

УДК 546.814 + 539.23

*В. Г. ЗАРАПИН, В. Г. ЛУГИН, А. В. БЕРЕЗНЯЦКИЙ,
И. М. ЖАРСКИЙ*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ТОНКИХ ОЛОВЯННЫХ ПЛЕНОК

Тонкопленочные металлооксидные полупроводники применяются в микроэлектронике, оптике, машино- и приборостроении. Интерес к указанным материалам вызван возможностью получения многофункциональных полупроводниковых покрытий с широким спектром электрофизических свойств.

Наиболее широко используемым металлооксидным полупроводником является диоксид олова, интенсивные исследования свойств которого в последнее время обусловлены его применением в качестве чувствительных элементов химических сенсоров [1].

Одним из методов получения тонкопленочных оксидно-оловянных покрытий является метод термического окисления слоя металлического олова [2] в изотермических [3] и неизотермических условиях [4, 5]. Данный метод позволяет управлять электрофизическими и структурными свойствами получаемых покрытий путем выбора температурных и временных режимов термообработки.

Цель настоящей работы — исследование изменений структурных и электрофизических параметров, происходящих при неизотермическом окислении тонких оловянных пленок, а также изучение структуры и химического состава оксидно-оловянных пленок, полученных термическим окислением.

Методика эксперимента. Пленки металлического олова получали методом магнетронного распыления оловянной мишени («чда») на установке ВУП-5М. В качестве газа-травителя использовали аргон, давление которого в процессе напыления поддерживалось $\sim 0,1-1,0$ Па. Распыление мишени осуществляли при ускоряющем напряжении 0,5 кВ, ток разряда составлял 0,15 А. В качестве подложек были использованы монокристаллический кремний, покрытый эпитаксиальным слоем изолирующего SiO_2 , и слюда (мусковит). Перед напылением подложки отмывали в этиловом спирте (ректификат). Температура подложек в процессе напыления составляла 20 °С.

Изучение изменения электрического сопротивления пленок олова в процессе их неизотермического окисления проводили в печи СНОЛ-1,6 (нагрев осуществляли от 20 до 600 °С) при различных режимах подъема температуры. Электрический контакт с пленкой выполняли посредством двух пленочных платиновых электродов и прижимных электродов из титана, покрытого платиной (для избежания окисления поверхности титановых электродов). Значение температуры в печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой.

Изменение фазового и гранулометрического состава пленок в процессе окисления контролировали методом электронной дифракции и изучением микроструктуры на просвет на трансмиссионном электронном микроскопе Н-800 (Hitachi). Для проведения электронографических исследований пленки осаждали на скол монокристалла NaCl и подвергали окислению до определенной температуры. Микрорельеф поверхности окисленных пленок на различных подложках и толщину пленок на сколах изучали с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения S-806 (Hitachi).

Элементный состав пленок SnO_x , сформированных неизотермическим окислением, изучали методом оже-электронной спектроскопии с использованием сканирующего оже-спектрометра РН1-660 (Perkin Elmer). При анализе поверхности пленок локальность по глубине составляла 3 нм. Распределение элементов по глубине получали путем распыления слоев пленки ионами аргона энергией 3,5 кэВ с периодической регистрацией оже-электронов.

Химический состав и состояние элементов поверхности пленок исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с помощью электронного спектрометра ЭС 2401.

Результаты и их обсуждение. Установлено, что пленки металлического олова толщиной ~ 60 нм, полученные магнетронным распылением и осажденные на подложку, находящуюся при температуре ~ 20 °С, представляют собой поликристаллическое β -Sn с удельным сопротивлением $0,2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ на слюдяной подложке и $0,07 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ на подложке Si/SiO₂.

