

# OTRZYMYWANIE WARSTW SiCN METODĄ RF SPUTTERINGU

Beata Stańczyk, Andrzej Jagoda, Lech Dobrzański, Piotr Caban, Małgorzata Możdżonek

Instytut Technologii Materiałów Elektroniczych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133

e-mail: andrzej.jagoda@itme.edu.pl

Węgiel i azotek krzemu są obiecującymi materiałami, które dzięki swym właściwościom mogą być wykorzystane do użytkowania różnego rodzaju przyrządów elektronicznych. Oba są wysoko temperaturowymi półprzewodnikami używanymi jako izolatory i stosowanymi jako bariery dyfuzji w urządzeniach mikroelektronicznych. SiCN znajduje liczne praktyczne zastosowania w ogniwach słonecznych, płaskich monitorach telewizyjnych, pamięciach optycznych, jako warstwy antyrefleksyjne. Kontrola parametrów procesu sputteringu pozwala na uzyskiwanie warstw o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych np. o różnej przerwie energetycznej, od 2,86 eV dla SiC do 5 eV dla  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [1]. W artykule opisane zostały właściwości warstw SiCN otrzymane metodą reaktywnego sputteringu z targetu węgla krzemu oraz w atmosferze argonowo – azotowej. SiCN osadzany był na podłożach Si(111) oraz na podłożach krzemowych z warstwą AlN. Skład, struktura, powierzchnia uzyskiwanych warstw była określana za pomocą metod diagnostycznych takich jak: *dyfrakcja rentgenowska (XRD)*, *spektroskopia masowa jonów wtórnych (SIMS)*, *mikroskopia sil atomowych (AFM)*. Badano wpływ parametrów sputteringu na jakość warstw analizując widma transmisji i z zakresu podczerwieni i światła widzialnego. (FTIR – *spektroskopia optyczna w zakresie podczerwieni*).

**Słowa kluczowe:** SiCN, sputtering, widmo podczerwieni, widmo optycznej absorpcji, dyfrakcja rentgenowska, SIMS

## SiCN films deposited by RF magnetron sputtering

Silicon carbide and silicon nitride are prospective candidates for potential high-temperature structural applications because of their excellent mechanical properties [1]. Both are high-temperature semiconductor materials used as electrical insulators or diffusion barriers in microelectronic devices. Apparently, amorphous silicon carbide nitride ( $\text{SiC}_x\text{N}_y$ ) has tenability over a very wide range of  $x$  and  $y$ . In this context,  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  alloys are interesting materials, among which one can enumerate the SiC band gap (2,86eV) and insulating  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films (5eV) [1]. In our paper, we describe the properties of SiCN fabricated by magnetron sputtering from a silicon carbide target in a reactive atmosphere of nitrogen and argon. SiCN was deposited on both Si(111) substrates and silicon substrates with AlN layers. The composition, structure and surface roughness (RMS) of the SiCN films were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS), Atomic Force Microscopy (AFM), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The influence of

the gas composition, gas flow rate and working gas pressure on the quality of layers was examined by the analysis of the spectrum of Optical Absorption and by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

**Keywords:** RF sputtering, SiCN, absorption spectrum, IR spectrum, X-Ray diffraction, SIMS

## 1. WSTĘP

W ostatnich latach pojawiło się wiele prac dotyczących SiCN, które znajdują liczne praktyczne zastosowania w ogniwach słonecznych, płaskich monitorach telewizyjnych, pamięciach optycznych, jako warstwy antyrefleksyjne, bariery dyfuzji. Literatura przedstawia właściwości fizykochemiczne i cechy charakterystyczne warstw SiCN. Amorficzny  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  zmienia swoje właściwości wraz ze zmianą współczynników  $x$  i  $y$ . SiCN posiada przerwę energetyczną w zakresie od 2,86 – 5,0 eV, w zależności od składu chemicznego od czystego SiC do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [1, 5]. Krystaliczny SiCN charakteryzuje się chemiczną odpornością, niskim współczynnikiem ścieralności i dużą twardością podobną do diamentu [2].

