

УДК 539.23+537.39+661.6

DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2022\\_2\\_51\\_12](https://doi.org/10.54341/20778708_2022_2_51_12)

EDN: DVGXNB

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

В.В. Васькевич<sup>1</sup>, Д.Л. Коваленко<sup>1</sup>, В.Е. Гайшун<sup>1</sup>,  
В.В. Сидский<sup>1</sup>, Я.А. Косенок<sup>1</sup>, Д.В. Жигулин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины  
<sup>2</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ», Минск

## ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF DIELECTRIC SOL-GEL COATINGS BASED ON SILICA DIOXIDE

V.V. Vaskevich<sup>1</sup>, D.L. Kovalenko<sup>1</sup>, V.E. Gaishun<sup>1</sup>,  
V.V. Sidski<sup>1</sup>, Y.A. Kosenok<sup>1</sup>, D.V. Zhyhulin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Francisk Skorina Gomel State University  
<sup>2</sup>JSC "INTEGRAL", Minsk

**Аннотация.** Определены составы и приготовлена серия пленкообразующих растворов для исследования влияния концентрации метилтриэтоксисилана в растворах на основе тетраэтилортосиликата на электрофизические свойства. Экспериментальным путем подобраны оптимальные режимы нанесения и термообработки пленкообразующих растворов для синтеза диэлектрических золь-гель покрытий. Проведены исследования вязкости полученных растворов с использованием капиллярного вискозиметра. Для анализа толщины и однородности структуры полученных материалов проведены исследования сколов с использованием растрового электронного микроскопа. Установлены вольт-фарадные и вольт-амперные зависимости и произведены расчеты диэлектрической проницаемости, величины сдвига напряжения плоских зон и емкости плоских зон.

**Ключевые слова:** пленкообразующий раствор, золь-гель, термообработка, толщина покрытия по РЭМ сколу, вольт-фарадные характеристики, ток утечки, диэлектрическая проницаемость.

**Для цитирования:** Электрофизические свойства диэлектрических золь-гель покрытий на основе диоксида кремния / В.В. Васькевич, Д.Л. Коваленко, В.Е. Гайшун, В.В. Сидский, Я.А. Косенок, Д.В. Жигулин // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 2 (51). – С. 12–17. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2022\\_2\\_51\\_12](https://doi.org/10.54341/20778708_2022_2_51_12) – EDN: DVGXNB

**Abstract.** The compositions have been determined and a series of film-forming solutions has been prepared to study the effect of the methyltriethoxysilane concentration in tetraethylorthosilicate-based solutions on the electrical properties. The optimal modes of deposition and heat treatment of film-forming solutions for the synthesis of dielectric sol-gel coatings have been selected experimentally. The viscosity of the resulting solutions has been studied using a capillary viscometer. The studies of cleavage were carried out using a scanning electron microscope to analyze the thickness and homogeneity of the structure of the obtained materials. The capacitance-voltage and current-voltage dependences have been established. The calculations of the dielectric constant, the value of the voltage shift of the flat zones and the capacitance of the flat zones have been performed.

**Keywords:** film-forming solution, sol-gel, heat treatment, coating thickness according to SEM cleavage, capacitance-voltage characteristics, leakage current, dielectric constant.

**For citation:** Electrophysical properties of dielectric sol-gel coatings based on silica dioxide / V.V. Vaskevich, D.L. Kovalenko, V.E. Gaishun, V.V. Sidski, Y.A. Kosenok, D.V. Zhyhulin // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2022. – № 2 (51). – P. 12–17. – DOI: [https://doi.org/10.54341/20778708\\_2022\\_2\\_51\\_12](https://doi.org/10.54341/20778708_2022_2_51_12) (in Russian). – EDN: DVGXNB

### Введение

В настоящее время широкое применение в микроэлектронике находят гибридные органико-неорганические диэлектрические слои. Это обусловлено тем, что они обладают комплексом ценных физико-химических и технологических свойств. В качестве органико-неорганических диэлектриков наибольшее распространение получили стекловидные материалы. Характерными для этих материалов являются малые электропроводность и диэлектрические потери, высокие теплостойкость, прочность, твердость, термостабильность и

радиационная устойчивость, а также отсутствие старения [1], [2].

