

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ НА СОСТАВ ПЛЕНОК ОКСИДА ДИСПРОЗИЯ

Н. В. Бабушкина¹, Д. В. Жигулин², С. А. Малышев¹,
Ю. Б. Васильев², Н. А. Кречотень²

¹Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
E-mail n.babushkina@ifanbel.bas-net.by

²Научно-технический центр «Белмикросистемы», Минск

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений развития технологии СБИС является использование в качестве диэлектрика затвора пленок новых диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon > 3.9$) вместо пленок диоксида кремния SiO_2 . Пленки таких диэлектриков при большей толщине имеют электрические свойства в МОП-структуре эквивалентные пленкам SiO_2 толщиной ≤ 5 нм. Образование переходных слоев с более низкой ϵ на границе с кремниевой подложкой может приводить к уменьшению эффекта использования новых диэлектриков. В работе проведено исследование влияния обработки поверхности кремния перед осаждением пленок оксида диспрозия Du_xO_y ($\epsilon=12$) на состав оксидных пленок и переходных слоев на границе с кремнием.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве подложек использовались пластины кремния КЭФ-4.5 и КЭФ-20 (100). После кипячения в смеси $H_2O_2:NH_4OH:H_2O = 3:3:7$ Si пластины проходили различную обработку (таблица), промывались в деионизованной воде и сушились.

Виды химической обработки поверхности кремниевых пластин перед нанесением пленок оксида диспрозия Du_xO_y толщиной ~ 5 нм

Номер образца	Состав для химической обработки	Время обработки, мин
1	Отжиг в потоке азота N_2 при $T=500^\circ C$	10
2	Выдержка в растворе $HF:H_2O=1:10$	1
3	Выдержка в серной кислоте H_2SO_4	10

Пленки оксида диспрозия Du_xO_y получали окислением пленок диспрозия (Du) в потоке сухого кислорода при $T_{ox}=500^\circ C$ в течение $t_{ox}=10$ мин. Инфракрасные (ИК) спектры поглощения снимались на ИК Фурье спектрометре *Vertex 70* фирмы (*Bruker*, Германия). Оже-спектры снимались на Оже-спектрометре *PHI-509* (США).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В области частот $600-400$ cm^{-1} для ИК спектра оксида диспрозия Du_2O_3 C -формы характерна одиночная основная полоса поглощения 530 cm^{-1} , которая определяется поглощением на валентных колебаниях связей $Du-O$ [1]. Дополнительные полосы в ИК спектрах пленок Du_xO_y в интервале $600-400$ cm^{-1} (рис.1) связаны с наложением полос поглощения деформационных колебаний связей $Si-O$, что характерно для си-

ликатов диспрозия [2], [3]. В ИК спектре образца №1 при отжиге поверхности кремния в азоте наблюдаются полосы поглощения $\sim 1104 \text{ см}^{-1}$ (SiO_2) и $\sim 417 \text{ см}^{-1}$ (SiO_2) (рис.1, спектр 1), что свидетельствует о присутствии фазы диоксида кремния SiO_2 , вероятнее всего, в переходном слое на границе с кремнием. Одиночная полоса поглощения $\sim 670 \text{ см}^{-1}$ характерна для пиросиликата диспрозия $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) (рис. 1, спектр 1) и связана с присутствием анионов $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ [2]. По данным Оже-спектроскопии состав пленки образца №1 в тонком поверхностном слое близок к оксиду диспрозия Dy_2O_3 . В основной части пленки присутствуют диспрозий (Dy), кремний, связанный с кислородом (Si), и кислород (O). С учетом присутствия групп $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ в ИК спектре ($\sim 670 \text{ см}^{-1}$) состав основной части пленки оксида диспрозия близок к пиросиликату диспрозия $\text{Dy}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ с недостатком кремния по сравнению со стехиометрическим составом $\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Физическая (измеренная на лазерном эллипсометре) и эквивалентная (рассчитанная по вольт-фарадной характеристике) толщины оксидной пленки равны $\sim 5.1 \text{ нм}$ и $\sim 3.6 \text{ нм}$. В ИК спектре образца №2 (рис. 1, спектр 2) при обработке кремния в плавиковой кислоте наблюдаются сильная полоса поглощения $\sim 1104 \text{ см}^{-1}$ (SiO_2), слабая $\sim 417 \text{ см}^{-1}$ (SiO_2) и $\sim 670 \text{ см}^{-1}$ ($\text{Dy}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). По-видимому, количество фазы SiO_2 в образце №2 меньше, чем в образце №1.

