

**М.С. Заяць, В.Г. Бойко, Б.М. Романюк, П.М. Литвин**

## **НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ІОННО-ПЛАЗМОВА ТЕХНОЛОГІЯ ОСАДЖЕННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПЛІВОК НІТРИДУ АЛЮМІНІЮ ТА БОРУ**

Розроблена низькотемпературна (температура нагріву підкладки до 400°C) іонно-плазмова технологія формування наноструктурованих плівок AlN та BN методом високочастотного реактивного магнетронного розпилення відповідних мішеней (модернізована установка «Катод-1М»), що має в своєму технологічному циклі засоби фізичної та хімічної модифікації, які дозволяють цілеспрямовано керувати фазовим складом, морфологією поверхні, розміром та текстурою нанокристалічних плівок.

Показана можливість використання методу високочастотного магнетронного розпилення для осадження на кварцових і кремнієвих підкладках прозорих плівок гексагонального BN в нанорозмірному стані.

Методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) показано, що плівки AlN можуть мати аморфну або полікристалічну поверхню з розмірами зерен приблизно 20 – 100 нм, при цьому висота нановиступів змінюється від 3 до 10 нм, а ступінь шорсткості поверхні – від 1 до 10 нм. Встановлено, що діелектрична проникність полікристалічних плівок AlN зменшується від 10 до 3,5 при збільшенні частоти електромагнітного поля від 25 Гц до 1 МГц, пік тангенса кута діелектричних втрат досягає 0,2 при 10 кГц. Такі особливості вказують на факт існування спонтанної поляризації диполів в отриманих плівках AlN. Інтерес до діелектричних властивостей в структурах AlN / Si обумовлений ще й тим, що існують точкові дефекти, такі як вакансії азоту і атоми кремнію, які дифундують з кремнієвої підкладки при синтезі і відіграють важливу роль в діелектричних властивостях AlN при формуванні диполів.

Технологія дозволяє в єдиному технологічному циклі випускати багатошарові структури, що модифіковані під певні функціональні задачі із заданими характеристиками, необхідними для виготовлення пристроїв сучасної електроніки, оптоелектроніки та сенсорики. Слід також зауважити, що технологія магнетронного розпилення (установка «Катод-1М») є високопродуктивною, енергетично ефективною та екологічно чистою у порівнянні з іншими відомими технологіями створення напівпровідникових структур та дозволяє їх отримання з мінімальними змінами у технологічному циклі.

**Ключові слова :** високочастотне реактивне магнетронне розпилення, установка «Катод-1М», плівки нітриду алюмінію та нітриду бора, структурно морфологічні, оптичні та електрофізичні властивості гексагональних плівок AlN та BN.

### **1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ТА ЇЇ ВИРІШЕННЯ**

Сучасна фізика і техніка напівпровідників інтенсивно та динамічно розвиваються в двох напрямках: 1) зміна властивостей матеріалу за рахунок зміни геометричних розмірів структур, тобто фізика і технологія наноструктур; 2) розробка і дослідження нових напівпровідникових матеріалів. Значне місце в роботах займають фізико-технологічні аспекти створення та дослідження нових широкозонних функціональних матеріалів і напівпровідникових наноструктур на основі нітридів третьої групи елементів (Al, Ga, In, B) і їхніх твердих розчинів [1-4].

Завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям (велика ширина прямої забороненої зони, наявність спонтанної поляризації і істотного п'єзоефекту, висока механічна, хімічна та радіаційна стійкість, висока теплопровідність, можливість отримання зразків як електронного, так і діркового типу провідності), ці матеріали знаходять все більш широке застосування в сучасній електроніці та оптоелектроніці [5-9].

Нітриди алюмінію і бору мають найбільші значення ширини забороненої зони (6,2 eV і 4,5–5,5 eV відповідно) і теплопровідності (285 Вт / м · К і 740 Вт / м · К відповідно) серед матеріалів своєї групи і є хорошими діелектриками. Це робить їх незамінними матеріалами для екстремальної електроніки в далекій ультрафіолетовій області, в СВЧ-радіоелектроніці та акустоелектроніці. Тому розробка плазмових технологій осадження наноструктурованих шарів AlN і BN для структур сучасної електроніки, оптоелектроніки і сенсорики і вивчення їхніх властивостей є актуальною фізико-технологічною задачею. Оптимальним варіантом

вирішення цієї задачі є метод низькотемпературного високочастотного реактивного розпилення, який реалізований в модернізованій установці «Катод - 1М».

## 2. МОДЕРНІЗОВАНА УСТАНОВКА МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ «КАТОД - 1М»

Установка призначена для отримання багат шарових металевих, резистивних, напівпровідникових і діелектричних тонких плівок з п'яти матеріалів в одному циклі відкачування і є установкою переривчастої дії [10]. Технічні дані, основні параметри і характеристики установки вказані в таблиці 1. Загальний вигляд установки «Катод - 1М» і її склад представлені на фотографії (рис.1).

Принцип дії установки «Катод - 1М» заснований на використанні методу магнетронного розпилення матеріалу мішені в середовищі інертного газу з використанням високочастотного і постійного струмів. Фізичною основою принципу дії пристрою магнетронного розпилення є аномальний тліючий розряд в розрідженому середовищі.

Відмінною особливістю магнетронних систем розпилення є наявність кільцеподібної зони схрещених неоднорідних електричних і магнітних полів, що локалізують розрядну плазму в області катода. Процес розпилення відбувається у вакуумній камері, в яку можливо одночасно транспортувати кілька робочих газів. Весь обсяг робочої камери розділений на шість частин перегородками, що охолоджуються водою. У п'яти позиціях розміщені універсальні магнетрони, а в шостій – нагрівач. На три магнетрони може бути подано високочастотну (ВЧ) напругу, а на два тільки постійну напругу. Вибір магнетрона залежить від типу матеріалу мішені (метал або діелектрик).

