
**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК
ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ
СМЕСИ МЕТИЛТРИС(ДИЭТИЛАМИНО)СИЛАНА, АЗОТА И КИСЛОРОДА**

© 2019 г. Н. И. Файнер^{a,*}, А. Г. Плеханов^a, Е. А. Максимовский^a, Ю. М. Румянцев^a

^a *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН,
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3*

^{*} *e-mail: nadezhda@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 27.02.2018 г.

Проведено изучение процесса осаждения тонких пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния в плазме ВЧ-разряда с использованием нового кремний-органического соединения метилтрис(диэтиламино)силана (МТДЭАС) в смесях с кислородом и азотом. В результате термодинамического моделирования системы Si–C–N–H–O в температурном диапазоне 300–1300 К получены CVD диаграммы, позволяющие оптимизировать процесс синтеза таких пленочных материалов, как SiC_xN_yO_z:H.

Экспериментально пленки оксикарбонитрида кремния различного состава получены в интервале температур осаждения 373–973 К при разных составах исходной газовой смеси МТДЭАС + O₂ + xN₂. Изменение химического состава газовых смесей приводит к получению пленок SiC_xN_yO_z:H с большим интервалом изменения функциональных свойств, показатель преломления варьируется в диапазоне 1.5 до 2.21; регулируемая прозрачность 92–99.7% в УФ, видимой и ИК-областях спектра; “перестраиваемые” характеристики ширины запрещенной зоны 2.5–4.5 эВ и 2.9–0.7 эВ для пленок, выращенных из смесей МТДЭАС + O₂ + N₂ и МТДЭАС + O₂ + 2N₂ соответственно.

Показано, что пленки содержат нанокристаллы фаз, принадлежащих структурам Si_{3-x}C_xN₄, которые внедрены в аморфную матрицу слоев гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния.

Ключевые слова: пленки оксикарбонитрида кремния, метилтрис(диэтиламино)силан, плазмохимическое осаждение, оптическое пропускание

DOI: 10.1134/S0132665118070053

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния SiC_xN_yO_z:H привлекают внимание исследователей и технологов, поскольку обладают рядом уникальных функциональных свойств, таких как высокое электрическое удельное сопротивление, химическая инертность, хорошая стойкость к окислению, высокая теплопроводность, низкое тепловое расширение, хорошие характеристики диффузионного барьера, которые имеют важное значение для оптоэлектроники, микроэлектроники и солнечной энергетики.

В настоящее время в немногочисленных работах приводится информация о получении пленок SiC_xN_yO_z несколькими исследовательскими группами, которые применяли методы химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении с

термической или плазменной активацией. Пленки, содержащие Si, C, O и N, выращивали химическим осаждением из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD) из двух различных химических систем [1]. Использовался пиролиз 2,4-дихлоро-6-бис(триметилсилил)имида-1,3,5-триазина $C_3N_3Cl_2N(SiMe_3)_2$ и взаимодействие между компонентами $SiCl_4$, C_2Cl_4 , NH_3 и паром H_2O в температурной области 1193–1373 К. Пленки демонстрируют низкие значения диэлектрических констант в интервалах 2.8–3.5 и 1.7–2.5 для этих двух химических систем соответственно. Низкие значения диэлектрической проницаемости сочетаются с высокой плотностью, хорошей адгезией и химической инертностью пленок, делая их очень привлекательными для будущего технологического применения.

Тонкие пленки оксикарбонитрида кремния ($SiOCN$) с низким содержанием водорода получались плазмохимическим осаждением с использованием водородного разбавления веществ – предшественников: силана/метана/закиси азота или тетраметилсилана/закиси азота [2, 3], а также смеси поли(уреа)метилвинилсилана с ацетонитрилом, гексаметилдисилоксана и аммиака, силана и N_2O , силана, пропана и закиси азота или аммиака [4–6]. В работе [7] пленки $SiC_xN_yO_z$ выращивали, используя газовую смесь монометилсилана, азота и аргона (при давлении 10–20 Па) и метод плазмохимического осаждения при комнатной температуре. В работах [8, 9] нанокompозитные пленки $SiC_xN_yO_z:H$ синтезированы химическим осаждением из газовой фазы с плазменной активацией в области температур 373–973 К, используя кремнийорганические вещества-предшественники – 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан и 1,1,3,3-тетраметилдисилазан в смесях с кислородом и азотом. Эти пленки демонстрируют высокую твердость и эластичность, высокую прозрачность в УФ, видимой и ИК-областях спектра для всего температурного интервала, а также являются перспективными low-k диэлектриками ($k = 2.7–5.4$) и барьерами против диффузии меди.

В данной работе также были синтезированы пленки, принадлежащие к семейству гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния общего состава $SiC_xN_yO_z:H$. Синтез осуществляли плазмохимическим разложением кремнийорганического соединения метилтрис(диэтиламино)силана $(CH_3)Si(N(C_2H_5)_2)_3$, МТДЭАС в газовых смесях с азотом и кислородом. Это соединение ранее было использовано нами для получения близких по составу пленок карбонитрида кремния $SiC_xN_y:H$ [10]. Настоящее исследование включает проведение термодинамического моделирования процесса синтеза пленок оксикарбонитрида кремния, разработку процесса и оптимизацию условий осаждения, анализ химических, физических и функциональных свойств осажденных пленок.

