



УДК 620.1.72:532.783

**ОБЕДНЕНИЕ КРЕМНИЯ, ИНДУЦИРОВАННОЕ ПЛЁНКАМИ НИТРИДА КРЕМНИЯ В СТРУКТУРЕ Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/НЕМАТИК/ITO****DEPLETION OF SILICON INDUCED BY NANO-DIMENSIONAL FILMS OF SILICON NITRIDE IN Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NEMATIC/ITO STRUCTURE****С.И. Кучеев, Н.Н. Межаков, В.С. Захвалинский, Е.А. Пилюк  
S.I. Kucheev, N.N. Mezhaikov, V.S. Zakhvalinskii, E.A. Piliuk**

Белгородский национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г.Белгород, ул. Победы, 85

Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail:kucheev@bsu.edu.ru

**Аннотация**

Экспериментально показано, что наноразмерные (< 10 нм) пленки нитрида кремния, полученные магнетронным напылением, изменяют порог светочувствительности МДП структуры типа Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/нематик/5СВ/прозрачный электрод. Сдвиг смещения порога светочувствительности демонстрирует пропорциональность толщине пленок на начальных этапах их напыления. Ориентация нематика на поверхности данных пленок демонстрирует переход от гомеотропной к планарной как по мере удаления от точки впуска жидкокристаллического материала в МДП структуру при ее заправке, так и при увеличении толщины пленки. Наблюдаемые закономерности в поведении порога светочувствительности МДП структуры и ориентации директора на поверхности пленок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> предполагается связаны с адсорбцией электрически активных (ионы, дипольные моменты) примесей в жидкокристаллическом материале.

**Abstract**

It is shown experimentally that the nanoscale (<10 nm) films of silicon nitride obtained by magnetron sputtering alter the photosensitivity threshold of MIS structure of Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/(nematic 5CB/ transparent electrode type. The threshold shift of photosensitivity exhibits proportionality to film thickness belonging to the initial stages of sputtering. Orientation of nematic on the films demonstrates the transition from homeotropic to planar either with increasing the distance from the inlet point of the liquid crystal material into the MIS structure during its filling or with increasing the film thickness. It is supposed that observing of such a behavior of the photosensitivity threshold of the structure and orientation of the director on the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films are associated with the expected electrically active adsorption impurities (ions, dipole moments) in the liquid crystal.

**Ключевые слова:** нитрид кремния, магнетрон, жидкие кристаллы, МДП структура, обеднение.**Keywords:** silicon nitride, magnetron, liquid crystals, MIS structure, depletion.**Введение**

В основе функционирования многих типов полупроводниковых приборов лежит эффект поля в полупроводнике, который заключается в изменении поверхностной проводимости под действием электрического поля, и который, как известно, достаточно надежно реализуется в МДП структурах [1]. Оптически адресуемые жидкокристаллические модуляторы света [2] также относятся к МДП структурам с реализацией эффекта поля, в которых слой жидкого кристалла (жк), наравне со слоем твердотельного диэлектрика (в случае его наличия), электрически изолирует поверхность полупроводника и препятствует утечкам заряда, что способствует формированию приповерхностного обедненного (инверсного) слоя. Второй важной ролью жк среды является модуляция проходящего через неё света. Изменение фазы, амплитуды, плоскости поляризации световой волны осуществляется благодаря электрически управляемому двулучепреломлению жк материалов [3], которое реализуется в МДП структуре при перераспределении приложенного к модулятору напряжения между полупроводниковым и жк слоями в соответствии с распределением засветки полупроводника записывающим излучением. Исходя из принципа функционирования подобного типа жк оптических приборов вытекает, что спектр их возможностей может быть расши-



рен за счет (1) формирования желаемого «рисунка» распределения поверхностной проводимости полупроводника в плоскости модулятора, а также (2) распределения начального преднаклона молекул жк с целью задания исходных параметров модуляции световой волны. Решение первой задачи для сложной картины распределения поверхностной проводимости традиционными методами фотолитографии и легирования неизбежно приводит к образованию ступенек на границах легирования. Если в классических твердотельных МДП структурах этот факт не является существенным, то для модулятора света, для которого подразумевается освещение его когерентным излучением, наличие ступенек на границах легирования является серьезным мешающим фактором из-за дифракции света. Вторая задача, связанная с заданием преднаклона молекул жк на поверхности, остается актуальной для большого круга подложек. Задача не решена в общем случае и носит принципиальный характер, при этом основным требованием к методам ориентации, на сегодняшний день, является их неконтактный характер.

