

TANKOPLASTNI SILICIJEVI OKSIDI I. SPLOŠNE LASTNOSTI

Marta Klanjšek Gunde

KLJUČNE BESEDE: tanke plasti, silicijevi oksidi, termična oksidacija, termično popuščanje, formiranje oksidov, struktura plasti, fizikalne lastnosti, kemijske lastnosti, nečistoče

POVZETEK: Primerjava naravnih in umetno tvorjenih oblik silicijevih oksidov kaže sistematske razlike med lastnostmi amorfni in kristalnih oblik. Posebej zanimive so tiste lastnosti, ki jih je mogoče povezati z atomskim razmerjem O/Si.

SILICON OXIDE FILMS I. GENERAL PROPERTIES

KEY WORDS: thin films, silicon oxides, thermal oxidation, thermal annealing, oxide formation, film structure, physical properties, chemical properties, impurities

ABSTRACT: The comparison of natural and artificial silicon oxides shows systematical differences in general properties of amorphous and crystalline forms. The properties of amorphous oxides related to oxygen/silicon atomic ratio are of most interest.

1. UVOD

Tanke plasti anorganskih stekel uporabljamo v različnih vejah moderne tehnologije. Tako so v polprevodniški industriji praktično nepogrešljive za difuzijsko maskiranje, izolacijo in površinsko pasivacijo ter kot dielektrični material v različnih mikroelektronskih napravah. Pogosto se pojavljajo kot sestavni del interferenčnih skladov za fototermično ali pa fotoelektrično pretvorbo sončnega sevanja. V optičnih sistemih imajo funkcijo zaščitne plasti, lahko pa služijo tudi kot antirefleksni nanos. Poznavanje njihovih lastnosti je prineslo tudi velik napredek v astrofiziki pri raziskavah medzvezdnega prahu. Med najbolj razširjenimi predstavniki anorganskih stekel so silicijev oksid, silicijev nitrid in razna mešana (večkomponentna) stekla kot silicijev oksinitrid, fosfosilikatno steklo (PSG), borosilikatno steklo (BSG), aluminosilikatno steklo, borofosfosilikatno steklo (BPSG), boroaluminosilikatno steklo, cinkborosilikatno steklo in podobno. Osnovna sestavina vseh je silicij, nepogrešljiva dodatka sta bodisi kisik ali pa dušik, ostale primesi pa še dodatno spremenijo lastnosti materiala.

Silicijev oksid je najenostavnejša oblika stekla in tudi sestavni del večine mešanih stekel. Zato predstavlja študij njegovih lastnosti osnovo za razumevanje lastnosti celotne skupine materialov. Splošne lastnosti silicijevih oksidov so v literaturi sorazmerno dobro poznane. Za uvod v analizo tankih plasti silicijevih oksidov na rezinah monokristalnega silicija sem zbrala nekaj podatkov iz literature.

2. SESTAVA IN STRUKTURA

V naravi je silicijev oksid povečini razširjen v obliki dioksida v kristalizirani (na primer kremen, kristobalit, tridimit, koezit) pa tudi v amorfni obliki (opal). Silicijevi oksidi, tvorjeni v laboratoriju, kondenzirajo v amorfne plasti, ki so geometrijsko in kemijsko neurejene. Označujemo jih s formulo SiO_x . Razmerje med številom silicijevih in kisikovih atomov (x) se giblje med 0 (amorfni silicij) in 2 (silicijev dioksid). Striktno se le oblika SiO_2 imenuje steklo (vitreous silica, fused silica, glass).

Čeprav so plasti amorfne, v njih obstaja urejenost kratkega dosega. To urejenost vsebuje tetraeder, ki je osnovni gradnik strukture silicijevih oksidov. Zastopanost kisikovih atomov na račun silicijevih po ogljiščih tetraedrov odloča o atomskem razmerju O/Si.

V literaturi se pojavljata dva modela za popis vezi v SiO_x , model mešanice (mixture model) in statistični model (random bonding model)¹. Po modelu mešanice so vse oblike SiO_x sestavljene iz različno uteženih sestavnih delov Si in SiO_2 . V strukturi sta tako zastopani le dve vrsti tetraedrov: Si-(Si_4) in Si-(O_4). V statističnem modelu je možnih pet različnih tetraedrov: Si-($\text{Si}_y\text{O}_{4-y}$), $y = 0, 1, 2, 3, 4$. V tabeli I vidimo porazdelitev tipov tetraedrov za dve izbrani atomski razmerji O/Si.

