

© Д.В. ЖУРАВСКИЙ, Г.П. ЛАСКИН,
К.В. МИСИЮК, С.Ю. УДОВИЧЕНКО

d.zhuravskij@gmail.com, mordoches@gmail.com,
just_cyрил@inbox.ru, udotgu@mail.ru

УДК 621.793; 621.382

ПОЛУЧЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНЕТРОННОГО РАЗРЯДА СЛОЕВ НИТРИДА КРЕМНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА И С ПЕРЕСЫЩЕНИЕМ ПО КРЕМНИЮ*

АННОТАЦИЯ. Для разработки эффективного источника света на кремнии магнетронным методом осаждения получены слои нитрида кремния толщиной 30-100 нм, контролируемого состава и с пониженным электросопротивлением. Найдены условия горения магнетронного разряда, при которых были получены образцы слоев нитрида кремния стехиометрического состава $\text{SiN}_{1.33}$; образцы SiN с пересыщением по кремнию около 7-10% и образцы $\text{SiN}_{1.2}$ с пересыщением по кремнию 2-3%.

Выбор в пользу магнетронного осаждения слоев нитрида кремния по сравнению с альтернативным методом химического осаждения из газовой фазы сделан потому, что первый способ дает более однородное распределение элементов по толщине слоя.

Контроль элементного состава получаемых слоев нитрида кремния проводился методом измерения характеристик магнетронного разряда. Показано, что по величине напряжения разряда при постоянном давлении азота можно контролировать требуемую степень пересыщения кремния в слое. Используемый метод контроля точнее, чем метод спектрального анализа оптического излучения разрядной плазмы магнетрона. Во втором методе контроля недостаточная точность измерения обусловлена низкой интенсивностью линий азота и кремния в рабочем интервале давления азота.

SUMMARY. For the development of an effective silicon-based light source the 30-100 nm thickness layers of silicon nitride with a controlled composition and a low electrical resistivity have been obtained by the method of magnetron deposition. We have found the conditions of magnetron discharge burning under which the samples of nitride films of $\text{SiN}_{1.33}$ stoichiometric composition, SiN samples with 7-10% silicon supersaturation and $\text{SiN}_{1.2}$ samples with 2-3% silicon supersaturation have been produced.

The method of magnetron deposition of the silicon nitride layers was chosen because it provides a more homogeneous distribution of elements over a layer thickness in comparison with the alternative method of chemical precipitation from the gas phase.

The control over the composition of the silicon nitride layers was carried out by measuring the characteristics of magnetron discharge. It is shown that the required degree of silicon supersaturation in the layer can be controlled by the voltage discharge

* Работа выполнена при поддержке Международного гранта РФФИ (Россия—Белоруссия), № 12-08-90013-Бел_а.

at a constant nitrogen pressure. The employed method of control is more accurate than the method of spectral analysis of an optical radiation of magnetron discharge plasma. The second control method provides insufficient measuring accuracy due to the low intensity of nitrogen and silicon lines in the operating range of nitrogen pressure.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Магнетронное напыление, слой нитрида кремния, эффективный источник света.

KEY WORDS. Magnetron spraying, a layer of silicon nitride, an efficient source of light.

Создание эффективного источника света на кремнии имеет принципиальное значение для кремниевой оптоэлектроники. Разработка высокоэффективных излучающих структур на кремнии позволит объединить электронные и оптические приборы в единой интегральной схеме.

На основе разработанных кремниевых приборов с высоким выходом электролюминесценции будут созданы дешевые и мощные оптоэлектронные интегральные схемы. Кроме того, технологии микроэлектроники дают возможность изготовления плоских дисплеев следующего поколения на кремниевых светодиодах.

Актуальность исследований по данному направлению состоит в следующем. Предлагается для получения системы «нанокристаллы Si в диэлектрическом окружении» вместо SiO_2 использовать «слабый» диэлектрик Si_3N_4 с высокой диэлектрической постоянной ($\epsilon = 6$) и меньшей в сравнении с SiO_2 шириной запрещенной зоны ($\approx 4-5$ эВ).

