

TANKOPLASTNI SILICIJEVI OKSIDI II. INFRARDEČA SPEKTRALNA ANALIZA VPLIVA TERMIČNEGA POPUŠČANJA

Marta Klanjšek Gunde, Boris Aleksandrov

KLJUČNE BESEDE: tanke plasti, oksidne plasti, silicijevi oksidi, CVD oksidi, silicijevi substrati, spektralna analiza, infrardeči spekter, vsebnost nečistoč, poroznost, termično popuščanje

POVZETEK: Oksidne plasti se takoj po depoziciji lahko razlikujejo, tako stehiometrično, kot tudi glede na poroznost in vsebnost vezanih nečistoč. Po termičnem popuščanju pa jih infrardeča spektralna analiza ne loči več od termičnega oksida.

SILICON OXIDE FILMS II. INFRARED SPECTRAL ANALYSIS OF THE THERMAL ANNEALING EFFECT

KEY WORDS: thin films, oxide films, silicon oxides, CVD oxides, silicon substrates, spectral analysis, infrared spectrum, impurity contents, porosity, thermal annealing

ABSTRACT: As deposited silicon oxide films are different by stoichiometry, as well as by the porosity and bonded impurities. After thermal annealing from the infrared point of view the films are indistinguishable from the thermal oxide.

I. UVOD

Pri interakciji elektromagnetnega valovanja s snovjo pride pri infrardečih valovnih dolžinah do selektivne absorpcije energije. Pri tem se povečajo amplitude nihanj posameznih vezi. Obstoje infrardečih spektrov je pogojen z vibracijskimi prehodi v snovi. Ti prehodi so za dano snov tako značilni, da jih je mogoče uporabiti za njeno identifikacijo, ki temelji na položajih, oblikah, številu in relativni intenziteti absorpcijskih trakov v spektru.

Nihanja so v amorfni snovi po svojem značaju komplicirana. Kratek doseg urejenosti strukture onemogoča translacijsko simetrijo. Fazna povezava med dipolnimi momenti, ki so lokalno sicer enakega značaja, se tako v veliki meri izgubi. Nihanja v taki snovi ne tvorijo popolnega valovanja (kot v kristalnih simetrijah), niti niso povsem lokalizirana (kar je značilnost nihanj, ki so vezana na atomsko okolje v bližini nečistoče). Značaj nihanj v amorfni snovi je nekje med obema ekstremnima tipoma. V posamezni absorpciji dominira določeno gibanje v atomskih skupinah, ki ga je mogoče določiti s študijem lastnih vektorjev dinamične matrike, ki je povezana s frekvencami absorpcij v spektru.

Infrardeči spektri vsebujejo podatke o sestavi, prisotnosti nečistoč, trdnosti mreže, poroznosti snovi in podobno. Infrardeča spektralna analiza je bolj selektivna metoda, kot na primer merjenje lomnega količnika v bližnjem infrardečem območju ali pa podatek o jedkalni hitrosti. Razlogi so očitni. Vzroki za razlike, tako v lomnem količniku, kot tudi v jedkalni hitrosti so lahko stehiometrični, pomenijo lahko spremembo poroznosti plasti ali prisotnost nečistoč. V infrardečem spektru pa se naštet

faktorji ne prekrivajo.

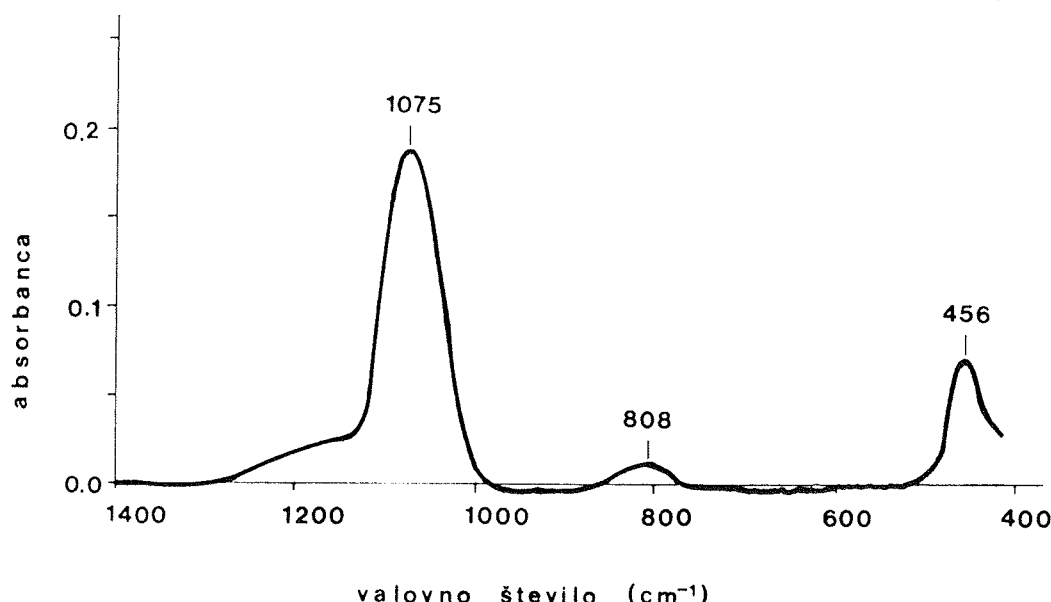
Z uporabo infrardeče spektralne analize smo spremljali zgoščevanje različnih tankoplastnih silicijevih oksidov. Poskušali smo določiti njihovo sestavo in strukturo pred in po termičnem popuščanju.