Термодинамический анализ системы Si–C–N–O–H в широком интервале условий проводили как первый этап работы по изучению процесса химического осаждения конденсированной фазы и находящейся в равновесии с ней газовой фазы при различных фиксированных значениях температуры, общего давления в системе и выбранных входных атомных отношениях компонентов системы.

Термодинамические расчеты проводили с использованием метода минимизации свободной энергии Гиббса в рассматриваемой системе Si–C–N–O–H для интервала температур 300–1300 К и выбранной величины общего давления $P_{\text{общ.}}^{\circ} = 6 \times 10^{-2}$ Торр при исходных фиксированных атомных отношениях независимых компонентов $n^0(\text{Si}) : n^0(\text{C}) : n^0(\text{N}) : n^0(\text{H}) : n^0(\text{He})$. В качестве исходной термодинамической информации использованы стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^{\circ}$, стандартная энтропия S_{298}° ,

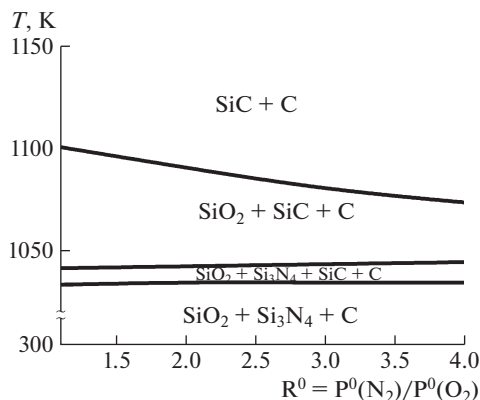


Рис. 1. Сечение фазовой CVD диаграммы системы Si–C–N–O–H для исходных газовых смесей (МТДЭАС + $O_2 + xN_2$), $R^0 = P_{N_2}^0/P_{O_2}^0$ при $P_{\text{общ}}^0 = 7 \times 10^{-2}$ Торр, $P_{\text{остат.}} = 5 \times 10^{-3}$ Торр.

стандартная молярная теплоемкость $C_p^0(T)$. Основным источником термодинамических характеристик являлся Банк данных СМЭТ (Свойства материалов электронной техники), созданный в ИНХ СО РАН для решения задач микроэлектроники [11].

Состав исходной газовой смеси МТДЭАС + $O_2 + xN_2$ определяли параметром $R^0 = P_{N_2}^0/P_{O_2}^0$, значения которого варьировались от 0 до 4. Результаты термодинамических расчетов фазового состава конденсированных фаз при различных температурах и отношениях R^0 от 1 до 4 приведены на рис. 1 в виде сечения CVD фазовой диаграммы. Расчеты показали существование тройной смеси твердых фаз ($SiO_2 + Si_3N_4 + C$) в широкой области температур 300–1033 К. В узком температурном интервале 1034–1044 К наблюдается существование четверной смеси конденсированных фаз ($SiO_2 + Si_3N_4 + SiC + C$). Дальнейшее увеличение температуры способствует образованию тройной смеси фаз ($SiO_2 + SiC + C$) в интервале температур 1044–1100 К и бинарной смеси ($SiC + C$) в интервале 1100–1300 К. Перечисленные фазовые смеси находятся в равновесии с газовой фазой. Использование азотно-кислородной смеси в качестве дополнительного газа приводит к большему разнообразию составов смесей твердых фаз, т.е. можно ожидать, что изменение условий осаждения приведет к значительному изменению химического состава пленок оксикарбонитрида кремния.

Исходя из фазовой CVD диаграммы, приведенной на рис. 1, были выбраны условия осаждения смесей твердых фаз $SiO_2 + Si_3N_4 + SiC + C$ и $SiO_2 + Si_3N_4 + C$ в интервале температур 373–973 К, когда возможно получение пленок состава $SiC_xN_yO_z$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С использованием результатов термодинамического моделирования в системе Si–C–N–O–H осуществлен процесс получения слоев $SiC_xN_yO_z$:H с помощью плазмохимического разложения газовых смесей МТДЭАС + ($O_2 + xN_2$) при пониженном давлении 6×10^{-2} Торр в температурной области 373–973 К при постоянной мощности ВЧ-генератора, равной 50 Ватт. Описание экспериментальной установки приведено в работе [8]. Тонкие пленки $SiC_xN_yO_z$:H синтезировали на нагретых подложках в кварце-

вом реакторе туннельного типа с использованием индуктивного способа возбуждения плазмы с помощью ВЧ-генератора “Экран-2” (частота 40.68 МГц). В качестве подложек применяли пластины монокристаллического Si ориентации (100) и Ge ориентации (111), и полированные пластины плавленого кварца. В работе использовались исходные газовые смеси МТДЭАС, N₂ и O₂ со следующими соотношениями между реагентами: $P_{O_2}/P_{\text{МТДЭАС}} = 0.2$, $P_{N_2}/P_{O_2} = 1.1$ и $P_{O_2}/P_{\text{МТДЭАС}} = 0.1$, $P_{N_2}/P_{O_2} = 2.5$. Потоки газообразного МТДЭАС (0–1 см³/мин), азота (0–1 см³/мин) и кислорода (0–1 см³/мин) подавали в реактор, обеспечивая рабочее давление в реакторе 6×10^{-2} Торр. Время процесса осаждения фиксировали в момент включения и выключения ВЧ-плазмы и составляло обычно 20–80 мин, для обеспечения необходимой толщины пленок (100–700 нм).

МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ

Химический состав и типы химических связей в полученных пленках SiC_xN_yO_z:H изучали с помощью спектроскопических методов исследования: ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием спектрометров FTIR Shimadzu 8300 (300–6000 см⁻¹, разрешение 2 см⁻¹) и PHILIPS PU-95, Triplemate Spex соответственно.

Микроморфологию поверхности пленок исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6700F (максимальное разрешение 0.18 нм), а элементный состав – методом энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) с помощью приставки EX-23000BU, имеющейся на этом микроскопе.

Особое внимание было уделено изучению структуры и фазового состава тонких пленок оксикарбонитрида кремния. Когда объектами исследования являются тонкие (100–700 нм) слои материалов, состоящие из легких элементов, с массой вещества в 10^{-5} – 10^{-6} г, обычные лабораторные методы рентгеноструктурного анализа не способны дать информацию о структуре и фазовом составе. Использование синхротронного излучения (СИ) в качестве монохроматического рентгеновского пучка позволило сделать шаг в изучении фазового состава и структуры образцов с малой массой. Структура и фазовый состав слоев SiC_xN_yO_z:H на станции “Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние”, находящейся на Втором канале ускорителя на встречных электрон-позитронных пучках ВЭПП-3М Международного Сибирского центра терагерцевого и синхротронного излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера, СО РАН, Новосибирск). Станция снабжена основным Θ – 2Θ Si [111] монохроматором и кристаллом-анализатором Ge [111], позволяющими монохроматизировать “белое” излучение СИ с высокой степенью точности $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$. Диаметр падающего пучка СИ равен 5×10^{-5} м. Точность отсчета дифракционных углов – 10^{-3} град (гониометр фирмы Microcontrol). Дифракционные измерения пленок SiC_xN_yO_z:H проводили с использованием геометрической схемы Брегга–Брентано ($\Theta - 2\Theta$ сканирование) $2\Theta = 10^\circ$ до 80° с шагом 0.05° . Регистрация дифракционных картин осуществлялась сцинтиляционным детектором с использованием компьютерной записи. В дифракционных экспериментах использовалась длина волны СИ, равная 1.5405 Å.

Оптические свойства пленок изучали с помощью эллипсометра ЛЭФ-3 и спектрофотометра СФ-18 ($\lambda = 400$ – 750 нм). Для определения оптического пропускания и значений оптической ширины запрещенной зоны пленок, осажденных на прозрачных

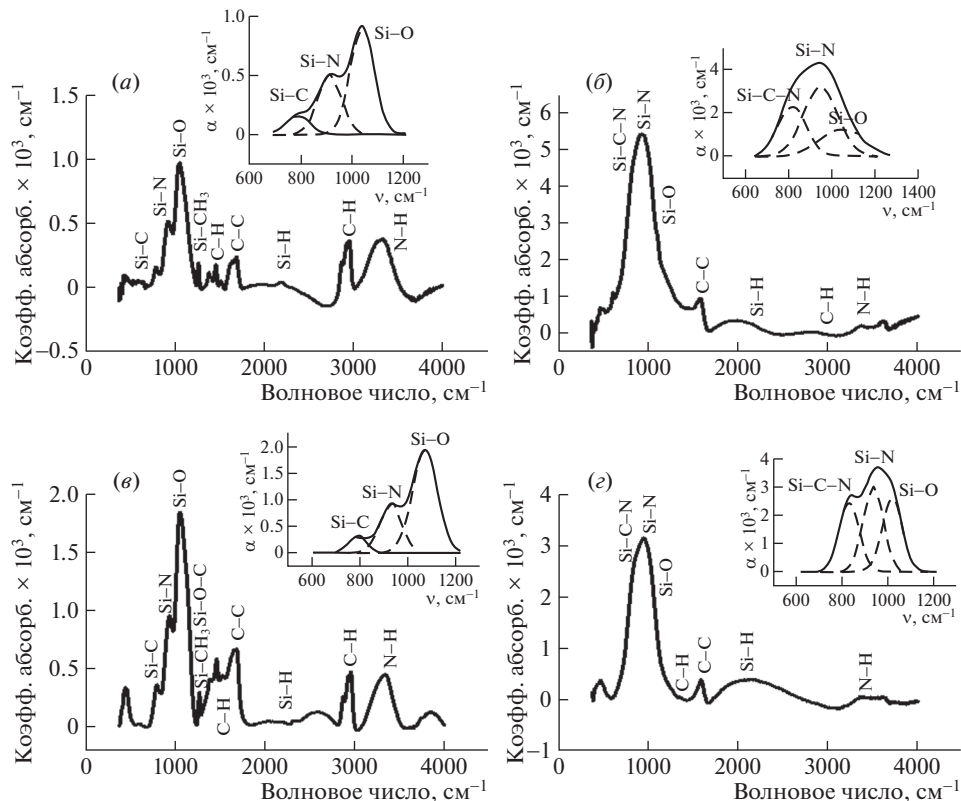


Рис. 2. Приведены ИК-спектры пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из газовой смеси МТДАС + O_2 + 2N_2 при температурах 373 К (а) и 973 К (б), из газовой смеси МТДАС + O_2 + N_2 при температурах 373 К (е) и 973 К (з). На вставках показано разложение основной полосы ИК – спектров пленок на компоненты.