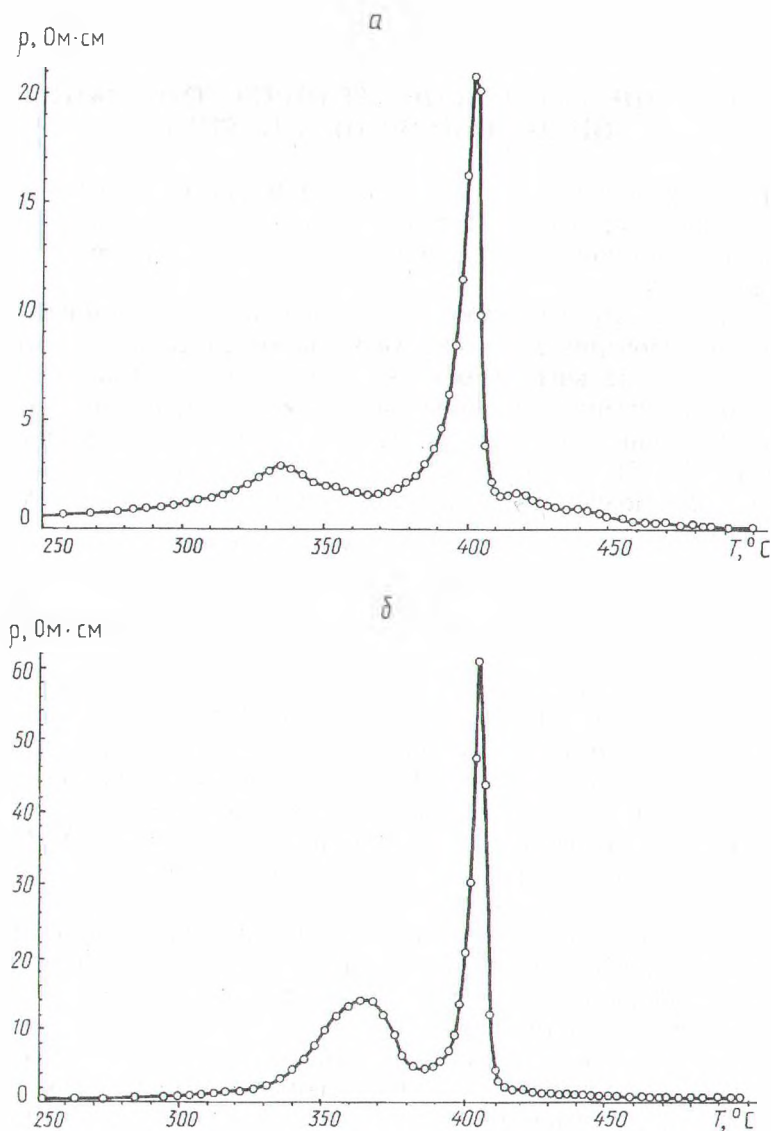


Рис. 1. Изменение удельного сопротивления тонкой оловянной пленки в процессе ее термического окисления на различных подложках: *а* – слюда; *б* – Si/SiO₂

На рис. 1 показаны зависимости изменения удельного сопротивления пленок олова в процессе их неизотермического окисления. Время нагрева печи от 20 до 500 °С составляло 40 мин. Дифракционные картины и микрофотографии, полученные на просвет от пленок, окисленных при различных температурах, а также микрофотографии поверхности окисленных пленок приведены на рис. 2. Фазовый и гранулометрический состав пленок для различных температурных интервалов процесса окисления дан в таблице.