Raziskave kažejo nesporno prednost statističnega modela pred modelom mešanice.^{1,2} Poljubna kompozicija SiO_x ni enostavna mešanica amorfne silicija in silicijevega dioksida, ampak gre za statistično mešanico Si-Si in Si-O vezi na atomski skali.

TABELA I

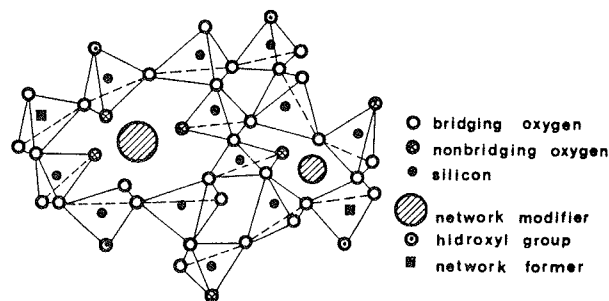
Zastopanost tetraedrov v SiO_{1.5} in SiO po modelu mešanice (mixture model - m.m.) in po statističnem modelu (random bonding model - r.b.m.)¹.

tetraeder	SiO _{1.5}		SiO	
	m.m.	r.b.m.	m.m.	r.b.m.
Si-(O ₄)	0.7500	0.3164	0.5000	0.0625
Si-(SiO ₃)	--	0.4219	--	0.2500
Si-(Si ₂ O ₂)	--	0.2109	--	0.3750
Si-(Si ₃ O)	--	0.0469	--	0.2500
Si-(Si ₄)	0.2500	0.0039	0.5000	0.0625

Končna struktura oksidne plasti se formira s povezovanjem tetraedrov v mrežo. Kot primer dobro služi struktura silicijevega dioksida.³ Sestavljajo ga tetraedri Si-(O₄), medsebojno povezani prek skupnih oglišč. V kristalni obliki SiO₂ so vsi kisiki povezovalni, v amorfni pa nekateri med njimi stojijo prosto. Čim večje je razmerje med številom povezovalnih in prostih (nepovezanih) kisikov, tem boljša je trdnost (kohezivnost) plasti. Z večanjem števila nepovezanih kisikov postaja struktura vedno bolj odprta, hkrati pa se manjša tudi gostota plasti. Tako imajo amorfni oksidi v splošnem manjšo gostoto kot njihove kristalne oblike. Odprta struktura omogoča tudi veliko verjetnost za vdor nečistoč. Tako poznamo medmrežne (intersticialne) in mrežne (substitucijske) nečistoče. Na medmrežna stanja se vrivajo predvsem oksidi kalija, natrija, barija in svinca. Kovinski ion odda svoj kisik mreži - namesto prvotno povezovalnega kisika tako nastaneta dva nepovezovalna kisika. Poroznost strukture se močno poveča. Kovinski oksidi sami ne tvorijo steklaste strukture ("network modifiers"). Substitucijske nečistoče se vežejo neposredno v mrežo in v tetraedrih izpodrivajo silicij. Nečistoče tega tipa so same na sebi sposobne tvoriti steklasto strukturo ("network formers"). Najpomembnejša kandidata sta iona B³⁺ in P⁵⁺. Drugo število prostih elektronov v spremenjenem tetraedru povzroči spremembo števila povezovalnih kisikov - spremembo v jakosti mreže. Substitucijske nečistoče tako močno spremenijo lastnosti oksida, da že pri zelo majhnih vsebnostih govorimo o mešanih steklih (npr. PSG, BSG, BPSG, ...).

Zelo pogosta nečistoča v silicijevih oksidih je voda. Vnos je mogoč bodisi neposredno iz atmosfere, bodisi med procesom depozicije. Vodna para se kombinira s povezovalnim kisikom in formira stabilno nepovezovalno hidroksilno skupino (OH-).

Shematski prikaz strukture silicijevega dioksida prikazuje slika 1.



