

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА КРЕМНИЯ ПОСЛЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

В.В. Литвиненко, В.Е. Родионов¹, Н.А. Родионова¹, И.Н. Шмидко¹

Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины

¹Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины

Поступила в редакцию 25.11.2011

В работе рассматривается влияние высокотемпературной обработки тонких (100 ÷ 500 нм) пленок оксида кремния на кремниевой подложке, полученных в вакууме методом электронно-лучевого испарения. Обнаружена структурная перестройка полученных тонких пленок SiO_x и изменение их состава вплоть до SiO₂ при высокотемпературной обработке. Показано, что смещение пика ИК поглощения прямо связано с количеством кислорода в оксиде кремния, полученном вакуумным электронно-лучевым испарением.

Ключевые слова: пленки оксида кремния, стехиометрия, коэффициент преломления.

У роботі розглядається вплив високотемпературної термообробки тонких (100 ÷ 500 нм) плівок оксиду кремнію на кремнієвій підкладці, отриманих у вакуумі методом електронно-променевого випару. Виявлена структурна перебудова отриманих тонких плівок SiO_x і зміна їх складу аж до SiO₂ при високотемпературній обробці. Показано, що зрушення піку ІЧ поглинання прямо пов'язано з кількістю кисню в оксиді кремнію, отриманому вакуумним електронно-променевим випаром.

Ключові слова: плівки оксиду кремнію, стехіометрія, коефіцієнт заломлення.

This paper consider the influence of high temperature treatment of thin (100 ÷ 500 nm) films of silicon oxide on a silicon substrate obtained in vacuum by electron-beam evaporation. Found restructuring of SiO_x thin films and the change in composition up to SiO₂ at high temperature treatment. It is shown that the shift of the peak IR absorbance is directly related to the amount of oxygen in silicon oxide, obtained by vacuum electron beam evaporation.

Keywords: silicon oxide film, stoichiometry, refractive index.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки окиси кремния широко используются в качестве изолирующих, барьерных и защитных слоев. Они могут быть использованы и в качестве матриц при создании катодо- и электролюминесцирующих слоев. Однако, при вакуумном осаждении пленок оксида кремния нарушается стехиометрия и получаются пленки с недостатком атомов кислорода.

В данной работе анализировались изменения ряда оптических характеристик пленок SiO_x в зависимости от температуры отжига. Ранее [1] нами была установлена зависимость яркости и эффективности электролюминесценции от температуры термообработки пленок SiO_x. Изучение оптических характеристик данных пленок (показателя преломления, спектров инфракрасного поглощения) для пленок, нанесенных на керамическую подложку сложного состава, было невозможно.

Определение же показателя преломления и коэффициента x (коэффициента стехиометрии) было необходимо для дальнейшего продвижения к созданию эффективного люминофора на основе тонких пленок оксидов кремния [2, 3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки оксида кремния получали электронно-лучевым испарением в вакууме на подложке из высокочистого полированного кремния толщиной 300 мкм. Толщина осаждаемой пленки варьировалась от 100 до 500 нм и контролировалась в процессе напыления МДР-23 (встроенным контроллером толщины) и проверялась интерферометром МИ-4.

Температура подложки составляла 100 ÷ 200 °С, уровень вакуума $6 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст., скорость нанесения порядка 1 нм/сек. Более подробно технология нанесения пленок SiO_x описана в [1]. Термическая обработка пленок

проводилась при температуре $600 \div 1000$ °С на воздухе в течение 1 часа с последующим медленным остыванием. Использовался как разовый, так и многократный отжиг. Спектры инфракрасного поглощения регистрировались с помощью спектрометра Перкин-Элмер-599В (США) в спектральном интервале $400 \div 1400$ см^{-1} . Эллипсометрические измерения осуществлялись на лазерном эллипсометре LEF-3М. Морфология поверхности исследовалась на Nanoscope D300 Digital Instruments.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [4] исследовалась и определена зависимость коэффициента преломления пленок SiO_x от x . На рис. 1 представлена зависимость показателя преломления от состава оксида кремния [4]. Как видно из графика показатель преломления изменяется от 1,44 для SiO_2 до 2,0 для SiO [2, 4].