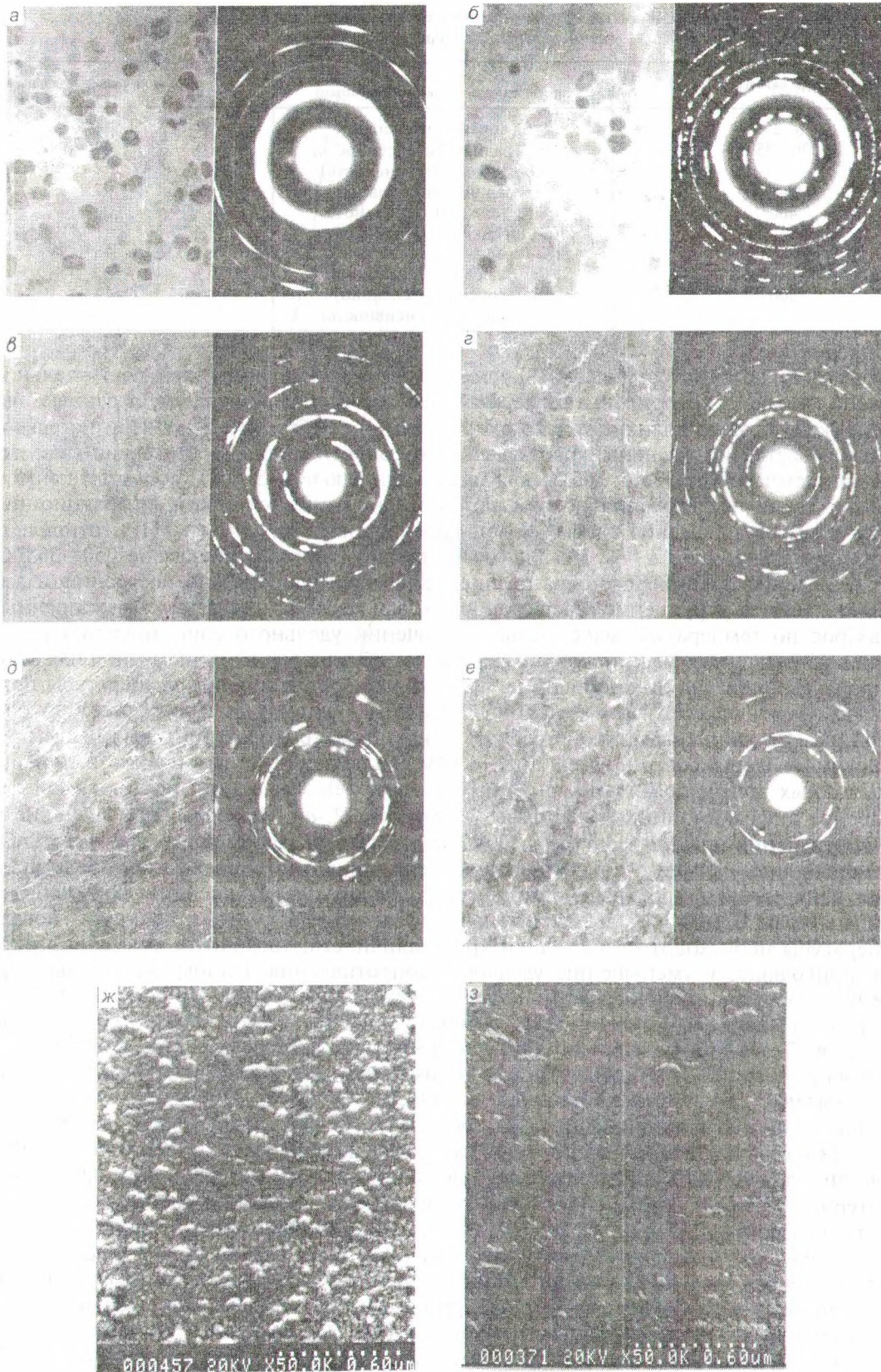


Рис. 2. Дифрактограммы и микрофотографии, полученные на просвет ($\times 140\ 000$) от пленок олова (а) и пленок, окисленных при различных температурах (б — 350 °C; в — 380; г — 400; д — 450; е — 500 °C). Микрофотографии поверхности окисленных пленок на слюде (ж) и на Si/SiO₂ (з), $\times 25000$

Фазовый и гранулометрический состав пленок для различных температурных интервалов окисления