II. INFRARDEČI SPEKTRI SILICIJEVIH OKSIDOV

Infrardeči spekter silicijevega dioksida (SiO_2) je prikazan na sliki 1. Sestavljen je iz treh absorpcijskih območij:

1250	-	1000 cm^{-1}
950	-	780 cm^{-1}
500	-	400 cm^{-1}

Te absorpcije predstavljajo osnovna nihanja amorfnega silicijevega dioksida. Kvalitativno enako se pojavljajo v vseh njegovih amorfih različicah (tanka plast, okensko steklo, ...). Za njihov opis navajamo notacijo v skladu z izračuni Bella in sodelavcev,¹ ki jo uporabljajo tudi poznejše publikacije.^{2,3} Tri značilne trakove je mogoče povezati s tremi normalnimi nihanji povezovalnega kisika: valenčno nihanje (bond stretching), ravninsko deformacijsko nihanje (bond bending) in izvenravninsko deformacijsko nihanje (bond rocking). V absorpcijskem območju 1250 - 1000 cm^{-1} dominira valenčno nihanje. Povezovalni kisik se giblje nasproti sosednjemu siliciju v smeri paralelno z linijo Si-Si. Ravninsko deformacijsko nihanje povezovalnega kisika tvori trak okoli 800 cm^{-1} . Kisik se giblje v ravnini Si-O-Si in sicer približno pravokotno na Si-Si linijo. V dolgovalovni absorpciji (okoli 450



Slika 1: Infrardeči spekter silicijevega dioksida. Plast je zrastle v difuzijski peči (termični oksid) pri temperaturi 750°C v ambientu $H_2 + O_2$. Hitrost depozicije je znašala 0.19 nm/min. Debelina plasti je 114.4 ± 0.5 nm (določena elipsometrično).

cm^{-1}) se kisik ziblje pravokotno na Si-O-Si ravnino - to je izvenravninsko deformacijsko nihanje.

Iz infrardečih spektrov SiO_x je mogoče sklepati tudi o vsebnosti nečistoč. V nekaterih oksidih se pojavljajo silanolne skupine (trak na približno 3650 cm^{-1}) in absorbirana voda (širok trak okoli 3400 cm^{-1}).⁴ Pomanjkanje kisika (atomsko razmerje O/Si manjše od 2) povzroča trak na 870 cm^{-1} , ki ga pripisujejo prisotnosti Si-(SiO_3) tetraedrov.⁵

