

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *SOG*-ПЛЕНОК, ОБЛУЧЕННЫХ ЛЕГКИМИ ИОНАМИ

А.В. Леонтьев, А.С. Камышан, Ф.Ф. Комаров

Белгосуниверситет, Минск

Введение.

Известно, что кремний-органические соединения являются весьма перспективными материалами для применения в качестве волноводных и покровных слоев диэлектрических микроволноводов [1]. Среди широкого разнообразия кремний-органических соединений особое место занимают материалы класса «Spin-on-Glass» (*SOG*) широко используемые в микроэлектронике для планаризации поверхности, изоляции и ряда других технологических применений. Ведущими мировыми производителями таких материалов являются известные фирмы «*FILMTRONICS*», «*HONEYWELL*», «*SILEX*», выпускающие широкий ассортимент компонентов для получения кремний-органических пленок различного состава для широкого круга технологических применений. Коэффициент преломления указанных материалов находится в пределах 1,38 – 1,42, что делает возможным их применение в кремниевой технологии только в качестве покровных слоев диэлектрических микроволноводов. Расширение функциональных возможностей *SOG*-материалов в кремниевой технологии возможно при увеличении их коэффициента преломления, путем введения специальных добавок, а также посредством высокоэнергетического ионного облучения. Результаты исследований оптических свойств пленок *SOG* к настоящему времени весьма скудны. Даже оптические свойства пленок SiO_2 , к структуре которых пленки *SOG* должны стремиться при ионном воздействии, изучены крайне недостаточно. По данным [2] зависимость коэффициента преломления SiO_2 от дозы облучения носит немонотонный характер. Отметим также, что пленки *SOG* используются в микромеханике – МЭМС и МОЭМС (*Silex SX*-серия). 3D-структуры создаются с применением воздействия синхротронного излучения (СИ) и *SOG*-пленок. Целесообразно заменить СИ воздействием заряженных частиц, например, протонов, источники которых гораздо более доступны и необходимые для этого ускорители имеются в настоящее время в Беларуси.

Цель настоящей работы – исследование оптических свойств и структуры пленок *SOG*, подвергнутых высокоэнергетическому облучению протонами и ионами азота.

Экспериментальная часть. Для эксперимента использовали пленки фирмы «*FILMTRONICS*» (*SOG SF*) серии метилсилоксанов, содержащих 10 - 15 вес% CH_3 групп, связанных с атомами кремния. Перед нанесением методом центрифугирования раствор *SOG* фильтровался. Пленки толщиной 0,34 - 0,35 мкм проходили термическую обработку при 425 °С в атмосфере азота. Толщину и оптические константы (n , k) пленок *SOG* контролировали методом лазерной эллипсометрии. Для решения обратных уравнений эллипсометрии разработан программный комплекс *ELLIPS*, предназначенный для быстрого расчета толщины, коэффициентов преломления и экстинкции тонких диэлектрических пленок по данным лазерной эллипсометрии. Решение обратных уравнений эллипсометрии с использованием высокоточной 4-зонной схемы измерений при нескольких углах (60 – 73°) падения лазерного излучения лежит в основе предложенного метода. Программный пакет *ELLIPS* внедрен в настоящее время в НТЦ «Технология» УП «Минский НИИ Радиоматериалов» и НТЦ «Белмикросистема» НПО «Интеграл». Дополнительно толщину некоторых облученных пленок определяли с помощью профилометра-профилографа *TALYSTEP*. Толщина пленок *SOG*, определенная по обоим методикам, различается не более чем на 1 – 3 нм. Ориентировочный состав пленок контролировали методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с энергией 1,0 МэВ. Анализ продуктов распыления исследованных пленок молекулярным кислородом проводили на масс-спектрометре *CAMECA IMS 4F*. Отметим, что кратер травления имел правильную трапециевидную форму, удобную для прецизионного определения толщины.

Результаты и их обсуждение. Облучение образцов проводили на модифицированном исследовательско-имплантационном комплексе на базе электростатического ускорителя ионов ЭСУ-2 в лаборатории элионики НИИ ПФП им.А.Н.Севченко. Облучение проводилось протонами и ионами азота с энергиями, приведенными ниже в табл. 1.

