

06.5;05.3

Электронно-пучковая кристаллизация тонких пленок аморфного субоксида кремния

© Е.А. Баранов¹, В.О. Константинов¹, В.Г. Щукин¹, А.О. Замчий^{1,2}, И.Е. Меркулова^{1,2},
Н.А. Лунёв^{1,2}, В.А. Володин^{2,3}

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: itpbaranov@gmail.com

Поступило в Редакцию 24 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2020 г.

Принято к публикации 6 декабря 2020 г.

Впервые получен поликристаллический кремний (poly-Si) в результате воздействия электронного пучка на пленки аморфного гидрогенизированного субоксида кремния со стехиометрическим коэффициентом 0.5 ($a\text{-SiO}_{0.5}\text{H}$) и толщиной 580 nm. Ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 2000 V, а ток пучка — 100 mA. Получены спектры комбинационного рассеяния света пленок кремния после отжига в зависимости от времени воздействия электронного пучка на исходный материал. Показано, что в результате отжига формируется поликристаллический кремний, напряжения в котором в зависимости от времени воздействия изменяются от сжатия до растяжения.

Ключевые слова: тонкие пленки субоксида кремния, электронно-пучковый отжиг, поликристаллический кремний.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.06.50754.18560

Тонкие пленки поликристаллического кремния (poly-Si) широко используются в дисплеях с активной матрицей [1] и, кроме того, имеют хорошие перспективы применения в современных солнечных элементах [2] и тонкопленочных транзисторах на гибких подложках [3]. Отметим, что все эти приложения используют синтез поликристаллического кремния при низкой температуре, поскольку в качестве подложек применяются такие материалы, как стекло и пластик. Наиболее распространенным способом получения тонких пленок poly-Si на низкотемпературных подложках является кристаллизация пленок аморфного кремния ($a\text{-Si}$). Среди методов кристаллизации, которые используют прямое воздействие на исходную пленку кремния, можно выделить лазерный отжиг (laser annealing) [3], импульсный фотонный отжиг (flash lamp annealing) [4], отжиг термоплазменной струей (thermal plasma jet) [5], электронно-пучковую кристаллизацию (electron beam crystallization) [6,7].

В настоящей работе получен поликристаллический кремний в результате электронно-пучкового отжига тонких пленок аморфного гидрогенизированного субоксида кремния ($a\text{-SiO}_{0.5}\text{H}$). Проведено исследование влияния времени экспозиции электронного пучка на напряжения в поликристаллическом кремнии.

Для проведения экспериментов по электронно-пучковому отжигу были получены образцы с тонкими пленками аморфного гидрогенизированного субоксида кремния на кварцевых (марка КВ-1, толщина 1 mm) и кремниевых (пластина монокристаллического кремния КЭФ4.5, ориентация $\langle 100 \rangle$, толщина 420 nm) подложках размером 12×18 mm. Тонкие пленки $a\text{-SiO}_{0.5}\text{H}$ были

получены методом плазмохимического осаждения смеси $\text{SiH}_4\text{—O}_2$ из газовой фазы с использованием широкоапертурного источника с индуктивным высокочастотным возбуждением (13.56 MHz). Мощность высокочастотного излучения и температура подложки в процессе синтеза составляли 50 W и 150°C соответственно.

Отжиг пленок $a\text{-SiO}_{0.5}\text{H}$ осуществлялся в вакуумной камере с давлением 10^{-6} mbar. С помощью электронной пушки на основе разряда с полым катодом генерировался электронный пучок [8]. Ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 2000 V, ток пучка 100 mA. Подложкодержатель с установленным на нем образцом размещался перпендикулярно электронному пучку. Время воздействия регулировалось включением-выключением электронной пушки. Плотность тока на поверхности образца составила 15 mA/cm^2 .

На изображении поперечного разреза исходного образца (рис. 1), сделанном на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6700F, хорошо видна пленка $a\text{-SiO}_{0.5}\text{H}$, толщина которой составила 580 nm. Наблюдается характерная столбчатая структура пленки, обусловленная высокой концентрацией водорода. Столбцы с большим количеством вертикальных пустот начинаются от подложки и проходят вдоль всей пленки в направлении ее роста. Проведенные с помощью рентгеновской спектроскопии с дисперсией по энергии (EDS) измерения атомной концентрации кремния и кислорода в исходных пленках показали, что стехиометрический коэффициент (отношение атомной концентрации кислорода к атомной концентрации кремния в пленке) этих пленок равен 0.52.

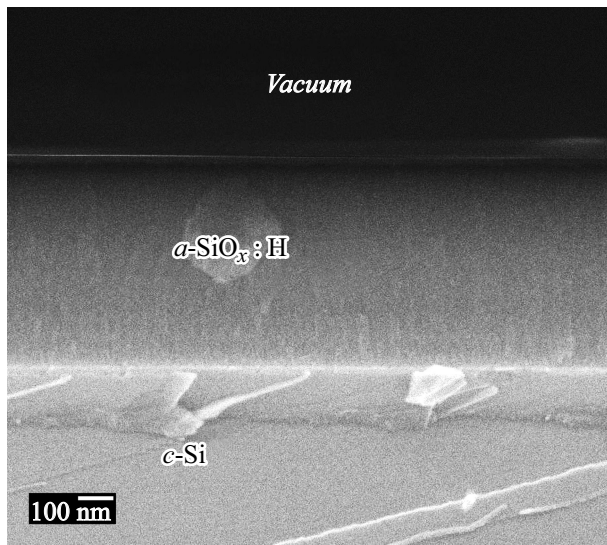


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного сечения тонкой пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ на пластине монокристаллического кремния.

