

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 534 173** <sup>(13)</sup> **C2**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C23C 14/48 \(2006.01\)](#)[C23C 14/58 \(2006.01\)](#)[H01L 33/26 \(2010.01\)](#)[C09K 11/59 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 17.01.2018)

(21)(22) Заявка: [2013101402/02](#), 10.01.2013(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.01.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.01.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.07.2014 Бюл. №  
[20](#)(45) Опубликовано: [27.11.2014](#) Бюл. № [33](#)(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: Buntov E.A. et. al. **Electronic and  
vibrational states of oxygen and molecular  
ions inside implanted SiO<sub>2</sub> films**, *Journal of  
non-crystalline solids*, 357, 2011, 1977-1980; .  
BY 13650 C1 , 30.10.2010; . US 20050152824  
A1, 14.07.2005. US 7589002 B2, 15.09.2009. JP  
2004083299 A, 18.03.2004

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19,  
УрФУ, Центр интеллектуальной  
собственности

(72) Автор(ы):

**Кортов Всеволод Семенович (RU),  
Зацепин Анатолий Федорович (RU),  
Бунтов Евгений Александрович (RU)**

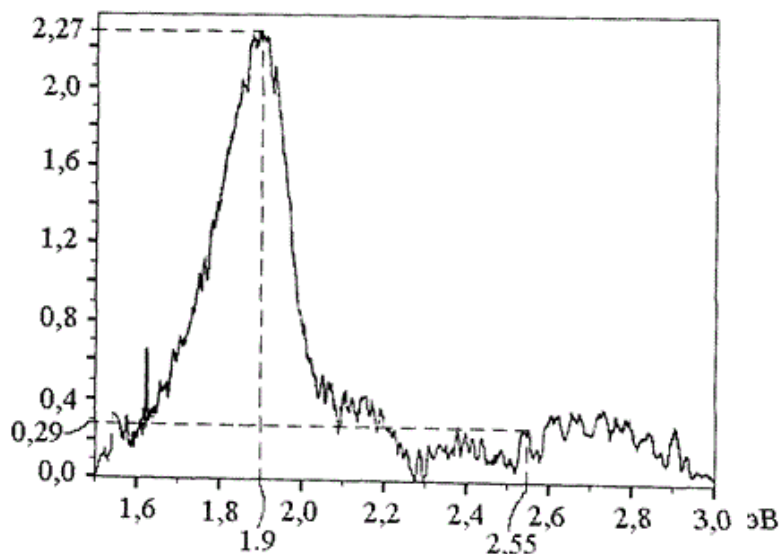
(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н.  
Ельцина" (RU)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОНВЕРТЕРА ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО  
ИЗЛУЧЕНИЯ В ИЗЛУЧЕНИЕ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА В ВИДЕ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ  
ОКСИДА КРЕМНИЯ SiO<sub>x</sub> НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения люминесцентного материала - конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной пленки оксида кремния SiO<sub>x</sub> на кремниевой подложке, предназначенного для создания функциональных элементов фотонных приборов нового поколения, а также для контроля жесткого ультрафиолетового излучения в вакуумных технологических процессах. Осуществляют имплантацию в вышеуказанную пленку ионов кислорода с последующим отжигом при температуре 700-900°C в течение 0,5-1 часа в атмосфере сухого азота. Для имплантации используют конвертер в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 20-70 нм, имплантацию проводят с энергией ионов, величину которой определяют по формуле  $E = 0,19 \cdot d - 0,18$ , где E - энергия ионов, кэВ, d - толщина аморфной пленки

диоксида кремния, которую выбирают в пределах от 20 до 70 нм, и при флюенсе, определяемом по формуле  $F = 2.21 \cdot 10^{15} \cdot (x - 2) \cdot d$ , где  $F$  - флюенс,  $\text{см}^{-2}$ ,  $d$  - толщина аморфной пленки диоксида кремния, которую выбирают в пределах от 20 до 70 нм,  $x$  - стехиометрический коэффициент, являющийся безразмерной величиной, который выбирают в пределах от 2,01 до 2,45. Обеспечивается увеличение интенсивности красного излучения конвертера и обеспечение красного свечения при сохранении конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения в видимое. 6 ил., 1 табл., 4 пр. отн.ед.



