

## СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ

Ю.В.Сахаров

### STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POROUS OXIDE DIELECTRICS MODIFIED BY CARBON

Yu.V.Sakharov

*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, iurii.v.sakharov@tusur.ru*

Предложен физический метод получения пористых пленок диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и пентаоксида тантала ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) в вакуумных условиях. Исследованы структура и свойства пористых пленок, полученных в результате самоорганизации при магнетронном распылении составной мишени. Установлены корреляции количества и размера пор, структуры и свойств пористых пленок. Показано, что процесс самоорганизации, приводящий к формированию пространственно распределенных пор, изменяет электрофизические свойства диэлектрических пленок и расширяет их функциональное назначение. Выявлено наличие общих тенденций в изменениях электрофизических свойств и структуры поверхности пленок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  при введении в них углерода, что позволяет предполагать возможность аналогичных изменений и в других оксидных диэлектриках, формируемых в плазме тлеющего разряда. Установлено, что наличие развитой пористой структуры способствует повышению селективной адсорбционной способности исследуемых диэлектриков.

**Ключевые слова:** самоорганизация, мезопористые тонкие пленки, диоксид кремния, пентаоксид тантала, электрофизические свойства, магнетронное распыление, углерод

A physical method of receiving porous oxide films in vacuum conditions is brought forward in this work. The structure and properties of porous films received as a result of self-organization at magnetron sputtering of a compound target are researched in it. Correlations of the quantity and size of pores, the structure and properties of porous films are determined, as well. The self-organization process proves to form spatially spattered pores, to change electrophysical properties of dielectric films and it enlarges their functions. The presence of general trends in changes in the electrophysical properties and structure surface of thin films  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  upon the introduction of carbon into them was revealed. This suggests the possibility of similar changes in other oxide dielectrics formed in a glow discharge plasma. It is established that the presence of a developed porous structure enhances the selective adsorption ability of the studied dielectrics.

**Keywords:** self-organization, mesoporous thin films, silicon dioxide, tantalum pentoxide, electrophysical properties, magnetron sputtering, carbon

#### Введение

В последние годы изучению пористых пленок диэлектриков был придан новый импульс в связи с существенным расширением сферы их практического применения. Такие пленки могут применяться как в микроэлектронике — в качестве изоляционных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью, фотонике — в качестве просветляющих покрытий в оптоэлектронных приборах, так и в качестве исходных материалов для получения наномембран и селективных газочувствительных сенсорных устройств [1-4]. В связи с этим разработано достаточно много методов получения пористой структуры диэлектрика, таких как анодирование, золь-гель метод, матричный (темплатный) синтез [5,6]. Все перечисленные методы являются химическими, что затрудняет их встраивание в традиционные маршруты изготовления изделий микро- и нанoeлектроники. Цель данной работы заключалась в разработке совместимых с технологическим процессом производства интегральных схем методов формирования пористых пленок кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и пентаоксида тантала ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), а также установление взаимосвязи технологических режимов формирования пленок с их структурными и электрофизическими свойствами.

#### Методика эксперимента и измерений

В основе предлагаемого метода заложен принцип самоорганизации, протекающий в плазме тлеющего разряда, создаваемого магнетронным источником распыления, катодом которого выступали составные мишени Si:C (графит) или Ta:C (графит) (рис.1). При этом площадь графита на составной мишени, выраженная в процентах ( $S_c$ ), варьировалась, что отражалось на изменении количества и размеров пор. Распыление проводилось в атмосфере кислорода при парциальном давлении  $1 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст и токе разряда 200 мА, что соответствует плотности разрядного тока  $5 \text{ мА/см}^2$  и мощности разряда 80 Вт. При таких условиях получают диэлектрические пленки диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и пентаоксида тантала ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), а введение углерода должно способствовать формированию развитой пористой структуры.

Ранее данный метод был запатентован и применялся для получения пленок  $\text{SiO}_2$  с низкой диэлектрической проницаемостью, однако предполагается, что он может быть распространен и на другие оксидные пленки, в частности  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , применяемые в микро- и нанoeлектронике [7,8]. Формирование пор при таком процессе объясняется образованием газо-

образных соединений CO или CO<sub>2</sub>, которые, покидая пленку, разрыхляют ее, образуя в ней сквозные поры и газовые включения [7]. При этом уровень разрыхления определяется интенсивностью протекания химической реакции, а следовательно, степенью модификации диэлектрической пленки углеродом  $S_c$ .

