

## Оптическая система контроля роста пленок $\text{Si}_3\text{N}_4$ на кварцевых подложках, нанесенных методом реактивного магнетронного распыления кремниевой мишени

М. А. Кононов, С. Ф. Растопов

*Тонкие пленки нитрида кремния широко применяются как в микроэлектронике, так и в оптических и оптоэлектронных приборах. Для получения пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  используются такие методы как химическое осаждение из газовой фазы и магнетронное напыление. В работе представлены результаты исследований по контролю над ростом и оптическими свойствами пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  устройством, работа которого основана на возбуждении поверхностного плазмонного резонанса и позволяет активно влиять на процесс роста нитридной пленки.*

*Ключевые слова:* реактивное распыление, поверхностный плазмонный резонанс, нитрид кремния.

DOI: 10.51368/1996-0948-2022-1-70-74

### Введение

Тонкие пленки нитрида  $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеют большой исследовательский интерес для применения их в области оптики и оптоэлектроники. Привлекательность оптических покрытий на основе кремния объясняется очень хорошим сочетанием их физических, механических, электрических и оптоэлектронных свойств. Они применяются в аэрокосмической, компьютерной, светоизлучающей и медицинской отраслях промышленности [1, 2]. Высокий текущий интерес к пленкам  $\text{Si}_3\text{N}_4$  свидетельствует о необходимости совершенствования методов получения качественных слоев на любом типе подложек и связанные с этим технологии обработки их после осаждения. Метод магнетронного реактивного напыления тонких и ультратонких пленок нитридов кремния широко применяется в техно-

логиях интегральных схем, в микропроцессорных блоках, флэш-памяти и широко используется в качестве диффузионного барьера для диоксида кремния. Тонкие пленки нитрида кремния также успешно внедряются в активные оптические и оптоэлектронные устройства, включая панельные дисплеи, светоизлучающие устройства благодаря их широкой запрещенной зоне (5,1 эВ) и повышенному электрическому напряжению пробоя [3, 4]. Покрытия на основе Si используются в качестве барьеров проникновения и инкапсулирующих слоев в светоизлучающих устройствах (светодиодах) и органических светодиодах (OLED) [5, 6], а также в производстве различных планарных оптических систем и оптических волноводов [7]. Такие покрытия используются или предлагаются в качестве возможных кандидатов для оптоэлектронных устройств, в связи с их привлекательным характеристикам фотолюминесценции. Богатые азотом пленки кремния также служат в качестве основы матрицы для нанокристаллов Si для использования в оптоэлектронных устройствах [8], а также в качестве изолирующего слоя в тонкопленочных транзисторах. Весь этот широкий спектр применения тонких пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiN}_x$  делает необходимым со-

Кононов Михаил Анатольевич, с.н.с., к.ф.-м.н.

E-mail: mike@kapella.gpi.ru

Растопов Станислав Федорович, с.н.с., к.ф.-м.н.

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.  
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2021 г.

© Кононов М. А., Растопов С. Ф., 2022

здание новых методов получения таких пленок с наперед заданными свойствами в процессе их роста. При этом система контроля при формировании пленки в процесс напыления имеет первостепенное значение.

### Эксперименты и измерения

Пленки нитрида кремния наносились на кварцевые подложки методом реактивного магнетронного распыления с использованием кремниевой мишени марки КДБ-2 в смеси азота и аргона. Покрyтия формировались в режиме реактивного магнетронного распыления с параметрами работы магнетрона постоянного напряжения: рабочее напряжение  $U = 400$  В, ток разряда  $I = 150$  мА, остаточное давление в вакуумной камере  $P = 10^{-5}$  Торр, давление  $Ar + N_2$  во время напыления  $2 \times 10^{-3}$  Торр, отношение газов поддерживалось примерно на уровне  $Ar : N_2 = 4 : 1$  и варьировалось в зависимости от эксперимента. Перед напылением производилась ионная очистка подложек в течение 15 мин в высокочастотном ионном источнике «HARRICK» PLASMA CLEANER PDC-32G. Режим работы ионного источника имел следующие параметры: давление аргона –  $5,0 \times 10^{-2}$  Торр; ток разряда – 20 мА; напряжение высокочастотного (0,56 МГц) разряда – 1,2 кВ. Параметры магнетрона для напыления пленок были: мишень – монокристаллическая кремниевая пластина КДБ-2 диаметром 76 мм; расстояние до подложки 50 мм; подложки кварцевые  $15 \times 30$  мм. Для контроля над ростом пленок применялось устройство, в основе работы которого лежит возбуждение на поверхности металлической пленки поверхностной плазмонной волны (ППВ). Схема устройства показана на рис. 1.