Фиг.2

Изобретение относится к способу получения люминесцентного материала - конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной пленки оксида кремния  $\text{SiO}_x$  на кремниевой подложке. Конвертер предназначен для создания функциональных элементов фотонных приборов нового поколения с использованием в фотосенсорике, солнечной энергетике, авиационно-космическом приборостроении, в частности для энергообеспечения систем навигации и управления беспилотных летательных аппаратов, а также для контроля жесткого ультрафиолетового излучения в вакуумных технологических процессах, например при изготовлении микросхем по 32-нанометровой и более «тонкой» технологии.

В статье [ЖТФ, 2012, т.82, вып.2, стр.153-155] описан способ получения люминесцентных материалов на основе  $(\text{CaO} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2) : \text{Eu}$  и  $(\text{CaO} \cdot 0,2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) : \text{Eu}$  с добавкой  $\text{V}_2\text{O}_5$  в количестве 3 вес.%, которые могут быть использованы в качестве конвертеров ближнего ультрафиолетового излучения (пик излучения 3,2 эВ или 380 нм) в видимое излучение (350-675 нм, 1,84-3,54 эВ). Способ основан на методе прямого твердофазного синтеза при температуре 1350°C в вакууме.

Недостаток получаемых конвертеров заключается в том, что они обеспечивают преобразование в видимый свет только ближнего ультрафиолетового излучения, отсутствует возможность конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения, которое представляет интерес для космического приборостроения, солнечной энергетике, а также при контроле наличия или отсутствия жесткого ультрафиолетового излучения в технологических процессах, например при создании микросхем по 32-нанометровой и более «тонкой» технологии.

Ближайшим к предложенному является описанный в статье [Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 1977-1980] способ получения люминесцентного материала в виде аморфной пленки оксида кремния  $\text{SiO}_x$  на кремниевой подложке, работающего в качестве конвертера жесткого (вакуумного) ультрафиолетового излучения (8,25÷10,25 эВ или 150,18÷120,88 нм) в видимое излучение (1,5÷3,0 эВ, 413÷826 нм). Способ основан на получении конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной пленки оксида кремния  $\text{SiO}_x$  толщиной 500 нм на кремниевой подложке путем внедрения в указанную пленку ионов кислорода имплантацией с энергией ионов 100 кэВ при флюенсе  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> с последующим отжигом при таких известных параметрах: температура 700-900°C и длительность 0,5-1 часа в атмосфере сухого азота.

Способ-прототип обеспечивает изготовление конвертера жесткого (вакуумного) ультрафиолетового излучения ( $8,25 \div 10,25$  эВ или  $150,18 \div 120,88$  нм) в видимое излучение ( $1,5 \div 3,2$  эВ,  $387 \div 826$  нм). Этот конвертер имеет излучение в видимой области спектра с отношением интенсивности пика красного излучения (1,9 эВ) к интенсивности излучения середины остальной части видимого спектра (2,55 эВ), равным 1,87 (Фиг.1).

Недостатком способа-прототипа является создание конвертера с видимым спектром излучения ( $1,5 \div 3,2$  эВ), содержащим красную, оранжевую, зеленую, голубую, синюю и фиолетовую компоненты с преобладанием красной компоненты. При этом свечение имеет смешанный характер, не является ни чисто белым, ни чисто красным.

Задачей изобретения является создание способа получения конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в видимое излучение, обладающего повышенной интенсивностью красного излучения и обеспечивающего преимущественно красное свечение при сохранении конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения.

Для решения поставленной задачи способ получения конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона в виде аморфной пленки оксида кремния  $\text{SiO}_x$  на кремниевой подложке путем внедрения в указанную пленку ионов кислорода имплантацией с последующим отжигом при температуре  $700-900^\circ\text{C}$  в течение 0.5-1 часа в атмосфере сухого азота отличается тем, что для имплантации используют конвертер в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 20-70 нм, имплантацию ведут с энергией ионов, величина которой определяется по формуле

$$E = 0,19 \cdot d - 0,18 \quad (1)$$

где

$E$  - энергия фотонов, кэВ;

$d$  - толщина аморфной пленки диоксида кремния, выбирается в пределах от 20 до 70 нм;

и при флюенсе, определяемом по формуле

$$F = 2,21 \cdot 10^{15} \cdot (x - 2) \cdot d \quad (2)$$

где

$F$  - флюенс, ион/см<sup>2</sup>;

$d$  - толщина аморфной пленки диоксида кремния, выбирается в пределах от 20 до 70 нм;

$x$  - стехиометрический коэффициент, величина безразмерная, выбирается в пределах от 2,01 до 2,45.

