

**inż. Magdalena Szymańska<sup>1,2</sup>**

**dr inż. Małgorzata Kalisz<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki  
Politechnika Warszawska

ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

<sup>2</sup>Instytut Transportu Samochodowego  
ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa

**dr inż. Mateusz Śmietana<sup>1</sup>**

**dr inż. Wojciech Moćko<sup>2,3</sup>**

<sup>3</sup>Instytut Podstawowych Problemów Techniki  
ul. Pawinskiego 5B; 02-106 Warszawa

## Wyznaczanie twardości warstw azotku krzemu i DLC wytworzonych metodą RF PECVD

**Słowa kluczowe:** azotek krzemu, DLC (ang. *Diamond Like Carbon*), nanoindentacja, twardość, PECVD.

### STRESZCZENIE

W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki pomiarów nanotwardości azotku krzemu ( $\text{SiN}_x$ ) oraz dwóch rodzajów warstw DLC (ang. *Diamond Like Carbon*) wytworzonych metodą chemicznego osadzania z fazy lotnej wspomaganego plazmą (RF PECVD). W celu wyznaczenia dokładniejszych wartości twardości badanych warstw zastosowano dwie metody aproksymacji wyników pomiarów metodą nanoindentacji: z uwzględnieniem wpływu podłoża (warstwa-podłoże) oraz z uwzględnieniem dodatkowej warstwy znajdującej się na podłożu (warstwa-tlenek krzemu-podłoże). W pracy przedstawiono dodatkowo wyniki pomiaru grubości i chropowatości warstw azotku krzemu i DLC. Przeprowadzone badania pokazały, że warstwy DLC charakteryzują się nieco wyższą twardością od azotku krzemu oraz znacznie większą chropowatością.

### 1. WPROWADZENIE

Azotek krzemu ( $\text{SiN}_x$ ) oraz warstwy DLC (ang. *Diamond Like Carbon*) znalazły szerokie zastosowanie w licznych gałęziach przemysłu. Związane jest to z ich wieloma użytecznymi własnościami fizycznymi takimi jak: niska gęstość, odporność na wpływ wysokich temperatur, niskie przewodnictwo elektryczne, odporność na szoki termiczne, odporność na ścieranie, odporność na utlenianie itp. Dzięki dużej twardości i selektywności trawienia względem  $\text{SiO}_2$  azotek krzemu stosowany jest jako warstwa spowalniająca planaryzację – CMP – stop (ang. *Chemical Mechanical Polishing*) w technologii STI (ang. *Shallow Trench Isolation*). W krzemowych ogniwach słonecznych  $\text{SiN}_x$  jest dobrą warstwą antyrefleksyjną i pasywującą [1]. Cienkie warstwy  $\text{SiN}_x$  i DLC (około 100 nm) mogą służyć jako warstwy dielektryczne w strukturach typu metal-izolator-półprzewodnik MIS (ang. *Metal Insulator Semiconductors*), metal-azotek-tlenek-półprzewodnik MNOS (ang. *Metal Nitride Oxide Semiconductors*) oraz tranzystorach MOSFET. Warstwy o grubości około 750 nm są stosowane jako bariery dyfuzyjne chroniące przed wnikaniem cząstek wody i jonów sodu, oraz warstwy chroniące przed utlenianiem. Ponadto, charakteryzują się one doskonałą stabilnością chemiczną i obojętnością, cechami ważnymi z punktu widzenia wykorzystania ich w systemach biochemicznych i biomedycznych.

Warstwy te wykorzystywane są również do wytwarzania różnego rodzaju

światłowodów i planarnych systemów optycznych. W obszarze tych zastosowań grubość warstw, ich właściwości optyczne, jak i właściwości mechaniczne odgrywają znaczącą rolę dla prawidłowego działania systemu.