Система відкачування виконана на базі високовакуумного молекулярного насоса ТМН-1000 і двох пластинчато-роторних насосів НВПР-16-066, що використовуються для низьковакуумного відкачування. Управління процесом відкачування, створення і підтримання тиску робочих газів, подача напруги з обраного джерела живлення, чистка поверхні мішені і підкладки та розпилення виконуються з шаф управління. Установка «Катод-1М» є установкою напівавтоматичної, періодичної дії з груповим завантаженням виробів, що обробляються. Вона може виконувати наступні функції:

1. Автоматично створювати тиск повітря у вакуумній камері  $66 \cdot 10^{-5}$  Па;
2. Виконувати напуск робочих газів і автоматично підтримувати заданий тиск робочого газу;
3. Виконувати розпорощення матеріалу мішені з автоматичною підтримкою режимів розпилення;
4. Автоматично закінчувати процес розпилення, коли у плівки буде задана товщина або питомий опір.



Рис.1. Загальний вигляд установки «Катод - 1М»: 1 – агрегат вакуумний з технологічною камерою; 2 – шафа джерела живлення постійного струму (УВ 40-02); 3 – шафа контролю параметрів (ШКП); 4 – шафа управління (ШУ); 5 – шафа ВЧ- генератора (УВ 70-01).

Таблиця 1. Технічні дані, основні параметри і характеристики установки «Катод - 1М»

№ з/п	Найменування параметрів та характеристик	Значення
1.	Час досягнення тиску $66 \cdot 10^{-4}$ Па у робочій камері, хвилин, не більше	7
2.	Межі автоматичного підтримання тиску робочого газу у вакуумній камері в процесі розпилення, Па	$66 \cdot 10^{-1}$ – $66 \cdot 10^{-2}$
3.	Робочі гази	аргон, аргон-азотні, аргон-кисневі суміші та інші
4.	Кількість газів, що одночасно подаються до робочої камери	2
5.	Спосіб розпилення матеріалів	на постійному та на ВЧ- струмі
6.	Кількість магнетронів, шт. з них: на ВЧ- струмі на постійному струмі	3 2
7.	Кількість матеріалів, що можна розпорошити за один цикл відкачки, шт., не більше	5
8.	Кількість підкладок розміром (60×48×0,6)мм, що можна обробити за один цикл	36
9.	Діапазон регулювання відстані мішень – підкладка, мм	від 30 до 80
10.	Параметри плівки, що контролюються в процесі осадження	товщина та опір плівки
1.1	Діапазон вимірювання датчика опору $R_{\square}$ , кОм	0,1–10
12.	Потужність блока нагріву, вимірювання та підтримання температури підкладок, Вт	4
13.	Максимальна температура нагріву підкладок, °С	400
14.	Швидкість обертання тримача підкладок, об/хв	8.5–30
15.	Максимальна вихідна потужність високочастотних електромагнітних коливань, кВт, не менше не більше	2,8 4
16.	Діапазон регулювання вихідної потужності високочастотних електромагнітних коливань, кВт	від 0.5 до max
17.	Частота високочастотних електромагнітних коливань, МГц	$13,56 \pm 1\%$
18.	Потужність джерела живлення магнетронів постійної напруги, кВт	8
19.	Кількість каналів у джерела живлення постійної напруги, шт.	2

Агрегат вакуумний складається з вакуумної камери з оснащенням, засобів відкачування і ряду виконавчих елементів. Джерело постійного струму УВ 40-02 призначене для електроживлення магнетронної системи іонного розпилення і складається з двох незалежних і ідентичних каналів (два магнетрони постійного струму). Шафа контролю параметрів виконує контроль і автоматичну підтримку тиску робочих газів, контроль товщини і опору плівок, контроль часу осадження (таймер). Шафа управління призначена для управління виконавчими елементами вакуумного агрегату, пристроєм узгодження (виконує узгодження вихідного опору потужного генератора високої частоти (ГВЧ) з вхідним опором плазми), високовакуумним насосом, процесом нагріву підкладок, а також

для контролю і відображення поточного стану виконавчих елементів при роботі установки. Шафа ВЧ- генератора УВ 70-01 призначена для живлення трьох магнетронів на змінному струмі.

### 3. ОТРИМАННЯ І ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ПЛІВОК НІТРИДУ БОРУ

*Низькотемпературна плазмова технологія осадження плівок BN* здійснювалася методом високочастотного (13,56 МГц) магнетронного розпилення мішені, виготовленої з порошку гексагонального нітриду бору високої чистоти в плазмі Ar на модернізованій промисловій установці "Катод-1М". Перед процесом розпилення робочий об'єм відкачувався до тиску  $8 \times 10^{-4}$  Па за допомогою молекулярного насоса ТМН-1000. Експериментальні плівки наносилися при робочому тиску аргону в камері в діапазоні 1-2 Па і потужності високочастотного розряду 1000 Вт. Швидкість осадження визначалася за часом і товщиною плівок на тестових зразках. Після технологічного процесу товщину контролювали за допомогою інтерферометра (МІИ-4). В якості підкладки використовувався кварц і високого опору кремній електронного типу n-Si (100). Перед нанесенням плівки BN проводилася іонна чистка підкладок і їх нагрівання до температури 350°C. За таких умов нанесення швидкість осадження становила близько 20 нм / хв.

*Дослідження отриманих плівок BN* здійснювалося спектрально-оптичними методами дослідження спектрів відбивання і пропускання в діапазоні 0,2-25 мкм за допомогою монохроматора МДР- 23 і спектрометра ИКС -25.