В данной работе экспериментально рассмотрена возможность использовать наноразмерные плёнки нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) с целью (1) варьировать пороги обеднения (инверсии) в МДП структуре типа  $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4$ /нематик/прозрачный электрод на основе монокристаллического кремния, и (2) варьировать ориентацию молекул нематического жк на поверхности полупроводника. Подобная структура может рассматриваться прототипом модулятора света. Отметим, что наноразмерность пленок, обусловленная малыми (несколько минут) временами напыления, обеспечивает отсутствие дифракции на ступеньках пленок.

### Эксперимент

В упомянутом выше типе МДП структур зазор между поверхностью  $\text{Si}$  подложки с пленками нитрида кремния и прозрачным электродом ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) поддерживался фторопластовыми прокладками фиксированной толщины 5  $\mu\text{m}$ . Поверхность электрода ИТО покрывалась плёнкой натертого полиимида, что обеспечивало на поверхности ИТО планарную ориентацию жидкого кристалла. Поверхность кремния с нанесенными пленками  $\text{Si}_3\text{N}_4$  дополнительной обработке не подвергалась, поэтому все изменения ориентации нематика, носящие как временной характер, так и с привязкой к месторасположению в структуре, обусловлены только влиянием поверхности пленок или открытой поверхности кремния. Заправка жк материалом (4'-пентил-цианобифенил(5CB), без дополнительной очистки), осуществлялась с одного края собранной МДП структуры за счет капиллярных сил в изотропной фазе.

В работе факт образования обедненного (инверсного) основными носителями заряда поверхностного слоя кремния в локальном месте устанавливался по наличию (отсутствию) светочувствительности структуры, которая, в свою очередь, оценивалась по реакции ориентированного нематика в исследуемой локальной области на тестирующее излучение He-Ne лазера (0,63  $\mu\text{m}$ ). Минимизация влияния считывающего освещения поляризационного микроскопа на неизбежную фотогенерацию неравновесных носителей заряда в кремнии осуществлялась или выбором оптимального с точки зрения наблюдения уровня освещения или рассогласованием с помощью светофильтров области фоточувствительности полупроводника и длины волны света освещения микроскопа [4]. Светочувствительность структуры определялась при прикладывании к ней переменного управляющего напряжения ( $U$ ) частотой 100 кГц и варьировании постоянного напряжения смещения  $U_{dc}$  в диапазоне  $\pm 6\text{В}$  относительно кремниевой подложки.

Рассматривались два варианта предварительной обработки поверхности монокристаллического кремния непосредственно перед магнетронным напылением пленок нитрида кремния. Исследовалось влияние химического травления поверхности кремния плавиковой ( $\text{HF}$ ) кислотой и травления аргоновой плазмой в установке МВУ ТМ МАГНА 12. Было установлено, что в первом случае в собранных МДП структурах регистрируется факт формирования обедненного (инверсного) слоя для образцов кремния обоих типов проводимости с удельным сопротивлением около 4,5 Ом\*см, тогда как в случае травления поверхности  $\text{Ag}$  плазмой (остаточное давление  $\sim 0,1$  Па) режим обеднения (инверсии) поверхности в МДП структуре наблюдается только для кремния  $p$ -типа проводимости.

