

УДК 621.315.592

Г. Н. Камаев<sup>1,2</sup>, М. Д. Ефремов<sup>1,2</sup>, А. Х. Антоненко<sup>1,2</sup>, В. А. Володин<sup>1,2</sup>,  
С. А. Аржанникова<sup>1,2</sup>, Д. В. Марин<sup>1</sup>, А. А. Гисматулин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: kamaev@isp.nsc.ru, sofia@isp.nsc.ru

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА  
НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР Si / SiO<sub>2</sub>,  
ПОЛУЧЕННЫХ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ  
ИНДУКЦИОННОГО ТИПА \***

Созданы многослойные нанопериодические структуры (МНС) с чередующимися сверхтонкими слоями SiO<sub>2</sub> и аморфного кремния ( $\alpha$ -Si:H) и исследованы их свойства. Структуры были получены путем многократного повторения циклов осаждения пленок  $\alpha$ -Si:H с последующим их частичным окислением в плазме кислорода. Свойства полученных структур проанализированы с помощью электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, фотолюминесценции и электрофизических измерений.

*Ключевые слова:* многослойные нанопериодические структуры, сверхтонкие пленки SiO<sub>2</sub>, плазмохимическое осаждение, зарядка состояний в диэлектрике.

**Введение**

В области современной электроники широко ведутся исследования по созданию новых приборов на основе нанокристаллов и нанотонких пленок. Уже имеются несколько приборных реализаций, например: энерго-независимые элементы памяти на МОП-транзисторах с плавающим затвором с введенными в диэлектрик нанокристаллами Si [1]; многослойные структуры nc-Si/оксид, обладающие интенсивной фотолюминесценцией в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра [2; 3]; тонкопленочные устройства для солнечной энергетики [4]. В случае элементов памяти для создания центра хра-

нения заряда, кремниевого островка внутри подзатворного диэлектрика, используются классические процессы нанофотолитографии, что неизбежно увеличивает полный размер элемента памяти. Стремление производителей к размеру элемента в 45 нм требует другого подхода к созданию центров хранения заряда в диэлектрике. Одним из способов является формирование кластеров и нанокристаллов кремния в диэлектрических слоях за счет обогащения кремнием, в том числе и формирование захороненных сверхтонких слоев кремния с применением дальнейших термических и лазерных обработок для образования встроенных нанокристаллов. Данный подход позволяет избе-

---

\* Исследования выполнены при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (№ П1283) и РФФИ (№ 09-07-00248а).

Авторы выражают благодарность А. Г. Черкову за проведение исследований структур с помощью электронной высокоразрешающей микроскопии.

жать дополнительных фотолитографических процессов и тем самым формировать элементы памяти с использованием предельных литографических норм, уменьшая размер элемента. В качестве топологии элемента зачастую используется вариант тонкопленочного полевого транзистора со встроенными островками кремния в диэлектрике. Замена островков кремния нанокристаллами Si активно обсуждается в мировой литературе, и активно ведутся практические работы в данном направлении. Одним из ключевых моментов является получение тонкого окисла кремния с толщиной несколько нанометров, разделяющего нанокристаллы кремния и подложку. Такая толщина важна для осуществления баллистического прохождения носителей заряда в диэлектрик на центры хранения заряда. Этот подход рассматривается как для оксида, так и для нитрида кремния. Начиная с пионерских исследований начала 1980-х гг. разрабатывался ряд способов создания полупроводниковых нанокластеров в диэлектрическом окружении. Практически все они основаны на процессе «самоформирования» полупроводниковых преципитатов. Для создания нанокристаллов кремния в диэлектрических матрицах обычно используется метод термического прогрева пленок оксида кремния с избытком Si, причем введение кремния может проходить как имплантацией [5], так и при непосредственном осаждении рабочей пленки. Размеры и распределение получаемых такими методами нанокристаллов сложно контролировать, а это является существенным недостатком для наблюдения эффектов, связанных с квантованием носителей заряда в нанокристаллах. Эту проблему можно решить использованием в приборах многослойных нанопериодических структур (МНС). В этом случае формируются сверхрешетки диэлектрика и нанокристаллического слоя. В такой технологии можно создавать контролируемое расположение, плотность и размеры нанокристаллов, используя послойное, например плазмохимическое, осаждение чередующихся тонких слоев с последующим отжигом для создания массивов нанокристаллов.