Предварительное моделирование условий ионного облучения в данном случае требуется для определения энергии заряженных частиц, необходимой для достижения наиболее однородного по глубине профиля неупруго выделенной энергии. Вычисления траекторных параметров проводили с применением разработанного авторами программного комплекса *TREK-2D*, содержащего обширную базу материалов электронной техники, включая фоторезисты, органические и кремний-органические соединения. Плотность мишени полагали равной 1,75 г/см³.

Таблица 1.

Проецированный пробег, страгглинг, потери энергии и коэффициент физического распыления *SOG*-пленок протонами и ионами азота

Ион/Энергия (кэВ)	R_p , нм	ΔR_p , нм	$[dE/dx]_e$, эВ/нм	Y_f
H ⁺ (200)	2310	167	78,9	0,0005
H ⁺ (300)	3700	215	65,2	0,0004
H ⁺ (370)	4830	251	58,4	0,0003
N ⁺ (200)	665	141	281 : 220	0,30
N ⁺ (300)	932	167	360 : 280	0,22

Коэффициент физического распыления Y_f рассчитывали с помощью SRIM 2008. Результаты моделирования показывают, что при заданной толщине пленки *SOG* величина $[dE/dx]_e$ для протонов практически постоянна по глубине мишени. При облучении ионами азота величины неупругих потерь энергии на входе и выходе из мишени различаются (табл.1). Первая цифра в четвертой колонке для азота соответствует потерям энергии на входе в мишень, вторая – на выходе из нее. Естественно, с точки зрения достижения однородного профиля выделенной энергии, необходимого для получения равномерного по глубине профиля коэффициента преломления, желательно выбирать протонное облучение.

Данные ИК-спектроскопии исходных и облученных ионами азота пленок *SOG* приведены на рис. 1. Из рис.1 видно, что структура исходных пленок близка к полигидроксиметилсилоксану (ПГМС). Прецизионное определение толщины и коэффициента преломления проводилось методом лазерной эллипсометрии с использованием четырехзонной методики измерений и пяти углов падения лазерного излучения. Результаты расчетов по программе *ELLIPS* показали, что коэффициент преломления исходных пленок находится в пределах 1,41 – 1,42, а коэффициент поглощения можно считать равным нулю. Ионное облучение приводит к отрыву метильных групп, изменениям в основной молекулярной цепи (результаты спектральных исследований будут описаны отдельно). Спектры резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия имплантированных образцов *SOG* (рис. 2) показали, что для всех пленок отношение концентраций $N_O/N_{Si} \approx 2$. В таблицах 2, 3 приведены измеренные значения оптических констант и относительного изменения толщины пленок $\Delta d(D)/d_0$.

Обсуждение полученных результатов начнем с анализа кинетики радиационной усадки пленки. Во-первых, нужно отметить ограниченность программных расчетов методом Монте-Карло *SRIM* (*TRIM*) для описания радиационных процессов в углеводородосодержа-

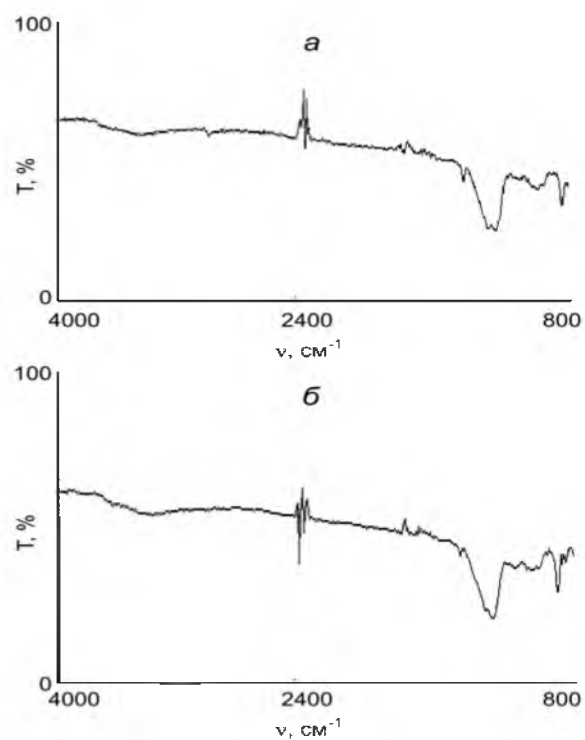


Рис. 1. Спектры пропускания пленок SOG на кремниевой подложке КДБ 12: *а* - до облучения; *б* - после облучения ионами азота с $E = 200$ кэВ и $D = 10^{15}$ ион/см²