На рис.1, в качестве примера, демонстрируется наличие реакции нематика в МДП структуре на основе кремния  $p$ -типа проводимости на локальное освещение лазерным излучением. Переориентация нематика в области лазерного пятна подтверждает наличие в этой части МДП структуры обедненного (инверсного) приповерхностного слоя в кремнии. В данной структуре  $\text{Si}$  подложка с плёнкой  $\text{SiO}_2$  (исходная толщина около 0,3  $\mu\text{m}$ ) подвергалась двум последовательным обработкам: сначала  $\text{HF}$  кислотой, а затем  $\text{Ag}$  плазмой. Кислотой было вытравлено окно круглой формы в плёнке окиси кремния (рис. 1а, Ch – граница окна). Области травления  $\text{Ag}$  плазмой представляли собой полоски (1) и (2), рис. 1а. Иллюстрация на рис. 1а соответствует состоянию МДП

структуры с подключенным управляющим напряжением. Видно, что участки структуры, соответствующие разным толщинам окисла, не декорируются жидким кристаллом. Локальной переориентацией нематика (отмечено стрелками, рис. 1а) декорируются только границы между кремнием без окисла (полоска (1)) и полосками (0) и (2), которые соответствуют исходному окислу и окислу, травленному плазмой соответственно.

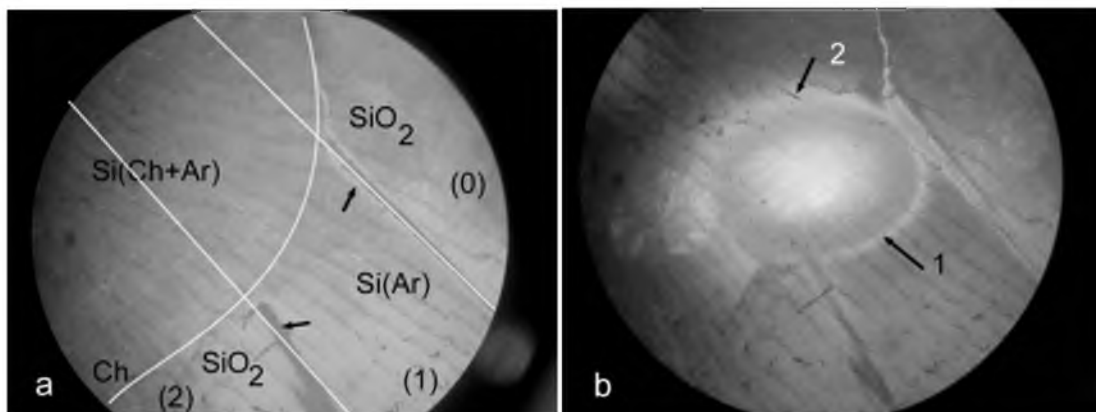


Рис.1. Реакция нематика в МДП структуре на освещение He-Ne лазером. Управляющее напряжение  $U = 3V$ ,  $U_d = 0V$ , частота 100 кГц. а – Области травления HF и Ar плазмой поверхности Si/SiO<sub>2</sub>. Ch – граница вскрытого в SiO<sub>2</sub> окна. Время травления Ar плазмой полосок, мин: (0) – 0, (1) – 8, (2) – 6. б – Переориентация нематика в окрестности лазерного пятна на поверхности кремния

Fig.1. The reaction of the nematic in the MIS structure to the illumination of the He-Ne laser. Control voltage  $U = 3V$ ,  $U_d = 0V$ , frequency 100 kHz. а – Areas of etching the Si/SiO<sub>2</sub> surface by HF and Ar plasma. Ch - the border of the window opened in SiO<sub>2</sub>. Time of etching by Ar plasma strips, min: (0) - 0, (1) - 8, (2) - 6. б - Reorientation of the nematic in the vicinity of the laser spot on the silicon surface

Реакция нематика на краях области переориентации, обусловленная лазерным освещением, демонстрирует разный контраст (стрелки 1, 2, рис. 1б), что доказывает разную степень обеднения участков кремния, которые подверглись разной обработке. Более размытая граница области переориентации [5] (стрелка 2, рис. 1б) указывает на большую ширину обедненного слоя в кремнии, который был последовательно обработан HF и плазмой (Si(Ch+Ar), рис. 1а) по сравнению с шириной обеднения в кремнии, который обработан только плазмой (Si(Ar), рис.1а). Все выше приведенные результаты позволяют сделать вывод, что обработка Ar плазмой кремния обоих типов проводимости приводит к формированию положительно заряженного слоя на поверхности кремния в собранных МДП структурах. Далее, учитывая выше отмеченное, в работе подложками в МДП структурах служили образцы монокристаллического кремния p – типа проводимости, протравленные HF кислотой.