Все размеры данной схемы изображены условно. Конструкция состоит из магнетрона с кремниевой мишенью, которая как сказано выше распыляется в среде, состоящей из смеси аргона и азота. Расстояние от подложки до мишени определяется таким образом, чтобы неравномерность формирующейся пленки по толщине не превышала 5 %. Призма с золотой пленкой располагается симметрично кремниевой подложке. Лазерное  $p$  – поляризованное излучение ( $\lambda = 632,8$  нм) проходя через призму попадает в фотоприемник где формируется

сигнал который передается в компьютер для обработки. Распыление кремния в среде азота  $N_2$ , который должен прореагировать с газом на поверхности подложки и образовать новую фазу  $Si_3N_4$  – называется реактивным распылением. Рассчитать весь процесс со множеством параметров достаточно трудно. Распределение кремния и азота на поверхности мишени в плазме и на поверхности подложки в свободном и связанном состоянии выглядит следующим образом (рис. 2).

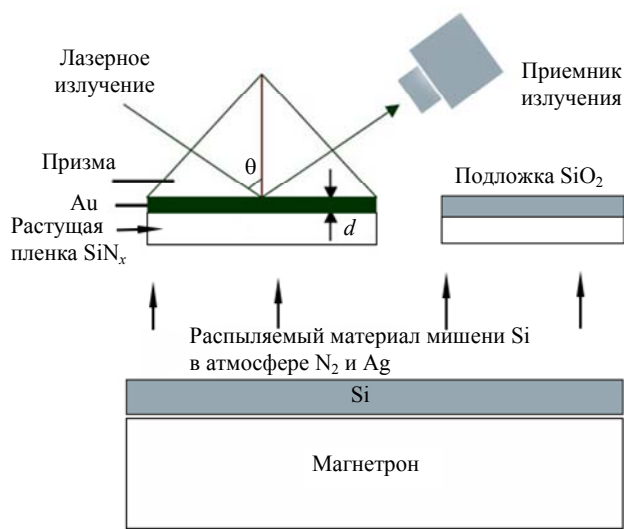


Рис. 1. Схема формирования пленок нитрида кремния на подложке  $SiO_2$  в присутствии системы контроля

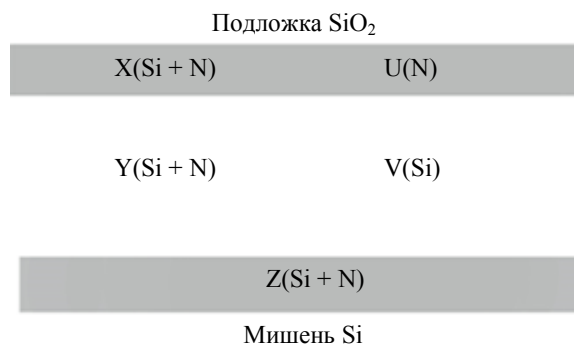


Рис. 2. Распределение связанных компонентов  $Si$  и  $N_2$  и находящихся в свободном состоянии в плазме на подложке и в мишени

Буквенные обозначения в схеме соответствуют компонентам распыления. X – общее количество Si и N на подложке, Y – общее количество связанного Si и N в плазме, Z – общее количество Si N в мишени, V – количество не связанного кремния в плазме, U – количество свободного азота в пленке. XU – обмен азотом между растущей пленкой