Из-за простоты и дешевизны большой интерес представляют золь-гель материалы, синтезируемые химическим методом на основе комплекса различных исходных соединений кремния, например метилтриэтоксисилана, фенилтриэтоксисилана, винилтриэтоксисилана и др. Введение в структуру SiO<sub>2</sub> добавок позволяет создавать материал с комплексом заранее заданных свойств: термических, пластических, электрофизических, механических и т. д. Кроме того,

фактор многокомпонентности приводит к снижению кристаллизационной способности получаемых материалов [3]–[5].

Получаемые комплексные наноструктурированные покрытия должны быть не только устойчивые к термическому расширению композиционной поверхности слоев металлизированной микросхемы, но и обладать необходимыми химическими и электрофизическими свойствами для применения их в производстве интегральных микросхем [6].

В связи с вышеизложенным, весьма перспективным является применение низкотемпературных жидкофазных методов синтеза стекловидных материалов, обеспечивающих получение особо чистых пленок на их основе, с высокой однородностью химического состава и структуры при температурах до 500° С. С помощью этих методов возможен синтез новых перспективных гибридных органо-неорганических диэлектрических слоев, составы находятся за пределами классических областей стеклообразования, которые невозможно получить по традиционной технологии – плавлением шихты.

Использование разрабатываемых наноструктурированных золь-гель пленок позволит уменьшить зависимость от поставок импортных материалов и снизить затраты на производство интегральных микросхем более чем в 5 раз.

### 1 Синтез золь-гель покрытий

Для установления влияния концентрации метилтриэтоксисилана (МТЭС) в растворе на основе тетраэтилортосиликата (ТЭОС) на электрофизические свойства была приготовлена серия пленкообразующих растворов с различным массовым соотношением МТЭС : ТЭОС (2 : 1, 5 : 3, 4 : 3, 1 : 1) и классический раствор на основе ТЭОС. Гидролиз полученных растворов проводили в кислой среде, в качестве растворителей использовали изопропиловый спирт и изобутиловый спирт. Для полного созревания растворы выдерживали при температуре окружающей среды (22 ± 2)° С в течение 2–3 суток.

Известно, что растворы пленкообразующих веществ, используемых для формирования однородных покрытий, должны обладать определенной вязкостью, оптимальное значение которой находится в интервале от 3 сСт (мм<sup>2</sup>/с) до 9 сСт (мм<sup>2</sup>/с). При большей вязкости затрудняется растекание раствора, что приводит к образованию неоднородной по толщине пленки, а при меньшей формируется тонкое покрытие, недостаточное для использования в качестве планаризирующего и межслойного диэлектрика. Для изучения влияния состава пленкообразующего раствора и времени его хранения на пригодность полученных растворов провели исследования вязкости с использованием капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Результаты измерения вязкости полученных пленкообразующих растворов на основе металлоорганических соединений кремния.

Массовое соотношение (МТЭС : ТЭОС)	Время хранения, суток	Вязкость, сСт (мм <sup>2</sup> /с)
2 : 1	3	5,01
	30	5,25
5 : 3	3	4,92
	30	4,99
4 : 3	3	4,70
	30	4,76
1 : 1	3	4,72
	30	4,77
без МТЭС	3	4,69
	30	4,80

Результаты исследования показывают, что полученные пленкообразующие растворы имеют вязкость в диапазоне от 4,5 сСт до 5,5 сСт, что делает их пригодными для формирования однородных покрытий на поверхности кремниевых пластин в интегральной микроэлектронике.

Готовые пленкообразующие раствора наносили на кремниевые пластины марки КДБ-4 и КДБ-12 диаметром 100 мм методом центрифугирования, так как он является основным на предприятиях электронной промышленности для формирования тонких пленок и фоторезиста жидкофазным методом. Обычно процесс центробежного формования подразделяют на четыре стадии: нанесение раствора, растекание, удаление лишнего раствора и испарение растворителей. Пленкообразующий раствор попадает на подложку на стадии нанесения, жидкость радиальным потоком растекается по подложке под действием центробежной силы, и в процессе испаряется растворитель с последующим образованием геля на поверхности подложки. Подбор режимов нанесения проводили на центрифуге для нанесения тонких пленок Arogee Cee 200X.