Плёнки нитрида кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в виде полосок шириной ~ 1 mm и длиной ~ 2 cm напылялись на поверхность кремния, в магнетроне ВН – 2000. Время напыления полосок было 1, 3, 5 и 7 минут соответственно, при этом часть исходной поверхности кремния оставлялась не напыленной и служила референтной поверхностью. Между актами напыления каждой плёнки в вакуумную камеру напускался воздух до атмосферного давления. При заправке МДП структуры направление движения потока жк материала совпадало с длинной стороной полосок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

На рис. 2а,б представлены кривые, демонстрирующие зависимость порога исчезновения светочувствительности МДП структуры в зависимости от её времени жизни, длительности напыления (толщины) пленок нитрида кремния и места расположения точек измерения светочувствительности в структуре. В ходе измерения порога светочувствительности МДП структуры, с целью учета явления гистерезиса, связанного с накоплением в жидком кристалле ионного заряда, смещение  $U_{dc}$  плавно изменялось в одну сторону, а именно, от максимального отрицательного значения (-6В) в сторону положительных значений, что схематически отмечено стрелкой на графиках. Кривые 1, 2, 3 (рис. 2а) соответствуют разным временам жизни МДП структуры после её сборки и заправки жк материалом. Хорошо видно, что в течении нескольких суток пороги светочувствительности структуры изменяются, причем проявляется тенденция к их увеличению. Для свежезаправленной жк материалом МДП структуры зависимость порога от толщины пленки практически отсутствует (рис.2а, кривая 1). Такая зависимость проявляется через несколько суток (рис. 2а, кривые 2, 3), причем наблюдается пропорциональность от толщины пленок, за исключением наиболее толстой, соответствующей 7 минутам напыления.



Принимая во внимание, что толщина аморфных пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  лежит в диапазоне до 10 нм, связывать изменение порогов светочувствительности с вариацией их изоляционных свойств обусловленных толщиной по все видимости не следует. Предполагаемое в таком случае уменьшение утечек заряда при утолщении пленки приводило бы к противоположному результату, а именно, к уменьшению порога, что не наблюдается в эксперименте. Учитывая, что аморфная поверхность пленок нитрида кремния может иметь повышенную адсорбционную способность, вследствие её развитости, наблюдаемое различие в порогах светочувствительности можно связать с процессами адсорбции некоторых компонент жк материала, примесей, являющимися ионами или имеющими дипольный момент.

