



(51) МПК  
*C23C 14/48* (2006.01)  
*C23C 14/58* (2006.01)  
*H01L 33/26* (2010.01)  
*C09K 11/59* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(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. № 14

(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):

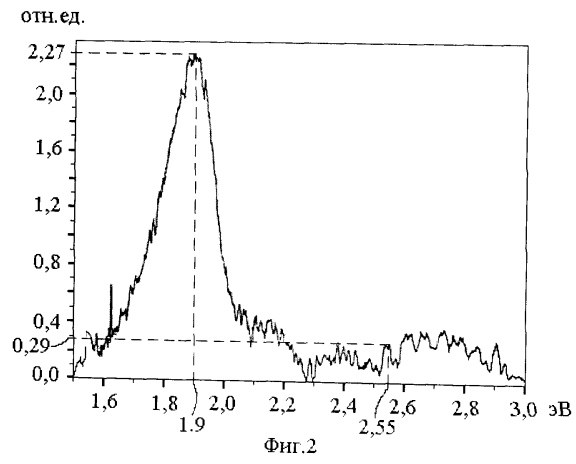
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" (RU)**

(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, 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. Обеспечивается увеличение интенсивности красного излучения конвертера и обеспечение красного свечения при сохранении конверсии вакуумного ультрафиолетового излучения в видимое. 6 ил., 1 табл., 4 пр.



RU 2534173 C2

RU 2534173 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C23C 14/48* (2006.01)*C23C 14/58* (2006.01)*H01L 33/26* (2010.01)*C09K 11/59* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013101402/02, 10.01.2013

(24) Effective date for property rights:  
10.01.2013

Priority:

(22) Date of filing: 10.01.2013

(43) Application published: 20.07.2014 Bull. № 14

(45) Date of publication: 27.11.2014 Bull. № 33

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, K-2, ul. Mira, 19, UrFU,  
Tsentr intellektual'noj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Kortov Vsevolod Semenovich (RU),  
Zatsepin Anatolij Fedorovich (RU),  
Buntov Evgenij Aleksandrovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij  
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. El'tsina" (RU)(54) **METHOD OF OBTAINING CONVERTER OF VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION INTO VISIBLE RANGE RADIATION IN FORM OF AMORPHOUS SILICON OXIDE  $\text{SiO}_x$  FILM ON SILICON SUBSTRATE**

(57) Abstract:

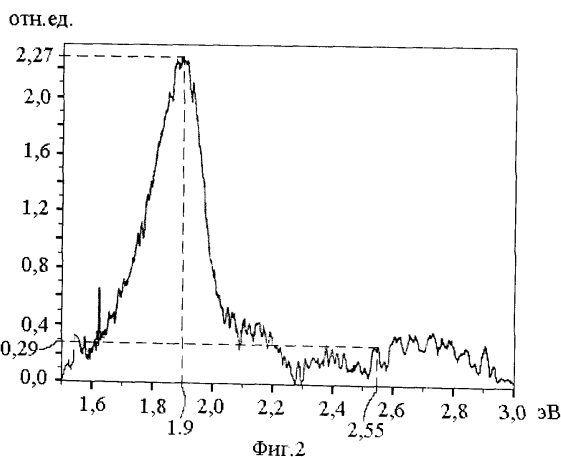
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of obtaining a luminescent material - converter of vacuum ultraviolet radiation into the visible range radiation in the form of an amorphous silicon oxide  $\text{SiO}_x$  film on a silicon substrate, intended for the creation of functional elements of photonic devices of a new generation, as well as for control of hard ultraviolet radiation in vacuum technological processes. The implantation of oxygen ions into the said film is performed with the following annealing at a temperature of 700-900°C for 0.5-1 hour in the dry nitrogen atmosphere. For the implantation used is a converter in the form of a 20-70 nm thick amorphous silicon oxide film, the implantation is carried out with the energy of ions, the value of which is determined by formula  $E=0.19 \cdot d \cdot 0.18$ , where E is the energy of ions, keV, d is the thickness of the amorphous silicon dioxide film, selected in the range from 20 to 70 nm, and with the fluence, determined by formula  $F=2.21 \cdot 10^{15} \cdot (x-2) \cdot d$ , where F is the fluence,  $\text{cm}^{-2}$ , d is the thickness of the amorphous silicon dioxide film, selected in the range

from 20 to 70 nm, x is the stoichiometric coefficient, representing a dimensionless value, selected in the range from 2.01 to 2.45.