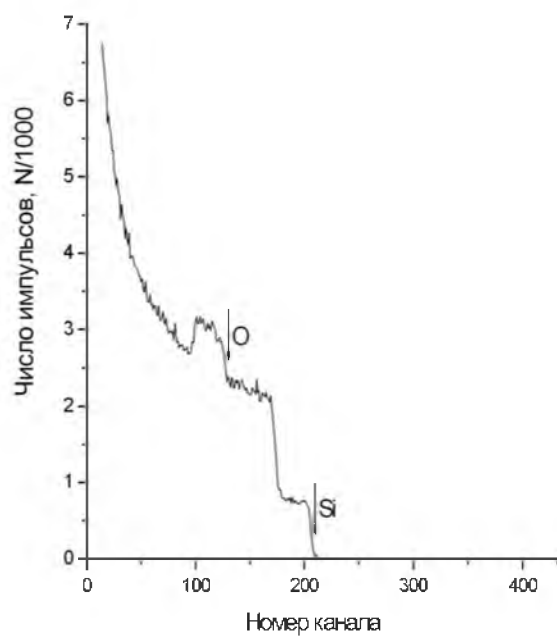


Рис. 2. РОР-спектр пленки SOG, облученной ионами азота

Таблица 2.

Коэффициент преломления (n), экстинкции (k) и $\Delta d/d_0$ для SOG-пленок, облученных протонами

H ⁺ (200 кэВ) $\Rightarrow$ SOG				H ⁺ (300 кэВ) $\Rightarrow$ SOG					H ⁺ (370 кэВ) $\Rightarrow$ SOG			
$D, \text{ см}^2$	n	k	$\Delta d/d_0, \%$	$D, \text{ см}^2$	n	k	$\Delta d/d_0, \%$	$(nd), \text{ мкм}$	$D, \text{ см}^2$	n	k	$\Delta d/d_0, \%$
1×10^{14}	1,470	0	7,8	1×10^{13}	1,425	0	1,8	0,48	1×10^{14}	1,455	0	5,1
5×10^{14}	1,505	0	8,5	5×10^{13}	1,430	0	3,1	0,48	5×10^{14}	1,475	0	13,3
1×10^{15}	1,535	0,001	9,1	1×10^{14}	1,450	0	4,9	0,47	1×10^{15}	1,525	0,001	18,7
5×10^{15}	1,580	0,016	9,4	5×10^{14}	1,450	0	11,1	0,44	5×10^{15}	1,525	0,01	19,6
1×10^{16}	1,545	0,04	17,3	7×10^{14}	1,470	0	11,8	0,44	1×10^{16}	1,515	0,016	20,6
				$1,2 \times 10^{15}$	1,480	0	13,7	0,44				
				5×10^{15}	1,545	0,015	22,8	0,42				
				1×10^{16}	1,517	0,001	23,5	0,40				
				3×10^{16}	1,525	0,011	24,9	0,39				

Таблица 3.

Коэффициент преломления (n), экстинкции (k) и $\Delta d/d_0$ для SOG-пленок, облученных ионами азота

N^+ (200 кэВ) $\Rightarrow$ SOG				N^+ (300 кэВ) $\Rightarrow$ SOG			
$D, \text{см}^{-2}$	n	k	$\Delta d/d_0, \%$	$D, \text{см}^{-2}$	n	k	$\Delta d/d_0, \%$
1×10^{13}	1,450	0	3,0	1×10^{13}	1,430	0	1
5×10^{13}	1,460	0	9,9	5×10^{13}	1,435	0	5
1×10^{14}	1,470	0	12	1×10^{14}	1,510	0,001	20,3
5×10^{14}	1,470	0,005	14,6	5×10^{14}	1,585	0,002	26,2
1×10^{15}	1,475	0,005	16,3	7×10^{14}	1,590	0,006	28,3
5×10^{15}	1,590	0,050	19,4	$1,25 \times 10^{15}$	1,645	0,01	30,1
-	-	-	-	5×10^{15}	1,535	0,017	31,9