### Экспериментальная установка

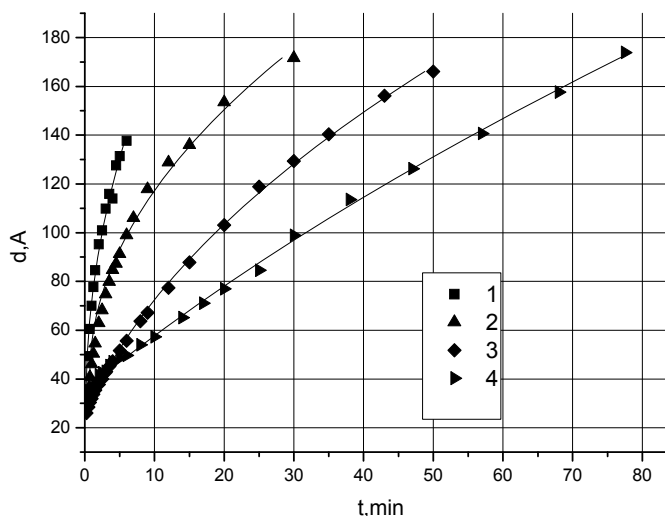
В нашей работе при создании многослойных нанопериодических структур ис-

пользован метод плазмостимулированного химического осаждения (ПХО, или PECVD). Метод ПХО был выбран не случайно, он позволяет формировать пленки при очень низкой температуре подложки за счет реакции между газами в тлеющем разряде, который обеспечивает основное количество энергии, необходимой для протекания реакции. Температура электронов в разряде может достигать  $10^5$  °С, но температура образца сохраняется в пределах 100–400 °С, что является определяющим для многих задач микроэлектроники, где необходимо использование низкотемпературных технологий. Кроме того, при использовании метода плазмохимического осаждения можно совместить в одной камере несколько различных технологических операций: очистку поверхности, травление и осаждение новых слоев, что позволяет резко снизить загрязнение подложек, а также исключить такие трудоемкие технологические операции, как промывка и сушка. В эксперименте использовалась установка ПХО-150, разработанная в Физико-технологическом институте РАН. Мощность ВЧ генератора (13,56 МГц) через соответствующее согласующее устройство передается на возбуждающий разряд плоский индуктор. Для возбуждения разряда используется диапазон вкладываемых мощностей 300÷700 Вт при рабочих давлениях в камере 0,5÷20 мТорр. Установка снабжена спектральным эллипсометром EM-70 для мониторинга процесса осаждения. Выбранная для проведения технологического процесса температура подложки автоматически поддерживается регулятором температуры.

### Осаждение $\alpha$ -Si:H

Осаждение пленок  $\alpha$ -Si:H осуществлялось из десятипроцентной смеси моносила на с аргоном при температуре подложки 200 °С на кремниевую подложку с предварительно выращенным на поверхности тонким окислом. Скорость осаждения пленок  $\alpha$ -Si:H составляла 7 Å/с. На основании анализа пробных экспериментов в качестве оптимального режима для осаждения  $\alpha$ -Si:H был принят следующий: давление в рабочей камере  $10^{-4}$  Торр, мощность возбуждения плазмы 150 Вт, мощность генератора ВЧ-смещения на подложке 50 Вт. В спектрах комбинационного рассеяния света от выращенных в таких режимах пленок  $\alpha$ -Si:H на-

Рис. 1. Зависимость толщины оксида кремния от времени обработки в плазме кислорода для разной мощности генератора: 1 – 600 Вт; 2 – 300 Вт; 3 – 150 Вт; 4 – 150 Вт (при отраженной мощности 60 Вт)



блюдается широкая полоса на 480 см<sup>-1</sup>, характерная для аморфного кремния. По данным электрофизических измерений, проводимость полученных пленок составляет порядка 10<sup>-10</sup> (Ом·см)<sup>-1</sup>.