EFFECT: increase of the intensity of the converter red radiation and provision of red luminescence are provided with the preservation of conversion of vacuum ultraviolet radiation into visible radiation.

6 dwg, 1 tbl, 4 ex



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  $\text{V}_2\text{O}_3$  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÷10,25 эВ или 150,18÷120,88 нм) в видимое излучение (1,5÷3,2 эВ, 387÷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÷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°C в течение 0,5-1 часа в атмосфере сухого азота отличается тем, что для имплантации

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

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÷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,  $\text{ион}/\text{см}^2$ ) от требуемой толщины  $d$  аморфной пленки оксида кремния  $\text{SiO}_x$  (горизонтальная ось, нм) для нескольких постоянных значений стехиометрического коэффициента « $x$ » (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,  $\text{ион}/\text{см}^2$ ) от стехиометрического коэффициента « $x$ » (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 « $x$ » ( $\text{ион}/\text{см}^2$ ; 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  $1 \text{ см}^2$ , 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  $\text{O}^+$  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  $\text{O}^+$  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  $\text{O}^+$  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  $\text{O}^+$  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 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  $700\div 900^{\circ}\text{C}$  в течение  $0,5\div 1$  часа в атмосфере сухого азота, отличающийся тем, что для имплантации используют конвертер в виде аморфной пленки оксида кремния толщиной  $20\div 70$  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.