$\text{Si}_3\text{N}_4$  и азотом находящемся в межзеренном пространстве. Учесть все эти условия для процесса напыления, чтобы задать необходимые параметры давления газов напряжения на магнетроне и расстояние до подложки довольно трудно. Необходимо подбирать режимы распыления магнетрона при которых скорость распыления мишени мала ввиду пассивации поверхности мишени азотом когда коэффициент распыления резко падает, либо велика когда энергии ионов  $\text{Ar}^+$  бомбардирующие мишень не дают образоваться пленки нитрида  $\text{SiN}_x$ . Скорость процесса распыления зависит от проникновения азота в кремниевую мишень с образованием на ее поверхности слоя  $\text{SiN}_x$ . Глубина проникновения азота под поверхностный слой зависит от нагрева  $\text{Si}$  мишени, давления  $\text{N}_2$  и мощности магнетрона. Предполагая, что концентрация азота в плазме изменяется незначительно вследствие поглощения мишенью, мы можем принять, что  $h = vW$ , где  $v$  – некоторая постоянная имеющая размерность скорости,  $h$  – толщина пленки,  $W$  – мощность магнетрона. Соотношение показывает способность мишени поглощать  $\text{N}_2$  вследствие нагрева. При заданной мощности магнетрона существует некоторое критическое давление азота  $P_{\text{крN}}$  при котором поверхность мишени  $\text{Si}$  полностью покрывается нитридом кремния, и скорость распыления резко падает. Критическое давление, при котором скорость распыления  $\text{Si}$  поверхности становится меньше чем скорость образования нитридной пленки можно получить из выражения [9]:

$$P_{\text{крN}} = 2 \left( \frac{\gamma \eta_{\text{Si}} \eta_{\text{SiN}} A}{aKS} \right)^{1/2} \left( \frac{J_i}{e} \right),$$

где  $\gamma$  – отношение скорости поглощения мишенью атомов азота к их распылению;  $\eta_{\text{Si}}$  – коэффициент распыления чистого кремния;  $\eta_{\text{SiN}}$  – коэффициент распыления поверхности мишени покрытой  $\text{SiN}_x$ ;  $A$  – площадь поверхности распыляемой области на  $\text{Si}$  мишени;  $a$  – коэффициент прилипания (обычно принимается за 1);  $K$  – коэффициент соответствующий числу атомов газа бомбардирующих единицу поверхности пленки в единицу времени при  $300^\circ\text{K}$ ;  $S$  – скорость откачки  $\text{N}_2$ ;  $J_i$  – плотность ионного тока на мишень;  $e$  – заряд электрона.

При получении тонкопленочных покрытий, когда время напыления пленок небольшое варьирование параметров процесса не всегда приводит к нужным параметрам растущих пленок. Нами был разработан метод, который позволяет в постоянном режиме напыления следить за процессом роста пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . На рис. 1 показано как расположена подложка и контролирующая рост пленки призма. Принцип работы устройства основан на возбуждении на гипотенузной грани призмы, покрытой золотом, поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Поверхностный плазмонный резонанс – оптический процесс, который происходит, когда поляризованный свет проходит через призму, покрытую тонким (золотым) металлическим слоем. При определенных условиях (длина волны, поляризация и угол падения) свободные электроны на поверхности поглощают падающие фотоны и преобразовывают их в поверхностные плазмонные волны (ППВ). Рост пленки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на золотой поверхности вызывает изменение условий резонанса, которые, в свою очередь, вызывают смещение резонансного минимума, положение которого мы измеряем [10–13]. Изменение сигнала в процессе напыления дает возможность менять параметры напыления, определяемые в первую очередь мощностью магнетрона, если они отклоняются от заданных величин. Программа, управляющая мощностью магнетрона, была написана в среде LabView [14].