Для исследования электрофизических свойств полученных покрытий и сравнения их толщины был выбран следующий режим нанесения, позволяющий из полученных растворов формировать слои толщиной от 400 до 800 нм:

- пластина укладывается на вакуумный столик центрифуги и центрируется, включается вакуумный насос. Под пластиной создается вакуум ~ 10<sup>-1</sup> Па, который удерживает ее при нанесении;
- вакуумный столик вместе с закрепленной на нем пластиной приводится во вращение с помощью электродвигателя. Скорость вращения составляет 50 об/мин. Данная скорость вращения является достаточной для равномерного распределения пленкообразующего раствора по поверхности пластины;
- в пластиковую пипетку Пастера набирается 2 мл пленкообразующего раствора и аккуратно

выливается на вращающуюся пластину, от центра к краю;

– после разливания раствора происходит ускорение вращения вакуумного столика с закрепленной пластиной до скорости 1500 об/мин в течении 40 секунд (данного времени достаточно чтобы подсушить формируемое покрытие для его дальнейшего перемещения в печь).

После нанесения пластины помещают в муфельную печь и производят отжиг на воздухе. Пластины в печи разогревают до 400° С в течении 120 минут (скорость нагрева ≈ 3,3° С в мин.) и выдерживают при данной температуре в течении 60 минут, после чего подложка с покрытием остывает в течении 60–80 минут вместе с печкой. После термообработки и остывания пластины извлекают из печи и помещают в специальные пластиковые контейнеры для дальнейшего перемещения и исследования их свойств.

## 2 Результаты и их обсуждение

Толщины и однородность получаемых золь-гель покрытий определяли по сколу кремниевой пластины с сформированным золь-гель покрытием с использованием растрового электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Япония).

На полученных РЭМ изображениях отчетливо просматриваются полученные слои золь-гель покрытий, которые имеют однородную структуру по всей толщине без видимых включений и дефектов (рисунок 2.1). Толщина полученных покрытий варьируется от 400 нм (для покрытия на основе ТЭОС) до 980 нм (для покрытия с соотношением МТЭС : ТЭОС – 2 : 1).

Полученные значения толщин диэлектрического слоя необходимы при расчете электрофизических значений получаемых золь-гель покрытий.

Экспериментальное исследование электрофизических свойств: вольт-фарадных (ВФХ) и вольт-амперных (ВАХ) характеристик проводили на стенде с зондовой станцией с помощью параметрического анализатора Keithley 4200A-SCS 3.

На рисунке 2.2 представлены ВФХ пластин с полученными диэлектрическими золь-гель покрытиями. Дополнительно для определения емкости плоских зон и напряжения плоских зон мы использовали широко представленные в литературе апробированные формулы и подходы [7], [8]. Стоит отметить, что результаты оценки емкости плоских зон и напряжения плоских зон из полученных графиков, через расчет среднего арифметического значения, незначительно отличаются от расчета по формулам, что может быть связано с усреднением результатов на основе серии из четырех измерений.

Для расчета основных характеристик полученных диэлектрических покрытий использовали табличные значения некоторых величин и констант (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Табличные значения величин, используемых для расчетов

Данные для расчета	Обозначение	Значение
Диэлектрическая проницаемость вакуума	$\epsilon_0$	8,854 пФ/м
Площадь контакта металл-полупроводник	S	$0,72 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$
Диэлектрическая проницаемость Si	$\epsilon_{\text{Si}}$	11,7
Емкость SiO <sub>2</sub>	$C_{\text{SiO}_2}$	425,81 пФ