щих полимерах. Из данных табл. 2, 3 видно, что ионная бомбардировка пленок SOG сопровождается интенсивной радиационной усадкой. В то же время при облучении протонами коэффициент физического распыления пленок Y_f (см. табл. 1) практически равен нулю и не может объяснить наблюдаемых значений радиационной усадки (менее 1%). Кроме того, при облучении ионами азота усадка превышает 30%. Аналогичный эффект, но при облучении кремний-органических соединений синхротронным излучением описан в [5]. Показано, что при достижении критических доз пленка полимера может полностью исчезнуть. Подобный процесс, только с другим механизмом структурных преобразований, вероятно идет и в рассматриваемых нами системах. В углеродсодержащих полимерах такому поведению препятствует графитизация и другие процессы, приводящие к созданию радиационно устойчивых структур. Данные РОР, показывающие отношение концентраций $N_O/N_{Si} \approx 2$, а также результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют об образовании структуры, близкой к оксиду кремния. Таким образом, при ионном облучении травление

может идти до конца, т.е. привести к удалению *SOG*-пленки с подложки. Мы предполагаем, что существует предельное значение величины коэффициента преломления для таких структур (табл. 2, 3).

Процессы радиационно-химического травления сложных кремний органических полимерных структур изучены весьма слабо. Некоторое представление о продуктах травления кремний-органических соединений можно получить из рис. 3.

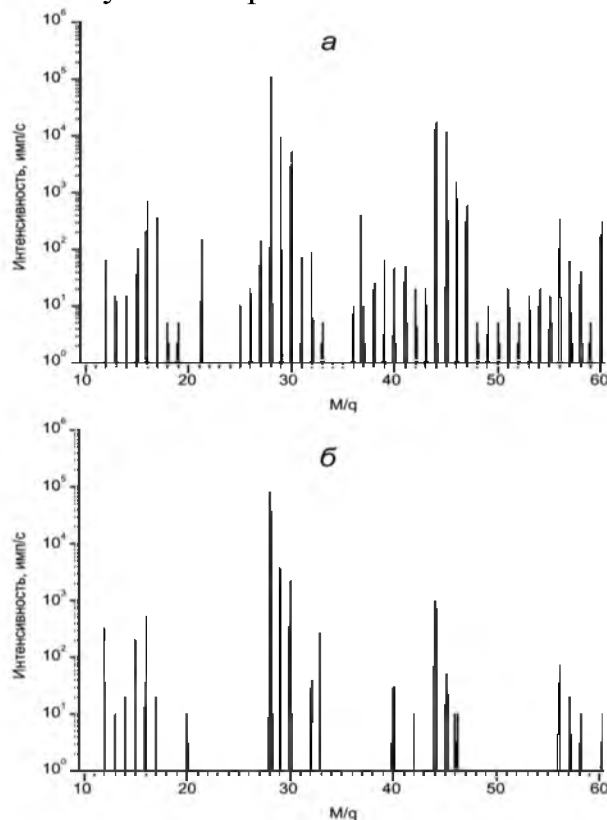


Рис. 3. Масс-спектр положительно заряженных продуктов травления (12,3 кэВ O_2^+) *SOG*-пленок: *а* - облученных протонами (300 кэВ, $D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$);
б - ионами N^+ (300 кэВ, $D = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$)

Травление проводили ионами молекулярного кислорода с энергией 12,3 кэВ, регистрировали только положительно заряженные «фрагменты». Выход продуктов распыления с отношением $M/q \geq 60$ очень мал. Это также существенно отличает механизмы радиационной деструкции кремний и углеродсодержащих полимеров. В последнем случае легко регистрировали положительно заряженные фрагменты с $M/q \geq 200$. Обсуждение деталей фрагментации образцов, облученных протонами или ионами азота, будет дано отдельно, однако, явно видно, что при облучении ионами азота (рис. 3,б) потеря водорода больше, чем при бомбардировке протонами (рис. 3, а). Экспериментальные трудности, в частности, зарядка поверхности, не дали возможности

непосредственно измерить концентрацию водорода в образцах методом масс-спектрометрии вторичных ионов.

