

TANKOPLASTNI SILICIJEVI OKSIDI

III. VALENČNO NIHANJE POVEZOVALNEGA KISIKA KOT DETEKTOR RAZLIK V PLASTEH

Marta Klanjšek Gunde, Boris Aleksandrov

KLJUČNE BESEDE: silicijevi oksidi, tanke plasti, infrardeči spekter, spektralna analiza, disperzijska frekvenca, optične konstante, frekvenčni pomik, substrati, oksidne plasti

POVZETEK: Na osnovi položaja valenčnega nihanja povezovalnega kisika sklepamo o vplivu različnih temperatur popuščanja na oksidne plasti. S pomočjo optičnih konstant upoštevamo premik traku zaradi različne debeline vzorcev. Z višanjem temperature popuščanja se vezi v strukturi jačajo.

SILICONE OXIDE FILMS

III. Si-O-Si BOND STRECHING VIBRATION AS A DETECTOR OF DIFFERENCES AMONG FILMS

KEY WORDS: silicon oxides, thin films, infrared spectrum, spectral analysis, dispersion frequency, optical constants, frequency shift, substrates, oxide films

ABSTRACT: The effect of differences in annealing temperature is studied via the position of Si-O-Si bond stretching vibration. The thickness-dependent frequency shift is taken into account by the optical constants. Increasing of the annealing temperature yields to stronger bonds in the oxide structure.

I. UVOD

Veliko študij infrardečih spektrov SiO_x se ukvarja s področjem najmočnejše absorpcije, kjer dominira valenčno nihanje povezovalnega kisika. To nihanje je nekakšen detektor sprememb v snovi. Položaj tega traku (ν) je močno odvisen tako od načina nanašanja plasti, kot tudi od morebitne kasnejše termične obdelave. Tako je mogoče sklepati o naravi Si-O vezi, gostoti in poroznosti plasti, pa tudi o stehiometriji oksida.^{1,2,3,4,5} Tovrstne analize temeljijo na merjenju frekvence valenčnega nihanja.

Frekvence posameznih nihanj določamo z ustreznimi maksimumi v absorbančnih (oziroma minimumi v transmisijskih) spektrih. Za zelo tanke vzorce (v limiti, ko gre debelina proti nič) tako določene frekvence natančno ustrezajo disperzijskim frekvencam. V primeru, da spektrne snemamo pri vpadnem kotu 0° , smo tako izmerili lastne frekvence pripadajočih nihanj v snovi, to je snovne parametre. Striktno bi morali pravzaprav govoriti o dveh frekvencah, o frekvenci absorpcijskega traku v spektru vzorca z dano debelino in o disperzijski frekvenci. Infrardeča spektralna analiza pri položaju posameznega traku običajno ne upošteva debeline vzorca. Izkušnje namreč kažejo, da premik absorpcijskega traku zaradi različne debeline vzorca opazimo zelo redko. Pojav teoretično pojasnuje takoiimenovani "efekt izkrivljene disperzije".⁶ Največji je pri snoveh, ki imajo široko območje anomalne disperzije (to je področje, kjer z

rastočo valovno dolžino lomni količnik snovi narašča). Silicijev oksid ta pogoj izpolnjuje.

Pri primerjavi različnih vzorcev je mnogokrat težko ločiti premik traku zaradi sprembe debeline od premika zaradi drugih vzrokov. Nekateri avtorji poročajo o odvisnosti ν_s od debeline plasti, kot vzrok pa večinoma navajajo spremembe v snovi. Te nastanejo zaradi lastnosti procesa nanašanja plasti,³ manjšanja napetosti v vezi Si-O z naraščajočo debelino,⁴ in podobno. V nekaterih študijah podatek o debelini plasti sploh ni naveden, čeprav lahko sklepamo, da obravnavani vzorci verjetno niso enako debeli.

Z uporabo optičnih konstant smo za nekatere vzorce izračunali disperzijsko frekvenco valenčnega nihanja in odvisnost položaja tega nihanja od debeline oksidne plasti. Tako smo dobili metodo za detekcijo snovnih sprememb v različno debelih silicijevih oksidih. Uporabili smo jo za študij sprememb v plasteh pri spreminjanju temperature popuščanja.