Температура окисления, °С	Фазовый состав пленки (интенсивность дифракционных колец)	Средний размер зерна, нм
До 250 330—350	β -Sn (очень интенсивно)	16
	β -Sn (средняя интенсивность) SnO (слабая интенсивность)	22
360—390 400	SnO (средняя интенсивность) SnO (очень интенсивно)	27
	SnO ₂ (средняя интенсивность) SnO (средняя интенсивность)	26
420—450 500	Sn ₂ O ₃ (слабая интенсивность) SnO ₂ (очень интенсивно)	18
	SnO (слабая интенсивность)	14

При нагреве до температуры 250 °С происходит плавный линейный рост удельного сопротивления пленок, которые имеют характерный металлический блеск, а данные электронографии указывают на наличие только одной фазы — β - Sn (рис. 2, а). При нагреве свыше 250 °С наблюдается интенсивный рост удельного сопротивления, достигающий своего максимума при температуре 335 и 365 °С для пленок на слюде и Si/SiO₂ соответственно. Электронографические исследования показывают снижение интенсивности дифракционных колец фазы β - Sn и появление слабых колец плоскостей {110}, {101} и {112}, относящихся к фазе SnO (ромархит) (рис. 2, б). По-видимому, в температурном диапазоне 250—365 °С происходит окисление пленки Sn с образованием SnO преимущественно по границам зерен, о чем свидетельствует укрупнение зерен, сопровождающееся «размыванием» межзеренных границ. Разброс по температуре максимальных значений удельного сопротивления пленок на подложках из различных материалов, по-видимому, обусловлен влиянием материала подложки на процессы окисления и кристаллизации. Дальнейшее увеличение температуры приводит к некоторому уменьшению удельного сопротивления, а затем к быстрому росту до температуры ~ 400 °С. По данным электронографии, в указанном температурном интервале происходит дальнейшее формирование фазы SnO, о чем свидетельствует увеличение интенсивности дифракционных колец, появление дополнительных колец, характерных для данной фазы, и исчезновение дифракционных колец фазы β - Sn (рис. 2, в). Максимальное значение удельного сопротивления при температуре ~ 400 °С соответствует сформированной фазе SnO (рис. 2, г). Уменьшение удельного сопротивления и дальнейший его рост можно трактовать как результат влияния двух противодействующих процессов: пленка оксида, сформировавшаяся при температурах 335—365 °С, возможно имеет частично аморфную структуру. С повышением температуры происходит рост степени кристалличности, увеличение размеров микрокристаллов, приводящее к уменьшению удельного сопротивления. Одновременно идет процесс увеличения содержания кислорода в пленке (за счет дальнейшего окисления и приближения образующегося оксида к стехиометрии), который приводит к возрастанию ее удельного сопротивления. Далее при повышении температуры происходит резкое уменьшение удельного сопротивления в достаточно узком температурном интервале 400—415 °С. Электронографически установлено, что такое поведение объясняется переходом фазы SnO в фазу SnO₂ (касситерит). На дифракционной картине (рис. 2, д) присутствуют кольца фаз SnO и SnO₂ практически одинаковой интенсивности, а также кольца плоскостей {011}, {010} и {200} промежуточной фазы Sn₂O₃. Резкое снижение удельного сопротивления, происходящее в узких температурном (~ 15 °С) и временном (~ 1,5 мин) интервалах, на наш взгляд, связано с быстрым превращением фазы SnO в фазу SnO₂, обладающую значительным дефицитом кислорода по отношению к стехиометрии и, следовательно, характеризующуюся более высокой концентрацией свободных носителей заряда. При последующем увеличении температуры наблюдается стабилизация электрофизических параметров пленок оксида олова: удельное сопротивление снижается при увеличении температуры до 480—500 °С и затем практически не изменяется при дальнейшем увеличении температуры до 600 °С. На дифракционной картине от таких пленок присутствуют ярко выраженные дифракционные кольца фазы SnO₂, а также слабые кольца фазы SnO от плоскостей {110}, {101} и {112} (рис. 2, е).