III. MERITVE IN REZULTATI

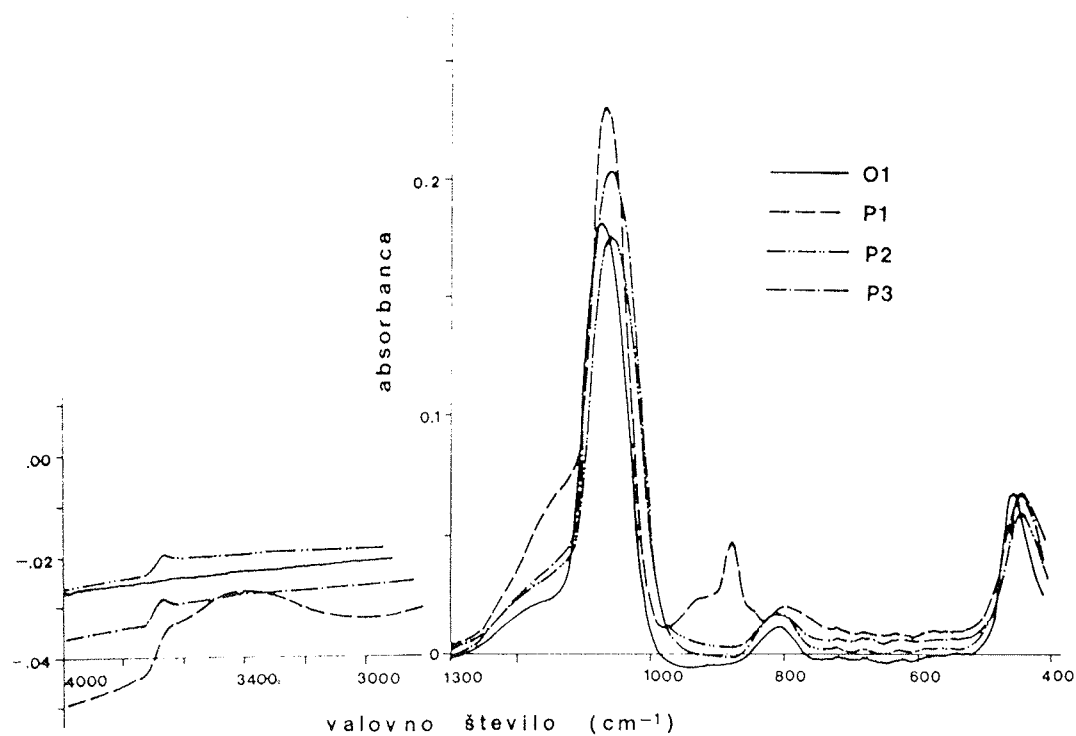
Plasti so bile nanešene na 0.52 mm debele obojestransko polirane silicijeve substrate, ki so bili odrezani v kristalni ravnini $<100>$ od istega monokristala tipa n, narejenega po metodi Czochralskega v tovarni Iskra Polprevodniki, Trbovlje. Upornost rezin je bila 10 Ω cm, koncentracija intersticijskega kisika, izmerjena po IR metodi⁶ pa $5.7 \times 10^{17}/cm^3$. Obravnavali smo štiri vzorce silicijevih oksidov. Trije so bili nanešeni v CVD tehniki (oznake P1, P2 in P3), eden pa je zrastle v difuzijski peči (oznaka O1). Takoj po depoziciji smo z elipsometrom izmerili debelino in lomni količnik plasti pri valovni dolžini He-Ne laserja (632.8 nm). Podatki so zbrani v tabeli I. Polovičke rezin smo pojedkali do gole Si rezine. Na celotnem srednjem IR območju (4000 - 400 cm^{-1}) smo posneli transmissijske spektre oksida na substratu in spektre pripadajočih pojedkanih rezin. Od spektra plasti na substratu (v absorbančnih enotah) smo odšteli spekter substrata. Spektri oksidnih plasti po depoziciji (odšteti spektri) so prikazani na sliki 2.

Dejstvo, da je način priprave plasti različen, je najlažje razbrati iz oblike spektrov v področju med 3800 in 2800 cm^{-1} . Spektri CVD oksidov (P1, P2 in P3) vsebujejo