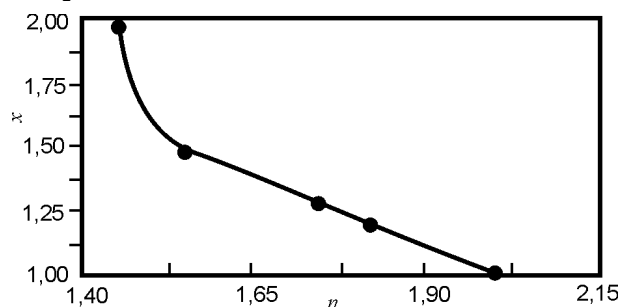


Рис. 1. Соотношение между значением показателя преломления n и x в формуле SiO_x , данные работы [2, 4].

В работе [5] по методике, описанной в [6] исследовалась зависимость показателя преломления и степени стехиометрии x в пленках $\text{SiO}_x:\text{TbF}_3$ от циклических термообработок при фиксированных температурах. Следовало ожидать, что при температуре 1000 °С при термоотжиге на воздухе показатель преломления составит $1,44 \div 1,46$, что соответствует SiO_2 .

В то же время, по данным работы [5] (см. табл. 1) при одностадийном отжиге коэффициент преломления практически сохраняется неизменным. И только при многостадийном отжиге ($5^{\text{н}}$ кратном) при температуре 1000 °С показатель преломления становится близким к показателю преломления SiO_2 .

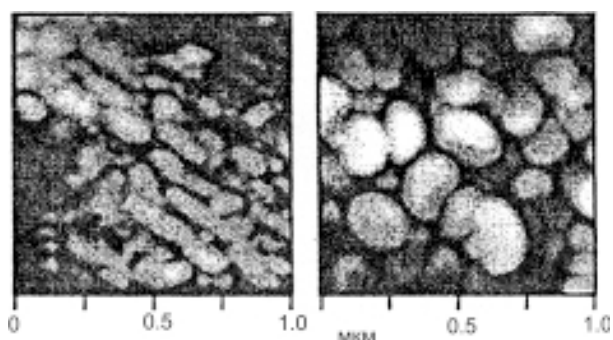
При помощи AFM нами была исследована морфология поверхности пленок SiO_x как

Таблица 1

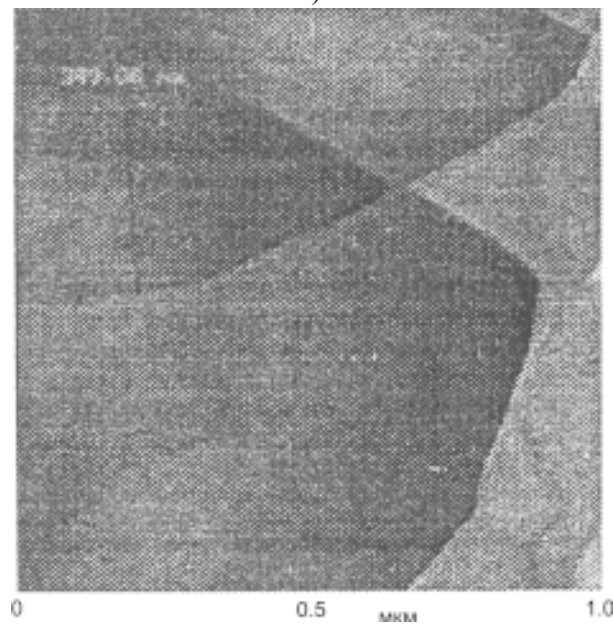
Зависимость коэффициент преломления от термоотжига [5]

Термоотжиг	Показатель преломления			
	Исходный	600 °С	800 °С	1000 °С
Одностадийный	1,797	1,822	1,790	1,738
Многостадийный	1,797	1,694	1,614	1,434

исходных, так и после отжига при температурах 600, 800 и 1000 °С, при которых проводились измерения показателя преломления n в работе [5]. На рис. 2 представлены фотографии поверхности пленок SiO_x толщиной 0,5 мкм.