подложках, использовали спектрофотометр UV – 3101PC (Shimatzu) с интервалом изменения длин волн 190–3200 нм и разрешением 5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием спектров изучены типы химических связей пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из исходных смесей МТДАС + O_2 + N_2 и МТДАС + O_2 + 2N_2 . Все ИК-спектры были нормированы на толщину пленок. ИК-спектры пленок, полученных из этих смесей при температурах 373 и 973 К, представлены на рис. 2. Отнесение абсорбционных полос спектров к определенным колебаниям химических связей было проведено с использованием имеющихся в литературе данных [12–18]. ИК-спектры низкотемпературных пленок содержат основную широкую полосу, соответствующую суперпозиции валентных колебаний связей Si–C (800 см^{-1}), Si–N (950 см^{-1}), Si–O (1030 см^{-1}), выражен четкий пик при $1550\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, относящийся к колебаниям связей C–C, вероятно, из-за образования sp^2 углерода при плазмохимическом разложении исходного кремнийорганического вещества с большим содержанием углерода, и многочисленные пики водородсодержащих связей: де-

формационные колебания $\text{Si}-\text{CH}_3$ ($\sim 1250 \text{ см}^{-1}$), характеристические валентные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ ($\sim 2900 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 2960 \text{ см}^{-1}$) в группах CH_2 и CH_3 и соответствующие им деформационные колебания при 1463 см^{-1} и 1345 см^{-1} , валентные колебания связей $\text{Si}-\text{H}$ ($\sim 2200 \text{ см}^{-1}$), валентные колебания связей $\text{N}-\text{H}$ ($\sim 3390 \text{ см}^{-1}$).

ИК-спектры высокотемпературных пленок состоят практически из основной широкой абсорбционной полосы, соответствующей суперпозиции валентных колебаний $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ (830 см^{-1}), $\text{Si}-\text{N}$ (950 см^{-1}) и $\text{Si}-\text{O}$ (1030 см^{-1}), и небольшого пика колебаний $\text{C}-\text{C}$ (1550 см^{-1}). Пик при $830-870 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к структурному фрагменту $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$. Его считают отличительным признаком образования карбонитрида или оксикарбонитрида кремния при высоких температурах, имеющих неорганическую природу [8–10, 18]. Интенсивность пиков водородсодержащих связей рассматриваемых выше пленок оксикарбонитрида кремния существенно выше, чем у пленок карбонитрида кремния, выращенных ранее из газовых смесей МТДЭАС + He и МТДЭАС + N_2 [10]. Эти пики наблюдаются и в спектрах высокотемпературных пленок, полученных при 973 К. Для лучшей идентификации связей, существующих в пленках оксикарбонитрида кремния, был проведен математический анализ ИК-спектров всех пленок, синтезированных в области температур 373–973 К, разложением основной полосы на компоненты с помощью линий, имеющих форму Гаусса. Анализ показал, что при использовании газовых смесей МТДЭАС + O_2 + N_2 и МТДЭАС + O_2 + 2N_2 при любых выбранных температурах синтеза в пленках присутствуют связи $\text{Si}-\text{N}$ и $\text{Si}-\text{O}$. Наличие связей $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ обусловлено как температурой синтеза, так и составом газовой смеси. При низких температурах в пленках присутствует связь $\text{Si}-\text{C}$ и отсутствует связь $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$. При высоких температурах наоборот: проявляется связь $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ и нет связи $\text{Si}-\text{C}$.

Энергодисперсионная спектроскопия

Методом ЭДС измерены концентрации основных элементов в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$, синтезированных из разных исходных газовых смесей на подложках из германия в интервале температур 373–973 К. Результаты, полученные с помощью метода ЭДС, носят полуколичественный характер, тем не менее, они представляют несомненный интерес, т.к. позволяют сравнивать составы пленок, выращенных при одних и тех же температурах синтеза и мощности ВЧ-разряда. Поскольку методом ЭДС концентрация водорода не измеряется, а содержание водородсодержащих связей наибольшее при низких температурах синтеза (373–473 К), корректно сравнивать результаты, полученные в температурном интервале 573–973 К.

На рис. 3 представлены зависимости элементного состава пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$, выращенных из смесей МТДЭАС + O_2 + N_2 , МТДЭАС + O_2 + 2N_2 , и для сравнения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$, полученных из смеси МТДЭАС + N_2 [10], от температуры синтеза и состава исходных газовых смесей. Из рисунка видно, что существенно выделяется элементный состав пленок, полученных из смеси МТДЭАС + O_2 + N_2 . Пленки, выращенные из газовой смеси МТДЭАС + O_2 + 2N_2 , по составу близки к пленкам $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$, которые синтезированы из смеси МТДЭАС + N_2 . Они содержат наибольшее количество углерода при малом содержании кислорода.