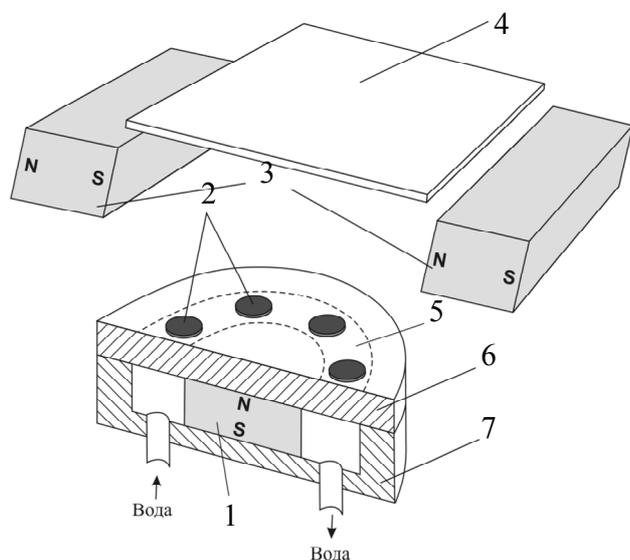


Рис.1. Схематическое изображение магнетронной распылительной системы: 1 — постоянный магнит; 2 — углеродные диски; 3 — магнитная отклоняющая система для отвода плазмы от подложки; 4 — подложка; 5 — зона распыления; 6 — составная мишень; 7 — магнитопровод

Толщина диэлектрических пленок при проведении электрофизических исследований составляла около 100 нм. В качестве электродов при проведении электрических измерений использовались пленки Al толщиной около 100 нм, нанесенные термическим испарением в вакууме. Толщина диэлектрических пленок в процессе нанесения контролировалась по времени, а после нанесения определялась методом эллипсометрии. Температура подложки в процессе нанесения была близка к комнатной. Для исключения влияния высокотемпературной плазмы была разработана магнитная отклоняющая система (3), позволяющая отвести плазму от подложки. Это позволило не только снизить температурное воздействие на подложку, но и значительно уменьшить радиационное воздействие, что особенно актуально при нанесении диэлектрика на подложки, содержащие полупроводниковые электрические схемы или гетероструктуры с квантовыми ямами. Конденсаторные структуры Al-SiO<sub>2</sub>-Al и Al-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al формировались в виде матриц с активной площадью 1×1 мм на ситалловых подложках марки СТ-50-1 размером 60×48×0,6 мм.

Определение количества и размеров пор осуществлялось с помощью электрохимического высачивания меди. Ширина оптической щели Тауца ( $E_T$ ) определялась экстраполяцией зависимости  $(\alpha E)^{1/2}$  от энергии фотона  $E$  в диапазоне длин волн 200-1100 нм [9]. Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок ( $\alpha$ ) определялась по спектрам пропускания и отражения с помощью спектрометра

USB2000. Определение толщины и коэффициента преломления диэлектрических пленок осуществлялось с помощью спектрального эллипсометрического комплекса. Для исследования поверхности пленок использовался сканирующий электронный микроскоп, а также атомно-силовой микроскоп *Certus Optic U* с совмещенным оптическим микроскопом. Микроанализ осуществлялся с помощью микроанализатора *Bruker Quantax 50 EDX* в составе электронного микроскопа *Hitachi TM-1000*. Спектральный анализ исследуемых пленок был проведен с использованием ИК-спектрометра в диапазоне частот 500—5000 см<sup>-1</sup>.

### Результаты экспериментов и их анализ

**Электрические свойства.** Исследование электрической емкости и соответствующей ей диэлектрической проницаемости на низких частотах (1 кГц) структур Al-SiO<sub>2</sub>-Al и Al-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al показало общую тенденцию по изменению диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь с увеличением процентного содержания графита на составной мишени при  $S_c < 40\%$ , однако при больших значениях  $S_c$  качественный вид зависимостей различался. При этом зависимость электрической прочности от  $S_c$  была схожей и монотонно убывала для обеих структур (рис.2).