## Результаты и обсуждения

Авторами были проведены измерения с различными параметрами магнетронного распыления. Полученные данные близки к расчетным и представлены на графике, показанном на рис. 3. Эксперимент проводился при постоянных параметрах рабочего напряжения  $U = 380$  В. Расстояние от подложки до мишени составляло 50 мм, площадь мишени 76 мм. Подложка и нижняя грань призмы располагались симметрично от центра мишени, остаточное давление в камере перед напылением было  $1 \times 10^{-5}$  Торр. Рост пленки и ее состав зависели от парциального давления азота в смеси с  $\text{Ar}$ , скорость откачки смеси газов  $\text{Ar} + \text{N}_2$ , в процессе работы магнетрона во всех экспериментах поддерживалась такой, чтобы дав-

ление  $N_2$  не превышало критического  $P_{кр}$  при напряжении 380 В и токе 100 ма. Имея расчетные характеристики по показателю преломления  $n = 2,02$  для фазы  $Si_3N_4$  можно добиться, варьируя парциальное давление  $N_2$  в смеси  $Ar + N_2$  повторения их при реальном напылении пленки, что показано на рис. 3. Кривая 1 соответствует оптимальному режиму получения пленки состава, близкого к  $Si_3N_4$ . При уменьшении парциального давления от требуемого  $N_2$  растущая пленка на подложке обогащается кремнием, и сдвиг минимума усиливается, как показывает кривая 2. Увеличение парциального давления азота в плазме

ведет, напротив, к снижению скорости смещения резонансного минимума как показано на рисунке – кривая 3. Расчеты показывают, что с уменьшением азота в пленке показатель преломления ее падает (кривая 2) и наоборот он растет приближаясь к составу  $Si_3N_4(n = 2,02)$  и далее медленно увеличивается. Таким образом, если регистрируемые параметры не соответствуют оптимуму (кривые 2 или 3), программа меняет параметры напыления (мощность магнетрона) в реальном времени, приводя процесс напыления к оптимальному (кривая 1).

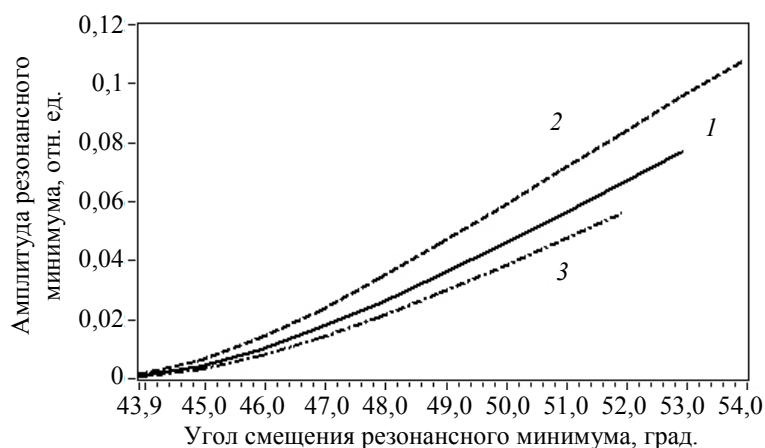


Рис. 3. Кривые смещения резонансного минимума в зависимости от содержания азота в пленке: 1 – состав пленки соответствует  $Si_3N_4$ ; 2 – недостаток азота; 3 – избыток азота

### Выводы

Показано, что предложенное устройство может обеспечивать стабильные показатели роста тонких пленок  $Si_3N_4$ . Показано также, что применение контролирующего устройства позволяет управлять режимами работы магнетронной распылительной системы. Воспроизводимость процесса достигнуто благодаря точному поддержанию электрического режима разряда, парциального давления азота и необходимого баланса между  $Ar$  и  $N_2$ . Отработаны режимы работы магнетрона, при которых получают наиболее стабильные и близкие к расчетным значениям пленки  $Si_3N_4$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sain B., Das D. // Journal of Luminescence. 2015. Vol. 158. P. 11.
2. Daves W., Krauss A., Behnel N., Haublein V., Bauer A., Frey L. // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519. № 18. P. 5892.
3. Lube T., Dusza J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27(2–3). P. 1203.