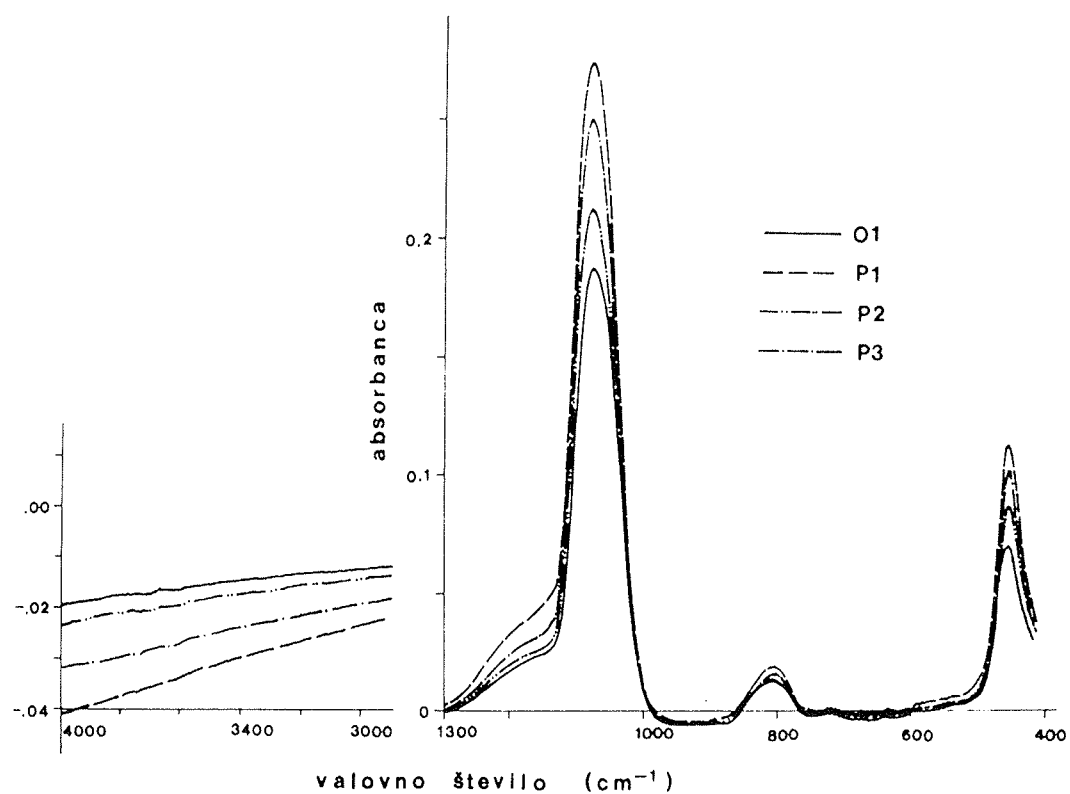
silanolne grupe SiOH (trak na 3650 cm^{-1}). Absorbirana in vezana voda je jasno vidna le na spektru vzorca P1. Spekter termičnega oksida (O1) v tem spektralnem področju nima absorbcij. Pod 1500 cm^{-1} imajo spektri značilno obliko spektra silicijevega dioksida, od katere odstopa le vzorec P1. V njegovem spektru se v področju med 1000 in 820 cm^{-1} pojavljajo trakovi, ki za SiO_2 niso značilni. Trak z maksimumom na 880 cm^{-1} pripisujemo nihanju Si_2O_3 skupine, šibkejša in širša absorbcija z vrhom na približno 930 cm^{-1} pa je verjetno posledica vezane hidroksilne skupine (nihanje SiOH skupine).⁴ CVD oksid z oznako P1 je bil nanešen pri sorazmerno nizki temperaturi (glej Tabelo I) in je poleg silanolnih skupin vezal tudi veliko vode. Zaradi prisotnosti traku na 880 cm^{-1} sklepamo, da ima ta oksidna plast atomsko razmerje O/Si manjše od 2. Preostala dva CVD oksida sta bila nanešena pri višji temperaturi. To je najverjetnejši razlog za to, da vsebujeta bistveno manj (ali pa sploh ne) absorbirane vode. OH-ioni pa so se v strukturo kljub vsemu vezali. Dokaz za to je nihanje SiOH skupine na 3650 cm^{-1} .

Absorpcijski trak pri 800 cm^{-1} se pri vzorcih P2 in P3 ne razlikuje od ustreznega pri termičnem oksidu (O1). Oblika in položaj dolgovalovne absorbcije (na približno 450 cm^{-1}) je pri termičnem oksidu različna od enako ležečih absorbcij pri vseh treh CVD oksidih. Trak ima maksimum na najvišjem valovnem številu in je tudi najožji pri termičnem oksidu - vzorec O1. Enaka trditev velja tudi za najmočnejšo absorbcijo v spektru (valenčno nihanje na približno 1070 cm^{-1}). Zaradi odvisnosti trakov od debeline plasti je kaj več o vezeh od tu nemogoče sklepati.

Vse štiri vzorce smo termično popuščali pri temperaturi 950°C v dušikovi atmosferi. Čas popuščanja je znašal 15 minut. Tako kot neposredno po depoziciji, smo tudi sedaj izmerili lomni količnik in debelino plasti. Vrednosti



Slika 2: Infrardeči spektri različno pripravljenih silicijevih oksidov takoj po depoziciji.



Slika 3: Infrardeči spektri različno pripravljenih silicijevih oksidov po temperaturnem popuščanju.

	depozicija			po depoziciji		po popuščanju		
	O ₂ :SiH ₄	T _D	h _D	d (nm)	n	d (nm)	n	Δd
P1	1.5	160	3.5	221.2	1.433	192.7	1.418	13
P2	12	355	41.1	141.8	1.451	135.3	1.456	5
P3	3	355	20.1	168.1	1.448	160.4	1.460	5
O1		750	0.19	114.4	1.464	114.5	1.465	0