### Плазменное окисление

Для получения тонких слоев SiO<sub>2</sub> был выбран способ окисления поверхности кремния в плазме чистого кислорода. Этот способ был реализован как для кристаллических слоев кремния, так и для пленок аморфного кремния. Данные для кристаллического кремния приведены на рис. 1. В зависимости от мощности накачки плазмы (от 150 до 600 Вт) наблюдаются различные скорости окисления. С увеличением мощности, подаваемой на генератор, скорость окисления на начальном этапе увеличивается. Следует заметить, что если при изменении мощности от 150 до 300 Вт скорость окисления увеличивается значительно, то при увеличении мощности от 300 до 600 Вт эффект менее выражен. Характерные значения достигнутых в эксперименте толщин оксида – от 2 до 15 нм. Другими словами, таким методом можно контролируемо получать слои оксида кремния, начиная с нескольких нанометров.

В табл. 1 представлена зависимость интенсивности линии ионизированного атомарного кислорода от мощности генератора. Данные получены из проведенных непосредственно в процессе окисления измерений с помощью атомно-эмиссионного спектрометра Кварц-2000. Наблюдается корреляция

между мощностью генератора и интенсивностью наблюдаемой линии кислорода.

Для воспроизводимости необходимо было сделать процесс окисления более стабильным, т. е. при незначительных изменениях параметров процесса (температуры, мощности генератора, времени) толщина получаемого оксида кремния также должна изменяться незначительно. Как показал эксперимент, этого невозможно добиться, подавая в рабочую камеру чистый кислород потоком 60 см<sup>3</sup> /мин. При уменьшении общего потока газа в рабочую камеру, давление оказывается недостаточным, для того чтобы зажечь плазму. Следовательно, при малом потоке газа в рабочую камеру процесс окисления провести невозможно. Выход был найден не в уменьшении общего потока, а в изменении относительного содержания кислорода путем добавления в рабочую камеру аргона. В табл. 2 показано, как меняется интенсивность линии 777 нм,

Таблица 1  
Зависимость интенсивности линии возбужденного атомарного кислорода (777 нм) от мощности генератора

Мощность генератора, Вт	Интенсивность линии кислорода O*, отн.ед.
300	14,65
400	12,31
500	15,36
600	26,62
700	35,2

Таблица 2

Зависимость интенсивности линии возбужденного атомарного кислорода (777 нм) от концентрации кислорода в смеси кислород-аргон

O <sub>2</sub> /Ar	Интенсивность линии кислорода O*, отн.ед.
60/0	15,9
45/15	11,10
30/30	12,35
20/40	12,1
5/55	6,61
0/60	1,61

которая соответствует возбужденному атомарному кислороду, в зависимости от соотношения концентраций кислород / аргон. Интенсивность линии O\* при уменьшении концентрации кислорода в 2 раза изменяется не сильно, тогда как дальнейшее уменьшение концентрации кислорода ведет к резкому падению интенсивности.

На рис. 2 представлены зависимости толщины оксида кремния от времени обработки в плазме кислорода для различного содержания кислорода в смеси кислород / аргон. При уменьшении относительной концентрации кислорода в 2 раза (с 60 до 30 см<sup>3</sup>/мин), при добавлении аргона, скорость окисления почти не изменяется, однако при дальнейшем увеличении потока аргона скорость окисления резко падает. Анализируя полученные данные, можно предположить, что

процесс окисления лимитируется концентрацией в плазме атомарного ионизированного кислорода.

На рис. 3 показаны зависимости толщины пленки оксида кремния от времени обработки в плазме кислорода для разных подложек: подложки монокристаллического и аморфного кремния. Видно, что скорость окисления аморфного кремния на начальном этапе выше скорости окисления монокристаллического кремния при одинаковой мощности возбуждения плазмы. В дальнейшем скорость окисления аморфного кремния замедляется.