Исследования в данной области находятся на начальном, поисковом уровне. Существует небольшое количество публикаций, затрагивающих данную проблему (Нанокристаллы Si в диэлектрическом окружении). В [1, 2] показано, что структуры с нанокристаллами кремния (НК), внедренными в матрицу из оксида кремния (SiO_x), характеризуются интенсивной фотолюминесценцией в видимой области. Недостатком оксидного варианта системы «нанокристаллы Si в диэлектрическом окружении» для использования в качестве электролюминесцентного источника света является высокое омическое сопротивление и низкая диэлектрическая проницаемость SiO_2 . Из-за трудностей туннелирования электронов и дырок через широкозонный оксид и их излучательной рекомбинации внутри нанокристаллов Si имеется немного работ по изучению электролюминесценции системы $Si/НК/SiO_2$ [3, 4].

В настоящей работе разработаны способы создания пересыщенных растворов кремния в нитриде кремния. Это позволит в дальнейшем формировать структуры «нанокристаллы Si в диэлектрике» методом равновесных и быстрых термических обработок пересыщенных растворов примесей в диэлектриках на основе кремния. Использование вместо SiO_2 «слабого» диэлектрика Si_3N_4 , имеющего пониженное электросопротивление, позволит получить систему «нанокристаллы Si в диэлектрическом окружении» с более эффективной электролюминесценцией.

Для создания слоев нитрида кремния контролируемого состава толщиной 30—100 нм использован магнетронный метод реактивного осаждения, предложенный в [5-7]. Магнетронное осаждение слоев SiN_x на кремниевые подложки происходит при распылении кремниевого катода и подаче в рабочий объем инертного газа аргона и реактивного газа азота. Выбор в пользу магнетронного осаждения слоев нитрида кремния по сравнению с альтернативным методом

химического осаждения из газовой фазы сделан потому, что первый способ дает достаточно однородное распределение элементов по толщине слоя. Изменения атомных концентраций компонентов во втором случае связаны с неравномерностью подачи реагентов в рабочий объем.

Отработка режимов магнетронного осаждения слоев нитрида кремния, стехиометрического состава и с пересыщением по кремнию, проводилась на магнетронном модуле нанотехнологического комплекса «НаноФаб-100».

Модуль магнетронного напыления объединяет в едином вакуумном цикле целый ряд технологических процессов, включающих ионную очистку и активацию поверхности подложки, нанесение однослойных и многослойных наноструктурированных покрытий с высокой плотностью и заданным составом.

На способ управления процессом получения пленок нитрида кремния реактивным магнетронным распылением с помощью вольтамперной характеристики разряда (ВАХ) впервые указано в [8, 9]. ВАХ позволяет также контролировать состав газовой среды и точно регулировать потоки аргона и азота в рабочую камеру. Пленки Si_xN_y со стехиометрическим составом были получены при напряжении разряда 500—520 В и имели коэффициент преломления 2,0—2,1 [9]. При увеличении напряжения разряда до 600 В пленки имели избыток Si и коэффициент преломления 2,6—2,8.

Нами рассмотрена возможность контроля условий получения стехиометрических слоев нитрида кремния по изменению напряжения импульсного магнетронного разряда при увеличении парциального давления реактивного газа.

Показано, что с ростом парциального давления азота напряжение разряда монотонно увеличивается, достигает максимума $U=455$ В при давлении азота $P_{N_2} = 0,1$ Па и далее монотонно уменьшается (см. рис.1).

