализатора происходит быстрый линейный рост толщины оксидов, а без его применения скорость роста оксидов значительно ниже и кривые  $d(t)$  выходят на насыщение. Следует отметить, что в этих условиях без применения катализатора на поверхности SiC оксид  $\text{SiO}_2$  не образуется.

Результаты влияния УФ облучения на кинетику собственного оксида (CO) GaAs представлены на рис. 2. Следует отметить, что при применении УФ облучения в процессе плазменного анодирования, кроме увеличения скорости оксидирования, увеличивается однородность по толщине CO GaAs и уменьшается встроенный заряд оксида.

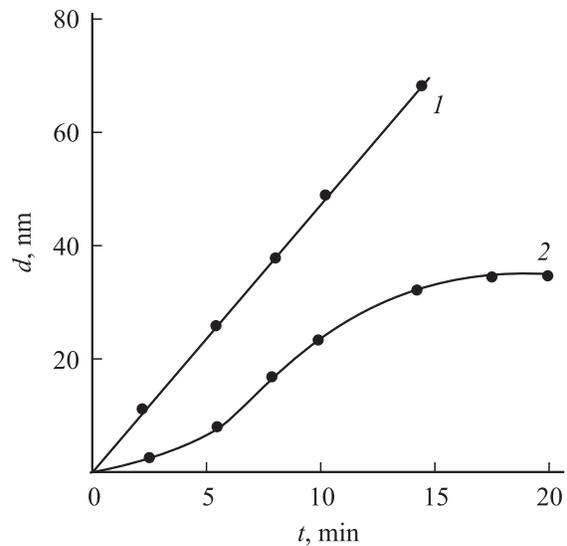
При создании механизма КПА металлов и полупроводников надо учитывать те особенности, которыми отличаются эти процессы от других процессов формирования оксидов. Таковыми являются следующие: 1) эффект катализа не наблюдается при анодировании в электролите; 2) эффект катализа наблюдается при повторном анодировании в плазме структур катализатор-оксид-АМ, предварительно выращенных в электролите или в плазме; 3) при КПА в эксперименте не наблюдается в плазме у поверхности образца область отрицательного пространственного заряда; 4) металл, оксид которого является катализатором, имеет незаполненную  $d$ - или  $f$ -орбитали; 5) катализатор имеет суперионную проводимость кислорода и обладает низкой проводимостью электронов, т.е. он является твердым электролитом; 6) в катализаторе величина коэффициента самодиффузии кислорода больше, чем ме-

талла; 7) электроотрицательность (ЭО) АМ больше, чем металла, оксид которого является катализатором, и 8) необычно высокая скорость окисления металла, оксид которого является катализатором.

Исходя из вышеизложенных фактов нами предложен механизм каталитического плазменного анодирования. Рассмотрение проведено на примере Y при анодировании кремния. В начале процесса первичная окисная пленка Y образуется за счет хемосорбции кислорода, так как у Y высокая адсорбционная способность, и этот процесс протекает очень быстро [11]. Дальнейшее увеличение толщины оксида Y происходит путем диффузии и дрейфа иона кислорода сквозь окисную пленку. Этот процесс тоже происходит быстро, так как коэффициент диффузии кислорода в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  очень высок [12].

Поскольку ЭО кислорода больше ЭО Y [13], кислород обладает отрицательным эффективным зарядом, и его перемещение ускоряется приложенным внешним электрическим полем. Кроме того, наличие оксида катализатора над поверхностью кремния увеличивает поверхностную плотность кислорода на много порядков. Из-за того что у Si ЭО больше, чем у Y, атомы кремния перетягивают атомы кислорода из  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и вступают с ними в химическую реакцию, создавая оксид  $\text{SiO}_2$ . Приложенное поле способствует созданию новой молекулы кислород-атом Si, что обеспечивает рост оксидов. Вакансии кислорода на поверхности катализатора легко заполняются кислородом из плазмы.

При приложении к образцу положительного относительно плазмы потенциала происходит взаимная миграция катионов анодируемого материала и анионов кислорода из плазмы и в результате химической реакции образуется оксид материала. При приложении внешнего поля в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  входят и электроны. Эти инжектированные



**Рис. 2.** Кинетика окисления GaAs с применением (1) УФ облучения в процессе плазменного анодирования и (2) без него, при плотности тока формовки  $I_f = 0.8 \text{ mA/cm}^2$ , температура подложек  $T_s = 400 \text{ K}$ .

электроны являются антисвязывающими квазичастицами и ослабляют химическую связь между Y и кислородом. Но, как известно, из-за наличия у Y незаполненных  $d$ -орбиталей эффективная масса электронов в зоне проводимости (антисвязывающая зона) очень большая [14], они мало участвуют в электропроводности, и поэтому под катализатором ток формовки для  $\text{SiO}_2$  состоит в основном из ионной составляющей. Катионы не мигрируют к границе  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -плазма, так как величина коэффициента их самодиффузии в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  гораздо меньше, чем соответствующая величина для кислорода [12]. Это означает, что в этом случае число анионного переноса  $\alpha = 1$ , т. е. катализатор является твердым электролитом и характеризуется анионной подвижностью оксида.

Таким образом, Y окисляется очень быстро, удерживает в себе электроны, передает кислород Si и сам снова его легко берет из плазмы. Он является эффективным „поставщиком“ ионов кислорода для Si, т. е. является катализатором соединения  $\text{SiO}_2$ .

Известно, что в присутствии катализатора возникают промежуточные комплексы с меньшей энергией активации, чем комплексы, образуемые без катализатора. Некоторые ионы, энергия которых была недостаточной для преодоления барьера, скапливаются в плазме перед образцом [15]. Без катализатора они неактивны, а в присутствии катализатора становятся активными, и при этом не наблюдается область пространственного заряда в плазме и, соответственно, увеличивается скорость реакции.