II. IZRAČUN OPTIČNIH KONSTANT

Optične lastnosti poljubne homogene snovi so popolnoma določene s spektralnim potekom optične konstante. Termin "optična konstanta" se uporablja iz zgodovinskih razlogov in je pravzaprav zelo neposrečen, saj ne gre

za konstanto, pač pa za funkcijo, ki je povrhu še kompleksna. Zapišemo lahko:

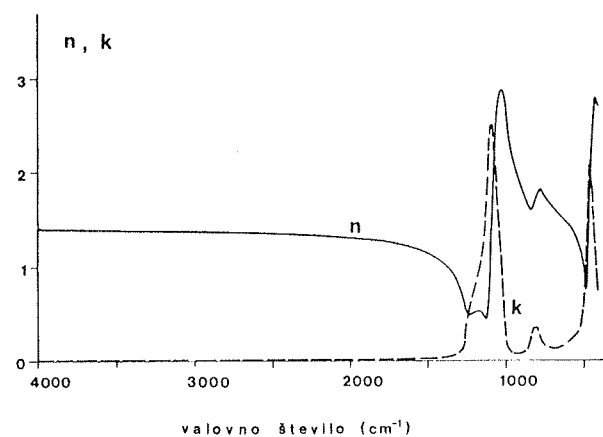
$$\hat{n}(v) = n(v) - i \cdot k(v)$$

Lomni količnik $n(v)$ pomeni razmerje hitrosti elektromagnetnega valovanja v vakuumu in v snovi. Ekstinkcijski koeficient $k(v)$ predstavlja absorpcijo. Oslabitev amplitude elektromagnetnega valovanja v snovi na poti ene vakuumske valovne dolžine znaša $e^{-2\pi k}$. Obe komponenti kompleksne funkcije $\hat{n}(v)$ se običajno poimenujeta kar **optični konstanti**.

Optične konstante snovi je mogoče določiti na različne načine. Na kratko bomo opisali metodo, ki smo jo razvili sami in jo uporabili za izračun optičnih konstant silicijevega oksida v infrardečem delu spektra. Debelino substrata in tanke plasti na njem izmerimo s katero od običajnih metod. Dalje poteka določevanje v dveh korakih. V prvem določimo optične konstante za substrat, v drugem za tanko plast na njem.

Metoda temelji na poteku žarkov po vzorcu. Lom in odboj žarkov na optično ravnih mejah med dvema sredstvom preko Fresnelovih koeficientov izrazimo z optičnimi konstantami ustreznega sredstva. Na hrapavih mejah se intenzitete v smeri lomljenih in odbitih žarkov ustrezno zmanjšajo. Intenzitete žarkov, ki jih po zaporednih odbojih po substratu le-ta končno prepusti na svoji zadnji oziroma sprednji strani, seštejemo. Tako dobljeni vsoti skupno z merjenim transmissijskim in refleksijskim spektrom tvorita implicitni sistem dveh enačb z dvema neznankama. To sta spektra obeh optičnih konstant substrata.

Podoben implicitni sistem enačb zapišemo tudi za sistem tanka plast/substrat. Žarke po tanki plasti seštejemo koherentno, po substratu pa, tako kakor prej, nekoherentno. Ob poznavanju optičnih konstant substrata (določili smo jih v prvem koraku) ima sistem pri vsakem valovnem številu v spektru dve neznanki - obe optični konstanti.



Slika 1: Optične konstante silicijevega dioksida v infrardečem področju.

Problem večkratnih rešitev rešimo s fizikalno smiselnimi zahtevami, kot je naprimer zveznost obeh rešitev preko celotnega spektra. Vzročno povezavo med $n(v)$ in $k(v)$ tako za substrat, kot tudi za tanko plast preverimo z uporabo Kramer-Kronigove relacije.⁷

Spektralni potek optičnih konstant, ki smo ga izračunali za enega izmed obravnavanih silicijevih oksidov, prikazuje slika 1.