Tabela I: Podatki o vzorcih; način priprave vzorca, razmerje pretočnih plinov O₂ in SiH₄ za CVD okside, temperatura depozicije (T_D, v °C) in hitrost depozicije (h_D, v nm/min) ter rezultati elipsometričnih meritev: debelina oksidne plasti (d) in lomni količnik (n) takoj po depoziciji in po termičnem popuščanju. Podano je tudi relativno zmanjšanje debeline oksidne plasti zaradi termičnega popuščanja (Δd, v %).

po depoziciji:										
	ν _s	I _s	w _s	ν _b	I _b	w _b	ν _r	I _r	w _r	I _s : I _b : I _r
O1	1074	187	75	807	14	61	456	68	56	100 : 7 : 37
P1	1069	221	64	798	7	58	444	57	96	100 : 3 : 26
P2	1061	169	82	811	13	62	445	52	135	100 : 8 : 31
P3	1061	202	83	811	17	63	445	64	89	100 : 8 : 32

po termičnem popuščanju:										
	ν _s	I _s	w _s	ν _b	I _b	w _b	ν _r	I _r	w _r	I _s : I _b : I _r
O1	1075	190	75	808	14	63	456	70	55	100 : 7 : 37
P1	1078	276	75	808	21	63	456	106	43	100 : 8 : 39
P2	1076	215	74	808	16	61	456	78	43	100 : 7 : 37
P3	1078	254	74	807	19	62	456	96	43	100 : 7 : 38

Tabela II: Položaji (ν, cm⁻¹), intenzitete (I, tisočine absorbančnih enot) in razpolovne širine (w, cm⁻¹) za valenčno nihanje (indeks s), ravninsko deformacijsko nihanje (indeks b) in izvenravninsko deformacijsko nihanje (indeks r) takoj po depoziciji in po termičnem popuščanju. Podano je tudi razmerje intenzitet.

so podane v tabeli I. Vse CVD plasti so se zgostile, kar sklepamo iz zmanjšanja njihove debeline. Procentualno se je najbolj zgostil vzorec P1, najmanj P3. Za vzorca P1 in P2 smo izmerili manjši lomni količnik, kot pred popuščanjem, za P3 pa večjega. Pri termičnem oksidu v okviru eksperimentalne natančnosti nismo zabeležili sprememb. Tako kot neposredno po depoziciji plasti, smo tudi sedaj posneli IR spektre. Prikazani so na sliki 3. Spektri vseh vzorcev so kvalitativno enaki. Vsi so sestavljeni iz treh absorpcijskih trakov z enakim medsebojnim razmerjem intenzitet. Ekvivalentni trakovi imajo pri vseh spektrih enake, tako oblike, kot tudi širine. Položaji trakov se med vzorci le malo razlikujejo. Odvisnost položaja od debeline je najbolj opazna pri najmočnejši absorpciji - valenčnemu nihanju povezovalnega kisika. Podatki o položajih, intenzitetah in razpolovnih širinah vseh treh absorpcijskih trakov povezovalnega kisika takoj po depoziciji in po termičnem popuščanju so zbrani v tabeli II.

Sklepamo lahko, da imajo vsi popuščani vzorci sestavo SiO₂ in tako strukturo, ki je neločljivo podobna strukturi termičnega oksida. Termično popuščanje je povzročilo popolno dehidracijo in lokalno strukturno preureditev v smeri podobnosti strukture s strukturo termičnega oksida. Pri termičnem oksidu so efekti popuščanja s stališča infrardeče analize nerazpoznavni.

Edini podatek, ki izstopa iz sicer enotne sheme analize, je lomni količnik vzorca P1 (glej tabelo I). Po termičnem popuščanju bi pričakovali, da se lomni količnik plasti

kvečjemu poveča (tako kot za ostale vzorce), ne pa zmanjša. Razlog za to bi bilo lahko povečanje poroznosti strukture zaradi dehidracije, vendar dokazov za to nimamo dovolj.

LITERATURA

1. R. J. Bell, N. F. Bird and P. Dean, J. Phys. C 1 (1968), 299-303
2. J. Wong, J. Non-Crystalline Solids 20 (1976) 83-100
3. I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, J. Appl. Phys. 53 (1982) 4166-4172
4. W. A. Pliskin, D. R. Kerr, and A. Perri, "Thin Glass Films" v Physics of Thin Films, vol. 4 (1967), 257-324
5. M. Nakamura, Y. Mochizuki and K. Usami, Solid State Communications 50 (1984), 1097-1081
6. 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, dip. ing.
Kemijski inštitut Boris Kidrič
Hajdrihova 19, 61000 Ljubljana

Boris Aleksandrov, dipl. ing.
Brillejeva 4, 61000 Ljubljana

Prispelo: 23. 2. 1990 Sprejeto: 10. 5. 1990