### Формирование многослойной структуры

На основе проведенных исследований по осаждению тонких слоев аморфного кремния и окисления в плазме кислорода на установке плазмохимического осаждения с широкоапертурным источником и индуктивным возбуждением было решено создать многослойную нанопериодическую структуру. Тестовые структуры, состоящие из чередующихся слоев  $\alpha$ -Si:H и SiO<sub>2</sub>, были изготовлены на подложках кремния *n*-типа КЭФ-4,5. Полученные многослойные нанопериодические структуры исследовались неразрушающими оптическими методами – такими, как эллипсометрия, комбинационное рассеяние света, измерение спектров фотolumинесценции. Для оценки толщин полученных слоев использовали метод

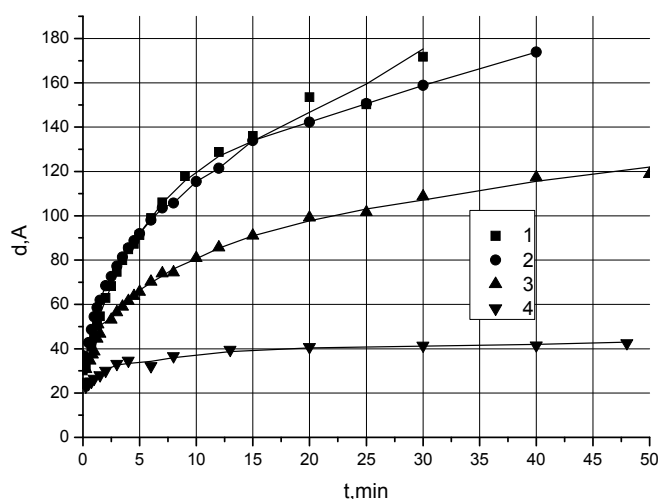


Рис. 2. Зависимость толщины оксида кремния от времени обработки в плазме кислорода для разной парциальной концентрации кислорода в смеси кислород / аргон. Поток кислорода / аргона (см<sup>3</sup>/мин): 1 – 60/0; 2 – 30/30; 3 – 5/55; 4 – 0/60

Рис. 3. Зависимость толщины оксида кремния от времени обработки в плазме кислорода: 1 – окисление аморфного кремния; 2 – окисление монокристаллического кремния

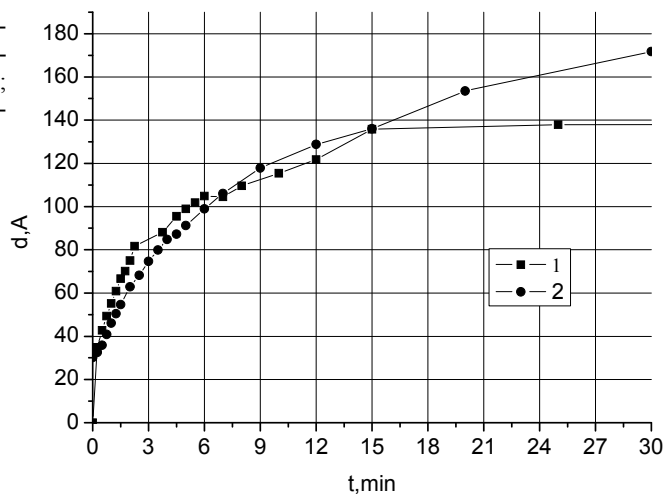
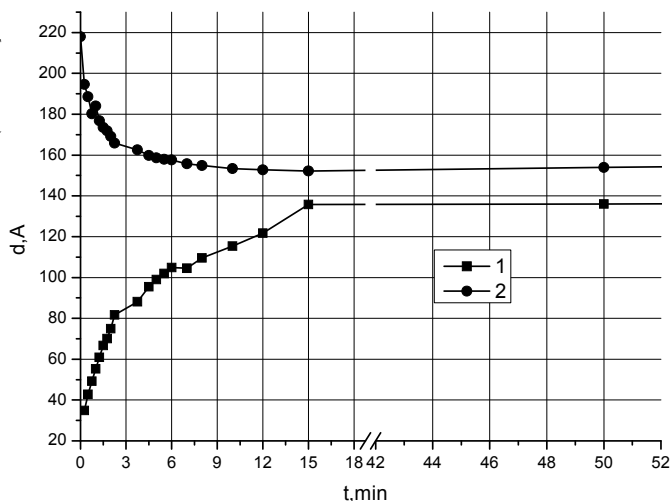