Очевидно, что уменьшение диэлектрической проницаемости для пленок SiO<sub>2</sub> может быть связано только с образованием газовых включений, поскольку все другие возможные явления (образование химических связей кремния с углеродом, образование углеродных включений) привели бы к противоположному результату. Снижение тангенса угла диэлектрических потерь связано с уменьшением электропроводности пленок. Снижение электропроводности пористых пленок уже отмечалось в литературе при исследовании пористого кремния. В работе [10] приводится доказательство гипотезы, объясняющей низкую проводимость пористого кремния образованием обедненных областей вокруг пор. При этом в качестве причин образования обедненных областей предполагается захват носителей заряда ловушками на поверхности пор. Перенос носителей заряда в этом случае будет в значительной степени зависеть от величины пористости, диаметра пор, размеров обедненных областей, от эффективности процессов захвата носителей на ловушки.

Рост этих величин при  $S_c > 40\%$  связан с недостатком в пленке кислорода и образованием пленок SiO<sub>x</sub>, в которых  $x$  начинает стремиться к единице, при этом могут образовываться локальные области, содержащие недоокисленный кремний, что повышает тангенс угла диэлектрических потерь. Это подтверждается данными микроанализа, данными Оже-спектроскопии, а также данными ИК-спектроскопии. Уменьшение электрической прочности вполне характерно для пористых пленок, имеющих неоднородную структуру, и вероятнее всего связано с проникновением материала верхнего электрода в диэлектрическую пленку [11].

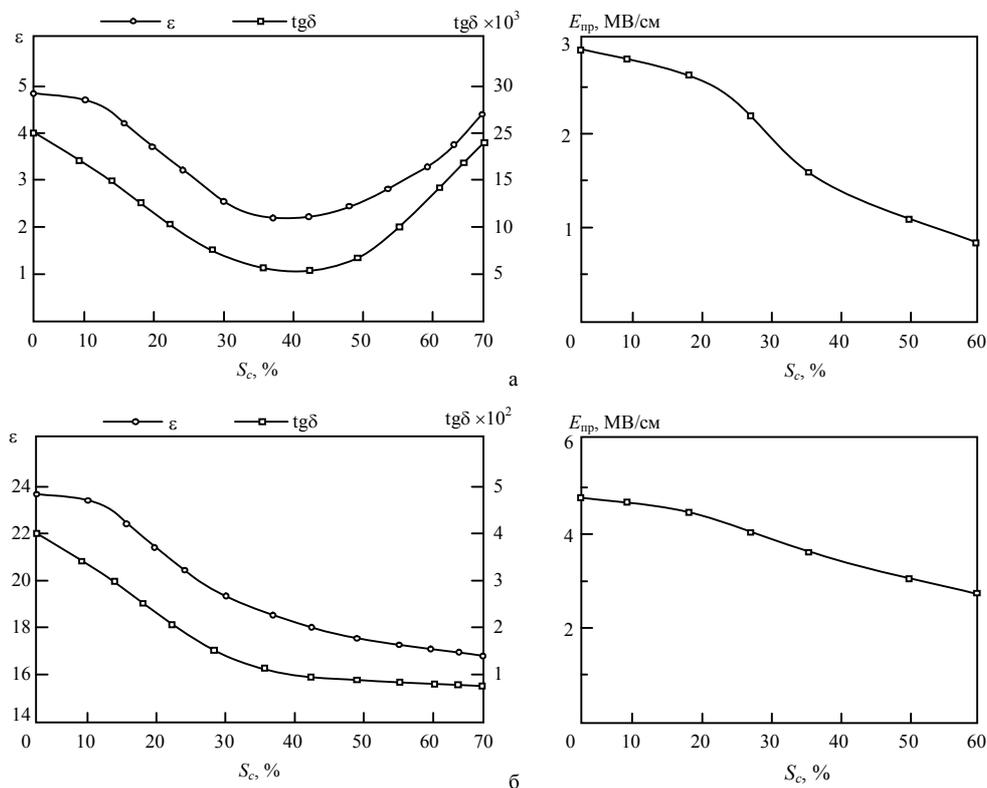


Рис.2. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тангенса угла потерь  $\text{tg}\delta$  и электрической прочности  $E_{\text{пр}}$  от  $S_c$  для структуры Al-SiO<sub>2</sub>-Al (а) и Al-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al (б)

Проводя прямую аналогию, предполагается, что аналогичные изменения происходят и в пленках Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, однако вид зависимостей в них несколько иной, что может быть связано с химическими свойствами самого Ta.