Следует отметить, что увеличение толщины оловянной пленки до 120 нм приводит к исчезновению максимума на зависимости удельного сопротивления пленки от температуры окисления в области температур 335—365 °С, но не приводит к значительным изменениям

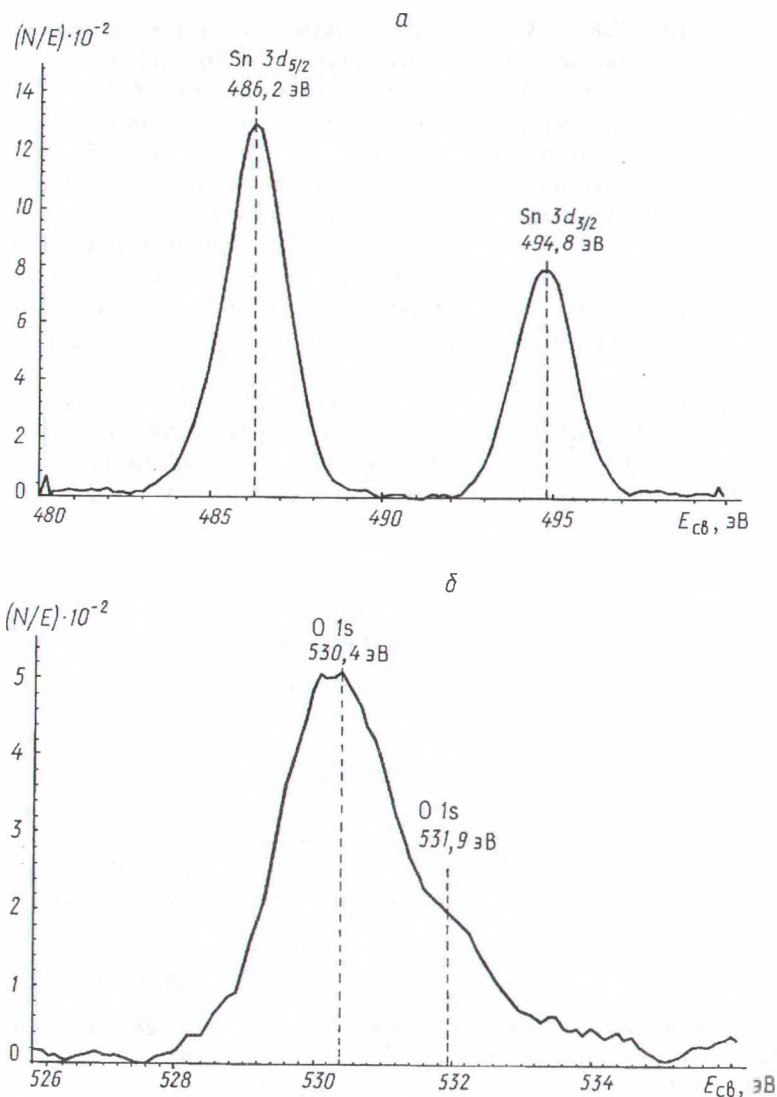


Рис. 3. РФЭ спектры олова (а) и кислорода (б) пленок SnO_x

пика удельного сопротивления при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$, что, видимо, связано с более плавным протеканием процесса окисления β -Sn в SnO при увеличении толщины пленки. Изменение режима отжига (скорости нагрева печи) может вызывать смещение пика удельного сопротивления, характеризующего формирование SnO и переход фазы SnO в фазу SnO_2 , относительно температуры 400°C до 20°C в более низко- или высокотемпературную область.