Jak wiadomo warstwy  $\text{SiN}_x$  charakteryzują się wysokim współczynnikiem odbicia w zakresie promieniowania podczerwonego, który może być regulowany od wartości  $n = 2,0$  dla  $\text{Si}_3\text{N}_4$  do wartości  $n = 3,5$  charakterystycznej dla amorficznego krzemu [2]. W przypadku warstwy DLC wartość współczynnika odbicia zmienia się w zależności od zawartości wodoru i stosunku wiązań  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ , od wartości 1,8 do 2,2 w zakresie promieniowania podczerwonego. Ponadto, obie warstwy wykazują bardzo niską absorpcję optyczną w zakresie promieniowania podczerwonego, a w przypadku  $\text{SiN}_x$  również w zakresie promieniowania widzialnego. Ze względu na doskonałe właściwości optyczne, światłowody, bazujące na którejkolwiek z tych warstw, charakteryzują się stratami przesyłowymi na poziomie 0,1 dB/cm dla warstwy  $\text{SiN}_x$  oraz 0,3 dB/cm dla warstw DLC [2]. Podobnie, jak w przypadku właściwości optycznych, dobre parametry mechaniczne warstw  $\text{SiN}_x$  i DLC, tj. twardość oraz moduł Younga odgrywają znaczącą rolę w prawidłowym działaniu systemu optycznego.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki pomiarów właściwości mechanicznych warstw  $\text{SiN}_x$  oraz DLC, wytworzonych metodą chemicznego osadzania z fazy lotnej wspomaganego plazmą (RF PECVD). Warstwy charakteryzowane były przy użyciu elipsometrii, profilometrii laserowej oraz nanoindentacji w celu określenia wpływu technologii na parametry mechaniczne wytworzonych warstw.

## 2. EKSPERYMENT

Do procesów technologicznych przygotowane zostały podłoża krzemowe typu 'p' o orientacji krystalograficznej  $\langle 100 \rangle$  i rezystywności 4-10  $\Omega\text{cm}$ . Podłoża oczyszczono przy użyciu metody RCA, a następnie poddano procesom technologicznym wytwarzania warstw. Na trzech z czterech podłoży wytworzona została warstwa  $\text{SiO}_2$  metodą utleniania termicznego w temperaturze 1000°C. Na dwóch utlenionych podłożach osadzono warstwy DLC metodą RF PECVD przy użyciu dwóch różnych reaktorów – PlasmaPro NGP80 firmy Oxford Plasma Technology oraz reaktorze specjalnie zaprojektowanym (znajdującym się na Politechnice Łódzkiej) tak, aby można było sterować wszystkimi parametrami procesu. Pozwoliło to m.in. na obniżenie potencjału autopolaryzacji w trakcie procesu plazmowego, mającego na celu obniżenie naprężeń wewnętrznych w warstwie DLC. Azotek krzemu wykonano w reaktorze Plasmalab 80+ firmy Oxford Plasma Technology na dwóch rodzajach podłoży krzemowych: utlenionym i nieutlenionym w celu porównania czy i jak zmieniają się ich właściwości w zależności od podłoża na jakim się znajdują.

Bezpośrednio po procesach technologicznych zmierzono grubości wytworzonych warstw. Pomiary zostały prowadzone za pomocą elipsometru spektroskopowego Horiba Jobin-Yvon UVISSEL. Do opracowania danych pomiarowych użyto oprogramowania DeltaPsi 2 WindowsTM dołączonego do elipsometru. Następnie wszystkie próbki poddane zostały pomiarom profilometrycznym na stanowisku firmy Bruker Contour GT-K1 w celu określenia jakości wytworzonych warstw, w tym chropowatości. Pomiary twardości warstw przeprowadzono metodą nanoindentacji [3, 4, 5] za pomocą nanoindentera Nanoindentation Tester (NHT) firmy CSM Instruments. Zastosowano diamentowy wgłębnik Vickersa (V-H 96). W badaniach warstw wykonanych bezpośrednio na podłożu uwzględniono wpływ podłoża na wyznaczone właściwości cienkich warstw azotku krzemu. Wpływ nacisku wgłębniaka może być przedstawiony jako półkula o promieniu  $a$  (Rys. 1), gdzie widoczne jest, że nawet dla niewielkiej głębokości nanoindentacji podłoże ma wpływ na wyniki pomiaru. Odkształcenia spowodowane indentacją są więc funkcją ilorazu głębokości wnikania wgłębniaka ( $h$ )

i grubości warstwy ( $d$ ). Zatem twardość badanej warstwy ( $H_f$ ) będzie zależna zarówno od zmierzonej wartości ( $H$ ) jak i parametrów podłoża ( $H_s$ ), a także głębokości indentacji znormalizowanej do grubości warstwy [4]. Pomiary twardości dla różnych głębokości nanoindentacji aproksymowano następującą zależnością [4]:

$$H = H_s \left( \frac{H_f}{H_s} \right)^{\frac{1}{1+A \left( \frac{h}{d} \right)^B}} \quad (1)$$