Рис. 4. Зависимость толщины пленки от времени обработки в плазме кислорода: 1 – толщина пленки аморфного кремния; 2 – толщина пленки SiO<sub>2</sub>, выращенной на аморфном кремнии



высокоразрешающей электронной микроскопии. Для изучения наличия зарядовых центров в пленках, связанных с нановключениями кремния, были измерены вольт-фарадные характеристики.

На подложке создавался слой оксида кремния толщиной около 15 нм путем обработки в плазме кислорода при следующих режимах: ВЧ мощность 300 Вт, температура подложки 150 °С, время процесса 20 мин. Затем проводилось осаждение пленки аморфного кремния толщиной 20 нм. Процесс проходил при ВЧ мощности 150 Вт, время протекания процесса 20 с. Температура подложки контролировалась и составляла 200 °С.

На следующем этапе полученная пленка аморфного кремния окислялась в плазме кислорода с поверхности на глубину около 15 нм, в результате чего толщина оставшейся части  $\alpha$ -Si:H составляла около 5 нм. Оп-

ределение толщины и оптических констант пленок в ходе плазменной обработки осуществлялось с помощью встроенного в камеру спектрального эллипсометра EM-70. На рис. 4 представлены две кривые: зависимость толщины пленки аморфного кремния от времени обработки в плазме кислорода и зависимость толщины пленки SiO<sub>2</sub>, выращенной на аморфном кремнии. С ростом пленки оксида кремния толщина пленки аморфного кремния, на которой происходит рост, уменьшается.

Многослойная структура была образована последовательными процессами осаждения пленок  $\alpha$ -Si:H и их окислением в количестве шести циклов. В результате была получена структура, содержащая шесть слоев  $\alpha$ -Si:H толщиной 5 нм, заключенных между слоями SiO<sub>2</sub> толщиной 15 нм. На рис. 5 представлен снимок многослойной структуры, полученный с помощью электронной