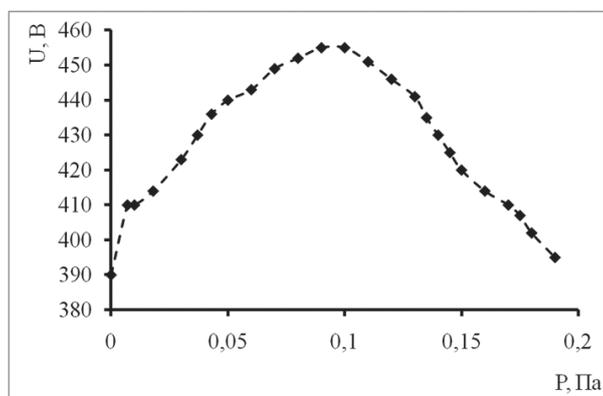


Рис.1. Зависимость напряжения разряда от величины парциального давления азота

В условиях максимума напряжения разряда, когда катод частично покрыт нитридом, на подложку при достаточно большой скорости напыления наносится слой нитрида кремния стехиометрического состава.

С увеличением мощности и ростом напряжения разряда ($U > 455$ В) при постоянном давлении реактивного газа ($P_{N_2} = 0,1$ Па) происходит увеличение отношения числа атомов кремния к числу атомов азота в пленке.

Таким образом по величине напряжения разряда при постоянном давлении азота можно контролировать требуемую степень пересыщения кремния в слое. На рис.2 построена зависимость отношения числа атомов кремния к числу атомов азота в слое от напряжения разряда, которая позволяет получать требуемое пересыщение по кремнию.

Найдены условия горения магнетронного разряда, при которых были получены образцы слоев нитрида кремния стехиометрического состава $SiN_{1,33}$; образцы SiN с пересыщением по кремнию около 7-10% ($U = 550$ В) и образцы $SiN_{1,2}$ с пересыщением по кремнию 2-3% ($U = 480$ В).

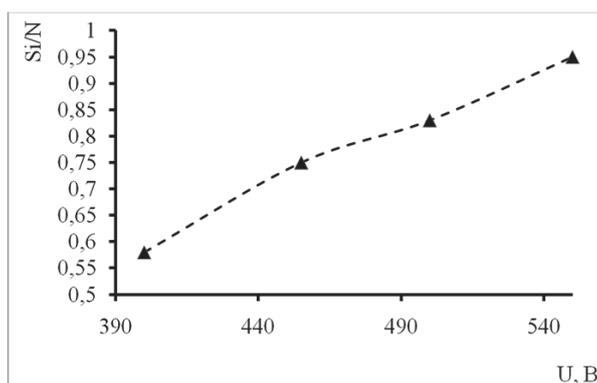


Рис. 2. Зависимость отношения числа атомов кремния к числу атомов азота в слое от напряжения разряда при постоянном давлении азота $P_{N_2} = 0,1$ Па

В магнетронном модуле постоянного и импульсного тока возможно в автоматическом режиме поддерживать постоянное суммарное давление газов в рабочей камере, а парциальное давление азота и аргона варьировать и контролировать по скорости натекания. В этих условиях контроль состава слоя по напряжению и давлению реактивного газа точнее, чем при спектральном анализе оптического излучения разрядной плазмы магнетрона. Во втором методе контроля [10] недостаточная точность измерения обусловлена низкой интенсивностью линий азота и кремния в рабочем интервале давления азота.

Анализ количественного состава слоя нитрида кремния толщиной 60нм проводился в модуле ФИП с помощью послойного распыления пучком ионов галлия и системы вторично-ионной масс-спектрометрии.

Таким образом, разработаны режимы магнетронного осаждения на кремниевые подложки слоев SiN_x стехиометрического состава и с требуемым пересыщением по кремнию. Получены образцы нитридных пленок стехиометрического состава $SiN_{1,33}$; образцы SiN с пересыщением по кремнию около 7-10% и образцы $SiN_{1,2}$ с пересыщением по кремнию 2-3%. Достигнутая точность контроля за составом получаемых слоев с помощью измерения характеристик магнетронного разряда оказалась выше, чем при использовании альтернативного метода при спектральном анализе оптического излучения разрядной плазмы магнетрона [10].