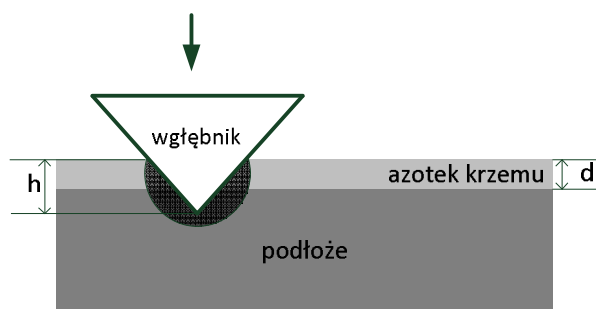
gdzie:  $A$ ,  $B$  – współczynniki wyznaczone w trakcie aproksymacji,  $H$  – zmierzona twardość,  $H_f$  – wyznaczona twardość badanej warstwy,  $H_s$  – twardość podłoża,  $h$  – głębokość nanoindentacji,  $d$  – grubość warstwy.

Powyższe funkcje przedstawiają prostą zależność mierzonych wartości twardości od głębokości nanoindentacji – przy  $h/d \rightarrow 0$   $H = H_f$ , a przy  $h/d \rightarrow \infty$   $H = H_s$ . Po wykreśleniu pomiarów oraz aproksymacji za pomocą powyższych funkcji możliwe jest określenie dokładniejszej wartości twardości niż to wynika z pomiarów, ponieważ często niemożliwe jest wykonanie indentacji o głębokości mniejszej od 10% grubości badanej warstwy [3]. W obliczeniach przyjęto dla krzemu o orientacji krystalograficznej  $\langle 100 \rangle$  i typie domieszkiowania ‘p’ twardość ( $H_s$ ) równą 12,7 GPa [4].

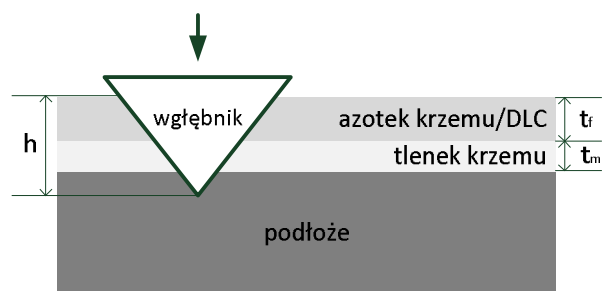
W przypadku, gdy na podłożu krzemowym znajdują się dwie różne warstwy (rys. 2) należy uwzględnić wpływ zarówno podłoża, jak i dodatkowej warstwy (w tym przypadku tlenku krzemu) na wynik pomiaru. W celu oszacowania rzeczywistej wartości twardości warstw wykonanych na utlenionym podłożu krzemowym zastosowano aproksymację wyników pomiarów za pomocą poniższego wzoru [6]:

$$H = H_s + (H_m - H_s) \exp\left(\frac{-\alpha h}{t_f - t_m}\right) + (H_f - H_m) \exp\left(\frac{-\alpha h}{t_f}\right) \quad (2)$$

gdzie:  $H$  – zmierzona twardość,  $H_f$  – wyznaczona twardość badanej warstwy,  $H_s$  – twardość podłoża,  $H_m$  – twardość tlenku krzemu,  $h$  – głębokość nanoindentacji,  $t_f$  – grubość warstwy  $\text{SiN}_x$  lub DLC,  $t_m$  – grubość tlenku krzemu,  $\alpha$  – współczynnik wyznaczany w trakcie aproksymacji.



Rys. 1. Ilustracja wpływu podłoża na pomiary metodą nanoindentacji,  $a$  – promień półkuli obrazującej wpływ nacisku względnika,  $h$  – maksymalna głębokość nanoindentacji,  $d$  – grubość warstwy azotku krzemu [7]



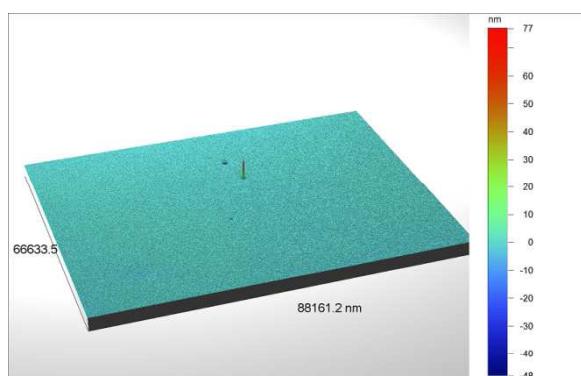
Rys. 2. Ilustracja wpływu podłoża i warstwy pośredniej na pomiary metodą nanoindentacji,  $t_f$  – grubość warstwy azotku krzemu lub DLC,  $t_m$  – grubość warstwy tlenku krzemu,  $h$  – głębokość nanoindentacji [6]