Для исходных пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ были получены спектры пропускания в ИК-диапазоне (FTIR) на приборе Scimitar FTS 2000. На спектрах FTIR присутствуют полосы, соответствующие колебаниям атомных связей Si–H и O–Si–O в пленке. Для определения концентрации водорода в пленках использовалось интегральное поглощение полосы на частоте 640 cm^{-1} , которое соответствует веерному и маятниковому колебаниям связей Si–H [9]. Для полученных пленок концентрация водорода составила 20 at. %.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены при комнатной температуре в обратной геометрии рассеяния с использованием спектрометра T64000 фирмы Horiba Jobin Yvon. Возбуждение КРС осуществлялось на длине волны 514.5 nm , и лазерный луч фокусировался в пучок диаметром менее $5\text{ }\mu\text{m}$. Для предотвращения локального нагрева образцов и сдвига частот фононов вследствие ангармонизма мощность возбуждающего лазерного излучения выбиралась в диапазоне, в котором дальнейшее уменьшение мощности не приводило к изменению положения пика poly-Si.

Спектры КРС исходных пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ воспроизводят эффективную плотность колебательных состояний связей Si–Si и характерны для аморфной структуры материала (см. вставку на рис. 2). Спектры комбинационного рассеяния света пленок субоксида кремния, полученные в зависимости от времени электронно-пучкового отжига, представлены на рис. 2. На спектрах присутствует характерный пик поликристаллического кремния, что свидетельствует о том, что в результате электронно-пучкового отжига прошел процесс кристаллизации аморфного субоксида кремния с образованием poly-Si для времени воздействия электронного пучка 60, 180 и 600 s (доза облучения 0,9, 2,7 и 9 C/cm^2 соответственно). Положение пика для времени отжи-

га 60 s составило 518.4 cm^{-1} , ширина на полувысоте 6.1 cm^{-1} согласно спектру, показанному на рис. 2. Для времени отжига 180 s положение пика poly-Si составило 519.7 cm^{-1} , ширина на полувысоте 7.1 cm^{-1} . С увеличением времени отжига до 600 s положение пика сместилось до значения 524.5 cm^{-1} при ширине на полувысоте 6.5 cm^{-1} (рис. 2). Следует отметить, что для пучка электронов с ускоряющим напряжением 1000 V и током 100 mA даже при времени отжига 600 s формирования poly-Si не произошло, а воздействие пучка электронов с ускоряющим напряжением 3000 V и аналогичным током привело к испарению тонкой пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ за 60 s [10].

Спектры КРС монокристаллического кремния ($c\text{-Si}$) содержат узкий пик при 520.6 cm^{-1} вследствие того, что в кристалле сохраняется квазиимпульс и в рассеянии активны только длинноволновые оптические фононы. В случае механических напряжений, возникающих из-за дефектов или несоответствия коэффициента термического расширения между подложкой и пленкой, пик от оптических фононов смещается [11] от положения 520.6 cm^{-1} . Сжимающее напряжение приводит к сдвигу спектров комбинационного рассеяния выше 520.6 cm^{-1} , в то время как растягивающее напряжение приводит к сдвигу спектров комбинационного рассеяния ниже 520.6 cm^{-1} .

Используя значение смещения пика poly-Si, можно оценить значение напряжения согласно уравнению [12,13]:

$$\sigma [\text{MPa}] = -250(\omega - \omega_0) [\text{cm}^{-1}],$$

где ω_0 — положения пика $c\text{-Si}$ без напряжений, а ω — положения пика напряженного poly-Si. Значения напряжения в poly-Si, полученные из спектров КРС, в зависимости от времени воздействия электронного пучка

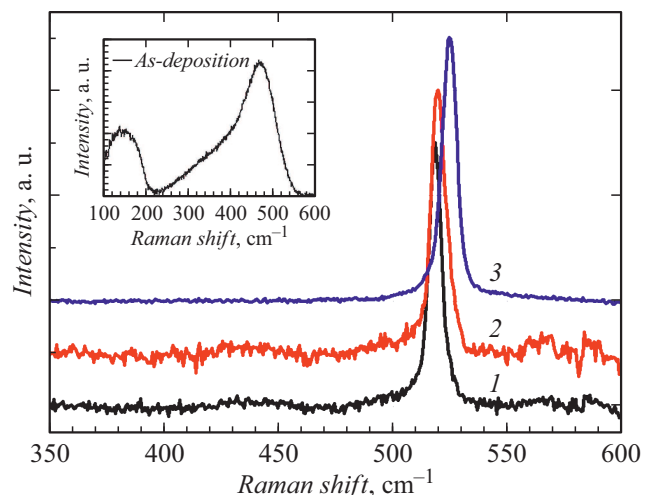


Рис. 2. Спектры КРС образцов, полученных в результате отжига электронным пучком с ускоряющим напряжением 2000 V и током 100 mA , для времени воздействия 60 (1), 180 (2) и 600 s (3). На вставке приведен спектр КРС исходного образца.