На рис.2 наведено спектр відбивання підкладки n-Si (100) (1) і плівки BN / n - Si (100) (2) в діапазоні довжин хвиль 200-400 нм. Звертає на себе увагу той факт, що на кривій відбивання плівки BN /n-Si (100) спостерігається чітка інтерференційна картина (рис. 2 крива 2), обумовлена плівкою BN і поверхнею підкладки. Інтерференційна картина у спектрі відбивання в області прозорості плівки BN дозволяє визначити її показник заломлення за формулою:

$$n = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2d(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (1)$$

де  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  – довжини хвиль, при яких спостерігаються сусідні мінімуми або максимуми,  $d$  – товщина плівки. Формула застосовується при відсутності дисперсії показника заломлення  $n$  в інтервалі довжин хвиль  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  [11].

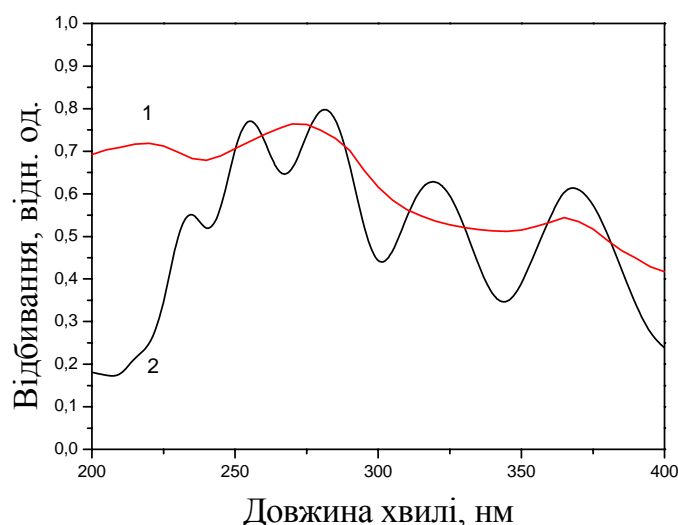


Рис. 2. Спектри відбивання підкладки n-Si (100) (1) і плівки BN /n-Si (100) (2) в діапазоні довжин хвиль 200-400 нм при 300 К.

Значення показника заломлення плівки BN / n-Si (100) в діапазоні довжин хвиль 280-400 нм (сусідні максимуми), отримане згідно з формулою (1) і рис.2 (крива 2), дорівнює  $1,9 \pm 0.1$  (при товщині плівки 590 нм). В залежності сигналу відбивання від довжини хвилі в діапазоні 200-270 нм спостерігається значне зменшення коефіцієнта відбивання (довгохвильовий край власного поглинання для BN розміщений при довжині хвилі приблизно 270 нм), а інтерференційна картина чітко не проявляється і майже зникає в найближчій до 200 нм області.

Для спектра УФ – пропускання плівок BN, нанесених на кварцову пластинку SiO<sub>2</sub> (рис.3 а), характерні наступні особливості (крива 2): а) в області прозорості спостерігається незначний інтерференційний ефект і високий коефіцієнт пропускання (товщина плівки BN – 450 нм, показник заломлення –  $1,9 \pm 0.1$ ); б) низьке значення коефіцієнта пропускання в області власного поглинання BN. З експерименту випливає, що оптична ширина забороненої зони плівки BN при кімнатній температурі становить близько 4,6 еВ, що відповідає гексагональному нітриду бору в наноструктурованому стані [12].

У діапазоні 200-350 нм була побудована залежність оптичної густини  $D = \alpha \cdot d$  ( $d$  – товщина плівки;  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання) від довжини хвилі (рис.3 б), яка дала можливість визначити коефіцієнт поглинання плівки BN. Розрахунки показали, що в області власного поглинання BN  $\alpha = 3,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  при  $\lambda = 225 \text{ нм}$ . В діапазоні 280 – 5000 нм плівки прозорі (коефіцієнт пропускання понад 80%).

В спектрі ІЧ пропускання плівки (товщина 500 нм, показник заломлення  $1,9 \pm 0.1$ ), нанесеної на пластинку кремнію товщиною 0,4 мм (рис. 4), спостерігається широка смуга високого пропускання з максимальним значенням близько 97% при довжині хвилі 4 мкм і ряд вузьких смуг поглинання в області 400-1600 см<sup>-1</sup>. Плівка BN з оптичною товщиною  $nd = \lambda / 4$  і максимумом при  $\lambda = 4 \text{ мкм}$  ефективно зменшує відбивання від кремнієвої пластинки (виконує функцію просвітлюючого покриття в широкій спектральній області). У діапазоні 400-1600 см<sup>-1</sup> чітко проявляються три смуги поглинання: широка і інтенсивна з максимумом 1370 см<sup>-1</sup>, і дві вузькі смуги меншої інтенсивності з максимумами 1100 см<sup>-1</sup> і 770 см<sup>-1</sup> [13].

Кристалічний нітрид бору з гексагональною структурою ґратки (h – BN) в області 400-2000 см<sup>-1</sup> має дві характерні смуги поглинання. Смуга з максимумом 1380 см<sup>-1</sup> (широка і інтенсивна) відповідає валентним коливанням жорстких зв'язків атомів B-N в площині шару гексагонів B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, а смуга з максимумом 820 см<sup>-1</sup> (вузька, малої інтенсивності) обумовлена міжплощинними деформаційними коливаннями B-N-B слабких зв'язків. Кубічний нітрид бору (с – BN) в ІЧ-діапазоні має одну власну частоту коливання 1100 см<sup>-1</sup> [14].