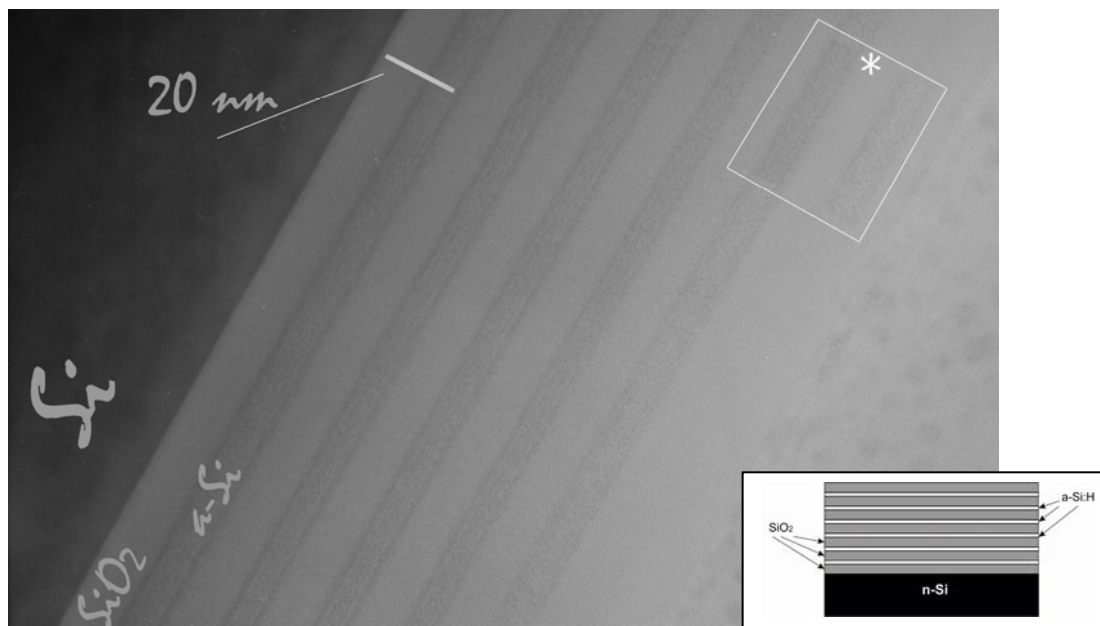


Рис. 5. Снимок многослойной нанопериодической структуры  $(\alpha\text{-Si/SiO}_2) \times 6$ , полученный электронной высокоразрешающей микроскопией

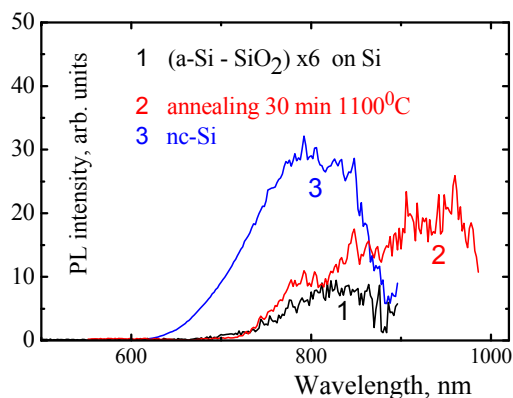


Рис. 6. Спектры ФЛ для структуры  $(\text{Si-5 nm} / \text{SiO}_2\text{-15 nm}) \times 6$  на кремниевой подложке до (1) и после (2) отжига при  $1100^\circ\text{C}$ ; спектр ФЛ (3) для нанокристаллов Si в термическом  $\text{SiO}_2$

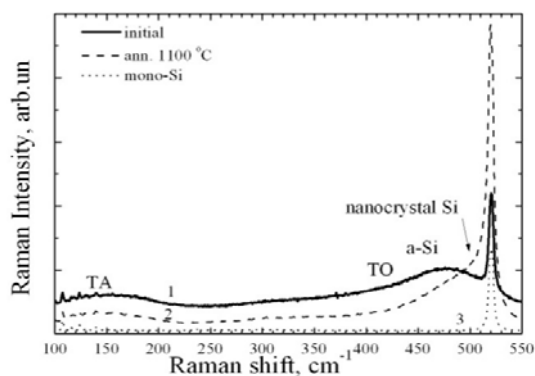


Рис. 7. Спектры КРС от многослойной структуры до и после отжига  $1100^\circ\text{C}$

микроскопии высокого разрешения. Видна четкая периодичность слоев аморфного кремния и слоев  $\text{SiO}_2$ . Толщины совпадают с запланированными и составляют 5 и 15 нм для  $\alpha\text{-Si}$  и  $\text{SiO}_2$  соответственно.

Был проведен печной отжиг полученных структур при  $1100^\circ\text{C}$ . В исходных сверхрешетках наблюдалась ярко выраженная фотолюминесценция (рис. 6), а также комбинационное рассеяние света (КРС) на фонах в аморфном кремнии. В спектрах КРС исходных (без отжига) многослойных структур (рис. 7, кривая 1) наблюдается только наличие пиков, соответствующих аморфной фазе кремния: на  $480\text{ cm}^{-1}$  (оптические колебания – TO) и  $150\text{ cm}^{-1}$  (акустические колебания – TA). Пик при  $520\text{ cm}^{-1}$  связан с сигналом от кристаллической подложки. Для примера приведен спектр монокристаллического кремния (кривая 3), для удобства восприятия интенсивность в данном случае была поделена на 10. После термического отжига образцов происходит модификация спектров, свидетельствующая о переходе кремния в кристаллическое состояние (кривая 2). Увеличивается интенсивность пика на  $520\text{ cm}^{-1}$ , а также появляется плечо на спектре, возможно, свидетельствующее о наличии мелких нанокристаллов кремния, формирующихся при термической обработ-

ке за счет частичного окисления тонкого (5 нм) слоя аморфного кремния.