**Оптические свойства.** Исследование физических свойств диэлектрических пленок SiO<sub>2</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> показали изменение показателя преломления  $n$  и ширины оптической щели  $E_T$  (рис.3).

Поведение показателя преломления коррелирует с изменением диэлектрической проницаемости, что хорошо согласуется с теорией. Уменьшение ширины оптической щели может быть связано как с изменением электронной структуры самих диэлектрических пленок, так и с наличием газа в порах.

Исследование пористости диэлектрических пленок было проведено методом адсорбционно-

емкостной порометрии, основанном на анализе электрической емкости в условиях капиллярной конденсации паров воды [12]. Полученная зависимость показывает резкое увеличение пористости при  $S_c > 18\%$ , что хорошо соотносится с изменением электрических свойств. Достигнув максимального значения при  $S_c \approx 50\%$ , пористость начинает незначительно убывать, что связано с наличием в пленке несвязанного кремния, увеличивающего диэлектрическую проницаемость за счет обеднения пленки кислородом, о чем свидетельствуют данные анализа элементного состава (рис.4). Возможно также незначительное снижение естественной пористости за счет захлопывания пор или увеличения диэлектрического остова. При этом качественный вид зависимости для пленок SiO<sub>2</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> одинаков.

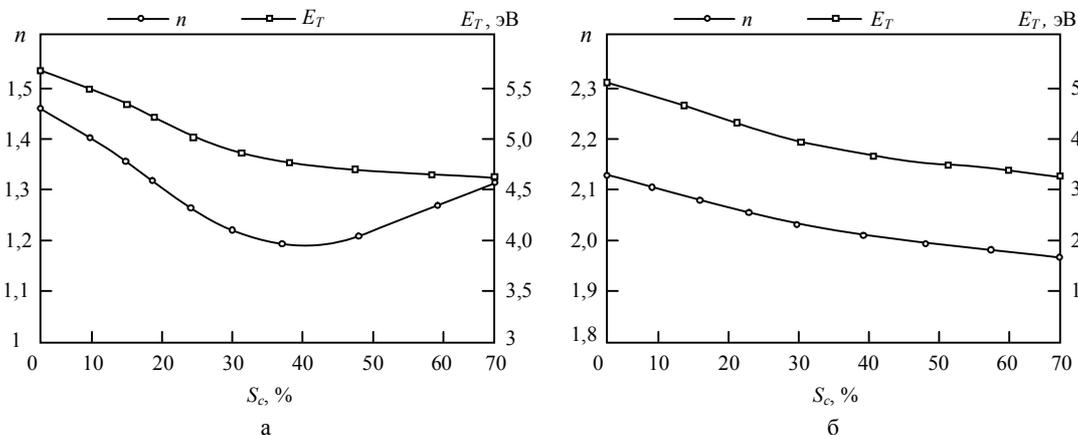


Рис.3. Зависимость показателя преломления  $n$  (на длине волны  $\lambda = 632$  нм) и ширины оптической щели  $E_T$  от  $S_c$  для структуры Al-SiO<sub>2</sub>-Al (а) и Al-Ta

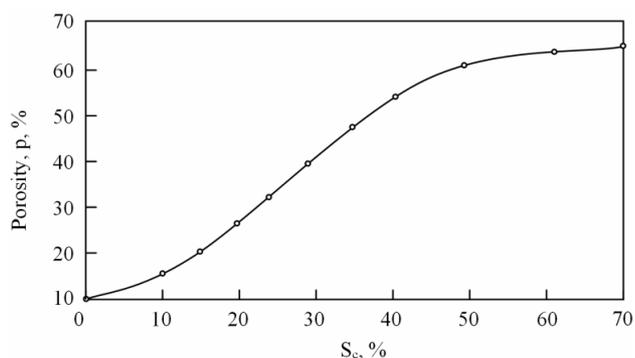


Рис.4. Соотношение между пористостью диэлектрической пленки  $\text{SiO}_2$  и  $S_c$

Морфология поверхности также претерпевает изменения (рис.5). Комплексный анализ полученных микрофотографий позволяет представить структуру пленки  $\text{SiO}_2$  в виде плотной упаковки стержней с различными координационными числами. В пленке можно выделить пористый и барьерный (остов) слои. При этом на рис.5б,г видно, что пористый слой занимает большую часть объема. Барьерный слой (остов) — достаточно тонкая и плотная пленка, расположенная у основания пор. Она не является пористой, а лишь имеет небольшие неровности на поверхности, из которых впоследствии начинает вырастать пористая пленка диоксида кремния.