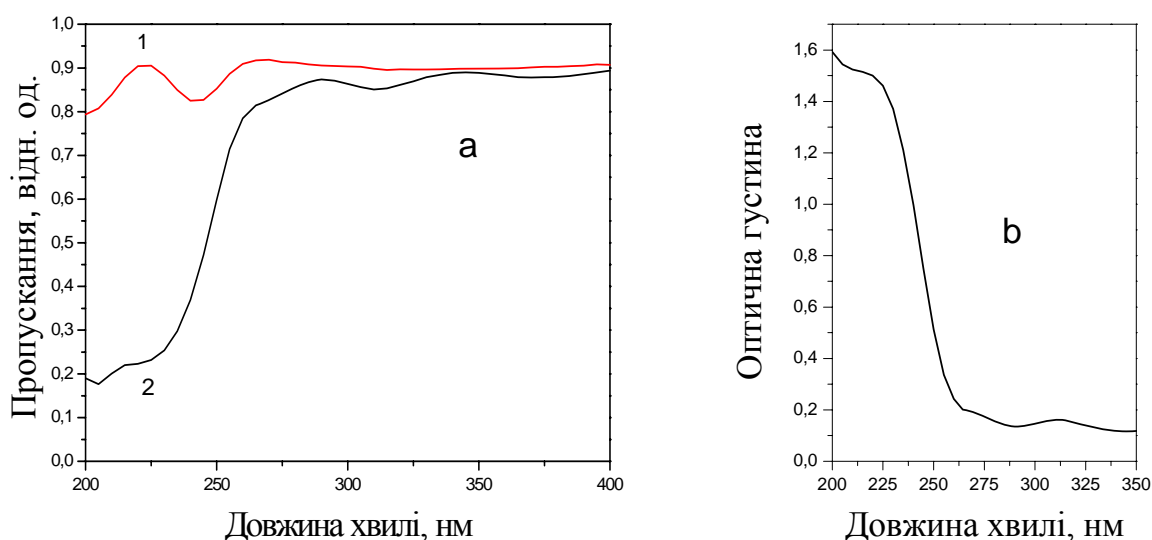


Рис. 3. Спектри пропускання (а) підкладки SiO<sub>2</sub> (1) і плівки BN / SiO<sub>2</sub> (2) в діапазоні довжин хвиль 200-400 нм і оптичної густини (б) при 300 °К.

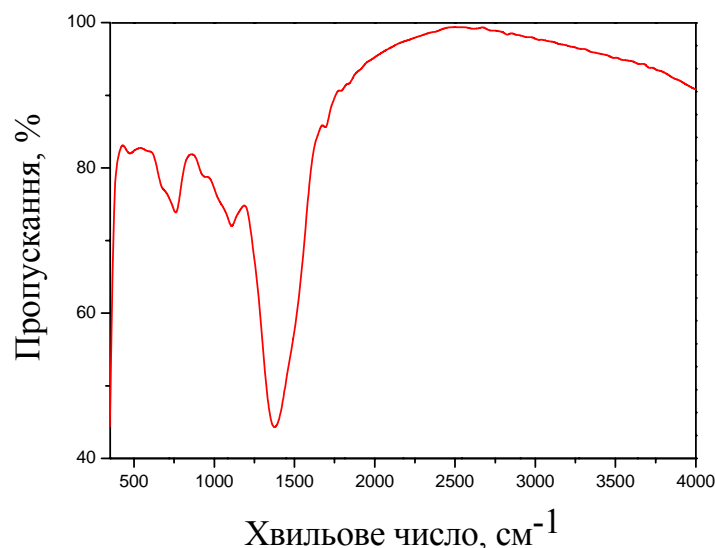


Рис. 4. Спектр ІЧ пропускання плівки BN / n-Si (100) при 300 К.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів отриманих плівок і кристалів BN дозволив ідентифікувати приналежність спостережуваних в плівках смуг поглинання до структурних фаз нітриду бору. Смуги з максимумами при 770 і 1370  $\text{cm}^{-1}$  є характерними для гексагональної фази нітриду бору, а смуга малої інтенсивності при 1100  $\text{cm}^{-1}$  може бути віднесена до кубічної фази BN. Дуже мале значення інтенсивності останньої смуги вказує на незначну кількість с – BN фази в плівках [15].

Таким чином, показана можливість використання методу високочастотного магнетронного розпилення для осадження на кварцових і кремнієвих підкладках прозорих плівок гексагонального нітриду бору в нанорозмірному стані [16], для всебічної характеристики властивостей яких необхідні сучасні висороздільні методи досліджень наноструктур.

#### **4. МОРФОЛОГІЧНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛІВОК AlN, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ВИСОКОЧАСТОТНОГО РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ**

*Технологія отримання плівок AlN.* Під час роботи відпрацьовувалися режими отримання плівок AlN методом високочастотного (13,56 МГц) реактивного магнетронного розпилення алюмінієвої мішені в газовій суміші Ag і  $\text{N}_2$  (1: 3,5) на модернізованій промисловій установці «Катод -1М». Перед процесом розпилення робочий об'єм камери відкачувався до тиску  $8 \times 10^{-4}$  Па за допомогою турбомолекулярного насоса ТМ-1000. В процесі нанесення плівок міняли два параметри: робочий тиск в камері в діапазоні 0,8-5,6 Па і потужність високочастотного розряду від 800 до 1600 Вт. Швидкість осадження визначалася за часом і товщиною плівок на тестових зразках. Після технологічного процесу товщину контролювали за допомогою інтерферометра (МІІ-4). В якості підкладки використовувався кварц і кремній електронного типу n-Si. Перед нанесенням плівок AlN проводилася іонна чистка підкладок і їх нагрівання до температури 250–300 °С. При робочому тиску в камері 4–5,6 Па і потужності розряду в плазмі 800 Вт швидкість осадження становила 1,5 –3 нм / хв, а при тиску 0,8–2 Па і потужності розряду 1600 Вт – швидкість осадження була 10–23 нм / хв.