### Электрофизические свойства многослойных структур

Проведены измерения вольт-фарадных характеристик многослойных структур SiO<sub>2</sub>/α-Si:H. На рис. 8 представлены CV-характеристики, снятые на частоте сигнала 1 МГц на разных этапах одного технологического цикла формирования многослойной структуры. На зависимостях для структур Si / SiO<sub>2</sub> наблюдается гистерезис (1). Оценка величины встроенного заряда показала, что полученный при окислении в плазме кислорода слой SiO<sub>2</sub> не уступает по качеству пленкам диоксида, созданным термическим окислением. После осаждения сверху слоя α-Si:H гистерезис на ВФХ уменьшается (2), а заряд на поверхностных состояниях увеличивается, так как растет их плотность. Последующее окисление пленки аморфного кремния в плазме кислорода приводит к дальнейшему уменьшению наклона.

CV-характеристики структуры с шестью последовательными слоями SiO<sub>2</sub> и α-Si:H представлены на рис. 9. При уменьшении частоты сигнала в области положительных напряжений наблюдается всплеск емкости. По измерениям проводимости в этой же области напряжений происходит ее резкое возрастание. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с наличием электронных состояний в диэлектрике, вносимых тонкими нанослоями аморфного кремния. При определенном изгибе зон в режиме обогащения через диэлектрик начинает течь ток, и происходит обмен зарядом между подложкой и многослойной структурой, наблюдается возрастание проводимости. При этом в структуре Si / SiO<sub>2</sub> успевают перезарядиться состояния, внося вклад в общую дифференциальную емкость структуры.

Для сравнения были созданы многослойные структуры с толстым термически выращенным на подложке слоем SiO<sub>2</sub> толщиной 360 нм. В отличие от случая с туннельно-тонким барьерным окислом всплеска емкости на ВФХ не наблюдается (рис. 10). Такой толстый диэлектрик полностью исключает туннельный обмен зарядом с подложкой, и емкость всей структуры будет задаваться этим диэлектриком.

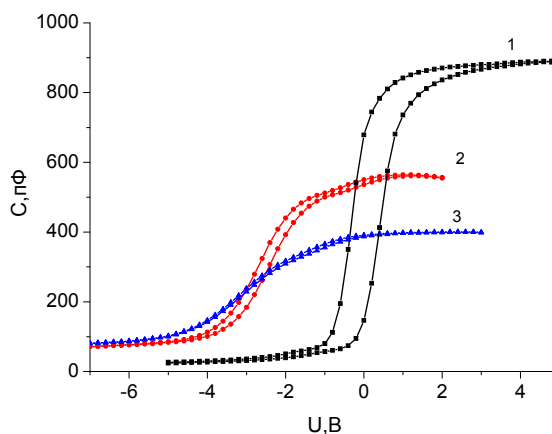


Рис. 8. CV-характеристики структур Si / SiO<sub>2</sub> (1); Si / SiO<sub>2</sub> / α-Si (2); Si / SiO<sub>2</sub> / α-Si / SiO<sub>2</sub> (3). Частота измерительного сигнала 1 МГц

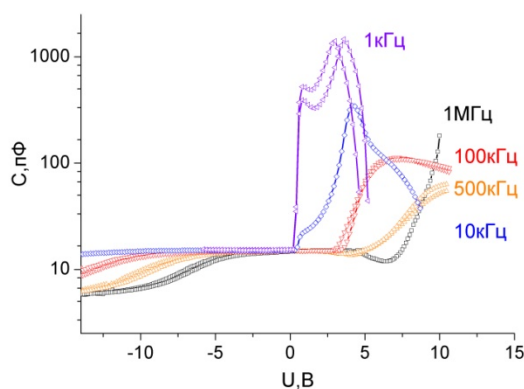


Рис. 9. CV-характеристики шестислойной структуры SiO<sub>2</sub> / α-Si:H, измеренные на частоте: 1 – 1 МГц; 2 – 500 кГц; 3 – 100 кГц; 4 – 10 кГц; 5 – 1 кГц