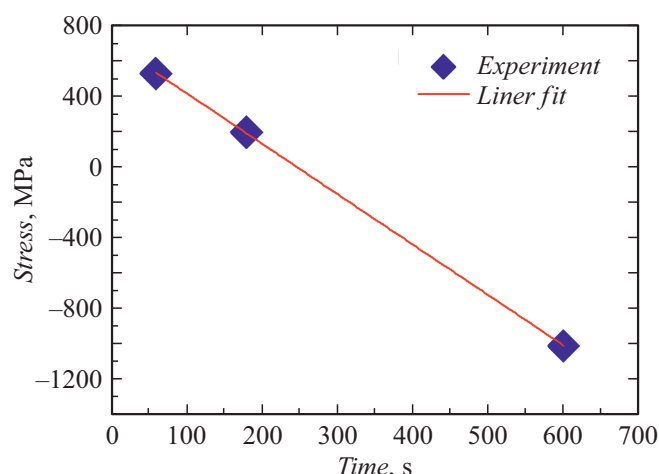


Рис. 3. Значения напряжения в пленках поликремния, полученные исходя из положения пиков КРС, в зависимости от времени воздействия электронного пучка.

показаны на рис. 3. Погрешность измерения составила порядка 170 МПа. Видно, что с увеличением времени воздействия напряжения в poly-Si изменяются от сжатия до растяжения и хорошо описываются линейной аппроксимацией.

Таким образом, в результате воздействия электронного пучка на пленки аморфного гидрогенизированного субоксида кремния впервые получен поликристаллический кремний (poly-Si). С помощью метода комбинационного рассеяния света для пленок кремния после отжига было показано, что напряжение в poly-Si изменяется в зависимости от времени экспозиции электронного пучка.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП „ВТАН“ НГУ за предоставленное оборудование для регистрации спектров КРС.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-638.2019.8) (синтез и диагностика пленок субоксида кремния) и Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-08-00848 (электронно-пучковый отжиг).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] L. Wang, L. Sun, D. Han, Y. Wang, M. Chan, S. Zhang, *J. Display Technol.*, **10** (4), 317 (2014). DOI: 10.1109/JDT.2014.2301554

- [2] A. Rohatgi, K. Zhu, J. Tong, D.H. Kim, E. Reichmanis, B. Rounsaville, V. Prakash, Y.W. Ok, *IEEE J. Photovolt.*, **10** (2), 417 (2020). DOI: 10.1109/JPHOTOV.2019.2963564
- [3] Y. Do, D.Y. Jeong, S. Lee, S. Kang, S. Jang, J. Jang, *Adv. Eng. Mater.*, **22** (5), 1901430 (2020). DOI: 10.1002/adem.201901430
- [4] K. Kurata, K. Ohdaira, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58** (SB), SBBF10 (2019). DOI: 10.7567/1347-4065/aafb51
- [5] R. Nakashima, R. Shin, H. Hanafusa, S. Higashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56** (6S2), 06HE05 (2017). DOI: 10.7567/JJAP.56.06HE05
- [6] D. Amkreutz, J. Haschke, S. Kühnapfel, P. Sonntag, B. Rech, *IEEE J. Photovolt.*, **4** (6), 1496 (2014). DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2358799
- [7] S.W. Lee, J.S. Kang, K.C. Park, *J. Korean Phys. Soc.*, **68** (4), 528 (2016). DOI: 10.3938/jkps.68.52
- [8] В.Г. Щукин, В.О. Константинов, В.С. Морозов, *ЖТФ*, **88** (6), 914 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2018.06.46025.2544
- [9] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, I.E. Merkulova, S.Y. Khmel, E.A. Maximovskiy, *J. Non-Cryst. Solids*, **518**, 43 (2019). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.015
- [10] J. Kennedy, J. Leveneur, F. Fang, A. Markwitz, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **332**, 421 (2014). DOI: 10.1016/j.nimb.2014.02.110
- [11] C.W. Byun, S.W. Son, Y.W. Lee, H.M. Kang, S.A. Park, W.C. Lim, T. Li, S.K. Joo, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (4), J115 (2012). DOI: 10.1149/2.078204jes
- [12] J.H. Park, H.Y. Kim, K.H. Seok, H.J. Chae, S.K. Lee, Y.H. Lee, Z. Kiaee, S.K. Joo, *RSC Adv.*, **5** (69), 55909 (2015). DOI: 10.1039/C5RA09194B
- [13] V.V. Bolotov, M.D. Efremov, V.A. Volodin, *Thin Solid Films*, **248** (2), 212 (1994). DOI: 10.1016/0040-6090(94)90013-2