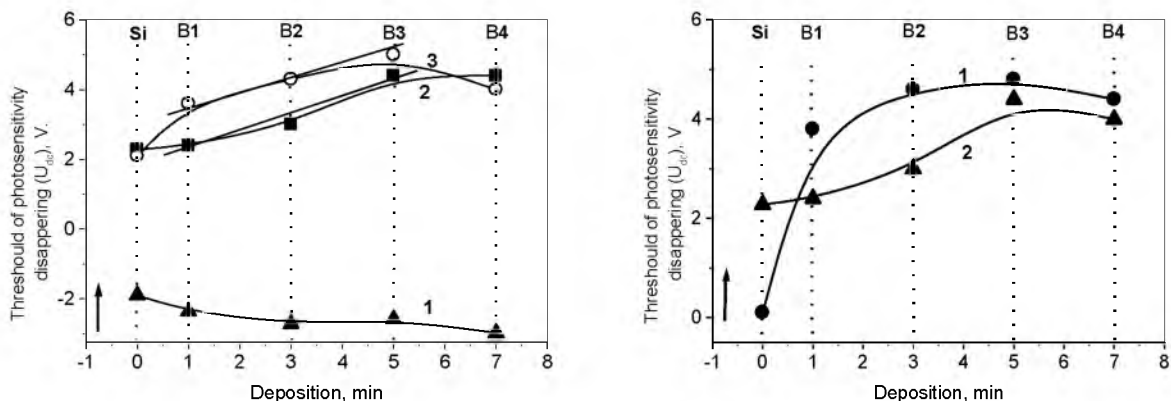


Рис. 2. Порог исчезновения светочувствительности структуры  $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/5\text{CB}/\text{ITO}$ .  $U=2\text{V}$ . а – Зависимость порога светочувствительности от толщины (времени напыления) пленок (полоски B1, B2, B3, B4 соответственно) в средней части структуры. Время жизни структуры (1)~1 час, (2 и 3) – 2, 3 суток соответственно. б – Зависимость порога светочувствительности от толщины плёнок в окрестности впуска (1) жк материала и на расстоянии ~ 1,5 см (2)

Fig. 2. The threshold for the disappearance of the photosensitivity of the  $\text{Si}/\text{Si}_3\text{N}_4/5\text{CB}/\text{ITO}$  structure.  $U = 2\text{V}$ . а – Dependence of the threshold of photosensitivity on the thickness (time of deposition) of films (strips B1, B2, B3, B4, respectively) in the middle part of the structure. The lifetime of the structure is (1) ~ 1 hour, (2 and 3) – 2, 3 days, respectively. б – Dependence of the threshold of photosensitivity on the thickness of films in the vicinity of the inlet of the LC material (1) and at a distance of ~ 1.5 cm (2)

Исходя из наблюдаемой зависимости порога от толщины пленок можно допустить, что количество адсорбированных электрически активных примесей увеличивается пропорционально толщине пленки по крайней мере на первоначальных этапах её роста. Заметим, что выше отмеченный временной дрейф порогов светочувствительности структуры (рис. 2а) в сторону увеличения косвенно не противоречит предполагаемому процессу адсорбции электрически активных компонентов из жк материала на поверхности пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

На рис. 2б представлены кривые, соответствующие порогам исчезновения светочувствительности над плёнками в окрестности заправки (1) и на противоположной стороне структуры приблизительно на расстоянии 1,5 см (2). Хорошо видно, что вблизи заливки жк материала в структуру пороги выше, чем на противоположной стороне, причем такое соотношение между порогами сохраняется для всех полосок нитрида кремния по отдельности. Такое поведение также не противоречит предположению, что имеет место адсорбция ионов или дипольных моментов, при этом наиболее интенсивная адсорбция имеет место в окрестности ввода жк материала в структуру.

Рассмотрим особенности ориентации нематика в вышеуказанной структуре как в собранном виде (рис. 3 а,б,с) так и без электрода ИТО (рис. 3 д,е,ф). На рис. 3 а,б,с представлены изображения фрагментов МДП структуры в окрестности её заправки жк материалом. По изменению интерференционных цветов можно сделать вывод, что в направлении утолщения пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , т. е. в ряду Si, 1, 2, 3, 4 директор демонстрирует тенденцию ориентироваться от гомеотропного к планарному состоянию. Без покровного стекла, которое ранее навязывало планарную ориентацию жк в структуре, ориентация на пленках разной толщины (для центральной части структуры) аналогичная, рис 3 д, е, ф, где также отчетливо наблюдается исчезновение интерференционного цвета по

мере увеличения толщины пленки нитрида кремния, что явно указывает на увеличение «оптической толщины» двулучепреломляющего слоя жидкого кристалла.

Рассмотрим стационарную, после нескольких суток выдержки, ориентацию нематика вдоль направления движения жк материала при его заправке в МДП структуру. В этом эксперименте использовался образец кремния с двумя полосками нитрида кремния (2, 3), рис. 4, с временем их напыления 5 и 8 минут соответственно. После заправки жк материалом и выдержки структуры несколько суток покрывное стекло ITO было удалено.