Мабуть, в умовах першого режиму осадження плівок реалізується термалізація (зменшення кінетичної енергії) потоку частинок речовини, що розпилюються внаслідок



їхнього розсіювання в плазмі, а в другому – термалізація потоку частинок, що розпилюються, не відбувається.

З метою отримання характеристик, отриманих в таких умовах плівок, проводився аналіз результатів досліджень їхніх морфологічних, оптичних і електрофізичних властивостей.

**Морфологія поверхні підкладок і плівок** досліджувалася на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments, США) в режимі періодичного контакту (рис. 1). Виміри проведені в центральній зоні зразка з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 з номінальним радіусом заокруглення вістря до 10 нм (NT-MDT, Росія). Тонка структура морфології поверхні вивчалася при розмірі скана 1 мкм × 1 мкм. Морфологія поверхні підкладок n-Si – типова для полірованих монокристалічних пластин. Поверхня плівок AlN, виготовлених з робочим тиском в камері 4–5,6 Па і потужності розряду в плазмі 800 Вт і швидкості осадження 1,5–3 нм / хв, не структурована (така поверхня характерна для аморфних плівок), але на фоні макрорельєфу спостерігаються нерівномірно розміщені зерна діаметром в основі 20–50 нм і висотою до 3 нм (рис. 5 а), це, ймовірно, дрібні кристаліти в аморфній матриці плівки нітриду алюмінію; на 1 мкм<sup>2</sup> їх налічується близько 100. На площі 1 × 1 мкм<sup>2</sup> середньоквадратичне відхилення висот плівки дорівнює 0.86 нм, підкладки – 0.25 нм. Малі значення шорсткості поверхні плівки (~ 1 нм, що близько до шорсткості епітаксійних плівок AlN), вказують на щільний характер будови плівки.

При робочому тиску в камері 0,8–2 Па, потужності розряду в плазмі 1600 Вт і швидкості осадження 10–23 нм / хв формуються полікристалічні плівки AlN. Поверхня полікристалічної плівки AlN сформована із щільно запакованих зерен з чіткими границями, які виразно проявляються у вигляді глобулярної наноморфології на об'ємному зображенні (рис. 5 б). Характерні лінійні розміри зерен лежать в межах від 20 нм до 40 нм. Між зернами чітко помітні дислокаційні границі. Мабуть, вони утворюються на стадії острівного зростання плівки і проростають до поверхні паралельно до осі росту, формуючи колонкову структуру.

Окремі групи зерен без зміни своїх геометричних розмірів і форми збираються на поверхні в кластери з розміром приблизно 100 нм. Це вказує на те, що морфологія зростання плівок AlN, отриманих іонно-розпилювальними методами при відносно низьких температурах, є колонковою. Тому кластери (агломерати глобул) на зображеннях мікроскопії атомних сил можна інтерпретувати як прояв на поверхні плівки колонкової морфології зростання. Шорсткість поверхні плівки < 10 нм.

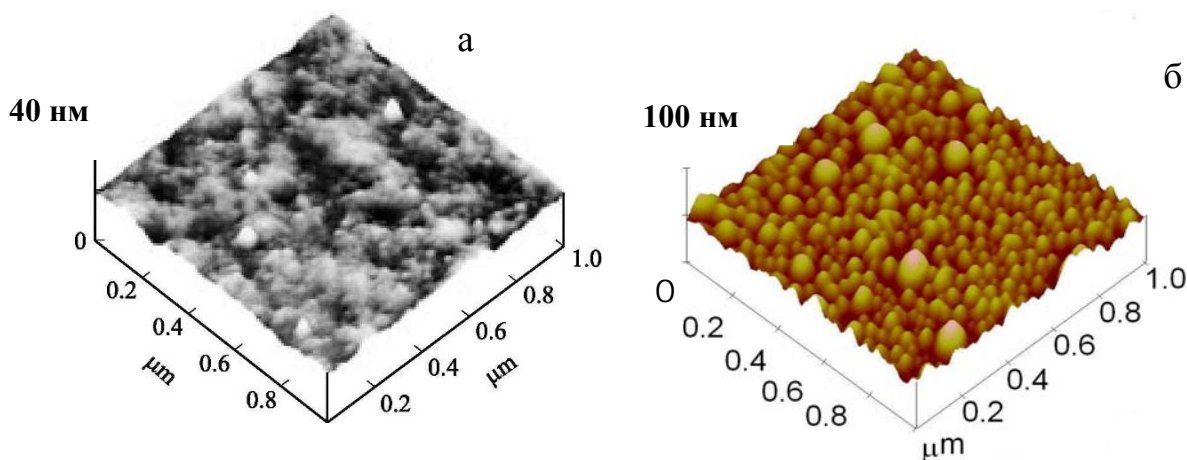


Рис. 5. Тривимірні (3D) зображення поверхні аморфної плівки AlN на підкладці високоомного n-Si (100) (а) і полікристалічної плівки AlN на підкладці низькоомного n-Si (111) (б).

Так як відстань мішень-підкладка становила 4-5 см, тиск 0,8–2 Па і потужність розряду 1600 Вт забезпечували таку довжину вільного пробігу потоку частинок речовини, що розпилюється, яка співрозмірна з відстанню мішень-підкладка, то термалізація потоку не відбувається. Цього цілком достатньо для росту текстурованої плівки AlN з нанорозмірною колонковою структурою (діаметр кристалітів 20-50 нм). В цьому випадку тонкі плівки нітриду алюмінію мають ряд специфічних властивостей, таких як спонтанна поляризація, п'єзоелектричний відгук. Використовуючи текстуровані, тобто з певною орієнтацією кристалітів плівки, як функціональні шари в багатошарових напівпровідникових структурах, можна очікувати прояв в їхніх характеристиках подібних ефектів. Гексагональний нітрид алюмінію зі структурою вюрциту, кристалічна ґратка якого відноситься до групи симетрії  $C_6V_6$ , повинен проявляти п'єзоэффект уздовж полярної осі  $C$ , тобто в напрямку 0001. У цьому сенсі особливий інтерес представляє синтез текстурованих плівок AlN з орієнтацією полярної осі  $C$  перпендикулярно до поверхні підкладки.