По данным Оже-спектроскопии присутствуют диспрозий Dy , кремний Si , связанный с кислородом, и кислород O , что при наличии групп $[Si_2O_7]^{6-}$ в ИК спектре сви-

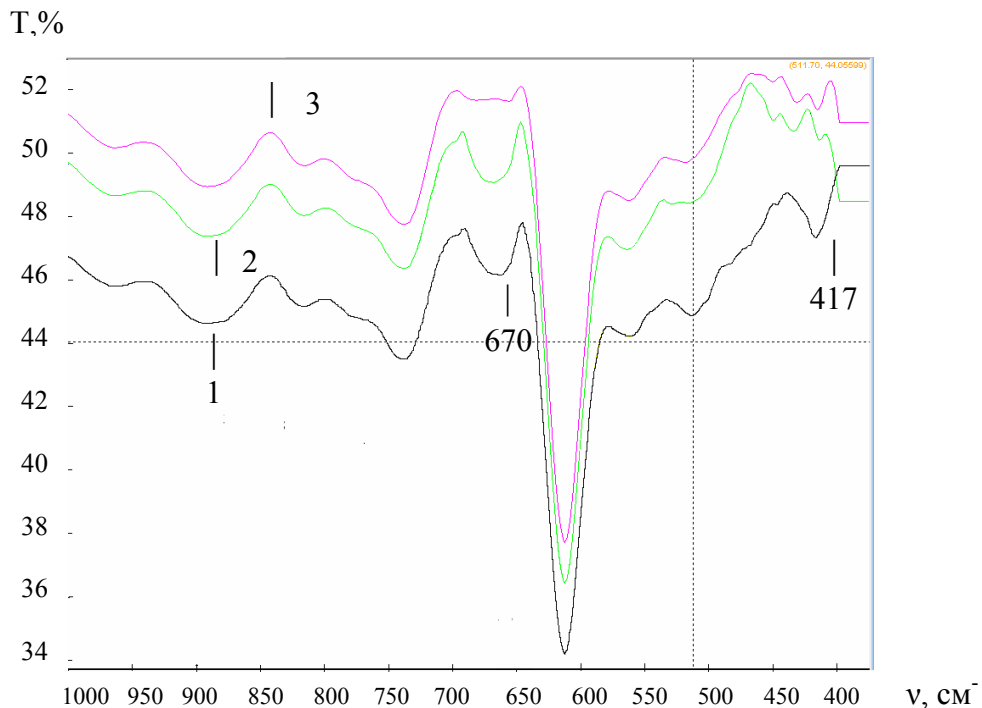


Рис. 1. ИК спектры пленок оксида диспрозия для различных обработок поверхности кремния: 1 - отжиг поверхности кремния в азоте; 2 - обработка поверхности кремния в плавиковой кислоте; 3 - обработка поверхности кремния в серной кислоте

детельствует о составе близком к пиросиликату $Dy_xSi_yO_z$. Переходный слой на границе с кремнием в образце №2 толще, чем в образце №1, и в нем присутствует заметное количество кремния из подложки $Si1$. Физическая и эквивалентная толщины равны ~ 5.3 нм и ~ 7 нм. В ИК спектре образца №3 при обработке поверхности кремния в серной кислоте присутствуют полосы поглощения ~ 1104 cm^{-1} (SiO_2) и слабая ~ 417 cm^{-1} (SiO_2). Отсутствие в ИК спектре образца №3 полосы поглощения ~ 670 cm^{-1} $[Si_2O_7]^{6-}$ свидетельствует о том, что состав пленки отличается от $Dy_2Si_2O_7$ и содержит большое количество SiO_2 . По данным Оже-спектроскопии переходный слой на границе с кремнием меньше по толщине, чем в образце №2. Эквивалентная и физическая толщины равны ~ 5.5 нм.

Показано, что при отжиге поверхности кремния в азоте состав оксидной пленки можно представить как $Dy_2O_3-Dy_xSi_yO_z-Si$ при минимальной эквивалентной толщине ~ 3.6 нм. Пленки близкие по составу к пиросиликату диспрозия $Dy_xSi_yO_z$ с большой толщиной переходного слоя на границе с кремнием образуются при обработке поверхности кремния в плавиковой кислоте. При обработке поверхности кремния в

серной кислоте в оксидной пленке присутствует **большее** количество SiO_2 по сравнению с отжигом поверхности кремния в азоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Юрченко, Э.Н.* Колебательные спектры неорганических соединений / Г.Н.Кустова, С.С.Бацанов. Наука. Сиб. отд., 1981. 145 с.
2. *Лазарев, А.Н.* Колебательные спектры и строение некоторых силикатов редкоземельных элементов / Т.Ф.Тенищева // Изв.АН СССР, отд.хим.наук. 1961. №6. С.964.
3. *Бабушкина, Н.В.* Инфракрасные и Оже-спектры пленок силиката диспрозия / С.А.Малышев, Д.В.Жигулин, Н.А.Креготень // Журнал прикладной спектроскопии. 2011. №4. С.516