Производный параметр  $d_n$  — размер пор — выражается диаметром вписанной между стержнями

окружности. Оценка диаметра пор показала, что увеличение относительной площади, занимаемой графитом на составной двухкомпонентной мишени, с 18 до 72% приводит к уменьшению эффективного радиуса пор в диапазоне 40–10 нм и увеличению пористости в диапазоне 10–75%. По классификации М.М.Дубинина, данный вид пор может быть отнесен к мезопорам, или переходным [10]. Увеличение толщины пленок свыше 400 нм приводит к снижению пористости за счет осаждения большей части материала на краях пор, что вызывает их постепенное зарастание.

*Спектральный анализ.* Анализ состава исследуемых пленок  $\text{SiO}_2$ , выполненный с помощью микроанализатора, показал некоторое увеличение количества кислорода с ростом  $S_c$ , аналогичный рост наблюдался и в пленках  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . При этом ИК спектры исследуемых пленок показывают резкое увеличение поглощения на длине волны  $\nu = 2350 \text{ см}^{-1}$ , соответствующее колебаниям связей C–O. Также есть изменения в области:  $\nu_1 = 3000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 3400 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 3600 \text{ см}^{-1}$ , а также небольшие изменения пика  $\nu_4 = 935\text{--}940 \text{ см}^{-1}$ . Пики  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  обычно относят к OH-группам и молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ , пик  $\nu_4$  принадлежит Si–O–Si связи (валентные колебания) [13].

Предположительно это может быть связано с наличием воды в порах за счет капиллярного эффекта, а также продуктов реакции — газов CO или  $\text{CO}_2$ . Это также может быть связано с адсорбцией газов