**Спектрально-оптичні характеристики плівок AlN.** Виміряні спектри пропускання та відбивання в діапазоні 0.2–25 мкм (керовані комп'ютером дифракційні монохроматор МДР-23 і спектрометр ИКС-25). Із багатокуткових еліпсометричних вимірів при  $\lambda = 633$  нм (еліпсометр ЛЕФ-3М-1) визначені товщини  $d$  і оптичні константи  $n$  плівок AlN на підкладках n-Si. Плівки прозорі і мають високу оптичну однорідність в широкому діапазоні довжин хвиль (ультрафіолетовий, видимий і інфрачервоний діапазони). Ширина забороненої зони плівки AlN  $\sim 6.2$  еВ.

В ІЧ-спектрі пропускання плівок спостерігається інтерференційна картина (товщина плівки 2.85 мкм) і характерна смуга поглинання, обумовлена ТО-коливаннями зв'язків Al-N (рис. 6). Її велика в порівнянні з кристалічним AlN ширина і положення максимуму при  $\nu \sim 710-720$   $\text{cm}^{-1}$  (для кристалів  $\nu \sim 670$   $\text{cm}^{-1}$ ) характерні для аморфних плівок AlN.

Можливими причинами короткохвильового зсуву смуги поглинання в порівнянні з кристалами може бути притаманне даній аморфній плівці розподілення довжин зв'язків та кутів між ними, а також наявність механічних напружень розтягу, що виникають на межі поділу плівка – підкладка (невідповідність сталих ґраток), які релаксують по мірі росту плівки. Відсутність обумовленого зв'язками Al-O піку поглинання при  $\nu \sim 420$   $\text{cm}^{-1}$  вказує на незначне забруднення плівок киснем. Показник заломлення плівок має значення  $n \sim 1.9$ . Воно менше за значення  $n$  для кристалів AlN (при  $\lambda = 633$  нм  $n = 2.17$  [11]) і є характерним для щільних аморфних плівок AlN [3]. Полікристалічні плівки мають показник заломлення 2,11 [17,18].

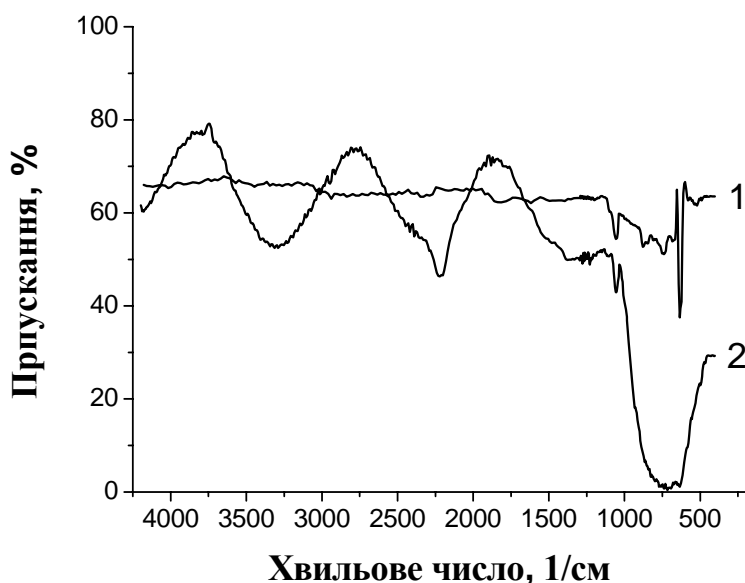


Рис. 6. Спектри пропускання підкладки n-Si (100) (1) і плівки AlN / n-Si (100).



**Електрофізичні дослідження параметрів плівок AlN** проводилися на конденсаторних структурах Al / AlN / Al, які наносилися на скляні підкладки. Верхній і нижній металеві електроди виготовлялися магнетронним розпиленням на постійному струмі (380 В, 0,8 А) алюмінієвої мішені на підкладки, розігріті до температури 100 °С. Було виготовлено близько 40 структур площею 16 мм<sup>2</sup> і 20 мм<sup>2</sup>. Товщина електродів становила близько 1 мкм. Тонкі плівки діелектрика AlN отримували методом реактивного високочастотного розпилення алюмінієвої мішені в середовищі суміші аргону і азоту (1 : 3) при сумарному робочому тиску газів в камері 2 Па і потужності високочастотного розряду близько 900 Вт зі швидкістю 10 нм/хв. Для їх нанесення, як і для металевих електродів, використовувалися спеціальні маски. Початковий вакуум в камері становив  $8 \cdot 10^{-4}$  Па. Шари AlN товщиною 0,5-1 мкм наносилися на підкладки, розігріті до температури 200-250 °С. Було виготовлено близько 40 структур площею 16 мм<sup>2</sup> і 20 мм<sup>2</sup>.

Вимірювання ємності ( $C$ ) і тангенса діелектричних втрат ( $tg \delta$ ) було здійснено за допомогою універсального вимірювача LCR типу E1 -7 на частоті 1000 Гц. Товщина плівок визначалася за допомогою мікроінтерферометра МІИ -4, а напруга пробою ( $U_{np}$ ) структур за допомогою блока живлення постійного струму Б5 -50. Діелектричну проникність ( $\epsilon$ ) знаходили за формулою:  $C = \epsilon \epsilon_0 \cdot S / d$ , де  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  Ф / м – діелектрична проникність вакууму; питомий заряд на одиницю площі ( $Q_{np}$ ), який був запасений на діелектрику в момент його пробою, знаходили за формулою:  $Q_{np} = C_{y0} \times U_{np}$ , де  $C_{y0}$  – питома ємність на одиницю площі отриманих плівок [19]. Електрофізичні параметри отриманих плівок близькі до тих, що наводяться в літературі.