### 3. WYNIKI BADAŃ

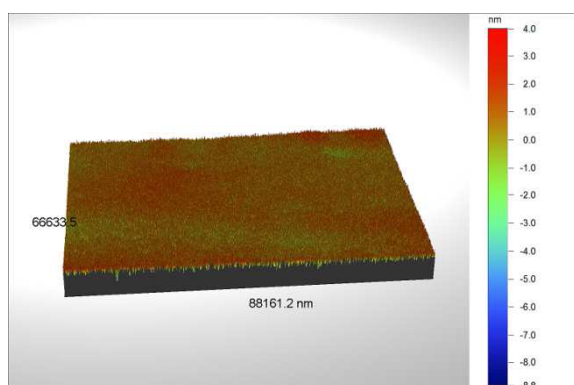
Poniżej przedstawiono wyniki badań chropowatości. Przeprowadzone pomiary wykazały, że warstwy azotku krzemu charakteryzują się znacznie mniejszą chropowatością od warstw DLC (tabela 1). Grubości warstw azotku krzemu, DLC oraz tlenku krzemu umieszczono w Tabeli 1. Na rysunkach 3-6 przedstawiono dodatkowo profile powierzchni poszczególnych próbek.

Tabela 1. Wyniki pomiaru grubości, chropowatości i twardości warstw DLC oraz SiN<sub>x</sub>

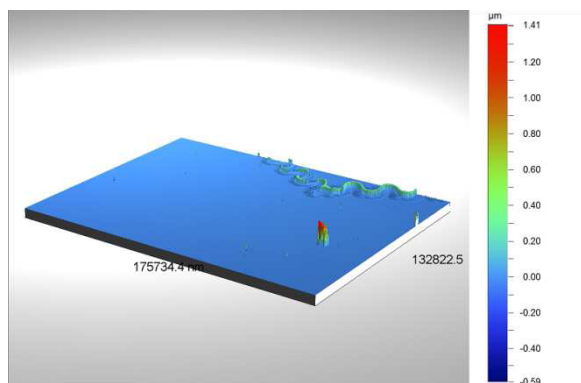
Nr próbki	Rodzaj warstwy	Grubość SiO <sub>2</sub> [nm]	Grubość warstwy [nm]	Chropowatość [nm]	Twardość warstwy [GPa]
1	SiN <sub>x</sub>	32	250	0,352	24,87
2	SiN <sub>x</sub>	0	246	0,654	24,53
3	DLC	30	133	7,382	32,09
4	DLC	86	160	3,714	28,00



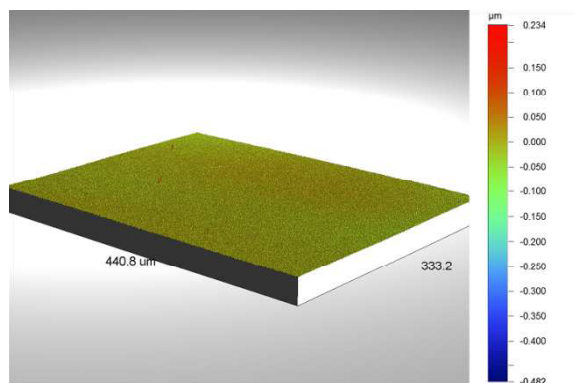
Rys. 3. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni dla próbki nr 1