Amorficzny SiCN jest otrzymywany wieloma metodami np.: chemicznymi i fizycznymi próżniowymi technikami osadzania (CVD - *Chemical Vapor Deposition* i PVD – *Physical Vapor Deposition*), epitaksji molekularnej, implantacji jonowej, sputteringu. W artykule opisano właściwości warstw otrzymanych metodą RF sputteringu z targetu węgla krzemu i w atmosferze argonowo azotowej, na podłożach krzemowych i podłożach krzemowych z warstwą AlN. Zmieniano parametry procesu i obserwowano ich wpływ na jakość uzyskiwanych warstw. W trakcie eksperymentu skład, struktura i powierzchnia były badane za pomocą metod diagnostycznych takich jak: dyfrakcja rentgenowska (XRD), spektroskopia masowa jonów wtórnych (SIMS), mikroskopia sil atomowych (AFM), optyczna absorpcja i spektroskopia z zakresu podczerwieni (FTIR).

## 2. EKSPERYMENT

Warstwy SiCN uzyskano metodą sputteringu w urządzeniu typu SCM450 firmy Alcatel, przy pobudzeniu generatorem RF = 13,5 MHz z targetu węgla krzemu o czystości 3N i w mieszaninie gazów azotu i argonu (o czystości 5 N). Średnica targetu wynosiła 10 cm. Odległość między targetem a podłożem była zmieniana i wynosiła od 6 do 10 cm. Osadzanie warstw SiCN przeprowadzono na podłożach Si o orientacji (111) oraz na podłożach krzemowych z warstwą AlN. Proces sputteringu prowadzony był przez 6 min oraz 30 min, w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem zmienianym od  $2,2 \times 10^{-2}$  Pa do  $13,5 \times 10^{-2}$  Pa. Moc generatora była w zakresie od 100 do 500 W. Skład plazmy modyfikowano przepływami gazów azotu: od 0 sccm do 50 sccm i argonu: od 20 sccm do 100 sccm. Grubość warstwy była monitorowana za pomocą kwarcowego oscylatora i mierzona elipsometrem z laserem He-Ne ( $\lambda = 632,8$  nm). Za pomocą tego samego urządzenia wyznaczano współczynnik załamania światła. Jako metody diagnostyczne wykorzystano mikroskopię sil atomowych (AFM), dyfrakcję rentgenowską (XRD), spektroskopię masową jonów wtórnych (SIMS), mikroanalizę rentgenowską (EPMA WDS), spektroskopię w podczerwieni (FTIR) oraz absorpcję optyczną.

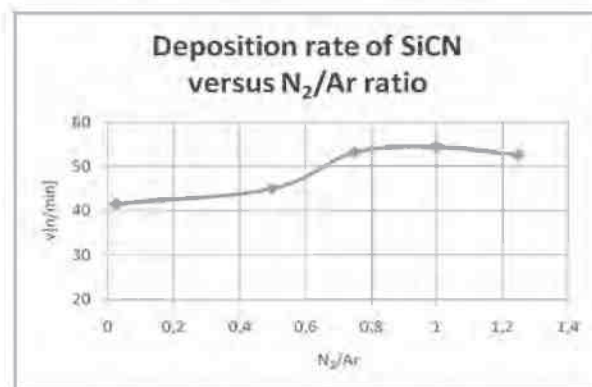
## 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Właściwości warstw otrzymywanych metodą reaktywnego sputteringu zależą od różnych czynników: ilości przepływających gazów, ciśnienia i składu plazmy, mocy generatora, odległości między podłożem a targetem.

Wpływ tych parametrów na jakość warstwy został określony za pomocą różnych metod pomiarowych:

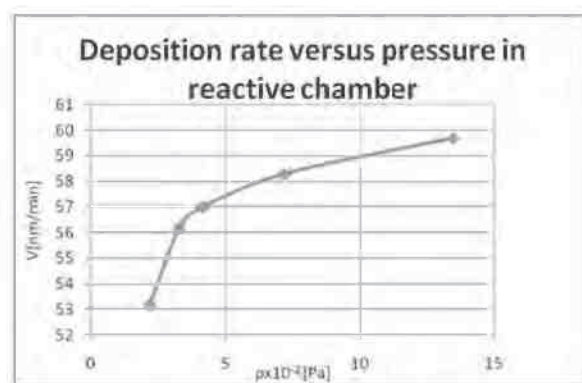
- Szybkość osadzania, współczynnik załamania światła, skład atomowy.