Полученные наноматериалы позволят в дальнейшем формировать структуры «нанокристаллы Si в диэлектрике» для светодиодов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tong, J. F., Hsiao, H. L., Hwang, H. L. Adjustable emissions from silicon-rich oxide films prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74. P. 2316.
2. Zhou, X.D., Ren, F., Xiao, X.H., Cai, G.X., Jiang, C.Z. Influence of annealing temperatures and time on the photoluminescence properties of Si nanocrystals embedded in SiO₂ // *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research. B.* 2009. Vol. 267. P. 3437.
3. Photopoulos, P., Nassiopoulou, A. G. Room- and low-temperature voltage tunable electroluminescence from a single layer of silicon quantum dots in between two thin SiO₂ layers // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. P. 1816.
4. Franzo, G., Irrera, A., Moreira, C., Miritello, M., Iacona, F., Sanfilippo, D., Di Stefano, G., Fallica, P.G., Priolo, F. Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2002. Vol.74. №1. P. 1-5.
5. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989. 328 с.
6. Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. М: Техносфера. 2007. 93 с.
7. Сейдман Л.А. Механизм роста пленок нитрида кремния при реактивном магнетронном распылении // *Электронная техника.* 1985. Сер. 2. № 5 (178). С. 44-47.
8. Колесов Е.И., Сейдман Л.А. Способ плазменного реактивного нанесения пленок в вакууме // Авторское свидетельство № 1163656 от 15.07.1994.
9. Сейдман Л.А. Получение пленок нитрида кремния реактивным распылением на постоянном токе // *Электронная промышленность.* 1984. №4 (132). С.15-20.
10. Костин Е.Г., Демчишин А.В. Осаждение пленок T_iN и T_iO₂ в обращенном цилиндрическом магнетроне методом реактивного распыления // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* 2008. №4. С. 47-51.

REFERENCES

1. Tong, J.F., Hsiao, H.L., Hwang, H.L. Adjustable emissions from silicon-rich oxide films prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74. P. 2316.
2. Zhou, X.D., Ren, F., Xiao, X.H., Cai, G.X., Jiang, C.Z. Influence of annealing temperatures and time on the photoluminescence properties of Si nanocrystals embedded in SiO₂ // *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research. B.* 2009. Vol. 267. P. 3437.
3. Photopoulos, P., Nassiopoulou, A.G. Room- and low-temperature voltage tunable electroluminescence from a single layer of silicon quantum dots in between two thin SiO₂ layers. *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. P. 1816.
4. Franzo, G., Irrera, A., Moreira, C., Miritello, M., Iacona, F., Sanfilippo, D., Di Stefano, G., Fallica, P.G., Priolo, F. Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2002. Vol. 74. № 1. Pp. 1-5.
5. Danilin, B.S. *Primenenie nizkotemperaturnoj plazmy dlja nanesenija tonkih plenok* [The use of low-temperature plasma for the thin films deposition]. М.: Jenergoatomizdat. 1989. 328 p. (in Russian).
6. Berlin, E.V., Dvinin, S.A., Sejdman, L.A. *Vakuumnaja tehnologija i oborudovanie dlja nanesenija i travlenija tonkih plenok* [Vacuum technology and equipment for thin films etching and deposition]. М: Tehnosfera. 2007. 93 p. (in Russian).
7. Sejdman L.A. The growth mechanism of silicon nitride films under reactive magnetron sputtering. *Jelektronnaja tehnika — Electronic Engineering.* 1985. Ser. 2. №5 (178). Pp. 44-47. (in Russian).

8. Kolesov, E.I., Sejdman, L.A. The method of the films plasma jet in a vacuum // author's Certificate from 15.07.1994. № 1163656. (in Russian).

9. Sejdman, L.A. Production of silicon nitride films by reactive sputtering of D.C. *Jelektronnaja promyshlennost' — Electronic Industry*. 1984. № 4 (132). Pp. 15-20. (in Russian).

10. Kostin, E.G., Demchishin, A.V. The deposition of films T_iN and T_iO_2 in reverse cylindrical magnetron reactive sputtering method. *Tehnologija i konstruirovanie v jelektronnoj apparature — Technology and design in electronic equipment*. 2008. №4. P. 47-51. (in Russian).