а)



б)

Рис. 2. Фотографии поверхности пленок SiO_x .

Как видно из фотографии, в исходном состоянии пленка SiO_x представляет собой поликристаллическую пленку, причем, при одностадийном отжиге размер зерен незначительно увеличивается, достигая после отжига при 600 °С в среднем размера 200 нм (рис. 2).

При температуре отжига 1000 °С зерна в пленках SiO_x достигают размера, сравнимого с толщиной пленки ~500 нм. Таким образом, допущение, сделанное в [5] о том, что исследуемые пленки однородные и изотопные – не соответствует действительности и эллипсометрические измерения из-за невозможности учета многократных преломлений на границах раздела зерен и рассеивания имеют существенные ошибки.

Рассматривая данные одностадийного и многостадийного отжига (табл. 1) при 1000 °С и, учитывая, что размеры кристаллов, полученных при одностадийном и многостадийном отжиге близки к ~500 нм, можно сделать вывод, что коэффициент преломления, измеренный при одностадийном отжиге соответствует SiO_x , где $x = 1,73$, а при многостадийном отжиге происходит доокисление и образуется SiO_2 ($x = 1,44$). Следовательно, при одностадийном отжиге при температуре 1000 °С не происходит полного окисления пленок SiO_x , несмотря на наличие кристаллов, равных по толщине исследуемой пленке.

Для проверки данных утверждений нами было исследованы исходные пленки толщиной 0,1 мкм, полученные методом вакуумного осаждения при температуре 100 и 200 °С. При температуре подложки 100 °С и толщине пленки 100 нм показатель преломления n (усредненный) составил 1,77, что соответствует $x = 1,23$, а при температуре подложки 200 °С и толщине пленки 100 нм – $n = 1,74$, что соответствует $x = 1,26$. После термообработки при температуре 1000 °С показатель преломления составил $n = 1,44$ что соответствует $x = 2,0$.

Незначительное повышение значения x связано, по всей видимости, с несколько большим реиспарением атомов кислорода при осаждении на более горячую подложку. При отжиге при температуре 1000 °С на тонких пленках SiO_x (~100 нм) происходит не только укрупнение кристаллов (см. рис. 2б) по поверхности подложки, но и полное доокисление пленки до SiO_2 .

Ожидаемого увеличения коэффициента преломления n в пленках оксида кремния при

их легировании TbF_3 (до 3 – 7%вес.) не обнаружено.

Спектры инфракрасного поглощения рис. 3а показывают, что основной пик поглощения при отжиге изменяется от 1000 см^{-1} до 1100 см^{-1} , что, по всей видимости, соответствует пленкам SiO и SiO_2 . Построенная зависимость x от положения типа ИК поглощения рис. 3б может использоваться для определения x по измерениям типа ИК поглощения в пленках SiO_x .