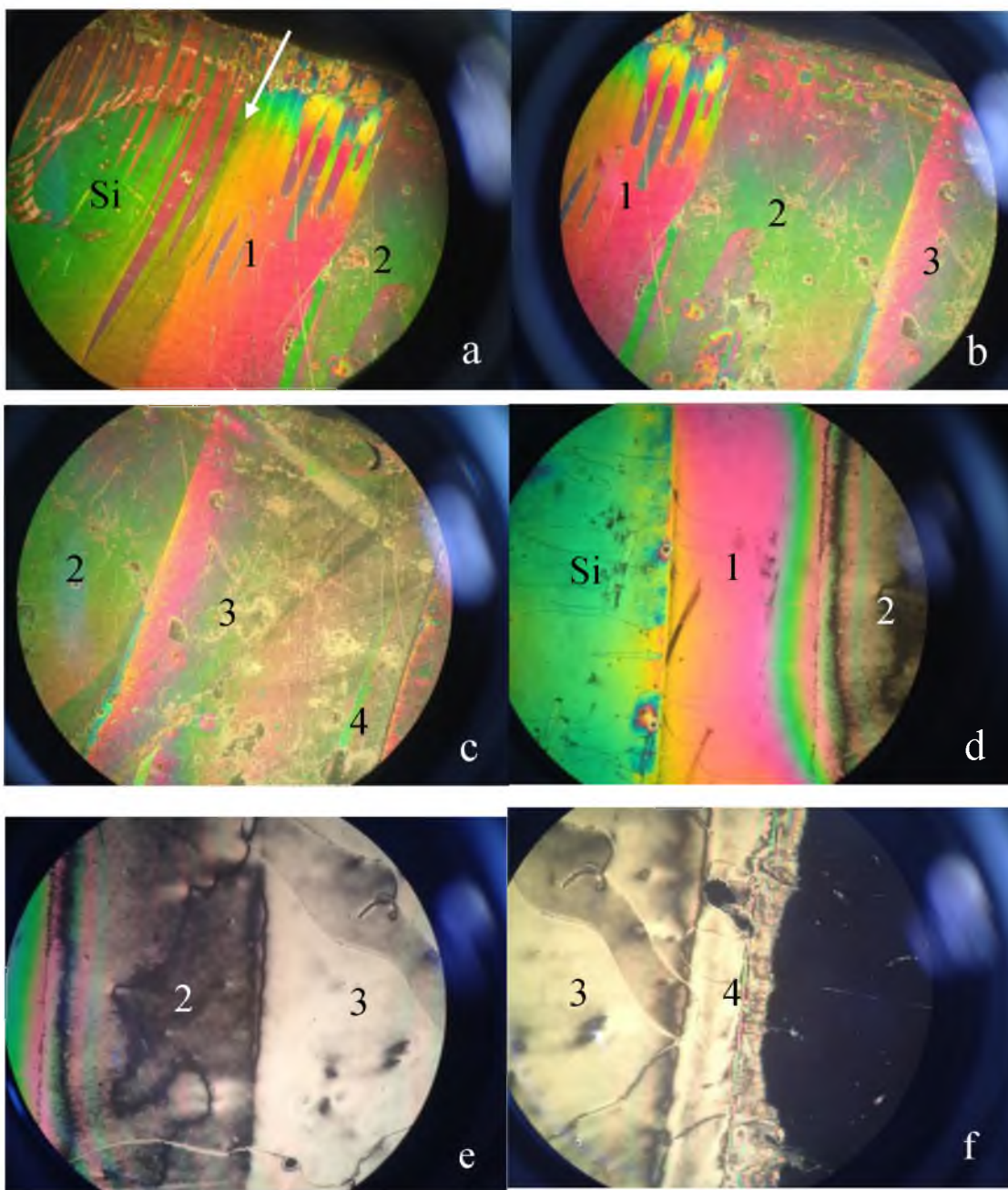


Рис.3. Поляризационные микрофотографии фрагментов МДП структуры с пленками  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на поверхности Si (Si, 1, 2, 3, 4 – кремний и полоски нитрида кремния соответственно). a, b, c – МДП структура в области заправки жк материалом. Стрелка – направление движения фронта заправки жк материалом. d, e, f – Центральная область МДП структуры без прозрачного электрода ITO