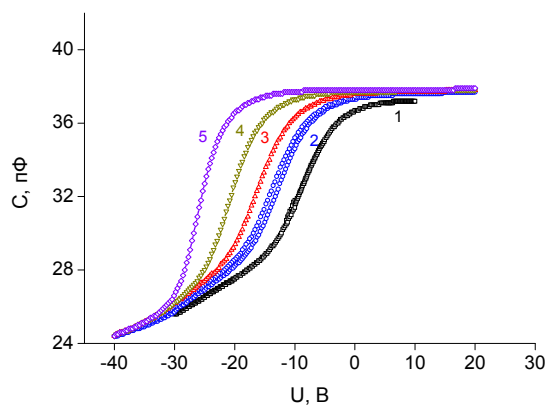


Рис. 10. CV-характеристики шестислойной структуры SiO<sub>2</sub> / α-Si:H, выращенной на термическом окисле толщиной 360 нм, измеренные на частоте: 1 – 2 МГц; 2 – 1 МГц; 3 – 500 кГц; 4 – 100 кГц; 5 – 10 кГц

### Заключение

В работе представлены экспериментальные результаты по кинетике формирования пленок двуокиси кремния нанометровых толщин при обработке поверхности монокристаллического и аморфного кремния в кислородной плазме на установке с широкоапертурным источником с индуктивным возбуждением. Отработанные режимы осаждения и окисления позволили создать многослойную нанопериодическую структуру с чередующимися сверхтонкими слоями SiO<sub>2</sub> и  $\alpha$ -Si:H. На полученных структурах наблюдаются эффекты люминесценции и перезарядки электронных состояний, что демонстрирует практические возможности использования подобных структур для приборных реализаций.

### Список литературы

1. *Min She, Tsu-Jae King*. Impact of Crystal Size and Tunnel Dielectric on Semiconductor Nanocrystal Memory Performance // *Electron*

*Devices*, IEEE Transactions. 2003. Vol. 50 (9). P. 1934.

2. *Ternon C., Gourbilleau F., Rizk R., Dufour C.* Si/SiO<sub>2</sub> Multilayers: Synthesis by Reactive Magnetron Sputtering and Photoluminescence Emission // *Physica. E* 16. 2003. P. 517–522.

3. *Jambois O., Rinnert H., Devaux X., Vergnat M.* Influence of the Annealing Treatments on the Luminescence Properties of SiO/SiO<sub>2</sub> Multilayers // *Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 100. P. 123504.

4. *Rolver R., Berghoff B., Batzner D. L., Spangenberg B., Kurz H.* Lateral Si/SiO<sub>2</sub> Quantum Well Solar Cells // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92. P. 212108.

5. *Качурин Г. А., Яновская С. Г., Володин В. А., Кеслер В. Г., Лейер А. Ф., Руault М.-О.* О формировании нанокристаллов кремния при отжиге слоев SiO<sub>2</sub>, имплантированных ионами Si // *ФТП*. 2002. Т. 36, вып. 6. С. 685–689.

*Материал поступил в редколлегию 14.10.2011*

**G. N. Kamaev, M. D. Efremov, A. Kh. Antonenko, V. A. Volodin, S. A. Arzhannikova,  
D. V. Marin, A. A. Gismatulin**

### CREATION OF NANOPERIODICAL MULTILAYER SI/SiO<sub>2</sub> STRUCTURES IN PLASMA-CHEMICAL REACTOR OF INDUCTION TYPE AND THEIR PROPERTIES

Multilayer structures with extra-thin SiO<sub>2</sub> and hydrogenated amorphous silicon ( $\alpha$ -Si:H) layers were created and investigated. Structures were obtained using cycles of deposition of the films  $\alpha$ -Si:H and their subsequent partial oxidation in oxygen plasma. Properties of the structures were investigated by electron microscopy, Raman spectroscopy, photoluminescence techniques and by measurements of their electrical characteristics.

*Keywords:* multilayer nanoperiodical structures, ultrathin SiO<sub>2</sub> films, plasma-chemical deposition, charging of electrical states in dielectric.