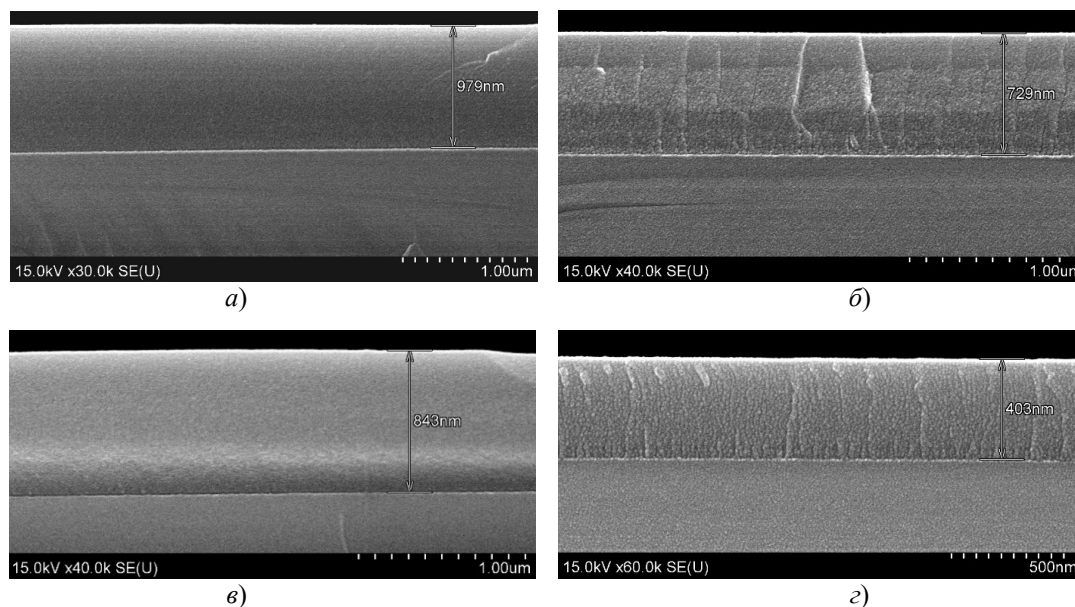
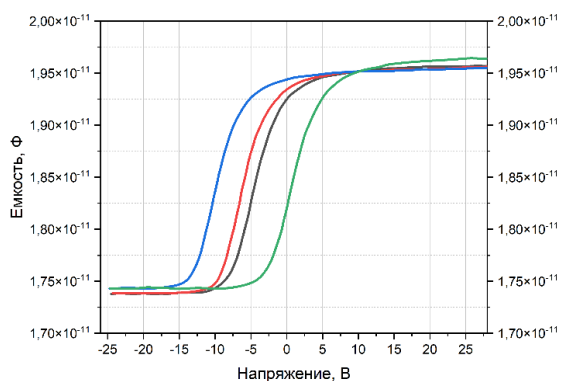
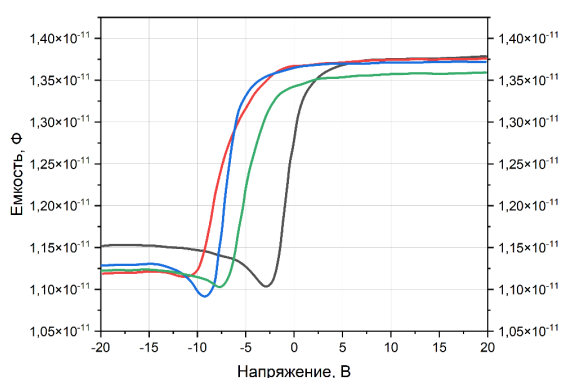


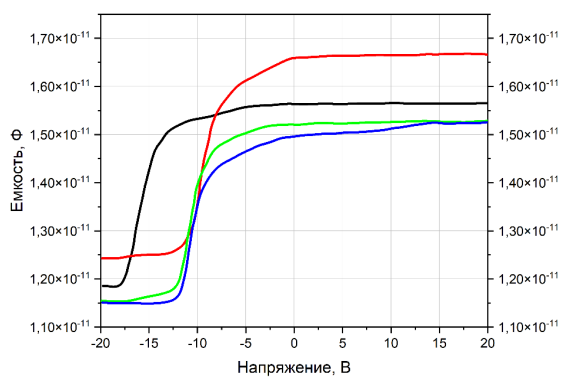
Рисунок 2.1 – Изображения продольных сколов исследуемых образцов с соотношением МТЭС : ТЭОС: а) 2 : 1; б) 4 : 3; в) 1 : 1; з) без МТЭС