Slika 1: Shematski prikaz strukture silicijevega dioksida³

3. PRIPRAVA IN NEKATERE LASTNOSTI

Natančnega opisa tehnik priprave v tem prispevku ne bomo obravnavali, omejimo se le na informativni pregled.

Veliko (in nenehno naraščajoče) število različnih načinov priprave delimo v dve veliki skupini^{3,4}:

- (1) **rast plasti** zaradi interakcije zgornjih plasti substrata z delci, ki v obliki pare zapolnjujejo njegovo okolico in
- (2) **formiranje tanke plasti**, kjer ne pride do spremembe v substratu.

V prvo skupino sodi termična oksidacija substrata in različni difuzijski procesi, v drugo pa nalaganje plasti na substratu zaradi:

- (a) kemijskih reakcij ustreznih substanc v plinski fazi (CVD, chemical vapor deposition) in
- (b) delcev, ki so fizično ločeni od izvora, formirani v plin in prenešeni prek področja z zmanjšanim tlakom do substrata, kjer poteče kondenzacija (PVD, physical vapor deposition).

Lastnosti tankoplastnih silicijevih oksidov so v prvi vrsti odvisne od njihove priprave.

Oksidi, nastali s termično oksidacijo so po kemijskih in fizikalnih lastnostih zelo podobni vlečenemu steklu.⁴ Proces poteče na monokristalu silicija običajno do konca in nastanejo oksidi tipa SiO₂. Plast oksida, najbližja substratu, ima visoko vsebnost koezita, to je kristaliničnega polimorfa SiO₂. Na povečano urejenost vpliva silicijev substrat - rast je podobna epitaksialni. Končno stanje oksida je rezultat strukturne preureditve v smeri pravokotno na plast.⁵ V tem iščemo vzroke za sicer majhne razlike med lastnostmi termičnega oksida in vlečenega stekla.

Formirani oksidi (nanešeni s katero izmed tehnik druge glavne skupine) imajo lahko katerokoli kompozicijo med Si in SiO₂. Gre za mešanice na atomski skali, ki imajo povečini slabo določeno stehiometrijo in niso v termodinamskem ravnovesju. Glavni faktor, ki vpliva na primanjkljaj kisika je temperatura substrata.

Nekatere splošne lastnosti je mogoče povezati z atomskim razmerjem O/Si. V prvi vrsti so to gostota, lomni količnik, prosojnost oksida za vidno in ultravijoličasto svetlobo ter jedkalna hitrost.

Gostota je ena izmed osnovnih fizikalnih lastnosti snovi in je posledica njene dejanske strukture. Večja gostota je povezana z gostejšo strukturo. Pri silicijevih oksidih je možno zelo veliko strukturnih variacij. Kristalne oblike imajo zaprto strukturo in se med seboj razlikujejo po kristalni simetriji. Najgostejši kristal silicijevega dioksida je stihovit, visokotlačna modifikacija, ki odstopa tudi od sicer skupnega gradbenega principa silicijevih oksidov. Osnovni gradniki strukture stihovita so Si-O₆ oktaedri, gostota pa je skoraj dvakrat večja od gostote ostalih njegovih kristalnih polimorfov. Gostota naravne amorfne oblike silicijevega dioksida (opal) je manjša od gostote kristalnih oblik. Podatki o gostoti tankoplastnih silicijevih oksidov so v literaturi zelo redki. Vendar drži, da so njihove gostote manjše od gostot kristalnih oblik. V tabeli II je zbranih nekaj literaturnih podatkov.

TABELA II.

Gostote nekaterih oblik silicijevih oksidov pri dani temperaturi T - literaturni podatki. Kjer temperatura v tabeli ni navedena, v literaturi ni posebej specificirana.

opis oksida	gostota (g/cm ³)	T(°C)	lit.
stishovite	4.2874±0.0026	*	(6)
α-quarz	2.6483±0.0001	25	(6)
quarz	2.66		(7)
α-kristobalite	2.3344±0.0030	25	(6)
coesite	2.9110	25	(6)
α-tridimite	2.3		(7)
dioxide, opal (amorphous)	2.17 - 2.20		(6)
fused silica	2.2	25	(7)
pyrex glass	2.32	25	(7)
monoxide	2.13		(6)
silica, fused transparent	2.21		(6)
silica, translucent	2.07		(6)
thermally grown SiO ₂	2.22	22	(8)
CVD SiO _x as deposited	2.03±0.05	22	(9)