III. IZRAČUN ODVISNOSTI POLOŽAJA VALENČNEGA NIHANJA OD DEBELINE OKSIDNE PLASTI

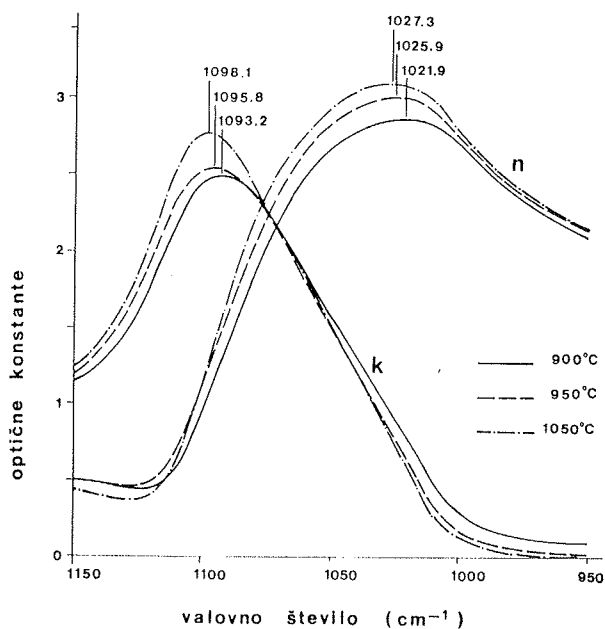
Predstavljajmo si, da imamo različno debele tanke plasti SiO_x , ki imajo enake vse parametre sestave in tudi strukture. Kakšno odvisnost položaja valenčnega nihanja (ν_s) od debeline plasti bi izmerili za take namišljene vzorce? Vprašanje rešimo po računski poti. Absorbančne spektre simuliramo tako, da uporabimo isto snov (to je nespremenjene optične konstante), debelino pa kot neodvisni računski parameter spreminjamo v željenem območju. Iz tako izračunanih spektrov odčitamo vrednosti ν_s in narišemo iskano odvisnost od debeline. Natančna analiza je pokazala, da povzročata največji prispevek k frekvenčnemu premiku traku transmissijska faktorja na prehodih zrak - tanka plast in tanka plast - substrat.⁸ Ta dva faktorja zagotavljata ohranitev energije.

IV. MERITVE IN REZULTATI

Uporabljali smo tri vrste substratov. Podatki o njih so zbrani v tabeli I. Na te substrate smo nanesli različne silicijeve okside. Z izjemo vzorca z oznako O1, ki je zrastle pri termični oksidaciji, so bili vsi ostali nanešeni v CVD tehniki. Vse vzorce smo popuščali 15 minut v dušikovi atmosferi pri temperaturah 900, 950 ali pa 1050°C. Podatki o vzorcih so zbrani v tabeli II.

Za vzorce TF3, TF4, TF5, TF6, TF7 in TF8 smo izračunali optične konstante. Te so za vzorce, ki so bili popuščani pri enaki temperaturi v okviru natančnosti računa enake, za plasti z različno temperaturo popuščanja pa se razlikujejo. V območju najmočnejše absorpcije te razlike prikazuje slika 2. Z višanjem TP se višata tako lomni količnik, kot tudi ekstinkcijski koeficient.

Iz izračunanih optičnih konstant smo določili položaje maksimuma funkcije dielektričnih izgub za valenčno nihanje povezovalnega kisika. Tako smo dobili disperzijske frekvence, ki so snovni parametri in tako niso odvisni od geometrije vzorca. Rezultati so zbrani v tabeli III. Za vzorce z enako temperaturo popuščanja so disperzijske frekvence enake, z višanjem TP pa se pomikajo proti višjim valovnim številom. Na osnovi tega pomika lahko sklepamo, da se z višanjem TP krepi vez Si-O - struktura SiO_2 se jača.



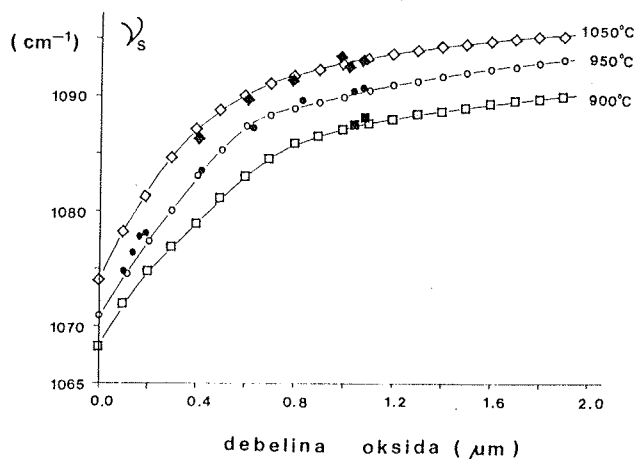
Slika 2: Optične konstante silicijevih oksidov, ki so bili popuščani 15 minut v dušikovi atmosferi pri 900°C (vzorec TF3), 950°C (vzorec TF7) in 1050°C (vzorec TF5) v območju valenčnega nihanja povezovalnega kisika.