4. Liao W., Zeng X., Yao W., Wen X. // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 351. P. 1053.
5. Alpuim P., Majee S., Cerqueira M. F., Tondelier D., Geffroy B., Bonnassieux Y., Bouree J. E. // Thin Solid Films. 2015. Vol. 595. P. 258.
6. Ueno S., Konishi Y., Azuma K. // Thin Solid Films. 2015. Vol. 580. P. 116.
7. Smietana M., Bock W. J., Szmids J. // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519. № 19. P. 6339.
8. Torchynska T. V., Casas Espinola J. L., Vergara Hernandez E., Khomenkova L., Delachat F., Slaoui A. // Thin Solid Films. 2015. Vol. 581. P. 65.
9. Shinoki F., Itoh A. // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. № 8. P. 3381.
10. Mukhamedgalieva A. F., Bondar A. M., Shvedov I. M., Kononov M. A., Laptev V. B., Novikova N. N. // EPJ Web of Conferences. 12th International Workshop on Quantum Optics, IWQO 2015. 2015. P. 06006.
11. Юрков А. Н., Власова Т. В., Крикунов Г. А., Кононов М. А. // Прикладная физика. 2010. № 3. С. 103.
12. Vinogradov S. V., Kononov M. A., Savranskii V. V., Valyanskii S. I. // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2003. Vol. 2. P. 3.
13. Валянский С. И., Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М., Савранский В. В., Тишков В. В. // Прикладная физика. 2017. № 6. С. 103.
14. Виноградов С. В., Кононов М. А. // Успехи прикладной физики. 2016. Т. 4. № 4. С. 343.

## Optical control system for the growth of $\text{Si}_3\text{N}_4$ films on quartz substrates applied by the method of reactive magnetron sputtering of silicon target

*M. A. Kononov and S. F. Rastopov*

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences  
38 Vavilov st., Moscow, 119991, Russia  
E-mail: mike@kapella.gpi.ru

*Received December 28, 2021*

***Silicon nitride thin films are widely used both in microelectronics and optical and optoelectronic devices. To obtain  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films, such methods are used as chemical precipitation from the gas phase and magnetron spraying. The paper presents the results of research on control over the growth and optical properties of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films by the device, the operation of which is based on the excitation of the surface plasmon resonance and is revealed to actively influence the growth process of the nitride film.***

*Keywords:* reactive spraying, surface plasmon resonance, silicon nitride.

**DOI:** 10.51368/1996-0948-2022-1-70-74

### REFERENCES

1. B. Sain and D. Das, *Journal of Luminescence* **158**, 11 (2015).
2. W. Daves, A. Krauss, N. Behnel, V. Haublein, A. Bauer, and L. Frey, *Thin Solid Films* **519** (18), 5892 (2011).
3. T. Lube and J. Dusza, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2–3), 1203 (2007).
4. W. Liao, X. Zeng, W. Yao, and X. Wen, *Appl. Surf. Sci.* **351**, 1053 (2015).
5. P. Alpuim, S. Majee, M. F. Cerqueira, D. Tondelier, B. Geffroy, Y. Bonnassieux, and J. E. Bouree, *Thin Solid Films* **595**, 258 (2015).
6. S. Ueno, Y. Konishi, and K. Azuma, *Thin Solid Films* **580**, 116 (2015).
7. M. Smietana, W. J. Bock, and J. Szmids, *Thin Solid Films* **519** (19), 6339 (2011).
8. T. V. Torchynska, J. L. Casas Espinola, E. Vergara Hernandez, L. Khomenkova, F. Delachat, and A. Slaoui, *Thin Solid Films* **581**, 65 (2015).
9. F. Shinoki and A. Itoh, *J. Appl. Phys.* **46** (8), 3381 (1975).
10. A. F. Mukhamedgalieva, A. M. Bondar, I. M. Shvedov, M. A. Kononov, V. B. Laptev, and N. N. Novikova, *EPJ Web of Conferences. 12th International Workshop on Quantum Optics, IWQO 2015*, 06006 (2015).
11. A. N. Yurkov, T. V. Vlasova, G. A. Krikunov, and M. A. Kononov, *Applied Physics*, No. 3, 103 (2010) [in Russian].
12. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. V. Savranskii, and S. I. Valyanskii, *Bulletin of the Lebedev Physics Institute* **2**, 3 (2003).
13. S. I. Valyansky, S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. M. Kononov, V. V. Savransky, and V. V. Tishkov, *Applied Physics*, No. 6, 103 (2017) [in Russian].
14. S. V. Vinogradov and M. A. Kononov, *Speakers of applied physics* **4** (4), 343 (2016).