Rys. 1 i 2 obrazują wpływ składu plazmy i ciśnienia panującego w komorze reakcyjnej na szybkość osadzania warstwy SiCN w procesie sputteringu z mocą generatora  $P = 400$  W i odległością target – podłoże 6 cm. Pierwszą krzywą uzyskano zmieniając zawartość azotu w plazmie przy jednakowym przepływie argonu, natomiast drugą przy stałym stosunku gazów w mieszaninie reakcyjnej  $N_2/Ar = 0,5$ . Szybkość osadzania rośnie wraz ze wzrostem zawartości azotu w plazmie oraz ze wzrostem ciśnienia gazu. Na obu wykresach widoczne jest plato. Wzrost ilo-



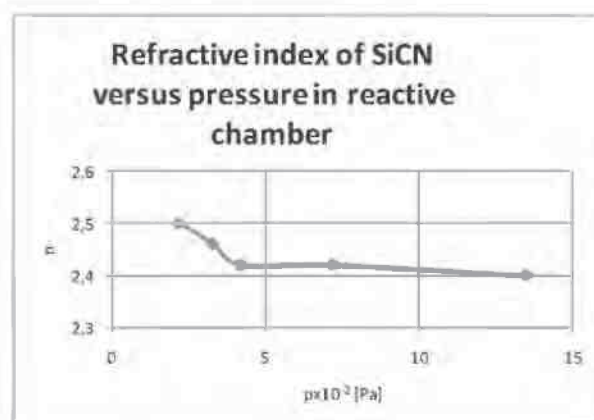
**Rys. 1.** Szybkość osadzania SiCN w funkcji stosunku  $N_2/Ar$  przy stałym przepływie  $Ar = 40$  sccm.

**Fig. 1.** Deposition rate of SiCN versus  $N_2/Ar$  at a constant flow rate  $Ar = 40$  sccm.



**Rys. 2.** Szybkość osadzania SiCN w funkcji ciśnienia gazu pracującego dla  $N_2/Ar = 0,5$ .

**Fig. 2.** Deposition rate of SiCN versus pressure in the reactive chamber for  $N_2/Ar = 0,5$ .



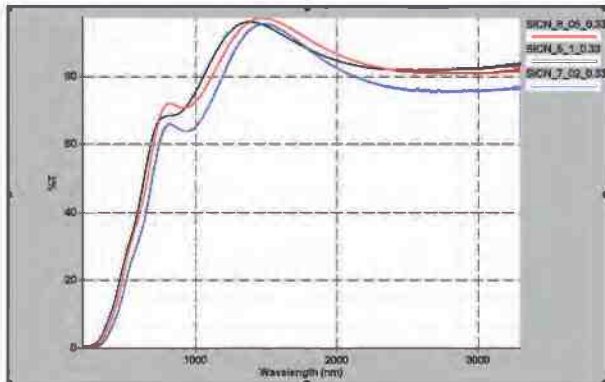
**Rys. 3.** Zmiana współczynnika załamania światła wraz ze zmianą ciśnienia w komorze reakcyjnej [ $P = 400$  W,  $d = 6$  cm,  $N_2/Ar = 0,5$ ].

**Fig. 3.** Refractive index of SiCN versus pressure in the reactive chamber [ $P = 400$  W,  $d = 6$  cm,  $N_2/Ar = 0,5$ ].

ści azotu w plazmie powyżej  $N_2/Ar = 0,7$  powoduje zahamowanie wzrostu szybkości osadzania. Znaczą-

cych zmian nie obserwuje się również jeżeli ciśnienie w komorze osiąga  $7,5 \times 10^{-2}$  Pa. Przy wartości ciśnienia powyżej  $4 \times 10^{-2}$  Pa nie widać gwałtownej zmiany składu warstwy, która w znaczący sposób wpłynęła by na wartość współczynnika załamania światła. Zależność ta przedstawiona jest na Rys. 3 i wskazuje, że wzrost ciśnienia wywołuje zmniejszenie wartości współczynnika załamania światła.