Как видно из табл. 2, 3 ионное облучение приводит к существенному увеличению коэффициента преломления кремний органических пленок. При облучении протонами до доз $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ коэффициент экстинкции близок к нулю, а величина n достигает 1,545, что существенно превышает коэффициент преломления SiO_2 (1,46). Облучение азотом не дает каких-либо преимуществ перед протонным облучением. Избыток выделенной по сравнению с протонным облучением энергии приводит только к повышению коэффициента экстинкции (табл.2,3). Величина n существенно не превышает значения, полученные при протонном облучении. В работе [6] при изучении оптических свойств облученных пленок *PHMS* определить одновременно толщину и коэффициент преломления не удалось, но приведены значения произведения (nd). Величина (nd) по данным [6] убывает с ростом дозы облучения. Данные табл. 2 показывают, что поведение (nd) может быть более сложным. В диапазоне доз ($D = 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$) величина (nd) практически не меняется.

Для сравнения в табл.4 приведены результаты измерений показателя преломления облученного различными дозами протонов с энергией 250 кэВ оксида кремния. Измерения проводились по 4-х зонной методике при трех углах падения лазерного излучения ($67^\circ, 68^\circ, 69^\circ$).

Таблица 4.

Результаты исследования показателя преломления толщины пленок оксида кремния, облученных H^+ с энергией 250 кэВ

№ образца	Доза облучения, ион/см ²	Показатель преломления n	Толщина слоя d , Å
1	$5 \cdot 10^{14}$	1,455	2117
2	$1 \cdot 10^{15}$	1,45	2138
3	$5 \cdot 10^{15}$	1,456	2119
4	$1 \cdot 10^{16}$	1,448	2253
5	$5 \cdot 10^{16}$	1,438	2284

Из таблицы видно, что изменение параметров пленки наступило только при дозах облучения 10^{16} и $5 \cdot 10^{16}$ ион/см². Уменьшение показателя преломления облученного слоя оксида также наблюдалось в [2]. Поэтому можно говорить о некоторых аналогиях поведения показателя преломления SiO_2 и SOG-пленок. А именно, при высоких дозах показатель преломления начинает уменьшаться.

Результаты проведенных исследований позволяют оценить число мод, распространяющихся в планарном ступенчатом волноводе на

основе структуры *SOG*-пленка/*SOG*-пленка облученная/ SiO_2 . Для $\lambda = 0,3 - 1,0$ мкм и $d = 0,1 - 0,5$ мкм число распространяющихся мод не превышает 3. Наиболее просто, с точки зрения технологии, реализуется одномодовый режим.

Выводы.

1. Показано, что ионное облучение приводит к увеличению коэффициента преломления *SOG*-пленок. Это делает возможным их использование не только в качестве покровных, но и волноводных слоев диэлектрических микроволноводов.

2. Результаты по кинетике радиационного травления *SOG*-пленок представляются весьма перспективными для замены в технологиях изготовления МЭМС синхротронного излучения на протонное.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Т07 - 239).

1. Proceedings of SPIE Volume: 4805, Design and Fabrication of Planar Optical Waveguide Devices and Materials Editor(s): R. A. Norwood, Nov 2002. P. 148.
2. Swart J.W., Diniz J.A., Doi L., M.A. B. de Moraes // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res., 2002. В 191. P. 171.
3. Komarov F.F., Leontyev A. V., Grigoryev V. V., Kamishan M. A. // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res., 2002. В 191. P. 728.
4. Komarov F.F., Leontyev A.V., Khomich A.V., Kovalev V.I. // Vacuum. 2005. Vol. 78. P. 617.
5. Rahman M M., Tero R., Urisu T. // Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2003. Digest of Papers. 2003 International. Volume, Issue, 29 - 31 Oct. 2003. P. 254 – 255.
6. Pignataro B., Pivin J.-C., Marletta G. // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Res., 2002. В 191. P. 772.
7. Sum T. C., Bettiol A.A., J.A. van Kan et al. // Appl. Phys. Lett., 2003. Vol. 83, N 9. P. 1707.