Пленки, выращенные из газовой смеси МТДЭАС + O_2 + N_2 , содержат около ~ 70 ат. % углерода при очень низких температурах синтеза (373–473 К). С ростом температуры синтеза содержание углерода резко падает, а содержание других элементов растет, в

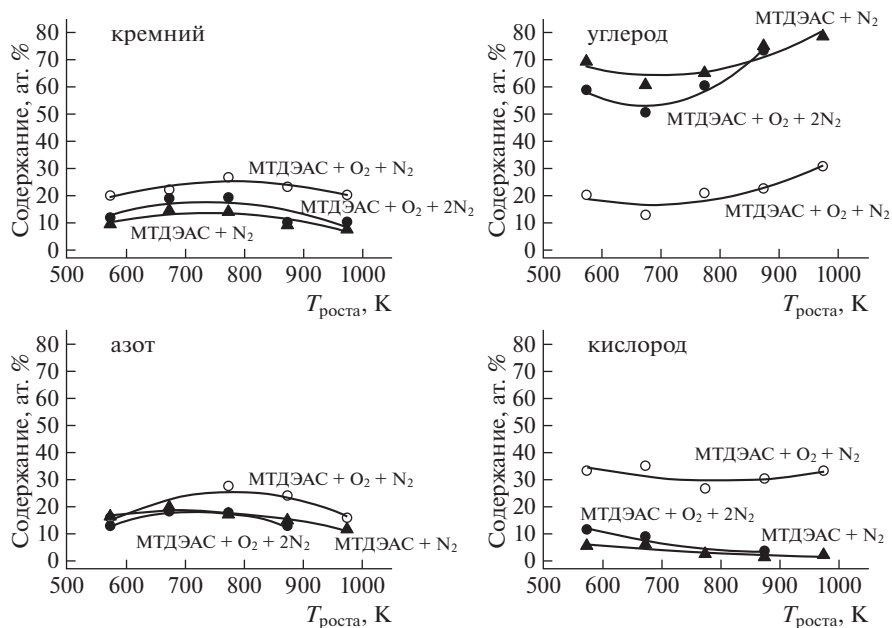


Рис. 3. Эволюция элементного состава пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ в зависимости от температуры синтеза и состава исходных газовых смесей $\text{MTD}\ddot{\text{A}}\text{C} + \text{O}_2 + \text{N}_2$, $\text{MTD}\ddot{\text{A}}\text{C} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$, а также сравнение с пленками $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, выращенными из смеси $\text{MTD}\ddot{\text{A}}\text{C} + \text{N}_2$.

особенности кислорода, т.к. в этой смеси соблюдается отношение $P_{\text{O}_2}/P_{\text{MTD}\ddot{\text{A}}\text{C}} = 0.2$ (т.е. кислорода в два раза больше, чем в смеси $\text{MTD}\ddot{\text{A}}\text{C} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$).

Наблюдаемое в этом случае резкое падение содержания углерода с ростом температуры синтеза совпадает с данными, ранее полученными в работах [8, 9] для пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из газовых смесей $(\text{ГМДС}) + \text{O}_2 + x\text{N}_2$ и $(\text{ТМДС}) + \text{O}_2 + x\text{N}_2$. В этих работах методом оптической эмиссионной спектроскопии с помощью спектрометра “Колибри-2” показано, что уменьшение содержания углерода в пленках происходит за счет образования в газовой фазе летучего дициана $(\text{CN})_2$ в зоне роста пленок во время горения плазмы.

КРС-спектроскопия

Спектроскопия комбинационного рассеяния света была использована с целью обнаружения примеси свободного графитоподобного углерода в пленках оксикарбонитрида кремния. Ранее было показано, что карбонитрид кремния не имеет в КРС – спектре собственных пиков [19], а примесный нанокристаллический графит характеризуется двумя пиками при 1360 см^{-1} (D мода) и 1540 см^{-1} (G мода). [20].

В настоящей работе установлено, что пленки оксикарбонитрида кремния, выращенные из смеси $\text{MTD}\ddot{\text{A}}\text{C} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$ при температурах 773–973 К, содержат в своем составе включения нанокристаллического графита, имеющие размеры 1 и 8 нм (рис. 4, а). В КРС-спектрах пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, синтезированных из смеси $\text{MTD}\ddot{\text{A}}\text{C} + \text{O}_2 + \text{N}_2$, отсутствуют пики D и G мод в интервале температур 373–973 К, т.е. вклю-