#### – Absorpcja optyczna



**Rys.4.** Widmo transmisji SiCN otrzymanego w plazmie o różnym składzie  $N_2/Ar = 1$  dla SiCN 5;  $N_2/Ar = 0,5$  - SiCN 8;  $N_2/Ar = 0,2$  - SiCN 7.

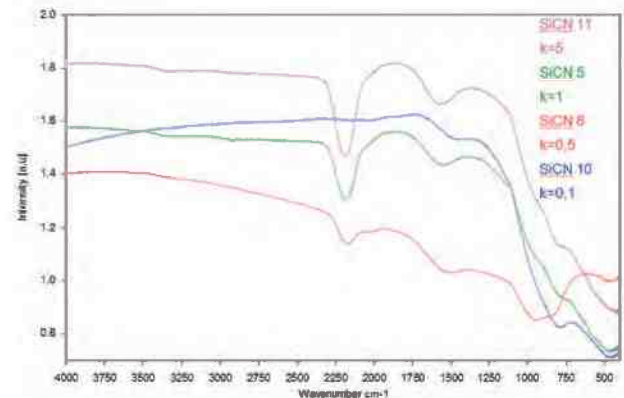
**Fig.4.** Transmittance spectra of SiCN films obtained with a different composition of plasma:  $N_2/Ar = 1$  for SiCN 5;  $N_2/Ar = 0,5$  - SiCN 8;  $N_2/Ar = 0,2$  - SiCN 7.

Rys. 4. przedstawia widmo transmisji warstwy SiCN o grubości  $3300\text{\AA}$  otrzymanej przy różnym składzie gazowej mieszaniny reakcyjnej. Stosunek  $N_2/Ar$  wynosił 1, 0,5 i 0,2 dla próbek SiCN 5, SiCN 8, SiCN 7. Maksimum transmisji na poziomie 70% jest przy 750 nm i przesuwa się w kierunku niższych długości fal ze wzrostem objętości azotu w plazmie. Maksima znajdujące się przy 1400 nm są związane ze zjawiskiem rozpraszania światła. Z pomiarów absorpcji na podstawie krawędzi absorpcji zostały oszacowane przerwy energetyczne dla SiCN 7 ( $N_2/Ar = 0,2$ ) - 2,62 eV, dla SiCN 5 ( $N_2/Ar = 1$ ) - 3,00 eV. Wartości te są zbliżone do danych literaturowych [1].

#### – Spektroskopia IR

Widmo IR było rejestrowane w zakresie  $500\text{--}4000\text{cm}^{-1}$  dla kilku próbek SiCN otrzymanych w różnych warunkach sputteringu. Zmieniana była zawartość gazów w plazmie. Stosowano moc generatora 400 W i odległość target-podłoże - 6 cm. Analiza widma podczerwieni wskazuje na istnienie wiązań między atomami Si, C, i N. [1, 3 - 5]. Pasma absorpcji przy  $2180\text{cm}^{-1}$  i  $1600\text{cm}^{-1}$  odpowiadają wiązaniom typu  $C\equiv N$ , C-N. Pik  $1490\text{cm}^{-1}$  przypi-

sany jest wiązaniom C-C, a  $940, 456\text{cm}^{-1}$  - Si-N. Natomiast pasmo  $863\text{cm}^{-1}$  to wiązanie typu Si-C. Wielkości te zostały zestawione w Tab. 1.



**Rys. 5.** Widmo absorpcji w zakresie podczerwieni warstwy SiCN otrzymanej w różnych warunkach sputteringu.  $P = 400\text{ W}$ ,  $d = 6\text{ cm}$ ,  $p = 4,2 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ ;  $N_2/Ar = 5$  dla SiCN11;  $N_2/Ar = 1$  - SiCN5;  $N_2/Ar = 0,5$  - SiCN8,  $N_2/Ar = 0,1$  - SiCN10.