Za vse optične konstante smo izračunali odvisnost položaja valenčnega nihanja povezovalnega kisika od debeline plasti, $v_s(d)$. Kot smo pričakovali, je ta odvisnost za vzorce z enako temperaturo popuščanja praktično enaka. Ko zvišamo TP, se krivulja približno paralelno premakne proti višjim valovnim številom. Vrednosti v_s smo nato za vse vzorce, ki so opisani v tabeli II, odčitali iz absorbančnih spektrov. Tako dobljene eksperimentalne rezultate smo vnesli na sliko z izračunanimi krivuljami. Kot je razvidno na sliki 3, se meritve zelo dobro vklapljajo v izračunano krivuljo $v_s(d)$ za ustrezno TP. V okviru naše natančnosti to potrjuje domnevo, da imajo vsi vzorci, ki so bili na enak način popuščani, z IR stališča neločljivo strukturo ne glede na način priprave.

Ujemanje eksperimentalnih podatkov z računsko določeno odvisnostjo $v_s(d)$ je dobro tudi pri majhnih debelinah. To navaja na misel, da je vmesna plast med Si in SiO₂ tako tanka, da je njen vpliv za te debeline praktično zanemarljiv. Domneva se sklada s podatkom iz literature, da je vmesna plast debela le reda velikost 1 nm,⁹ kar je dva reda manj od najtanjšega obravnavanega vzorca.

V. ZAKLJUČEK

Opazovali smo nekatere efekte, povezane z amorfno strukturo silicijevih oksidov s skupno formulo SiO_x. Ugotovitve je mogoče strniti takole:



Slika 3: Odvisnost položaja valenčnega nihanja povezovalnega kisika v absorbančnih spektrih od debeline vzorcev za popuščanje pri 900°C (□), 950°C (○) in 1050°C (◇). Prazni znaki pomenijo računске točke, polni pa položaje traku v izmerjenih absorbančnih spektrih (glej tudi tabelo II !).

Takoj po depoziciji so oksidne plasti različne z vidika stehiometrije in vsebnosti primesi (npr. vezana voda, hidroksilne skupine, silanolne grupe ipd.). Plasti so lahko tudi različno porozne (lomni količnik v bližnjem IR področju).

Visoka temperatura v dušikovi atmosferi zgosti oksidne plasti (zmanjšanje debeline). Prej spektroskopsko vidne vezane primesi izginejo, IR spekter postane kvalitativno neločljiv od spektra termičnega oksida - temperaturno popuščane plasti imajo sestavo SiO₂.

V okviru naše natančnosti lahko trdimo, da imajo oksidi, ki so bili popuščani na enak način, enako tudi strukturo ne glede na način depozicije.

Z višanjem temperature popuščanja postaja struktura oksida vedno bolj trdna.

Sodelavcema ISKRE Mikroelektronike Ljubljana Ratkodu Kuzmi in Tonetu Sušču se zahvaljujema za izdelavo tankih plasti in meritve njihovih debelin ter lomnih količnikov.

Za obojestransko polirane substrate se zahvaljujema Miranu Krambergerju iz ISKRE polprevodniki Trbovlje.

Akademiku prof. dr. Dušanu Hadžiju se zahvaljujema za kritične pripombe in koristne nasvete.

Tabela I.

Podatki o silicijevih rezinah, ki smo jih uporabili za substrate. Vse rezine so bile n tipa. Odrezane so bile kristalni ravnini <100> od monokristala tipa Czochralski. V tabeli so podane debeline (D), upornosti (R_D), koncentracije intersticijskega kisika (O_i), tip poliranja in proizvajalci za vse tri tipe rezin, ki smo jih uporabili.