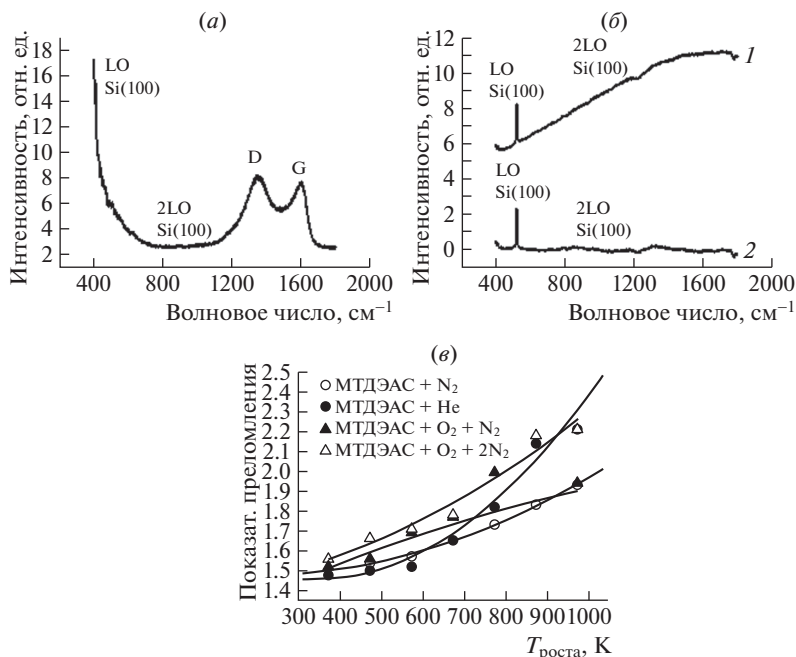


Рис. 4. КРС-спектры пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, полученные при 973 К из газовой смеси МТДЭС + O_2 + 2N_2 (а) и из смеси МТДЭС + O_2 + N_2 (б): наблюдаемый КРС-спектр (1), спектр КРС без фотолуминесцентного фона для пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ (2). Эволюция показателя преломления пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ с температурой синтеза, выращенных из смесей МТДЭС + O_2 + $x\text{N}_2$; и пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, полученных из газовых смесей МТДЭС + N_2 и МТДЭС + He (в).

чения графита не обнаруживаются. Одновременно в пленках проявляется сильная фотолуминесценция, и КРС-спектры приходится дополнительно обрабатывать математически (рис. 4, б).

Изучение структуры и фазового состава пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$

Структура поверхности пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ изучалась с помощью растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Поверхность пленок имела однородный, слегка зернистый характер независимо от условий их получения. Наблюдалось увеличение размеров зерен с повышением температуры синтеза от 7 нм при 473 К до 25 нм при 973 К.

Фазовый состав

Изучение фазового состава пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ с помощью рентгеновского дифрактометра Дрон-3 показало, что они являются рентгеноаморфными. Однако с помощью метода РФА-СИ были получены дифрактограммы, свидетельствующие о наличии в пленках ориентированных относительно подложки Si(100) агломератов нанокристаллов. Дифракционные спектры от таких ориентированных агломератов, получаемые при Θ - 2Θ -сканировании, имеют мало рефлексов, но с высокой интенсивностью и уз-

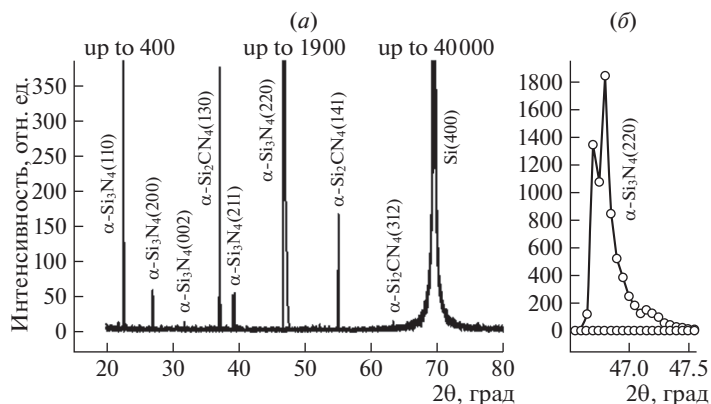


Рис. 5. Дифракционная картина пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, синтезированной из газовой смеси МТДЭАС + O_2 + N_2 при температуре синтеза 673 К (а), увеличенная дифракционная линия (б). Шаг сканирования 0.05° , $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$. Толщина пленки 725 нм.

ким профилем (0.05–0.1). Для увеличения числа рефлексов дифракционные спектры записывали многократно (обычно проводили 4–6 ω -сканирований) при разных углах поворота образца относительно исходного пучка СИ, и полученные дифракционные картины суммировались. На рис. 5 представлена дифракционная картина от пленки толщиной 725 нм, выращенной из газовой смеси МТДЭАС + O_2 + N_2 при температуре 673 К. При анализе дифрактограммы было определено, что пленка $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ содержит нанокристаллы, имеющие фазовый состав, близкий к объемной фазе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [21]. Имеются некоторые отличия в рентгенограммах, полученных от тонких пленок, по сравнению со стандартной структурой $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, а именно: интенсивность рефлексов {hkl} отличается от интенсивности экспериментальных рефлексов фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Помимо рефлексов фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, на дифракционной картине присутствуют линии, отнесенные к фазе состава $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, принадлежащей к расчетным фазам семейства $\alpha\text{-Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$, где $x = 0, 1, 2, 3$ [22, 23], в которых атомы кремния частично или полностью замещены на изовалентные атомы углерода. По аналогии с нанокompозитными пленками карбонитрида кремния [24], можно считать, что и пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ состоят из аморфной матрицы с включениями в ней нанокристаллов указанного выше состава.