ВФХ покрытий с соотношением  
МТЭС : ТЭОС – 2 : 1



ВФХ покрытий с соотношением  
МТЭС : ТЭОС – 4 : 3



ВФХ покрытий с соотношением  
МТЭС : ТЭОС – 1 : 1

Рисунок 2.2 – ВФХ диэлектрических золь-гель покрытий (по 4 измерения)

Для расчета диэлектрической проницаемости SiO<sub>2</sub> слоя использована формула:

$$\epsilon = \frac{C_{\max} d}{\epsilon_0 S},$$

где  $C_{\max}$  – емкость диэлектрика,  $\epsilon$  – эффективная диэлектрическая проницаемость полученного покрытия,  $d$  – толщина диэлектрического слоя,  $S$  – площадь контакта металл-полупроводник,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Формула расчета емкости SiO<sub>2</sub> диэлектрика:

$$C_d = \frac{C_{\text{SiO}_2} C_{\max}}{C_{\text{SiO}_2} - C_{\max}}.$$

Формула расчета максимального значения области пространственного заряда (ОПЗ):

$$W = \left( \frac{C_{\max}}{C_{\min}} - 1 \right) \frac{\epsilon_{\text{Si}}}{\epsilon} d.$$

Основные электрофизические характеристики полученных диэлектрических золь-гель покрытий представлены в таблице 2.2.

Диэлектрическая проницаемость полученных покрытий варьируется от 1,53 до 2,51, что является хорошим результатом для органо-неорганических стекловидных диэлектриков толщиной до 1 мкм. Повышение концентрации МТЭС приводит к увеличению диэлектрической проницаемости получаемых покрытий, что может быть обусловлено формированием органо-неорганических соединений, имеющих более высокую диэлектрическую проницаемость по сравнению со стандартным оксидом на основе SiO<sub>2</sub>.

Результаты исследования вольт-фарадных характеристик показывают, что величина сдвига напряжения плоских зон отрицательна и в максимальном значении составляет около минус 9,6 В, что соответствует изменению плотности эффективного заряда на границе раздела  $7,2 \times 10^{-8} \text{ м}^2$  и является небольшой и допустимой величиной для данной толщины диэлектрического слоя.

С использованием измеренных характеристик (таблица 2.2) произведены теоретические расчеты величины сдвига напряжения плоских зон. Для всех образцов эта величина меньше полученной в эксперименте и не превышает 7 В, что является оптимальной величиной для диэлектрика толщиной (0,7–1,0) мкм.

Для определения токов утечки были построены ВАХ характеристики полученных покрытий (рисунок 2.3).

Для покрытий из гибридных растворов на основе ТЭОС+МТЭС максимальные величины токов на порядок меньше, по сравнению с покрытием на основе ТЭОС. При этом рост тока утечки хорошо виден при  $U > 75 \text{ В}$  (рисунок 2.3, а).

Так как рабочие напряжения микросхем, для которых разрабатываются данные покрытия, не превышают 50 В, приведём вольт-амперные характеристики в масштабе от 0 до 100 В (рисунок 2.3, б).

Усредненные величины токов утечки для исследуемых покрытий представлены в таблице 2.3.

Результаты исследования показывают, что в покрытии на основе ТЭОС наблюдается большая величина тока утечки, которая составляет 20 нА при  $U = 50 \text{ В}$ . Для остальных образцов величина тока утечки значительно меньше и составляет менее 1 нА для напряжения плюс 5 В и менее 3 нА для напряжения плюс 50 В.

Таблица 2.2 – Результаты обработки экспериментальных данных ВФХ золь-гель покрытий