Rys. 4. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni dla próbki nr 2

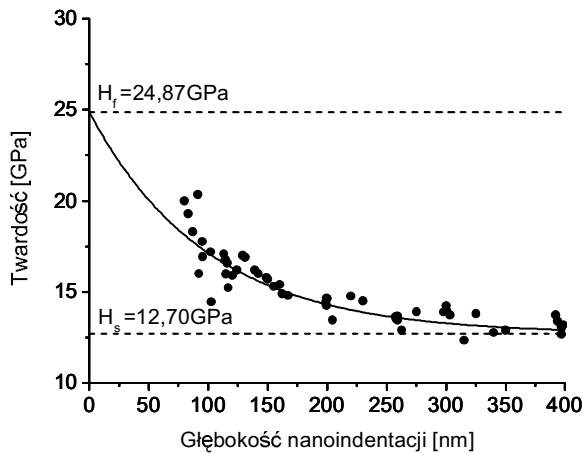


Rys. 5. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni dla próbki nr 3

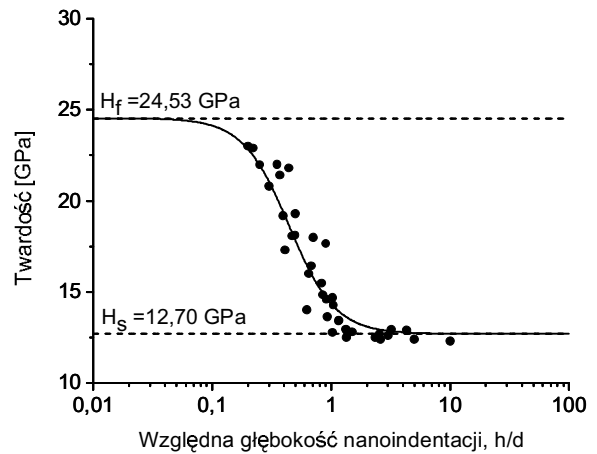


Rys. 6. Wyniki pomiaru chropowatości powierzchni dla próbki nr 4

Twardość poszczególnych warstw była wyznaczana dwiema metodami. Pierwsza z nich polegała na uwzględnieniu jedynie podłoża podczas wykonywania pomiarów (1). Metoda została zastosowana do określenia twardości azotku krzemu wytwarzanego bezpośrednio na podłożu krzemowym (próbka nr 2). Właściwości pozostałych warstw zostały określone z uwzględnieniem zarówno podłoża, jak i warstwy tlenku krzemu (2). Na rysunkach 7-8 przedstawiono wyniki pomiarów warstw azotku krzemu wraz z krzywymi aproksymującymi pomiary. Badania oraz obliczenia pokazały, że twardości azotku krzemu w obu przypadkach są zbliżone i wynoszą około 25 GPa (Tabela 1).

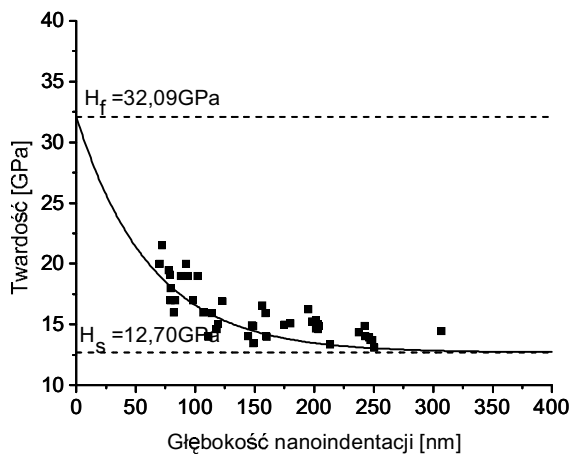


Rys. 7. Zależność twardości od głębokości nanoindentacji dla azotku krzemu osadzonego na utlenionym podłożu krzemowym (warstwa nr 1). Dane wyznaczone w trakcie symulacji:  $\alpha = 2,49$ ,  $H_m = 11,23$  GPa (2), punkty – pomiar, linia ciągła – model

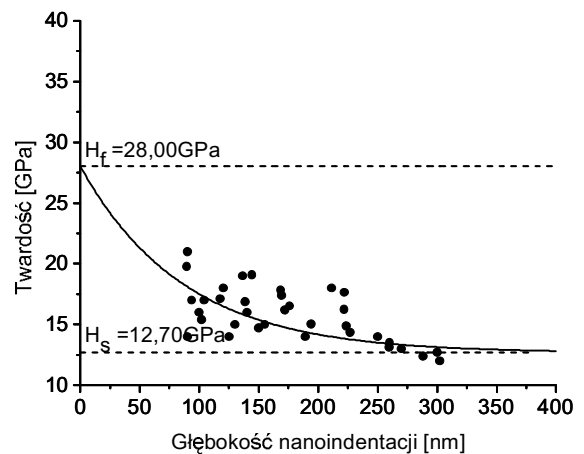


Rys. 8. Zależność twardości od głębokości nanoindentacji dla azotku krzemu osadzonego na podłożu krzemowym (warstwa nr 2). Dane wyznaczone w trakcie symulacji:  $A = 4,38$ ,  $B = 2,22$  (1), punkty – pomiar, linia ciągła – model