Техническим результатом использования предложенного способа является повышение эффективности получаемого конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в видимое свечение, а именно увеличение интенсивности красного излучения конвертера в  $1,2 \div 2,7$  раза и обеспечение красного свечения. Последнее достигается за счет того, что в излучении конвертера отношение интенсивности пика красного излучения (1,9 эВ) к интенсивности излучения середины остальной части видимого спектра (2,55 эВ) находится в диапазоне от 2,35 до 7,65 (таблица).

При толщине, получаемой предложенным способом, аморфной пленки оксида кремния менее 20 нм происходит деградация структуры материала и ухудшение люминесцентных свойств конвертера вследствие увеличения количества структурных дефектов, являющихся центрами тушения люминесценции. При толщине пленки более 70 нм усложняется технология получения конвертера, требуется использование ионного источника с повышенной энергией и увеличение времени имплантации, что нецелесообразно.

При стехиометрическом коэффициенте « $x$ », равном или большем значения 2,01, обеспечивается наличие в получаемом конвертере дополнительных центров красного излучения и соответствующее увеличение интенсивности красного излучения. Однако при значениях стехиометрического коэффициента « $x$ », больших значения 2,45, происходит ухудшение люминесцентных свойств конвертера вследствие влияния повышенного количества отрицательных ионов кислорода  $\text{O}_2^-$  на единицу объема аморфной пленки оксида кремния - возникает эффект концентрационного тушения люминесценции.

На фигурах 1, 2 и 3 изображены спектры излучения известного и полученного конвертеров, а также спектр возбуждающего вакуумного излучения, при этом по вертикальным осям отложены интенсивности излучения в относительных единицах (отн.ед.), по горизонтальным - энергия фотонов излучения (эВ).

Фиг.1 - спектр излучения конвертера, представляющего собой известный люминесцентный материал в виде имплантированной ионами кислорода аморфной пленки оксида кремния  $\text{SiO}_2\text{:O}^+$  (или  $\text{SiO}_x$ , где  $x=2$ ) толщиной 500 нм на кремниевой подложке [Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 1977-1980, Figure 1 (O-related centers)].

Фиг.2 - спектр излучения предложенного конвертера в виде аморфной пленки оксида кремния  $\text{SiO}_x$ , где  $x=2,23$ , толщина пленки 45 нм.

Фиг.3 - спектр возбуждения фотолюминесценции предложенного конвертера в области ультрафиолетового излучения.

Фиг.4 демонстрирует используемую при получении конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона зависимость энергии  $E$  имплантируемых ионов  $\text{O}^+$  (вертикальная ось, кэВ) от требуемой толщины  $d$  аморфной пленки оксида кремния  $\text{SiO}_x$  (горизонтальная ось, нм).

Фиг.5 показывает используемые при получении конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона калибровочные зависимости флюенса  $F$  (вертикальная ось, ион/см<sup>2</sup>) от требуемой толщины  $d$  аморфной пленки оксида кремния  $\text{SiO}_x$  (горизонтальная ось, нм) для нескольких постоянных значений стехиометрического коэффициента «х» (А при  $x=2,01$ , Б при  $x=2,23$ , В при  $x=2,45$ ).

Фиг.6 демонстрирует используемые при получении конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в излучение видимого диапазона калибровочные зависимости флюенса  $F$  (вертикальная ось, ион/см<sup>2</sup>) от стехиометрического коэффициента «х» (горизонтальная ось, величина безразмерная) для нескольких постоянных значений толщины  $d$  аморфной пленки оксида кремния  $\text{SiO}_x$  (Г при 20 нм, Д при 45 нм, Ж при 70 нм).

В таблице приведены параметры известного способа-прототипа получения образца 1 конвертера и предложенного способа получения нескольких образцов 2, 3 и 4 конвертера, а также параметры указанных образцов конвертера.