**Fig. 5.** IR spectra absorption of SiCN obtained in different sputtering conditions.  $P = 400\text{ W}$ ,  $d = 6\text{ cm}$ ,  $p = 4,2 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ ;  $N_2/Ar = 5$  for SiCN 11;  $N_2/Ar = 1$  - SiCN 5;  $N_2/Ar = 0,5$  - SiCN8,  $N_2/Ar = 0,1$  - SiCN10.

**Tabela 1.** Pasma absorpcji IR i odpowiadające im rodzaje wiązań w warstwie SiCN.

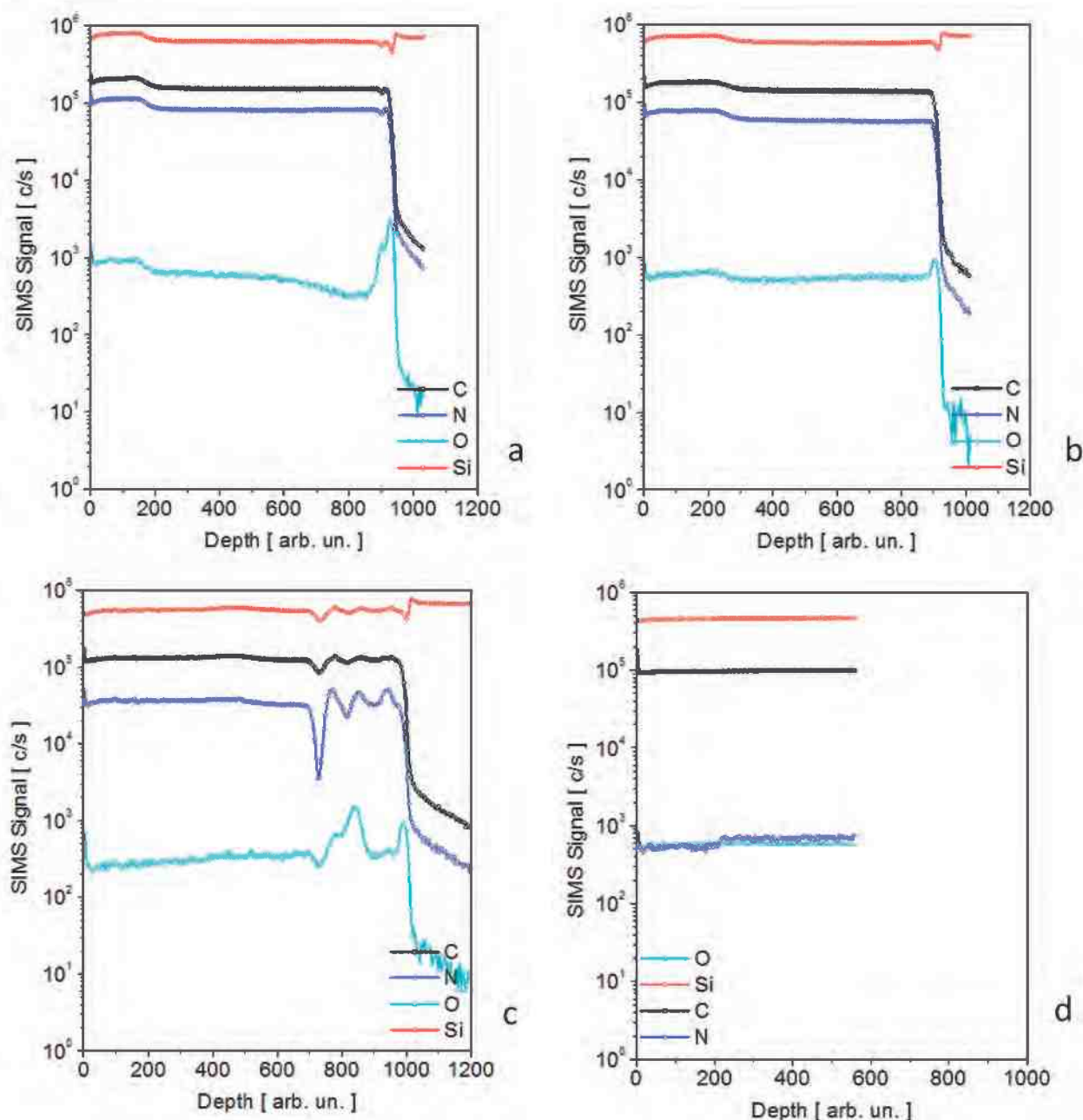
**Table 1.** Wave number and corresponding bond in SiCN film.