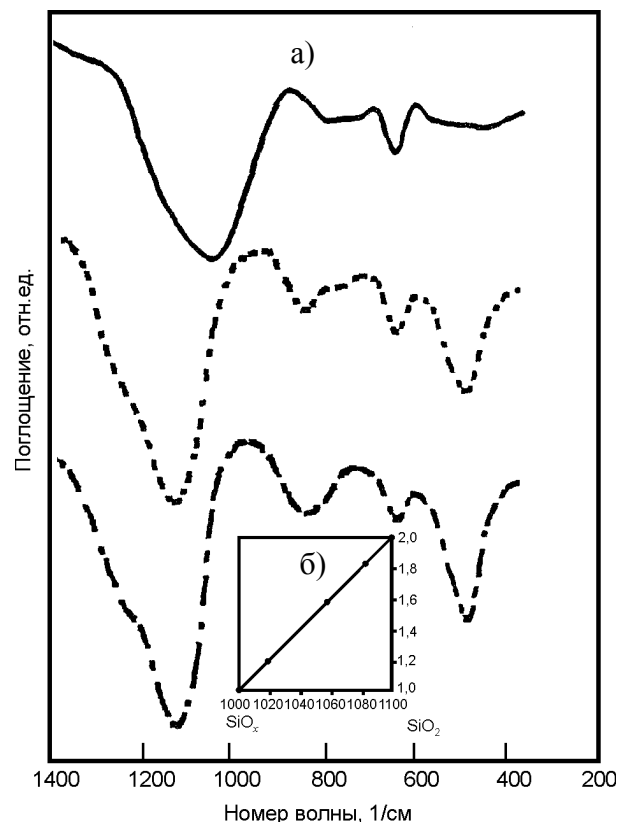


Рис. 3. Спектры инфракрасного поглощения для нанесенных пленок и после термической обработки при разных температурах.

ВЫВОДЫ

Эллипсометрические методы определения показателя преломления для поликристаллических пленок с зерном, размер которых меньше толщины исследуемых пленок – некорректны, причем ошибка в измерениях возрастает тем больше, чем больше угол падения луча эллипсометра.

При высокотемпературном (до 1000 °С) отжиге происходит укрупнение кристаллов пленки с последующим доокислением пленок SiO_x , при достаточном времени термообработки, до их стехиометрии и получении

пленок SiO_2 . Легирование пленок оксида кремния TbF_3 (до 3 – 7%вес.) не приводит к существенному изменению показателя преломления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rodionov V.E., Khomchenko V.S., Veligura L.L. SiO_x :Tb TFEL devices with BaTiO_3 ceramic insulating layer//Proc. of the 6th International Symposium. – 1997. – Vol. SID. – P. 126-129.
2. Didenko P.I., Khomchenko V.S. Study of SiO_x , SiO_x :Tb films//Phys. Stat. Sol. (a). – 1987. – Vol. 100, No 2. – P. 501-513.
3. Родионов В.Е. Электролюминесцентные индикаторы с керамическим диэлектриком. – К.:, 2010.
4. Pulkov H.K. Characterization of Optimal Thin Films. – Balzers Aktienbeseleschaft, Balzers Ltd. EL-9496, Liechtenstein, 1990.
5. Rodionov V.E., Khomchenko V.S., Berezhinsky L.I., Optical properties of electroluminescent SiO_x : TbF_3 films after high annealing temperature//Material of the 7th International Symposium Adv. Display Technologies, Minsk. – 1998. – P. 214-217.
6. Rshanov A.V. Principies of Elipsometry. – Novosibirsk: Nauka, 1979.

LITERATURA

1. Rodionov V.E., Khomchenko V.S., Veligura L.L. SiO_x :Tb TFEL devices with BaTiO_3 ceramic insulating layer//Proc. of the 6th International Symposium. – 1997. – Vol. SID. – P. 126-129.
2. Didenko P.I., Khomchenko V.S. Study of SiO_x , SiO_x :Tb films//Phys. Stat. Sol. (a). – 1987. – Vol. 100, No 2. – P. 501-513.
3. Rodionov V.E. Elektrolyuminestsentnyye indikatorы s keramicheskim dielektrikom. – K.:, 2010.
4. Pulkov H.K. Characterization of Optimal Thin Films. – Balzers Aktienbeseleschaft, Balzers Ltd. EL-9496, Liechtenstein, 1990.
5. Rodionov V.E., Khomchenko V.S., Berezhinsky L.I., Optical properties of electroluminescent SiO_x : TbF_3 films after high annealing temperature//Material of the 7th International Symposium Adv. Display Technologies, Minsk. – 1998. – P. 214-217.
6. Rshanov A.V. Principies of Elipsometry. – Novosibirsk: Nauka, 1979.