Рассчитанные величины	Обозначение	Результат		
		Соотношение 2 : 1	Соотношение 4 : 3	Соотношение 1 : 1
Емкость диэлектрика (максимальное значение по ВФХ) <sup>1</sup>	$C_{\max}$	19,59 пФ	13,56 пФ	15,87 пФ
Емкость диэлектрика (минимальное значение по ВФХ) <sup>1</sup>	$C_{\min}$	17,39 пФ	10,45 пФ	11,89 пФ
Толщина диэлектрика <sup>2</sup>	$d$	979 нм	729 нм	843 нм
Диэлектрическая проницаемость покрытия	$\epsilon$	2,51	1,85	1,53
Емкость диэлектрика (расчетная)	$C_d$	19,64 пФ	13,73 пФ	15,88 пФ
Емкость плоских зон (расчетная)	$C_{fb}$	19,345 пФ	13,585 пФ	15,68 пФ
Емкость плоских зон (из графика) <sup>1</sup>	$C_{fb\text{-график}}$	18,49 пФ	11,83 пФ	13,89 пФ
Напряжение сдвига плоских зон (расчетная)	$V_{fb}$	-6 В	-0,5 В	-6,7 В
Напряжение сдвига плоских зон (из графика) <sup>1</sup>	$V_{fb\text{-график}}$	-9,6 В	-6,0 В	-11,7 В
Максимальное значение ОПЗ	$W$	0,58 мкм	1,372 мкм	2,157 мкм

<sup>1</sup> среднее значение для 4 измерений, точность измерений составляет  $\pm 0,04\%$

<sup>2</sup> значение по РЭМ сколу

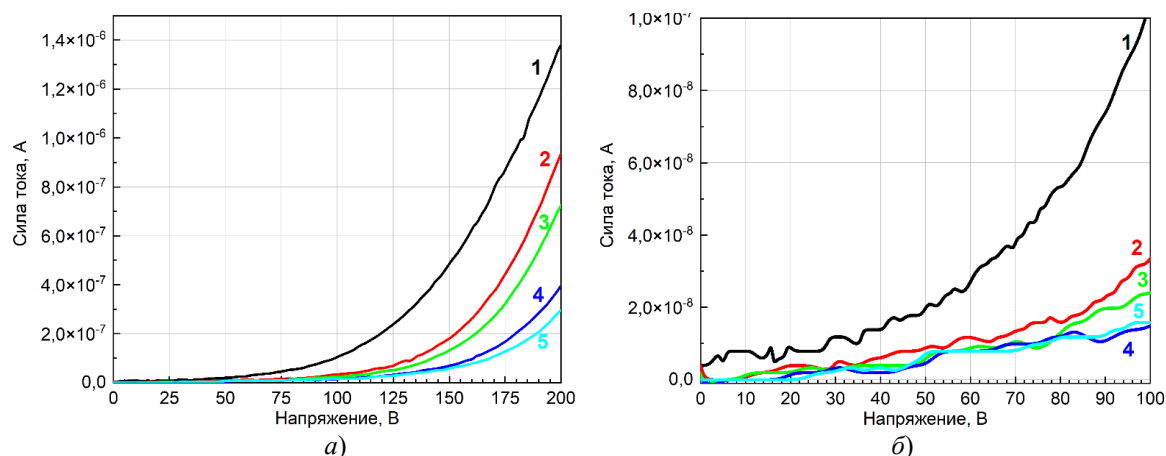


Рисунок 2.3 – Вольт-амперные характеристики полученных золь-гель покрытий: а) в масштабе до 200 В; б) – в масштабе до 100 В

Таблица 2.3 – Обобщенные данные по величине тока утечки

Соотношение (МТЭС : ТЭОС)	Номер кривой на графике (рисунок 2.3)	Усредненная величина тока утечки при напряжении + 5 В, нА	Усредненная величина тока утечки при напряжении + 50 В, нА
2 : 1	4	0,9	2,0
5 : 3	5	0,9	2,1
4 : 3	3	0,9	1,9
1 : 1	2	1,0	2,7
без МТЭС	1	6,0	20

Рост тока утечки при повышении напряжения, начиная с  $U \approx 150$  В (за исключением 1 кривой), соответствует начальному участку пробоя диэлектрического слоя пластины. Видимые на графиках флуктуации и скачки на начальном

участке вольт-амперной характеристики имеют крайне малую изменяемую величину тока (порядка  $0,1 \div 0,3$  нА) и могут быть связаны с погрешностью измерений.