Таблица

№ образца	Энергия ионов $E$ и толщина $d$ аморфной пленки оксида кремния $\text{SiO}_x$ (кэВ; нм)	Флюенс $F$ и стехиометрический коэффициент «х» (ион/см <sup>2</sup> ; безразмерн.)	Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,9 эВ (отн.ед.)	Отношение интенсивности излучения с энергией 1,9 эВ к интенсивности излучения с энергией 2,55 эВ (безразмерн.)
1	100; 500	$5 \cdot 10^{16}$ ; 2	1,0	1,87
2	3,7; 20	$4,4 \cdot 10^{15}$ ; 2,01	1,2	2,35
3	8,4; 45	$2,4 \cdot 10^{16}$ ; 2,23	2,7	7,83
4	13,2; 70	$7 \cdot 10^{16}$ ; 2,45	2,1	7,65

Имплантация ионов кислорода в аморфную пленку оксида кремния  $\text{SiO}_x$  на кремниевой подложке осуществлялась с помощью ионного источника, работающего в непрерывном режиме при указанных в таблице параметрах и вакууме  $(1,4 \div 2,5) \cdot 10^{-4}$  Торр. Перед облучением образцы материала промыты в спирте в ультразвуковой ванне.

Отжиг производился в атмосфере сухого азота с использованием электропечи сопротивления (типа НТ 40/16).

Полученные образцы конвертера представляют собой плоскопараллельные пластины площадью 1 см<sup>2</sup>, толщиной 0,5 мм, с поверхностью оптического качества. Поверхностный слой каждого образца представляет собой аморфную пленку оксида кремния  $\text{SiO}_x$ , включающую молекулы  $\text{O}_2$ , ионы  $\text{O}_2^-$ , а также точечные дефекты, созданные в процессе ионной имплантации. Нижележащая основа образца состоит из нелегированного диоксида кремния. Фотолюминесценция полученного конвертера возбуждалась вакуумным ультрафиолетовым излучением (фиг.3) с энергией фотонов в интервале 8,5÷40,5 эВ с помощью синхротрона DESY, через монохроматор. Люминесцентные спектры регистрировались фотоумножителем R6358P Hamamatsu.

Люминесцентный спектр излучения образца 1 конвертера-прототипа приведен на фигуре 1. Спектры излучения образцов 2 и 4 по форме соответствуют спектру излучения образца 2 (фиг.2), отличаясь интенсивностями излучения, указанными в таблице.

Ниже описаны примеры изготовления образцов конвертера. Номера примеров соответствуют номерам образцов в таблице.

Пример 1 (прототип). Имплантацию ионов  $O^+$  ведут в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 500 нм на кремниевой подложке при энергии ионов 100 кэВ и флюенсе  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Отжиг производят в атмосфере сухого азота при температуре 900°C в течение 1 часа. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,9 эВ равна 1 отн.ед., а отношение интенсивности излучения с энергией 1,9 эВ к интенсивности излучения с энергией 2,55 эВ равняется 1,87. Видимое излучение такого конвертера смешанный характер.