Зокрема, напруженість поля електричного пробою досягала на найкращих зразках –  $1.3 \times 10^6$  В / см<sup>2</sup>, діелектрична проникність – 9, тангенс кута втрат – 0,03-0,008, питома ємність – 15,4 нФ / см<sup>2</sup>. Добротність діелектричного шару  $Q_{np}$  досягала 2 мкКл / см<sup>2</sup>, що відповідає плівкам хорошої якості, які напевно можуть бути використані практично, наприклад, в електролюмінесцентних структурах в якості діелектричних шарів [20,21]. Можна додати, що щільні аморфні плівки мають менші витоки струму при високих напругах електричних полів внаслідок малої шорсткості поверхні, відсутності колонкової структури, зерен, дислокацій у порівнянні з полікристалічними.

Також було проведено дослідження діелектричних властивостей плівок AlN у виготовлених МДП структурах Al/AlN/Si/. Полікристалічні плівки AlN (морфологія поверхні зображена на рис. 5 б) осаджували на пластинки низькоомного n-Si (111).

Вимірювання ємності ( $C$ ) і тангенса діелектричних втрат ( $tg \delta$ ) проводилося на універсальному вимірювачі LCR типу E7-20 в частотному діапазоні від 25 Гц до 1 МГц, при цьому на поверхню досліджуваних зразків наносилися алюмінієві контакти. Діелектричну проникність ( $\epsilon$ ) знаходили за формулою:  $C = \epsilon \epsilon_0 \cdot S / d$ , де  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м – діелектрична проникність вакууму;  $S$  – площа електродів, м<sup>2</sup>;  $d$  – товщина діелектрика, м.

Результати вимірювань ємності (діелектричної проникності) AlN і тангенса кута діелектричних втрат наведені на рис.7.

З наведеного графіка випливає, що крива ємності плавно зменшується (діелектрична проникність зменшується від 10 до 3,5) у міру зростання частоти електромагнітного поля від 25 Гц до 1 МГц. У той же час крива тангенса кута діелектричних втрат проходить через широкий максимум зі значенням 0,2 поблизу 10 кГц. Такі особливості вказують на факт існування спонтанної поляризації диполів в отриманих плівках AlN [22]. Інтерес до діелектричних властивостей в структурах AlN / Si обумовлений ще й тим, що існують точкові дефекти, такі як вакансії азоту і атоми кремнію, які дифундують з кремнієвої підкладки при синтезі і відіграють важливу роль в діелектричних властивостях AlN при формуванні диполів.

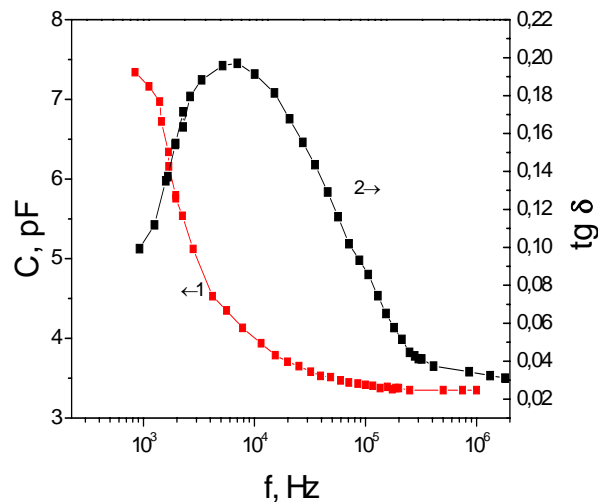


Рис.7. Залежність ємності (1) і тангенса кута діелектричних втрат (2) AlN від частоти.

## 5. ВИСНОВКИ

Технологія високочастотного магнетронного розпилення (установка «Катод-1М») дозволяє формувати аморфні і полікристалічні плівки AlN і BN; вирощувати при низьких температурах (<400 °C) на підкладках з різних матеріалів плівки AlN і BN з впорядкованою будовою нанокристалічної фази, яка за своєю внутрішньою будовою близька до монокристалів; виготовляти багатшарові структури із заданими функціональними характеристиками, необхідними для виготовлення пристроїв електронної та оптоелектронної техніки, стійких до впливу високої температури, радіації, агресивних середовищ. Впровадження та інтеграція високопродуктивної магнетронної установки «Катод-1М» в технологічний процес промислового виробництва напівпровідникових структур є перспективним напрямком і оптимальним варіантом вирішення технічних і комерційних проблем.

**M.S. Zayats, V.G. Boyko, B.M. Romanyuk, P.M. Lytvyn**

### **LOW-TEMPERATURE ION-PLASMA DEPOSITION TECHNOLOGY OF NANOSTRUCTURED FILMS OF ALUMINUM AND BORON NITRIDES**

A low-temperature (substrate heating temperature up to 400 °C) ion-plasma technology for the formation of nanostructured AlN and BN films by the method of high-frequency reactive magnetron sputtering of the corresponding targets has been developed (the modernized installation "Cathode-1M"), which has in its technological cycle the means of physical and chemical modification, which allow to purposefully control the phase composition, surface morphology, size and texture of nanocrystalline films.

The possibility of using the method of high-frequency magnetron sputtering for deposition of transparent hexagonal BN films in the nanoscale state on quartz and silicon substrates is shown.