Оптические свойства

Некоторые оптические характеристики пленок оксикарбонитрида кремния были определены методами эллипсометрии и спектрофотометрии. Значения показателя преломления слоев, выращенных из смесей МТДЭАС + O_2 + N_2 и МТДЭАС + O_2 + 2N_2 в температурном диапазоне 373–973 К, изменялись в диапазонах 1.5–2.21 и 1.5–1.93 соответственно (рис. 4, в). Эти величины и закономерности типичны для процессов синтеза пленок карбонитрида кремния из МТДЭАС с другими дополнительными реагентами, такими, как азот или гелий.

Измерения оптических характеристик пленок оксикарбонитрида кремния, имеющих приблизительно одинаковую толщину 200–250 нм, проводили с использованием

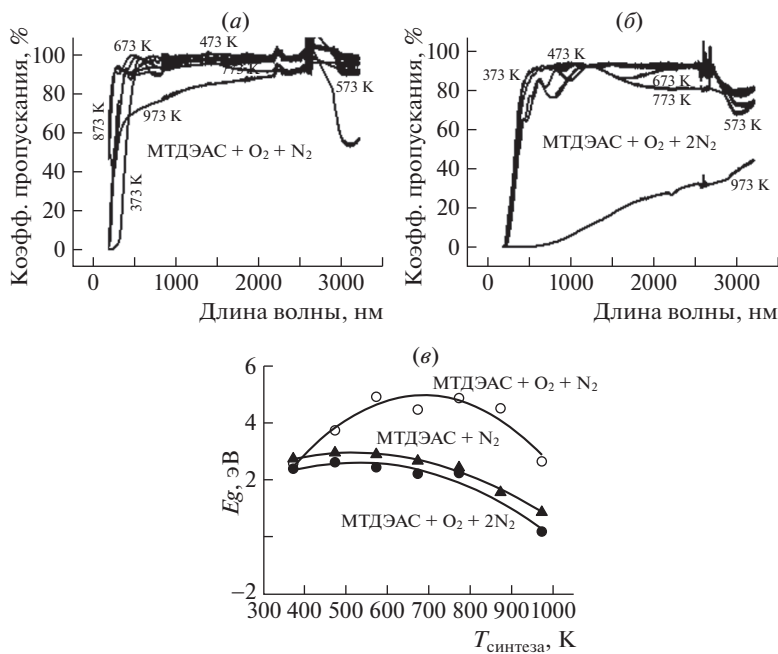


Рис. 6. Зависимость коэффициента оптического пропускания пленок от температуры синтеза и химического состава исходной газовой фазы: МТДЭАС + O₂ + N₂ (а) и МТДЭАС + O₂ + 2N₂ (б). Зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок SiC_xN_yO_z:H, синтезированных из МТДЭАС от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси (в).

прозрачных подложек из плавленого кварца. Спектры оптического пропускания образцов в УФ, видимой и ИК-спектральных областях приведены на рис. 6. Необычные спектры пропускания наблюдаются для пленок SiC_xN_yO_z:H, выращенных из газовой смеси МТДЭАС + O₂ + N₂ при температуре 373 К. В них отсутствует пропускание в ультрафиолетовой области спектра, а коэффициент пропускания в красной видимой области составляет 96% в ИК-области – 99%. Пропускание отсутствует в УФО у пленок, выращенных при температуре 473 и 573 К. Начиная с температуры синтеза 673 К, у пленок наблюдается пропускание в УФО (92%), видимой и ИК-областях (99%). С увеличением температуры синтеза вплоть до 973 К в пленках по данным ЭДС повышается содержание углерода (до ~30 ат. %), при этом в КРС-спектрах нет D и G мод (рис. 4, б), что говорит об отсутствии в пленках SiC_xN_yO_z:H включений графитоподобного углерода. Характер же сдвига края полосы фундаментального поглощения не изменяется, остается все тем же “синим сдвигом”.

У пленок, выращенных из смеси МТДЭАС + O₂ + 2N₂, при увеличении температуры синтеза наблюдается “красный сдвиг” края полосы фундаментального поглощения из-за высокой концентрации углерода в пленках. В этой системе у низкотемпературных пленок SiC_xN_yO_z:H наблюдается высокое оптическое пропускание света в видимой и ИК-спектральных областях (с коэффициентом пропускания ~92%), а у высокотемпературных пленок происходит смещение края полосы поглощения в крас-

ную видимую область с 84%. Оптическое пропускание в пленках отсутствует при температуре, равной 973 К.