Wave number [cm <sup>-1</sup> ]	Type of bond
2180	C≡N
1600	C-N
1490	C-C
940, 456	Si-N
863	Si-C

Kontrola parametrów procesu sputteringu za pomocą analizy widm IR oraz optycznej absorpcji, umożliwia uzyskanie warstw o konkretnych właściwościach chemicznych i fizycznych, przeznaczonych do konkretnych celów.

#### – Spektroskopia masowa jonów wtórnych (SIMS)

Na Rys. 6a - 6d przedstawiono kolejno wyniki pomiarów składu warstw metodą SIMS. Próbkę wykonano przy różnych wartościach stosunków przepływu gazów  $N_2/Ar$  od 0,125 (Rys. 6a) do 0 (Rys. 6d). Wielkość sygnału pochodzącego od azotu w zależności od stosunku gazów w mieszaninie reakcyjnej jest przedstawiona w Tab. 2. Zmiana poziomów sygnałów SIMS związana jest z ilością azotu w warstwach SiCN.



**Rys. 6.** Wyniki pomiarów warstw SiCN metodą SIMS uzyskanych w procesie sputteringu  $P = 400 \text{ W}$ ,  $d = 6 \text{ cm}$ ,  $t = 30 \text{ min}$  oraz dla: a)  $N_2/Ar = 0,125$ , b)  $N_2/Ar = 0,0625$ , c)  $N_2/Ar = 0,025$ , d)  $N_2/Ar = 0$ .

**Fig. 6.** SIMS depth profile of SiCN films obtained by sputtering  $P = 400 \text{ W}$ ,  $d = 6 \text{ cm}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ . and for a)  $N_2/Ar = 0,125$ , b)  $N_2/Ar = 0,0625$ , c)  $N_2/Ar = 0,025$ , d)  $N_2/Ar = 0$ .

**Tabela 2.** Wartości sygnału SIMS pochodzącego od azotu w zależności od stosunku  $N_2/Ar$  w mieszaninie reakcyjnej.

**Table 2.** Values of the SIMS for nitrogen versus the  $N_2/Ar$  ratio.

Nr rysunku	$N_2/Ar$	Sygnał SIMS [c/s]
a	0,125	$10^5$
b	0,0625	$7 \times 10^4$
c	0,025	$3 \times 10^4$
d	0	$5 \times 10^2$

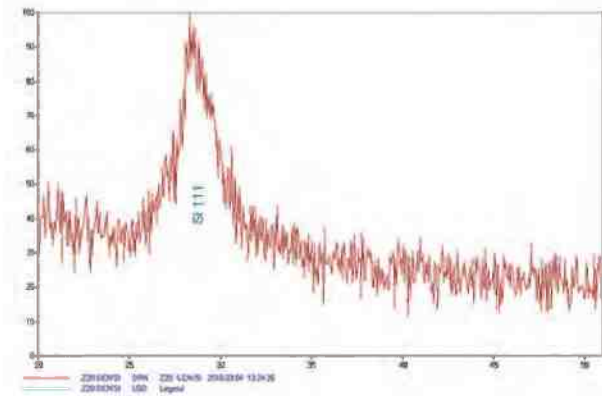
Zwiększenie zawartości azotu w mieszaninie gazów reakcyjnych zmienia skład warstwy, co widocz-

ne jest w wielkości sygnału SIMS od  $5 \times 10^2$  do  $10^5$  odpowiednio dla stosunku od 0 do 0,125. Największe zmiany składu warstwy - 60 razy - występują dla  $N_2/Ar$  od 0 do 0,025. W związku z tym dla wartości  $N_2/Ar > 0,125$  badania SIMS nie zostały wykonane.