Fig.3. Polarization microphotographs of fragments of the MIS structure with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films on the Si (Si, 1, 2, 3, 4 - silicon and silicon nitride bands, respectively). a, b, c – MIS structure in the area of filling with a LC material. Arrow - the direction of the front of LC material flow. d, e, f – The central region of the MIS structure without the transparent electrode ITO



На рис. 4 представлены фрагменты структуры без покровного стекла. Хорошо видно, что по мере продвижения (отмечено стрелкой) линии фронта жк материала ориентация нематика на пленках нитрида кремния (2,3) меняется от гомеотропной к наклонной с тенденцией к планарной. Хорошо виден контраст в поведении ориентации нематика на поверхности кремния (1), где изменений на всей дистанции продвижения жк материала практически нет. Последний факт указывает на более интенсивную адсорбцию примесей на пленках нитрида кремния по сравнению с поверхностью монокристаллического кремния.

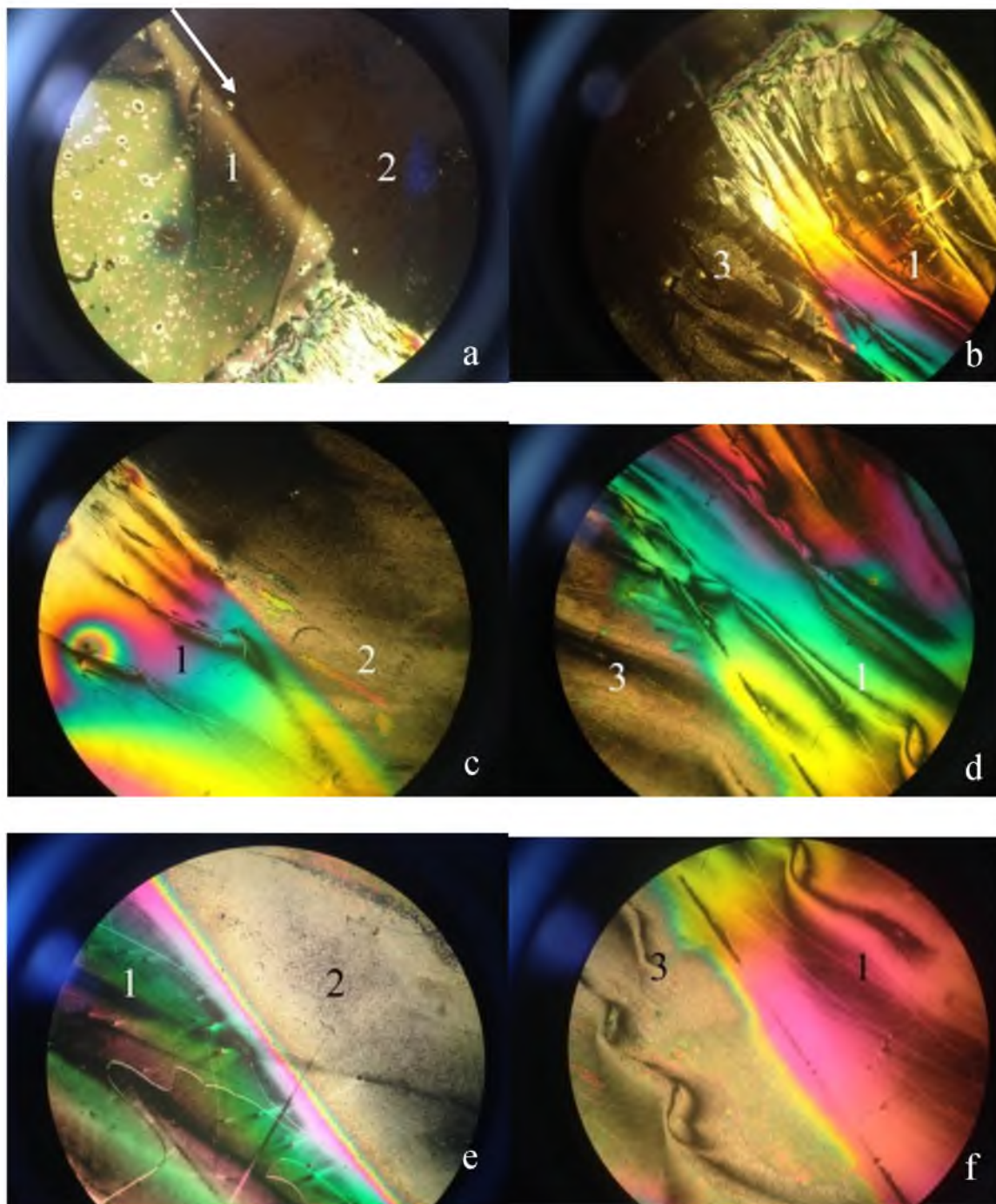


Рис. 4. Изменение ориентации нематика вдоль полосок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (2,3) и поверхности Si (1). Стрелка – направление движения линии фронта заправки жк материалом

Fig. 4. Change in the orientation of the nematic along the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (2,3) strips and the Si (1) surface. Arrow - the direction of the front of the LC material flow at filling



### Выводы

Таким образом, наноразмерные пленки нитрида кремния, напыленные на монокристаллический кремний р – типа проводимости магнетронным методом, эффективно изменяют пороги светочувствительности МДП структуры, заключающиеся в дополнительном обеднении поверхности кремния по сравнению с необработанной поверхностью кремния. Пороги обеднения возрастают