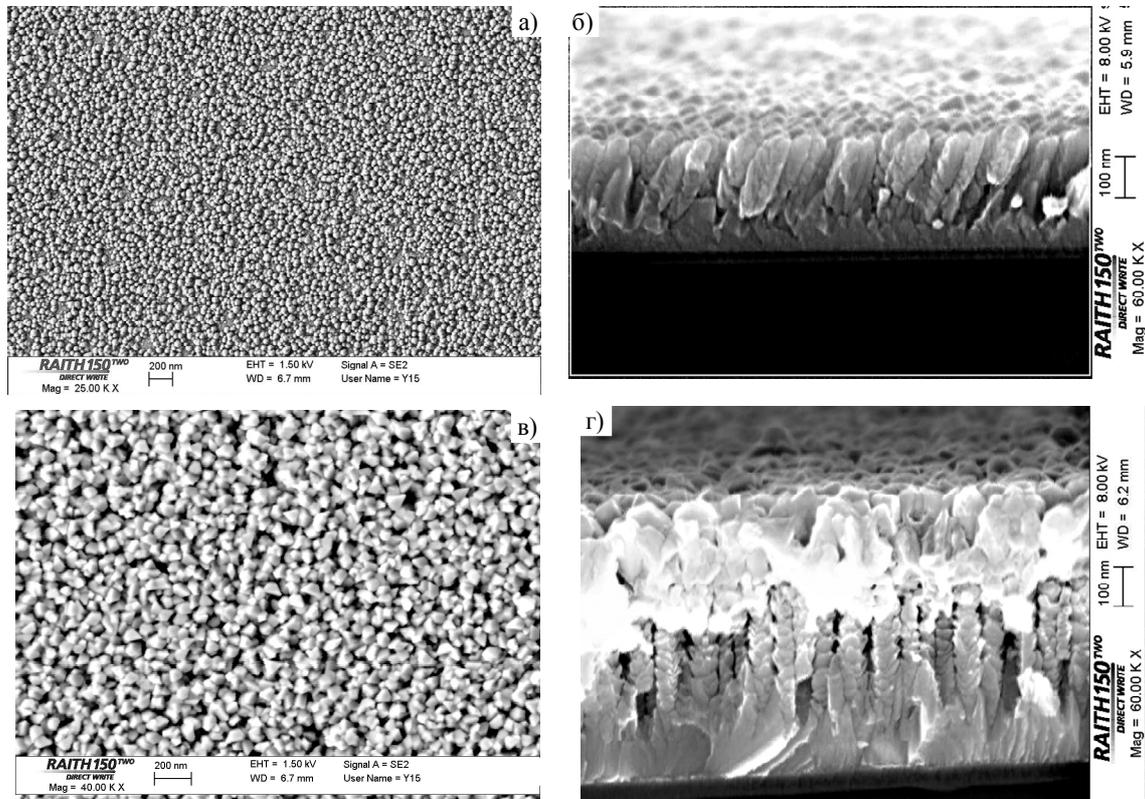


Рис.5. Поверхность пористого диэлектрика  $\text{SiO}_2$  ( $S_c = 60\%$ ), полученная с помощью зондового микроскопа: а — поверхность, б — скол подложки, в — поверхность (с верхним алюминиевым электродом толщиной 200 нм), г — скол подложки (с верхним Al электродом толщиной 200 нм)

СО или CO<sub>2</sub> из атмосферы [14]. Амплитуда данного пика возрастает с ростом S<sub>c</sub>, что может быть связано с появлением кислородных вакансий в кремнии и появлению отрицательного заряда. Появившийся при этом эффективный отрицательный заряд на атоме кремния дополнительно увеличивает адсорбционную способность. Таким образом, происходит стимулированная адсорбция. Предварительные эксперименты уже показали наличие селективности адсорбции углеводородов, газа СО, а также органических соединений с различными функциональными группами [15].

### Заключение

1. Эксперименты показали, что введение углерода в процессе формирования пленок SiO<sub>2</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> приводит к формированию самоорганизующейся пористой структуры. При этом размер и плотность пор определяются количеством вводимого углерода.

2. Электрические и оптические параметры пленок SiO<sub>2</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> во многом определяются пористостью и имеют схожие тенденции в некоторых интервалах, однако общий вид зависимости определяется химическими свойствами самого распыляемого материала.

3. Наличие общих тенденций в изменениях электрофизических свойств и структуры поверхности пленок SiO<sub>2</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при введении в них углерода позволяет полагать, что аналогичные изменения будут проявляться и в других оксидных диэлектриках, формируемых в плазме тлеющего разряда, однако качественный вид зависимости будет различным.

4. Формирование пористой структуры способствует повышению селективной адсорбционной способности исследуемых диэлектриков, преимущественно за счет капиллярной конденсации в мезапорах, а также стимулированной адсорбции, что может служить основой для создания газочувствительных сенсоров устройств.

- Ma S., Wang Y., Liu C. et al. Preparation and characterization of nanoporous polyimide membrane by the template method as low-k dielectric material // *Polym. Adv. Technol.* 2016. V.27(3). P.414-418.
- Sakharov Yu.V., Troyan P.E. Technology of porous silicon dioxide films synthesis and their electrical properties // 24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology, CriMiCo; 2014 September 7-13; Sevastopol, Crimea. P.682-683.
- Патент на изобретение № 2439743 Рос. Федерация: МПК: H01L 21/316, B82B 3/00. Способ получения пористого диоксида кремния: патент на изобретение / С.П. Усов, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян. Заявл. 11.05.2010. Оpubл. 10.01.2012. Бюл. № 1.
- Tumuluri A., Lakshun N.K., Raju J.K. Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO<sub>3</sub> thin films // *Int. J. of ChemTech Res.* 2014. V.6. №6. P.3353-3356.
- Дубинин М.М. Микропористость и адсорбционные свойства углеродных адсорбентов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1983. №3. С.487-493.
- Vanstreels K., Ciofi I., Barbarin Y., Baklanov M. Influence of porosity on dielectric breakdown of ultralow-k dielectrics // *J. Vac. Sci. Technol.*, B. 2013. V.31(5). P.050604.
- Adamyan A., Adamian Z., Aroutiounian V. Capacitance method for determination of basic parameters of porous silicon // *Phys. Status Solidi C.* 2007. V.4(6). P.1976-1980.
- Grill A., Neumayer D.A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization // *J. of App. Phys.* 2003. V.94(10). P.6697-6707.
- Cui S., Yu S., Lin B. et al. Preparation of amine-modified SiO<sub>2</sub> aerogel from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption // *J. Porous Mater.* 2017. V.24(2). P.455-461.
- Патент на полезную модель №101197 Рос. Федерация: МПК: G01N 27/12. Чувствительный элемент датчика углеводородов: патент на / С.П. Усов, Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян. Заявл. 23.04.2010. Оpubл. 10.01.2011. Бюл. №1.