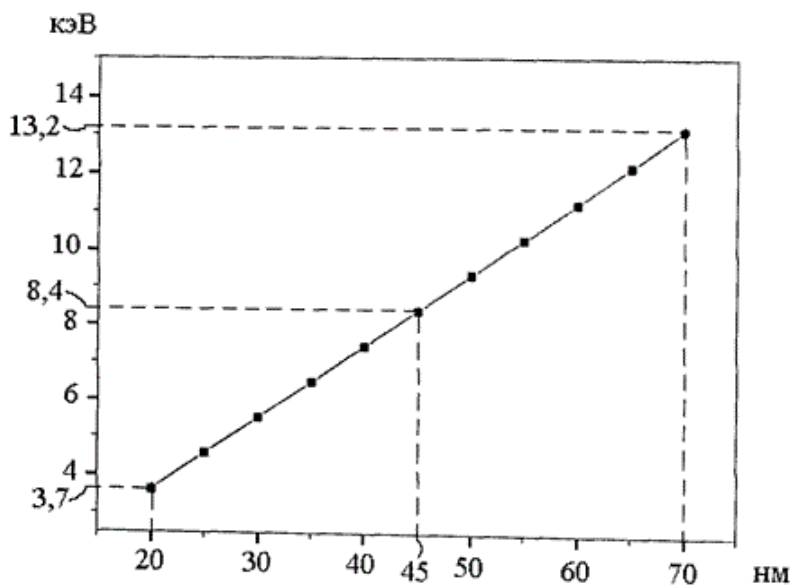
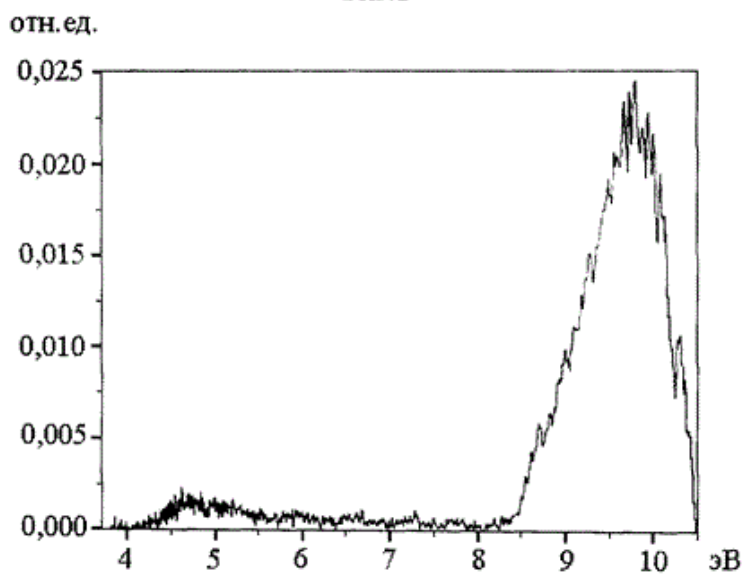
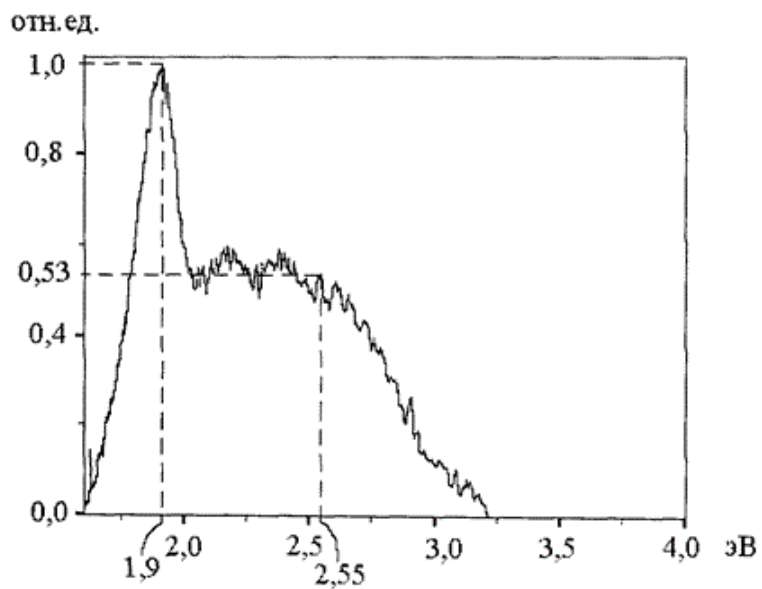
Пример 2. Имплантацию ионов  $O^+$  ведут в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 20 нм на кремниевой подложке при рассчитанных по формулам (1) и (2) энергии ионов 3,7 кэВ и флюенсе  $4,4 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. Отжиг производят в атмосфере сухого азота при температуре 850°C в течение 50 минут. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,9 эВ равна 1,2 отн.ед., а отношение интенсивности излучения с энергией 1,9 эВ к интенсивности излучения с энергией 2,55 эВ равняется 2,35. Излучение полученного конвертера является красным.

Пример 3. Имплантацию ионов  $O^+$  ведут в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 45 нм на кремниевой подложке при рассчитанных по формулам (1) и (2) энергии ионов 8,4 кэВ и флюенсе  $2,4 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Отжиг производят в атмосфере сухого азота при температуре 800°C в течение 40 минут. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,9 эВ равна 2,7 отн.ед., а отношение интенсивности излучения с энергией 1,9 эВ к интенсивности излучения с энергией 2,55 эВ равняется 7,83. Излучение полученного конвертера (фиг.2) является красным.