– **Osadzanie SiCN na płytce krzemowej z warstwą buforową AlN**

Warstwę AlN osadzano w sputronie z targetu AlN o czystości 99,6% w obecności plazmy argonowo-azotowej. Grubość warstwy AlN wynosiła 10 nm.

Na płytce Si z warstwą buforową oraz bez tej warstwy nakładano SiCN. Proces sputteringu prowadzono przy  $N_2/Ar = 0,5$ ,  $d = 6$  cm w czasie 30 min. Rezultaty pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i z mikroskopu sił atomowych (AFM) przedstawiono na Rys. 7 - 9.



Rys. 7. Widmo XRD warstwy SiCN.

Fig. 7. X-Ray diffraction spectra of the SiCN film.

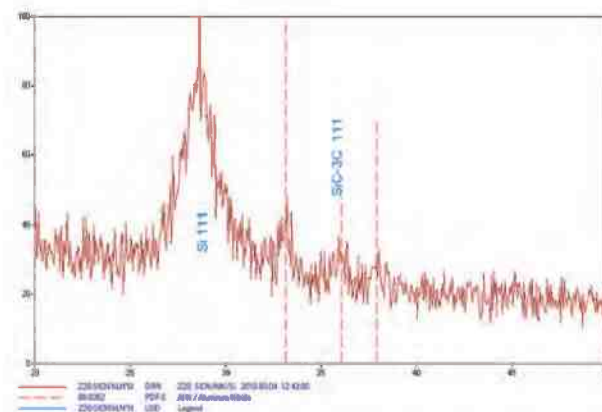
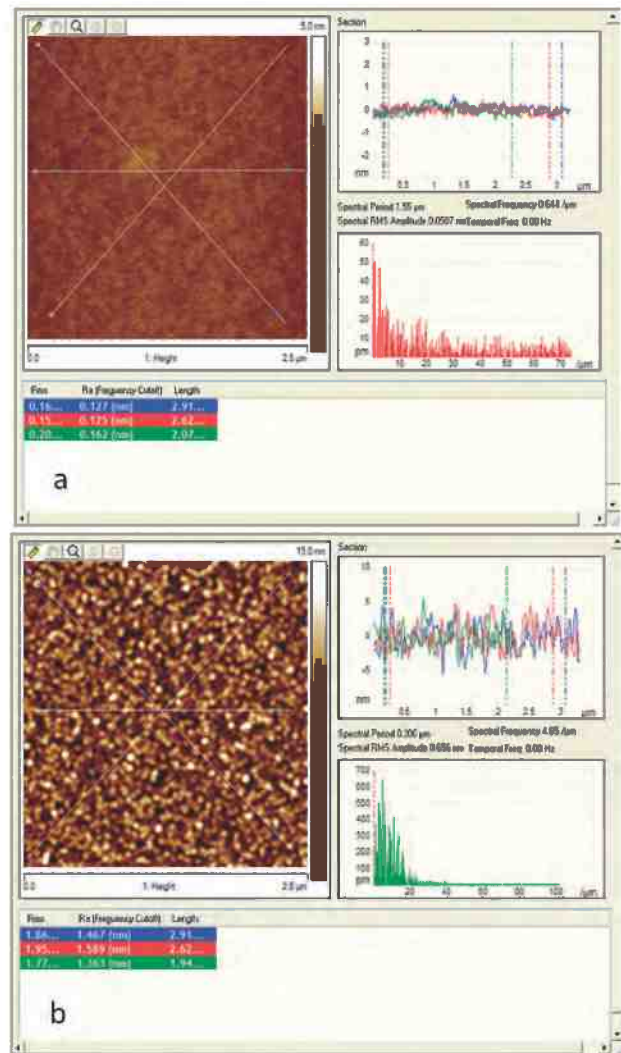


Fig. 8. Widmo XRD warstwy SiCN/AlN.

Fig. 8. X-Ray diffraction spectra of the SiCN/AlN film.