Atomic force microscopy (AFM) has shown that AlN films can have an amorphous or polycrystalline surface with grain sizes of approximately 20-100 nm, with the height of the nanoparticles varying from 3 to 10 nm and the degree of surface roughness from 1 to 10 nm. It was found that the dielectric penetration of polycrystalline AlN films decreases from 10 to 3.5 at increased frequencies from 25 Hz to 1 MHz, and the peak tangent of the dielectric loss angle reaches 0.2 at 10 kHz. Such features indicate the existence of spontaneous polarization of dipoles in the obtained AlN films. Interest in dielectric properties in AlN / Si structures it is also due to the fact that there are point defects, such as nitrogen vacancies and silicon atoms, which diffuse from the silicon substrate during synthesis and play an important role in the dielectric properties of AlN during the formation of dipoles.

The technology makes it possible, in a single technological cycle, to produce multilayer structures modified for specific functional tasks with specified characteristics necessary for the manufacture of modern electronics, optoelectronics and sensorics devices. It should also be noted that the technology of magnetron sputtering (installation "Cathode-1M") is highly productive, energetically efficient and environmentally friendly in comparison with other known technologies for creating semiconductor structures and allows them to be obtained with minimal changes in the technological cycle.

**Keywords:** high-frequency reactive magnetron sputtering, installation "Cathode-1M", films of aluminum nitride and boron nitride, structural, morphological, optical and electrophysical properties of hexagonal AlN and BN films.

1. Ю.Г. Шререр, Ю.Т. Ребане, В.А. Зыков и др. Широкозонные полупроводники. Санкт-Петербург: Наука. 2001.125 с.
2. Лебедев А.А., Челноков В.Е. Широкозонные полупроводники для силовой электроники. *ФТП*. 1999. **33**, №9. С. 1096 – 1099.
3. О.Є. Беляев [та інш.]. Оптичні властивості епітаксійних плівок GaN, що перебували під дією мікрохвильового опромінення. *УФЖ*. 2014. **59**, № 1. С. 34 – 37.
4. Н.С. Заяц [и др.]. Оптические свойства пленок GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных кремнием. *ФТП*. 2009. **43**, № 5. С. 617 – 620.
5. T. Herzog [et al.]. Aluminum nitride thin films for high frequency smart ultrasonic sensor systems. 18th Words Conference on Nondestructive Testing Proceedings. 2012. P. 21 – 28.
6. Stafiniak A., Muszynska D., Szyszka A. Properties of AlN<sub>x</sub> thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Optica Applicata*. 2009. **39**, № 4. P. 717 – 722.
7. Belyanen A.F., Samoelovich M.I., Zhitkovsky V. D. Impact-resistant protective film coatings based on AlN in electronic engineering. *Technol. Design Electron. Equip*. 2005. **5**, №1. P. 35 – 41.
8. Watanabe K., Taniguchi T., H. Kanda H. Direct-band gap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Natural Materials*. 2004. **3**, № 6. P. 404–409.
9. Nose K, Oba H, Yoshida T. Electric conductivity of boron nitride thin films enhanced by in situ doping of zinc. *Applied physics letters*. 2006. **89**, № 11. P. 112 – 124.
10. Установка магнетронного распыления «Катод-1М». Техническое описание: ДЛЖМ 3.270.005 ТО. 1986.121 с.
11. М. Кардона, П. Ю. Основы физики полупроводников. М.: Физматлит. 2002. 560 с.
12. Л.Л. Сартинская [и др.]. Структура и оптические свойства наноразмерного нитрида бора, полученного в оптической печи без катализаторов. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2007. **6**, № 4. С. 1159 – 1165.
13. Бойко В. Г., Заяць М. С., Ключ М. І. Плівки нітриду бору: технологія отримання та оптичні властивості. II Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (21-24 травня 2013, м. Кременчук): Тези доп., Кременчук, 2013. С. 54–55.
14. С.Г. Гатилова [и др.] Колебательные спектры разных структурных модификаций нитрида. *Докл. АН УССР, Сер. А*. 1974. №10. С. 941– 945.
15. W. J. Zhang [et al.]. Nucleation, growth and characterization of cubic boron nitride (c-BN) films. *J. Phys. D: Appl. Phys*. 2007. **40**, № 20. P. 6159 – 6174.
16. M. Schubert [et al.]. Infrared optical properties of mixed-phase thin films studied by spectroscopic ellipsometry using boron nitride as an example. *Physical Review B*. 1997. **56**, №20. P. 13306 – 13313.
17. М.С. Заяць [та ін.]. Морфологія поверхні та оптичні властивості плівок AlN/n-Si (100). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2008. **9**, №1. С. 106 – 109.
18. M.S Zayats [et al.]. Optical properties of AlN/n-Si (111) films obtained by the method of HF-frequency reactive magnetron sputtering. *Functional Material*. 2010. **17**, № 2. P. 209 – 212.
19. В.Г. Бойко [и др.]. Отработка технологии получения оксидных плёнок для различных структур оптоэлектроники на промышленной установке магнетронного типа «Катод – 1М». *ОПТ*. Вып.40. 2005. С. 143 – 148.
20. Boyko V. G., Zayats N. S. The application of ferroelectrics to create electroluminescent indicators of the temperature. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2012. **15**, № 2. P. 162 – 165.
21. V. G. Boyko [et al.]. Electrophysical properties of AlN obtained by high-frequency reactive magnetron sputtering. Physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XIII): XIII International Materials Conference. 16-21 May 2011, Ivano-Frankivsk. **1**. P.157.
22. Z. Bi, Y. Zheng, R. Zhang et al. Dielectric properties of AlN film on Si. *Journal of Materials Science: Materials in electronics*. 2004. № 15. P. 317 – 320.

Інститут фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
41, проспект Науки,  
03680 Київ, Україна  
E-mail: zayats@isp.kiev.ua, vgboyko@yandex.ru

Отримано 27.08.2021