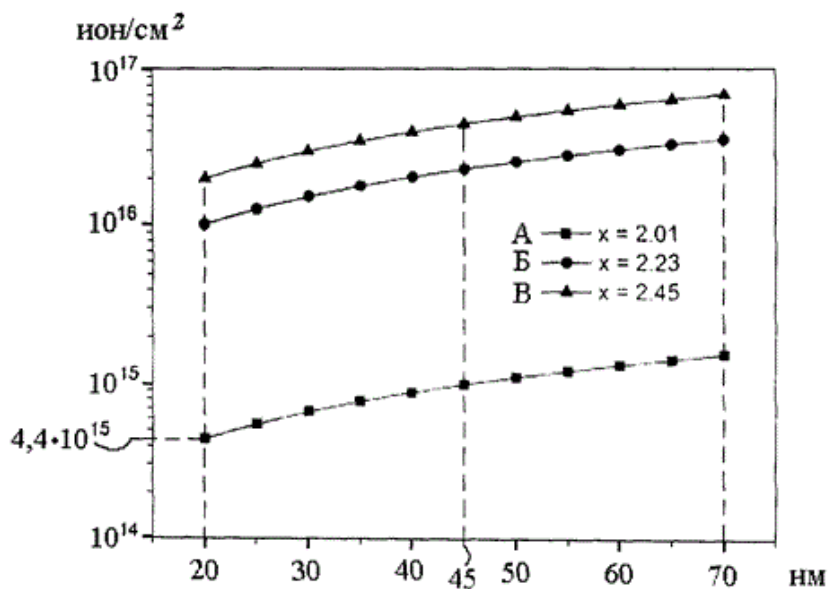
Пример 4. Имплантацию ионов  $O^+$  ведут в образец в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 70 нм на кремниевой подложке при рассчитанных по формулам (1) и (2) энергии ионов 13,2 кэВ и флюенсе  $7 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Отжиг производят в атмосфере сухого азота при температуре 750°C в течение 30 минут. Интенсивность пика красного излучения с энергией 1,9 эВ равна 2,1 отн.ед., а отношение интенсивности излучения с энергией 1,9 эВ к интенсивности излучения с энергией 2,55 эВ равняется 7,65. Излучение полученного конвертера является красным.

#### Формула изобретения

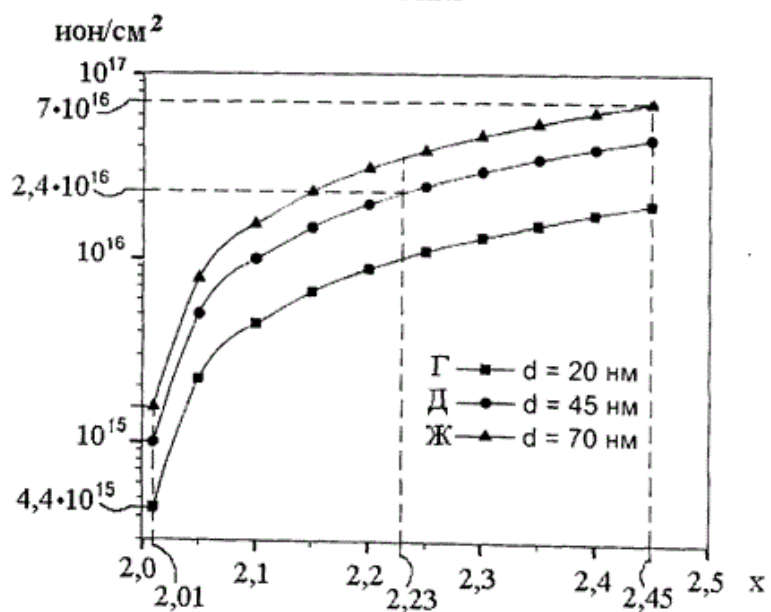
Способ получения конвертера вакуумного ультрафиолетового излучения в видимом диапазоне в виде аморфной пленки оксида кремния  $SiO_x$  на кремниевой подложке путем внедрения в указанную пленку ионов кислорода имплантацией с последующим отжигом при температуре 700÷900°C в течение 0,5÷1 часа в атмосфере сухого азота, отличающийся тем, что для имплантации используют конвертер в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной 20÷70 нм, имплантацию проводят с энергией ионов, величину которой определяют по формуле  $E = 0,19 \cdot d - 0,18$ , где E - энергия ионов, кэВ, d - толщина аморфной пленки диоксида кремния, которую выбирают в пределах от 20 до 70 нм, и при флюенсе, определяемом по формуле  $F = 2,21 \cdot 10^{15} \cdot (x - 2) \cdot d$ , где F - флюенс, см<sup>-2</sup>, d - толщина аморфной пленки диоксида кремния, которую выбирают в пределах от 20 до 70 нм, x - стехиометрический коэффициент, являющийся безразмерной величиной, который выбирают в пределах от 2,01 до 2,45.







Фиг.5



Фиг.6

## ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **11.01.2015**

Дата публикации: [20.09.2015](#)