Analiza widma XRD warstwy SiCN przedstawionego na Rys. 7 wskazuje, że uzyskane warstwy mają charakter amorficzny. Rys. 8 natomiast pokazuje wyniki dyfrakcji rentgenowskiej warstw otrzymanych na warstwie buforowej AlN. Widoczne są charakterystyczne piki zawarte między  $34^\circ$  a  $37^\circ$ . Prawdopodobnie pochodzą one od SiC (111) lub 6H-SiC, lub SiCN i mogą świadczyć o strukturze nanokrystalicznej SiCN [6].

Porównanie obrazów uzyskanych z mikroskopu sił atomowych (Rys. 9a, b) dotyczących warstw SiCN i SiCN/AlN wskazuje, że warstwy osadzone na buforze odznaczają się większą chropowatością (b) równą 1,80 nm) niż warstwy położone bezpośrednio na krzemie (a) równą 0,17 nm).



Rys. 9. Obraz AFM warstwy SiCN: a) (RMS = 0,17) i warstwy SiCN/AlN; b) (RMS = 1,80) przygotowanej przy  $N_2/Ar = 0,5$ ,  $d = 6$  cm.

Fig. 9. AFM images of the: a) SiCN (RMS = 0,17) and b) SiCN/AlN (RMS = 1,80) films prepared at  $N_2/Ar = 0,5$ ,  $d = 6$  cm.

## PODSUMOWANIE

Otrzymano amorficzne warstwy SiCN na podłożach Si (111) o kontrolowanej grubości do  $2 \mu m$  z targetu SiC w atmosferze reaktywnego azotu i argonu metodą RF sputteringu.

Określono wpływ: szybkości przepływu gazów  $N_2/Ar$ , ciśnienia w komorze reaktora na szybkość osadzania, oraz na zmianę optycznego współczynnika załamania światła  $n$  i skład chemiczny. Zbadano wpływ warstwy buforowej AlN osadzonej na płytce podłożowej z Si na chropowatość warstw SiCN. Uzyskano warstwy SiCN, które odznaczają się bardzo dużą gładkością rzędu 0,1 nm. Zmieniając ilości przyplwających gazów podczas procesu osadzania można wpływać na skład chemiczny

SiCN, a tym samym na przerwę energetyczną oraz na optyczny współczynnik załamania  $n$  od 0,4 do 0,5. Analiza widma podczerwieni wykazała obecność wiązań typu C $\equiv$ N, C-N, C-C, Si-N, Si-C. Wynika z tego, że różne właściwości chemiczne i fizyczne SiCN są związane z istnieniem wiązań kowalencyjnych między krzemem, węglem i azotem, a nie z obecnością mieszaniny czystego azotku i węgla krzemu [7 - 8].

Dzięki dokładnej znajomości wpływu parametrów procesu osadzania na własności warstwy SiCN można więc prowadzić kontrolę międzyoperacyjną i sterować procesem tak, aby uzyskać konkretną warstwę do konkretnych celów.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Sundaram K.B., Alizadeh J.: Deposition and optical studies of silicon carbide nitride thin films, *Thin Solid Films*, 370, (2000), 151-154
- [2] Gao Y., Wei J., Zhang D.H.: Effects of nitrogen fraction on structure of amorphous silicon - carbon - nitrogen alloys, *Thin Solid Films*, 377, (2000) 562-566
- [3] Erqing Xie, Ziwei Ma, Hongfeng Lin: Preparation and characterization of SiCN films, *Optical Materials*, 23, (2003) 151-156
- [4] Chen Z., Lin H.: IR studies of SiCN films deposited by RF sputtering method, *Journal of Alloys and Compounds*, 487, (2009) 531-536
- [5] Xu M., Xu S., Huang S.Y.: Growth and visible photoluminescence of SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/AlN nanoparticle superlattices, *Physica*, E35, (2006) 81-87
- [6] Ng V.M., Xu M.: Assembly and photoluminescence of SiCN nanoparticles, *The Solid Films*, 506-507, (2006), 283-287
- [7] Wu X.C., Cai R.Q.: SiCN thin film prepared at room temperature by rf sputtering, *Applied Surface Science*, 185, (2002) 262-266
- [8] Sundaram K.B., Alizadeh Z., Todi R.M.: Investigation on hardness of rf sputter deposited SiCN thin films, *Materials Science and Engineering*, A368, (2004) 103-108