### Заключение

Разработаны составы пленкообразующих растворов с различным соотношением метилтриэтоксисилана к тетраэтилортосиликату. Проведены исследования вязкости полученных растворов с использованием капиллярного вискозиметра. Установлено, что вязкость полученных растворов изменяется в диапазоне от 4,6 сСт до 5,1 сСт, в зависимости от исходного состава, при этом за время хранения в течении 30 суток вязкость растворов изменилась не более чем на 4%, что делает их пригодными для формирования однородных покрытий на поверхности кремниевых пластин в интегральной микроэлектронике при заданных режимах нанесения.

Для расчета электрофизических значений установили толщину получаемых золь-гель покрытий по РЭМ сколу. Толщина полученных покрытий содержащих МТЭС варьируется от 729 нм до 980 нм, толщина покрытия на основе ТЭОС составляет 403 нм.

Диэлектрическая проницаемость полученных покрытий варьируется от 1,53 до 2,51, что является хорошим результатом для органико-неорганических стекловидных диэлектриков толщиной до 1 мкм.

Результаты исследования ВАХ показывают, что в покрытии на основе ТЭОС наблюдается большая величина тока утечки, которая составляет 20 нА при  $U = 50$  В. Для остальных образцов величина тока утечки значительно меньше и составляет менее 1 нА для напряжения плюс 5 В и менее 3 нА для напряжения плюс 50 В.

С использованием измеренных характеристик произведены расчеты величины сдвига напряжения плоских зон. Для всех образцов эта величина не превышает 7 В, что является оптимальной величиной для использования полученных покрытий в технологии многоуровневых интегральных микросхем непосредственно в качестве межслойного диэлектрика.

Авторы работы выражают благодарность филиалу «Белмикроанализ» НТЦ «Белмикростемь» ОАО «ИНТЕГРАЛ» за проведение исследований сколов тестовых пластин на растровом электронном микроскопе.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Redzheb, M. Enabling bottom-up nanoelectronics fabrication by selective sol-gel dielectric-on-dielectric deposition / M. Redzheb, S. Armini // Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 263. – P. 114808.

2. Термостимулированное течение легкоплавких стекол при планаризации рельефа поверхности микрорелефных структур / С.П. Жвавый, Г.Д. Ивлев, В.А. Пилипенко, В.Н. Пономарь // Журнал технической физики. – 1998. – Т. 68, № 11. – С. 135–137.

3. Планаризация межуровневого диэлектрика с использованием жидкого стекла / В.А. Пилипенко, В.Н. Пономарь, В.В. Горушко, В.В. Понарядов, Н.С. Куксова, А.В. Демьянович // Вестник БГУ. – 2005. – № 3. – С. 32–36.

4. Диэлектрические золь-гель покрытия на основе диоксида кремния для планаризации поверхности интегральных микросхем / В.В. Васильевич, В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, Сунгвок Мин, М.И. Москвичёв, А.Н. Петлицкий, Д.В. Жигулин // Проблемы физики, математики и техники. – 2020. – № 4 (45). – С. 7–14.

5. Синтез и исследование силикатных золь-гель покрытий для микро- и нанoeлектроники / В.В. Васильевич, Д.Л. Коваленко, В.Е. Гайшун // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2014. – Т. 12, № 2. – С. 279–293.

6. Материалы современной электроники: учеб. пособие / В.Ф. Марков, Х.Н. Мухамедзянов, Л.Н. Маскаева; [под общ. ред. В. Ф. Маркова]; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 272 с.

7. Гуртов, В. Твердотельная электроника / В. Гуртов. – Москва: Техносфера, 2008. – 512 с.

8. Изучение электрооптических свойств структуры металл-диэлектрик-полупроводник методами вольт-фарадных характеристик / Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук, Д.А. Кирилenco. – Минск: Белгосуниверситет, 1997. – 62 с.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№Т21АРМГ-004) и Государственной программы научных исследований Республики Беларусь 2.16 «Наноструктура».

Поступила в редакцию 24.02.2022.

### Информация об авторах

Васильевич Василий Васильевич – ст. преподаватель  
Коваленко Дмитрий Леонидович – к.ф.-м. н., доцент  
Гайшун Владимир Евгеньевич – к.ф.-м. н., доцент  
Сидский Виталий Валерьевич – к.т. н., доцент  
Косенок Янина Александровна – к.т. н., доцент  
Жигулин Дмитрий Владимирович