* x-Ray density

Razmerje hitrosti elektromagnetnega valovanja v vakuumu in v snovi je **lomni količnik** snovi. Splošno vzeto je njegova vrednost spektralno odvisna. Pri tehničnih aplikacijah se običajno navaja vrednost lomnega količnika v delu spektra, ki je frekvenčno dosti više od absorbcij na atomskem in molekularnem nivoju. Za dielektrične nanose običajno navajajo bližnje infrardeče območje (500-1500 nm). Tu je imaginarni del optične konstante teh materialov manjši od 10⁻⁶, realni del pa se le malo spreminja.^{10,11} Splošno velja, da je večji lomni količnik v tem delu spektra povezan z manjšim atomskim razmerjem O/Si. Lomni količnik oksidov sicer enako stehiometrijo pa je lahko kljub temu različen. Razlog je

poroznost plasti, ki zmanjša lomni količnik. Literaturni podatki za nekatere silicijeve okside so podani v tabeli III.

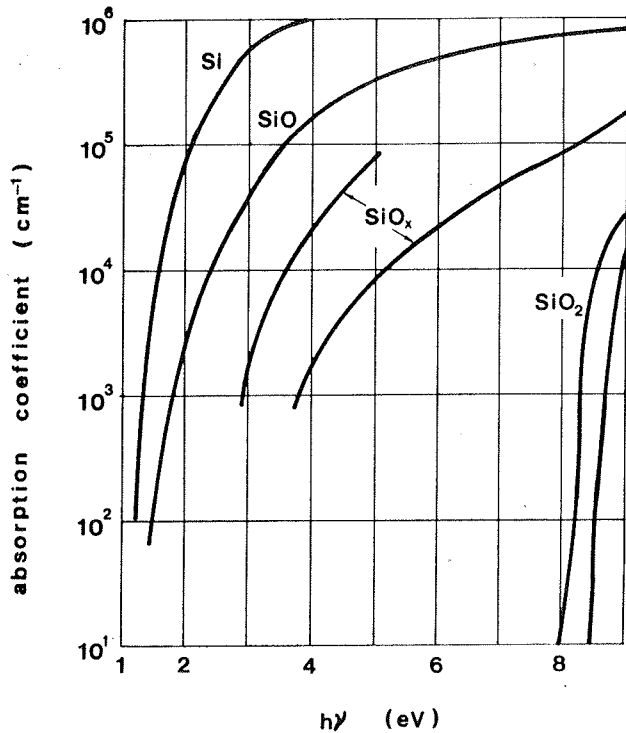
TABELA III.

Literaturni podatki za lomne količnike silicijevih oksidov. Valovne dolžine (v nm) so podane v oklepajih.

	lit	lomni količnik (val. dolžina)		
Si		4.36	4.22	3.57
amorfni silicij	(12)	(563.6)	(629.5)	(1127)
SiO		1.994	1.969	1.87
nekristaliničen	(13)	(563.6)	(619.9)	(1000)
SiO ₂		1.46008	1.45671	1.44888
steklo (glass)	(14)	(546.07)	(643.8)	(1128.7)
SiO ₂		1.462		
termični oksid	(4)	(546.1)		
SiO ₂		1.467-1.479		
rf sputtering	(4)	(546.1)		
SiO ₂			1.4573	1.4475
fused quartz	(11)		(632.8)	(1277.5)
SiO ₂			1.4580	1.4481
HIPOX (term. oksid)	(11)		(632.8)	(1277.5)
SiO ₂			1.4484	1.4385
p-glass 0 % P	(11)		(632.8)	(1277.5)
SiO ₂		1.526	1.522	1.510
okensko steklo	(15)	(540)	(630)	(1300)