15

20

25

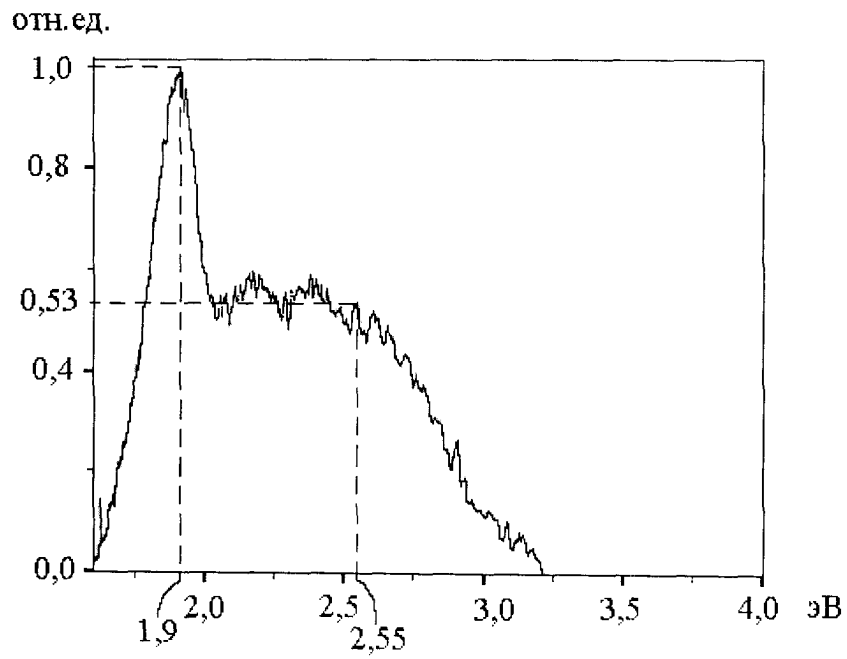
30

35

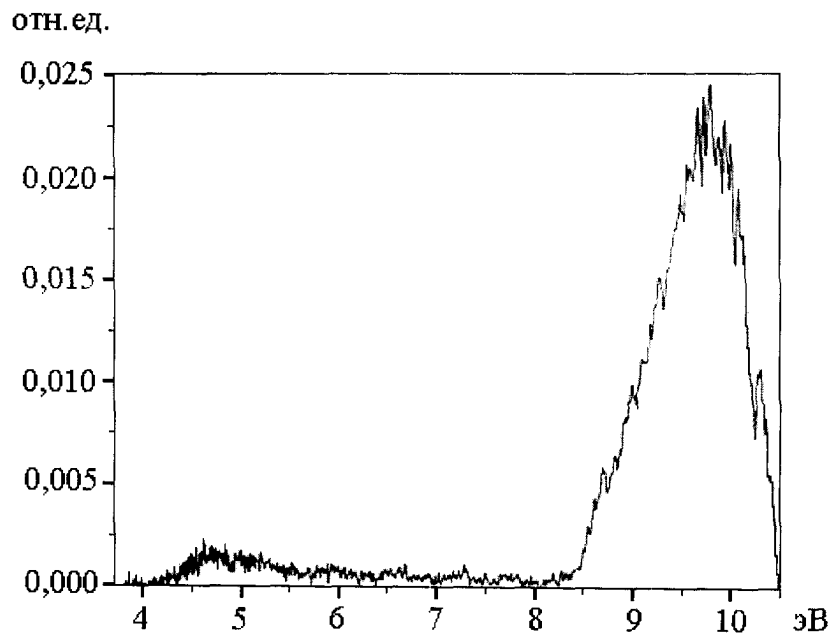
40

45

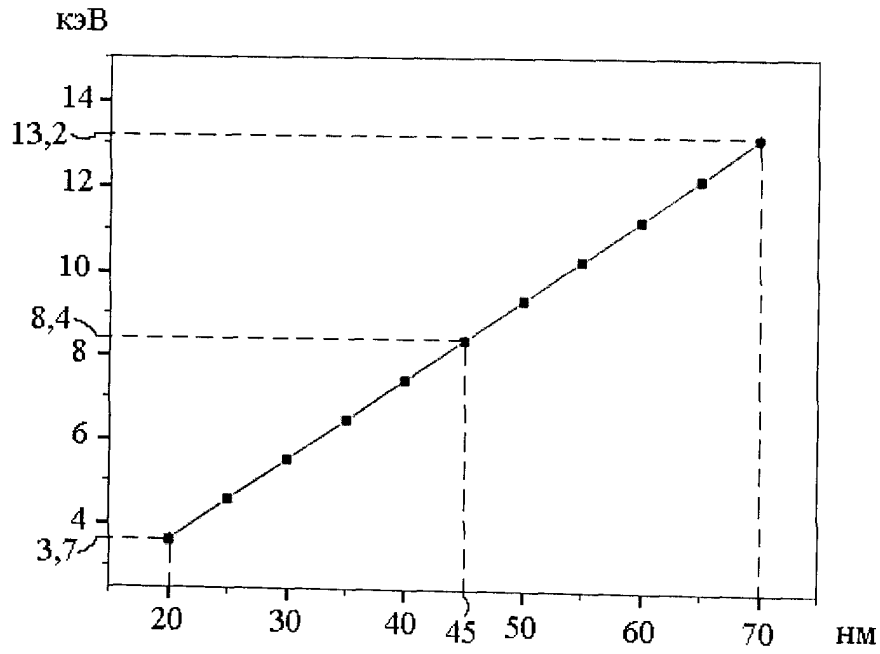




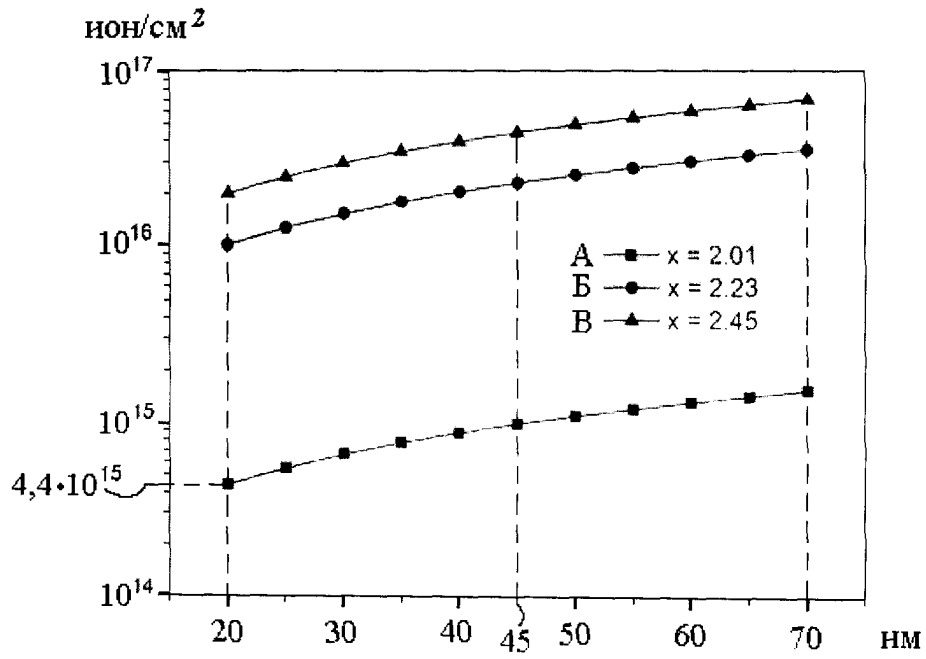
Фиг.1



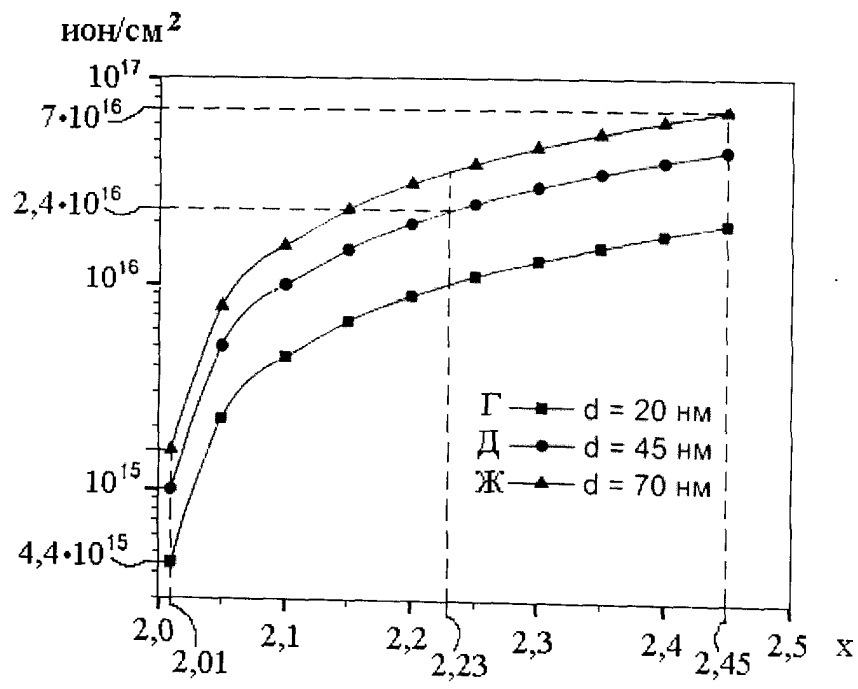
Фиг.3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг.6





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

**(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

---

**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**

---

**RU 2 534 173 C2**

**RU 2 534 173 C2**