D (mm)	ρ (Ωcm)	O_i (cm^{-3})*	poliranje	proizvajalec	
A	0.52	10	5.7×10^{17}	obojestransko	ISKRA Trbovlje
B	0.55	2 - 5	6.9×10^{17}	enostransko	Wacker
C	0.55	2 - 5	7.3×10^{17}	enostransko	Dynamit Nobel

* določeno po IR metodi¹⁰ na nepopuščanih rezinah

Tabela II.

Priprava različno debelih silicijevih oksidov. Vsi vzorci so bili popuščani 15 minut v dušikovi atmosferi pri različnih temperaturah (T_P). V tabeli so podani tip substrata (Si, glej tudi tabelo I), hitrosti nanašanja (h_D), temperature depozicije (T_D), debeline oksidnih plasti (d) in položaj valenčnega nihanja povezovalnega kisika (ν_s).

vzorec	Si	h_D (nm/min)	T_D ($^{\circ}\text{C}$)	T_P ($^{\circ}\text{C}$)	d (nm)	ν_s (cm^{-1})
TF3	B	46.0	350	900	1044.5	1087.5
TF6	B	66.3	350	900	1080.4	1088.2
TF4	B	46.0	350	950	1036.4	1090.4
TF7	B	66.3	350	950	1076.9	1090.7
P1	A	3.5	160	950	192.7	1078.1
P2	A	41.1	355	950	135.3	1076.4
P3	A	20.1	355	950	160.4	1077.9
O1	A	0.19	750	950	114.5	1074.7
S1950	C	49.2	350	950	417.6	1083.5
S2950	C	50.1	350	950	620.2	1087.3
S3950	C	50.2	350	950	819.9	1089.8
TF5	B	46.0	350	1050	1025.4	1092.6
TF8	B	66.3	350	1050	1081.9	1093.1
S11050	C	49.2	350	1050	409.2	1086.2
S21050	C	50.1	350	1050	614.2	1089.5
S31050	C	50.2	350	1050	801.9	1091.2
S41050	C	49.7	350	1050	987.8	1093.5

Tabela III.

Disperzijske frekvence valenčnega nihanja povezovalnega kisika (ν_s^0) v nekaterih vzorcih. Dobljene so kot maksimumi funkcije dielektričnih izgub za homogeno snov.

vzorec	T_P ($^{\circ}\text{C}$)	ν_s^0 (cm^{-1})
TF3	900	1068.3
TF6	900	1067.6
TF4	950	1070.3
TF7	950	1070.8
TF5	1050	1074.0
TF8	1050	1073.7

Literatura

1. M. Nakamura, Y. Mochizuki and K. Usami, Solid State Communications 50 (1984), 1079-1081
2. W. A. Pliskin, D. R. Kerr, and J. A. Perri, "Thin Glass Films" v Physics of Thin Films, vol. 4, (1967) 257-324
3. Takehiko Kubota and Mototaka Kamoshida, Japanese Journal of Applied Physics 11 (1972), 15-19
4. I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, J. Appl. Phys. 53 (1982), 4166-4172
5. Minoru Nakamura, Ryosaku Konzawa, and Kohji Sakai, Journal of the Electrochemical Society, Solid State Science and Technology 133 (1986) 1167-1171
6. J. P. Hawranek, P. Neelakantan, R. P. Young and R. N. Jones, Spectrochim. Acta 32A, (1976) 85-98
7. D. Y. Smith, "Dispersion Theory, Sum Rules, and Their Application to the Analysis of Optical Data" v Handbook of Optical Constants of Solids, editor Edward D. Palik, Academic Press 1985, str. 35-68
8. M. Klanjšek Gunde, B. Aleksandrov, Applied Spectroscopy 44, 1990, pp 970-974
9. B. J. Mrstik, A. G. Revesz, M. Ancona and H. L. Huges, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 134 (1987) 2020-2027
10. B. Aleksandrov, B. Orel, Kvantitativna analiza intersticijskega kisika silicijevih rezin z FTIR spektroskopijo, MIEL - XVI. jugoslovansko posvetovanje o mikroelektroniki, Zagreb maj 1988, Zbornik referatov str. 17-24

*mag. Marta Klanjšek Gunde, dipl. ing.
Kemijski inštitut Boris Kidrič
Hajdrihova 19, Ljubljana*

*Boris Aleksandrov, dipl. ing.
Brillejeva 4, Ljubljana*

Prispelo: 23.02.1990 Sprejeto: 23.10.1990