Prosojnost oksida za vidno in ultravijolično svetlobo je povezana z atomskim razmerjem O/Si. Položaj absorpcijske meje se z večanjem tega razmerja pomika proti manjšim valovnim dolžinam (večjim frekvencam). Skrajni meji pomika sta absorpcijska meja amorfne silicija na eni in silicijevega dioksida na drugi strani. Tako amorfni silicij absorbira svetlobo celotnega ultravijoličnega in vidnega področja, absorpcijska meja pa pade v bližnje infrardeče področje. Silicijev dioksid pa je prepusten čez vidno in še daleč v ultravijolično področje, kjer absorpcijski koeficient hitro naraste. Absorpcijske meje oksidov SiO_x z 0<x<2 zasedajo vmesne valovne dolžine. Absorpcijske koeficiente silicijevih oksidov z različno stehiometrijo prikazuje slika 2.¹

Jedkalna hitrost je enostaven test lastnosti in kompozicije SiO_x. Jedkanje poteka v razredčeni HF kislini. Manjšanje atomskega razmerja O/Si je povezano s počasnejšim jedkanjem. Vendar pa primanjkljaj kisika ni edini faktor, ki vpliva na hitrost jedkanja. Nanjo vplivata tudi napetost in poroznost plasti. Vsebnost svina, bora ali fosforja v oksidni plasti pospeši jedkanje, aluminij pa ga upočasni.⁴



Slika 2: Spektralna odvisnost absorpcijskih koeficientov amorfnih silicijevih oksidov. Na skrajni desni strani je prikazana tudi ustrezna krivulja za kristaliničen silisijev dioksid

Pomembna lastnost tankoplastnih nanosov je **sposobnost zgoščevanja**. Omogoča ga visoka temperatura (višja od temperature depozicije). Postopek običajno imenujemo **termično popuščanje**. V segretem oksidu pride do dehidracije in do lokalne strukturne preureditve. Hidroksilne skupine, ki so onemogočale medsebojno povezanost tetraedrov, izhlapijo v obliki vode. Stopnja polimerizacije se poveča, kar zmanjša odprtost strukture. Končni efekt je zgoščena plast. Efekt je mogoče preprosto prikazati z zmanjšanjem debeline plasti. Ta se zmanjša tudi pri oksidih, ki neposredno po depoziciji niso vsebovali OH- ionov.

LITERATURA

1. Herbert R. Philipp, Journal of Non-Crystalline Solids 8-10 (1972), 627-632
2. M. Nakamura, Y. Mochizuki and K. Usami, Solid State Communications 50 (1984), 1079-1081
3. Stanley Wolf and Richard N. Tauber: Silicon Processing for the VLSI Era, Volume 1: Process Technology, Lattice Press, Sunset Beach, California (1986), 109-241
4. W. A. Pliskin, D. R. Kerr, and A. Perri, "Thin Glass Films" v Physics of Thin Films, vol. 4 (1967), 257-324
5. B. J. Mrstik, A. G. Revesz, M. Ancona and H. L. Hughes, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 134 (1987) 2020-2027
6. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition 1974-1975, Editor Robert C. Weast, Ph.D. CRC Press, Cleveland, Ohio 44128
7. American Institute of Physics Handbook, Third Edition Coordinating Editor Dwight E. Gray, Ph.D. McGraw-Hill Classic Handbook Reissue, 1982 Reissue
8. Naoyuki Nagasima, Japan J. Appl. Phys. 9 (1970) 879-888
9. Naoyuki Nagasima, J. Appl. Phys. 43 (1972) 3378-3386
10. W. A. Pliskin, J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology, 134 (1987) 2819-2826
11. H. J. Lee, C. H. Henry, K. J. Orlowsky, R. F. Kazarinov, and T. Y. Kometani, Applied Optics 27 (1988), 4104-4109
12. H. Piller v Handbook of Optical Constants of Solids, editor Edward D. Palik, Academic Press, INC, Orlando 1985, 719-748
13. H. R. Philipp v Handbook of Optical Constants of Solids, editor Edward D. Palik, Academic Press, INC, Orlando 1985, 765-770
14. H. R. Philipp v Handbook of Optical Constants of Solids, editor Edward D. Palik, Academic Press, INC, Orlando 1985, 749-764
15. M. Rubin, Solar Energy Materials 12 (1985) 275-288

Mag. Marta Klanjšek Gunde, dipl. ing.
Kemijski Inštitut Boris Kidrič
Hajdrihova 19
61000 Ljubljana

Prispelo: 23. 02. 1990 Sprejeto 10. 05. 1990