Процесс КПА идет по пути снижения энергии активации окисления материала. Это в общем случае является следствием образования новых промежуточных комплексов, в нашем случае Y–O, что вызывает изменение формы и уменьшение высоты потенциального барьера, благодаря чему открывается новый путь реакции, проходящей через барьер меньшей высоты.

Таким образом, в отличие от общепринятых представлений, что электроны мешают плазменному анодированию, в случае КПА они играют решающую роль, ослабляя химическую связь металла с кислородом в катализаторе, а сами, задерживаясь в катализаторе, почти не участвуют в токе формовки и тем самым увеличивают его ионную составляющую. Это объясняет тот факт, что в электролите, где нет электронов, не наблюдается эффект катализа.

Вышеперечисленный механизм объясняет каталитическое действие  $\text{ZrO}_2$ , и всех оксидов РЗЭ, так как Zr имеет незаполненные электронами  $d$ -орбитали, а РЗЭ —  $f$ -орбитали, а ЭО и коэффициенты самодиффузии аналогичны в соответствующих оксидах.

Увеличение скорости роста при облучении анодируемой поверхности УФ излучением объясняется появлением антисвязывающих квазичастиц в основном в объеме  $\text{CO GaAs}$  на уровнях „хвостов“ плотности состояний, а также на границе раздела полупроводник–оксид, ослабляющих химические связи и облегчающих движение

ионов. УФ излучение позволяет проводить технологические процессы, связанные с разрывом химических связей при низких температурах. Поэтому плазменный анодный  $\text{CO}$  на  $\text{GaAs}$  формировался в присутствии УФ облучения в процессе плазменного анодирования. Каталитический процесс плазменного анодирования  $\text{GaAs}$  нерентабелен, так как после окончания процесса и удаления катализатора с поверхности  $\text{CO GaAs}$  удаляется также оксид арсенида галлия.

Улучшение однородности по толщине  $\text{CO GaAs}$  связано с тем, что поверхностная концентрация неравновесных носителей на  $\text{GaAs}$ , созданная УФ облучением, превышает концентрацию легирующей примеси, что устраняет эффект неоднородности сопротивления по поверхности образца.

## 4. Заключение

1. Для осуществления процесса каталитического плазменного анодирования необходимыми условиями являются: инжектирование электронов в анодируемый материал, которые в данном случае, являясь антисвязывающими частицами, ослабляют химические связи и облегчают передвижение атомов; материал, используемый в качестве катализатора, должен обладать незаполненными  $d$ - и  $f$ -орбиталями; электроотрицательность анодируемого материала должна быть больше, чем у материала, используемого как катализатор.

2. Увеличение концентрации антисвязывающих квазичастиц в анодируемом материале посредством УФ облучения увеличивает подвижность дрейфующих атомов, что способствует увеличению скорости анодирования.

3. Для улучшения однородности по толщине  $\text{CO GaAs}$  необходимо в процессе плазменного анодирования применять УФ облучение.

## Список литературы

- [1] В.П. Пархутик, В.А. Лабунов. *Плазменное анодирование — физика, техника, применение в микроэлектронике* (Минск: Наука и техника, 1990), с. 276.
- [2] S. Gourrier, A. Mircea, M. Bacal. *Thin Sol. Films*, **65** (3), 315 (1980).
- [3] M. Croset, G. Velasco. Патент Франции № 7727470, H01L 21/00 (1979).
- [4] J. Perriere, J. Siejka, S. Rigo. *Corros Sci.*, **20** (1), 91 (1980).
- [5] S. Gourrier, J.B. Theeten. *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1), 33 (1981).
- [6] А.П. Бибилашвили, А.Б. Герасимов, Г.Б. Чахунашвили. А.с. № 551972, H01L 21/00 (1976).
- [7] С.В. Барасьев, А.П. Бибилашвили, А.Б. Герасимов. А.с. № 1017124. H01L 21/00 (1983).
- [8] А.П. Бибилашвили, М.Т. Вепхвадзе, А.Б. Герасимов, Р.Е. Казаров, З.Д. Самадашвили. *ЖТФ*, **25** (15), 5 (1999).
- [9] А.П. Бибилашвили. *Физика и химия обраб. материалов*, № 5, 40 (2001).
- [10] С.В. Барасьев, А.П. Бибилашвили, А.Б. Герасимов. А.с. № 1172412, H01L 24/00 (1985).

- [11] К. Тейлор, Н. Дарби. *Физика редкоземельных соединений* (М., Мир, 1978).
- [12] В.И. Фистуль. *Физика и химия твердого тела* (М., Металлургия, 1995) т. 2.
- [13] Л. Полинг, П. Полинг. *Химия* (М., Мир, 1978).
- [14] А.Н. Кочарян, Д.И. Хомский. *Журн. ВРХО им. Д.И. Менделеева*, т. XXVI, 39 (1981).
- [15] J.F. O'Hanlon, W.B. Pennebaker. *Appl. Phys. Lett.*, **18** (12), 554 (1971).

*Редактор Л.В. Беляков*

## **A mechanism of low temperature stimulated processes of plasma anodization of metals and semiconductors**

*A. Bibilashvili, A. Gerasimov*

Tbilisi State University,  
0128 Tbilisi, Georgia

**Abstract** We offer a mechanism of the stimulation of a low-temperature plasma anodizing using a catalyst or UV irradiation when obtaining oxide films of metals and semiconductors. Stimulation action of these impacts on the process of plasma anodizing is explained by the appearance of additional concentration of the antibonding quasiparticles (electrons and holes) that weaken chemical bonds of anodizing substances. Conditions of fulfilling these stimulated processes are given.