Исследования пленок SnO_x , сформированных нагревом до 500°C и отжигом при данной температуре в течение 60 мин, методом оже-электронной спектроскопии свидетельствуют о неравномерности элементного состава по толщине сформированной оксидной пленки. Анализ приповерхностного слоя (до 3 нм) пленок SnO_x указывает на наличие адсорбированного углерода и содержание кислорода, превышающее стехиометрический состав: $x = 2,4$ для пленок SnO_x на слюдяной подложке и $x = 2,14$ для пленок на подложке Si/SiO₂. При послойном анализе наблюдается значительное снижение содержания кислорода до глубины ~ 10 – 12 нм, после чего количественный элементный состав сохраняется практически неизменным по всей толщине пленки: $x = 1,73$ и $x = 1,6$ для пленок на подложке из слюды и Si/SiO₂ соответственно.

Исследование поверхности пленок SnO_x , окисленных и отожженных в вышеуказанных условиях, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии осуществляли путем регистрации фотоэлектронов в интервале энергий 0–1170 эВ с шагом сканирования 0,1 эВ. Химическое состояние олова и кислорода определяли по энергиям связи фотоэлектронных линий Sn 3d_{5/2}, Sn 3d_{3/2} и O 1s (рис. 3). Происходит химический сдвиг энергий связи

(фотоэлектронных линий) олова в оксидной пленке на $\sim 1,4$ эВ относительно $\text{Sn}^0 3d_{5/2}$ ($E_{\text{св}} \sim 484,8$ эВ) [6, 7], что соответствует химическому состоянию Sn^{4+} . На фотоэлектронном спектре кислорода наблюдается наличие фотоэлектронных линий $\text{O } 1s$ с $E_{\text{св}} = 530,4$ и $531,9$ эВ. Линия с $E_{\text{св}} = 530,4$ эВ характеризуется большей интенсивностью и по энергетическому положению соответствует кислороду решетки O^{2-} , а линия $\text{O } 1s$ с $E_{\text{св}} = 531,9$ эВ по энергии связи может соответствовать хемосорбированному на поверхности пленки кислороду. Количественный расчет элементного состава по относительным интенсивностям фотоэлектронных линий $\text{Sn } 3d_{5/2}$ и $\text{O } 1s$ ($530,4$ эВ) с учетом относительных сечений фотоионизации [6,8] показывает стехиометрическое соотношение $\text{Sn}:\text{O}$ как $1:2,08-2,04$. Из сопоставления данных ОЭС и РФС следует, что поверхностное избыточное количество кислорода по отношению к стехиометрии обусловлено наличием значительного количества поверхностного хемосорбированного кислорода.

Таким образом, выполненное исследование позволило установить закономерности изменения структурных и электрофизических параметров, происходящих в процессе неизотермического окисления тонких оловянных пленок, а также изучить структуру, химический состав, определить электронные состояния элементов в оксидно-оловянных пленках, полученных термическим окислением.

Summary

A change of electrical resistance of thin films is investigated during thermal oxidation. Methods of transmission electron microscopy and electron diffraction patterns phase structure change and film microstructure have been established during thermal oxidation of the films. Films of SnO_x prepared by thermal oxidation have been investigated by AES, ESCA and SEM methods.

Литература

1. G o r e l W. // Techn. Messen. 1985. Vol. 52, № 2. P. 47.
2. Ф р и ц ш е К. Получение полупроводников. М., 1964. С. 113—126.
3. S i n g h R., C h o u P., R a d p o u r F. et al. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66(6), № 15. P. 2381—2387.
4. И в а н о в а О. А., Е р м о л е н к о Н. Н. // Межвуз. науч.-техн. конф. «Микроэлектроника и информатика». М., 1996. С. 101.
5. W a u t e l e t M., M i g o i r V., H u a n g Z. H. // J. Appl. Phys. A. 1990. Vol. 50, № 3. P. 311—315.
6. Б р и г г с Д., С и х М. П. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М., 1987.
7. Н е ф е д о в В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: Справ. М., 1984.
8. З а н д е р н а А. Методы анализа поверхностей. М., 1979. С. 146—149.

Белорусский государственный технологический университет

Поступила в редакцию
16.06.98