Na rysunkach 9-10 przedstawiono wykresy zależności zmierzonej twardości warstw DLC w zależności od głębokości nanoindentacji wraz z funkcjami aproksymującymi (punkty – pomiar, linia ciągła – model). Wyznaczona twardość warstw DLC wynosi odpowiednio około 32 GPa dla warstwy wykonanej w reaktorze z możliwością obniżenia potencjału autopolaryzacji w celu zmniejszenia naprężeń w warstwie oraz 28 GPa dla warstwy wykonanej w standardowy sposób (Tabela 1). Twardość warstwy pośredniej – tlenku krzemu wyznaczona dzięki symulacji wynosiła około 11 GPa. Wartości pozostałych współczynników używanych w symulacjach przedstawiono pod odpowiednimi wykresami.



Rys. 9. Zależność twardości od głębokości nanoindentacji dla warstwy DLC osadzonej na utlenionym podłożu krzemowym (warstwa nr 3). Dane wyznaczone w trakcie symulacji:  $\alpha = 2,10$ ,  $H_m = 11,10$  GPa (2)



Rys. 10. Zależność twardości od głębokości nanoindentacji dla warstwy DLC osadzonej na utlenionym podłożu krzemowym (warstwa nr 4). Dane wyznaczone w trakcie symulacji:  $\alpha = 1,79$ ,  $H_m = 11,40$  GPa (2)

#### 4. PODSUMOWANIE

Niniejsza praca polegała na charakteryzacji warstw azotku krzemu i DLC wytwarzanych metodą chemicznego osadzania z fazy lotnej wspomaganego plazmą do zastosowań w światłowodach. Badania chropowatości wykazały, że warstwy DLC charakteryzują się stosunkowo wysoką chropowatością ( $> 5$  nm) w porównaniu do azotku krzemu ( $< 1$  nm). W artykule przedstawiono także dwie metody aproksymacji wyników pomiarów metodą nanoindentacji. Metody te polegały na wyznaczeniu twardości badanych warstw z uwzględnieniem wpływu podłoża lub jednocześnie wpływu podłoża oraz dodatkowej warstwy tlenku krzemu. Przeprowadzone badania pokazują, że wykonane warstwy azotku krzemu charakteryzują się mniejszą twardością niż warstwy DLC. Dzięki zastosowaniu symulacji twardości układu dwóch cienkich warstw możliwe było dokładniejsze wyznaczenie twardości badanej warstwy ( $\text{SiN}_x$  lub DLC) oraz twardości warstwy pośredniej ( $\text{SiO}_2$ ), co przy standardowym pomiarze metodą nanoindentacji (dla głębokości nanoindentacji mniejszej niż 10% grubości badanej warstwy) byłoby niemożliwe.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Lipiński, „*Warstwa azotku krzemu jako warstwa antyrefleksyjna i pasywująca dla krzemowych ogniw słonecznych*”, Elektronika - Konstrukcje, Technologie, Zastosowania, vol. 4, s. 62-66, 2011.
- [2] M. Smietana, W. J. Bock, J. Szmidt, „*Evolution of optical properties with thickness of silicon nitride and diamond-like carbon films deposited by RF PECVD method*”, Thin Solid Films, vol. 519, pp. 6339–6343, 2011.
- [3] A. C. Fischer-Cripps, „*Nanoindentation*”, Springer, USA, 2002.
- [4] Y. G. Jung, B. R. Lawn, M. Martyniuk, H. Huang, X. Z. Hu, „*Evaluation of elastic modulus and hardness of thin films by nanoindentation*”, Journal of Materials Research, vol. 19, pp. 3076-3080, 2004.
- [5] W. C. Oliver, G. M. Pharr, „*An improved technique of determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*”, Journal of Materials Research, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [6] W. Lin-dong, L. Min, L. Nai-gang, „*Hardness measurements and evaluation of double-layer films on material surface*”, Chinese Journal of Aeronautics, vol. 16, pp. 212-216, 2003.
- [7] M. Martyniuk i inni, „*Determination of mechanical properties of silicon nitride thin films using nanoindentation*”, SPIE, vol. 5798, s. 216-225, 2005.