### References

- Gidley D.W., Peng H., Vallery R. et al. Porosity of Low Dielectric Constant Materials // *Dielectric Films for Advanced Microelectronics.* John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester; 2007. pp.85-137.
- Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V. et al. Selenic acid anodizing of aluminium for preparation of 1D photonic crystals // *Electrochem. Commun.* 2019. V.100. P.104-107.
- Sakharov Y., Troyan P., Zhidik Y. Energy efficient sensors based on carbon-modified silica films // *International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON)*, 2019 April 18-20; Tomsk. P.424-428.
- Zhang H., Wang Y., Zhu X., et al. Bilayer Au nanoparticle-decorated WO<sub>3</sub> porous thin films: On-chip fabrication and enhanced NO<sub>2</sub> gas sensing performances with high selectivity // *Sens. Actuators: B.* 2019. V.280. P.192-200.
- Zhang C., Shi Y., Fu Z. A facile method for the fabrication of SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow particles using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> particles as templates // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V.91(3). P.431-440.
- Gidley D.W., Peng H., Vallery R. et al. Porosity of Low Dielectric Constant Materials // *Dielectric Films for Advanced Microelectronics.* John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester; 2007. P.85-137.
- Sadykov A.I., Kushnir S.E., Roslyakov I.V. et al. Selenic acid anodizing of aluminium for preparation of 1D photonic crystals // *Electrochem. Commun.* 2019. V.100. P.104-107.
- Sakharov Y., Troyan P., Zhidik Y. Energy efficient sensors based on carbon-modified silica films // *International Siberian Conference on Control and Communications, SIBCON*; 2019 April 18-20; Tomsk. P.424-428.
- Zhang H., Wang Y., Zhu X., et al. Bilayer Au nanoparticle-decorated WO<sub>3</sub> porous thin films: On-chip fabrication and enhanced NO<sub>2</sub> gas sensing performances with high selectivity // *Sens. Actuators: B.* 2019. V.280. P.192-200.
- Zhang C., Shi Y., Fu Z. A facile method for the fabrication of SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow particles using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> particles as templates // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V.91(3). P.431-440.
- Ma S., Wang Y., Liu C. et al. Preparation and characterization of nanoporous polyimide membrane by the template method as low-k dielectric material. *Polym. Adv. Technol.*, 2016, vol.27(3), pp.414-418.
- Sakharov Yu.V., Troyan P.E. Technology of porous silicon dioxide films synthesis and their electrical properties. 24th International Crimean Conference Microwave and Telecommunication Technology (CriMiCo), 2014 September 7-13. Sevastopol, Crimea, pp.682-683.
- Sakharov Yu.V., Usov S.P., Troyan P.E. Sposob polucheniya poristogo dioksida kremniya: patent na izobretenie [The method of obtaining porous silicon dioxide]. Patent RF, no.RU2439743, 2012.
- Tumuluri A., Lakshun N.K., Raju J.K. Band gap determination using Tauc's plot for LiNbO<sub>3</sub> thin films. *Int. J. of Chem-Tech Res.*, 2014. vol.6, no.6, pp.3353-3356.

10. Dubinin M.M. Mikroporistost' i adsorbcionnye svojstva uglerodnyh adsorbentov [Microporosity and adsorption properties of carbon adsorbents]. *Izv. AN USSR. Ser. him.*, 1983, no.3, pp.487–493.
11. Vanstreels K., Ciofi I., Barbarin Y., Baklanov M. Influence of porosity on dielectric breakdown of ultralow-k dielectrics. *J. Vac. Sci. Technol., B*, 2013, vol.31(5), p.050604.
12. Adamyán A., Adamian Z., Aroutiounian V. Capacitance method for determination of basic parameters of porous silicon. *Phys. Status Solidi C*, 2007, vol.4(6), p.1976-1980.
13. Grill A., Neumayer D.A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *J. of App. Phys.*, 2003, vol.94(10), p.6697-6707.
14. Cui S., Yu S., Lin B. et al. Preparation of amine-modified SiO<sub>2</sub> aerogel from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption. *J. Porous Mater.*, 2017, vol.24(2), pp.455-461.
15. Usov S.P., Sakharov Y.V., Troyan P.E. Chuvstvitel'nyy element datchika uglevodorodov [The Sensitive Element of the Sensor Hydrocarbons]. Patent RF, no.RU101197, 2011.