с увеличением толщины пленок нитрида кремния, причем пропорциональность наблюдается для пленок, которые соответствуют первоначальным этапам их роста. Ориентация нематика на этих плёнках демонстрирует (1) тенденцию изменения от гомеотропной в окрестности ввода жк материала в структуру к планарной по мере удаления от точки заправки, и (2) аналогичное поведение при утолщении пленки. Предполагается, что наблюдаемые закономерности изменения порогов светочувствительности и ориентации нематика на пленках нитрида кремния могут быть связаны с процессами адсорбции электрически активных компонент жк материала, в качестве которых могут выступать ионы или электрические диполи.

**Работа поддержана грантом РФФИ, проект № 15-42-03192.**

### Список литературы References

1. Muller R., Kamins T. 2003. Device electronics for integrated circuits. New York, Wiley: 530.
2. G. Lasarev, A. Hermerschmidt, S. Kruger, S. Osten LCOS Spatial Light Modulators: Trends and Applications/Optical Imaging and Metrology/ <http://www.beck-shop.de>
3. Блинов Л.М. 1978. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука: 384.  
Blinov L.M. 1978. Electro and magneto- optics of liquid crystal. M.: Nauka: 384.
4. Васильев А.А., Касасент Д., Компанец И.Н., Парфёнов А.В. 1987. Пространственные модуляторы света М.: Радио и связь, 320.  
Vasiliev A.A., Kasasent D., Kompanez I.N., Parfenov A. V. 1987. Space modulators of light. M.: Radio&Svaz, 320.
5. Кучеев С.И., Тучина Ю.С. 2011. Электрооптика нематической ячейки на основе кремния, обработанного плазмой. Научные ведомости БелГУ, Серия Физика. Математика № 11(106), вып.23: 44-51.  
Kucheev S.I., Tuchina Yu.S. 2011. Electrooptics of a nematic cell based on silicon treated with plasma. Belgorod State University Scientific Bulletin, Mathematics & Physics, 11 (106), issue 23: 44-51.