По спектрам пропускания методом Тауца [25] была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны (рис. 6, в). У пленок, выращенных из газовых смесей МТДЭАС + $O_2 + N_2$ и МТДЭАС + $O_2 + 2N_2$ в интервале температур 373–973 К, значения оптической ширины запрещенной зоны варьировались в диапазонах 2.5–4.5 эВ и 2.9–0.7 эВ соответственно. Из рис. 6, в, следует, что пленки $SiC_xN_yO_z:H$, полученные из смеси МТДЭАС + N_2 , и пленки $SiC_xN_yO_z:H$, выращенные из МТДЭАС + $O_2 + 2N_2$, близки по диэлектрическим свойствам. В случае пленок, синтезированных из смеси МТДЭАС + $O_2 + N_2$, вплоть до температуры синтеза 873 К, наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны с ростом температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование процесса осаждения тонких пленок гидрогенизированной оксикарбонитрида кремния в ВЧ плазме из газовой смеси, состоящей из азота, кислорода и нового кремнийорганического соединения метилтрис(диэтиламино)силана. Особенностью этого соединения является большое содержание углерода и водорода в молекуле по сравнению с другими элементами. Методами термодинамического моделирования системы Si–C–N–O–H рассчитаны границы условий, в которых возможно образование твердых фаз SiO_2 , Si_3N_4 , SiC и C. Экспериментально изучен плазмохимический синтез тонких пленок $SiC_xN_yO_z:H$ в интервале температур 373–973 К и при различных соотношениях исходных веществ в газовой фазе. Полученные пленки характеризуются большим содержанием водородсодержащих связей при низких температурах синтеза (373–573 К) и заметным при высоких температурах (вплоть до 973 К).

Содержание основных элементов в пленках слабо зависит от изменения температуры синтеза в пределах 573–973 К и состава исходной газовой фазы. Исключение составляет содержание кислорода в пленках, которое возрастает с увеличением концентрации его в газовой фазе.

Пленки $SiC_xN_yO_z:H$ имеют нанокompозитную структуру и содержат нанокристаллы, имеющие фазовый состав, близкий к объемной фазе α - Si_3N_4 и расчетной фазе состава α - Si_2CN_4 .

Такие свойства пленок, как коэффициент пропускания, оптическая ширина запрещенной зоны и показатель преломления, в основном, зависят от наличия в пленках примесного углерода, существенно снижающего оптическую прозрачность пленок и повышающего показатель преломления и, также от содержания водородсодержащих связей, наоборот, снижающего величину показателя преломления и повышающего оптическую прозрачность пленок. Использование МТДЭАС в смеси с дополнительными реагентами азотом и кислородом позволило получать пленки с высоким содержанием водорода в низкотемпературных пленках и более низким содержанием углерода в высокотемпературных пленках.

Несмотря на высокое содержание углерода пленки $SiC_xN_yO_z:H$, выращенные из газовых смесей общего состава МТДЭАС + $O_2 + xN_2$ в интервале температур 373–873 К, обладают высоким пропусканием (92–99.7%) в широкой спектральной области от УФ до ИК. Эти пленки могут рассматриваться как перспективные диэлектрики, прозрачные, антиотражательные покрытия в оптоэлектронике и солнечной энергетике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zambov L.M., Ivanov B., Popov C., Georgiev G., Stoyanov I., Dimitrov D.V.* Characterization of low-dielectric constant SiOCN films synthesized by low pressure chemical vapour deposition // *J. Phys. IV France*. 2001. V. 11. № PPr3 – 1005 –Pr3-1012.
2. *Hamm S.C., Waidmann J., Mathai J.C., Gangopadhyay K., Currano L., Gangopadhyay S.* Characterization and versatile applications of low hydrogen content SiOCN grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. № 10. P. 104902.
3. *Jin S.B., Lee J.S., Choi Y.S., Choi I.S., Han J.G., Hori M.* Improving the gas barrier properties of a $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z$ film at low temperature using high energy and suitable nitrogen flow rate // *Curr. Appl. Phys.* 2013. V. 13(5). P. 885–889.
4. *Cross T.J., Raj R., Prasad S.V., Tallant D.R.* Synthesis and Tribological Behavior of Silicon Oxycarbonitride Thin Films Derived from Poly(Urea)MethylVinylSilazane // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2006. V. 3. № 2. P. 113–126.
5. *Mandracci P., Ricciardi C.* Silicon–carbon–oxynitrides grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition technique // *Thin Solid Films*. 2007. V. 515. № 19. P. 7639–7642.
6. *Kityk I.V., Mandracci P.* Nonlinear optical effects in amorphous-like SiCON films // *Phys. Lett. A*. 2005. V. 340. № 5–6. P. 466–473.
7. *Mai Hong Minh, Toru Watanabe, Kohei Shioda, Hitoshi Habuka.* Non-Heat Assistance Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ Film Using Monomethylsilane, Nitrogen and Argon // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2017. V. 6 (7). P. 443–P448.
8. *Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р.* Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. Часть I. Химический и фазовый состав // *Физ. и хим. стекла*. 2014. Т. 40. № 5. С. 749–758.
9. *Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р.* Структура и элементный состав прозрачных нанокompозитных пленок оксикарбонитрида кремния // *Журн. структ. химии*. 2017. Т. 58. № 1. С. 125–132.
10. *Fainer N.I., Plekhanov A.G., Golubenko A.N., Romyantsev Yu.M., Rakhlin V.I., Maximovskii E.A., Shayapov V.R.* PECVD synthesis of silicon carbonitride layers using methyltris(diethylamino)silane as the new single-source precursor // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2015. V. 4. № 1. P. N3153–N3163.
11. *Kuznetsov F.A., Titov V.A., Titov A.A., Chernyavskii L.I.* Data Bank of Properties of Microelectronic Materials, in *Proceedings of the International Symposium on Advanced Materials*, Tsukuba, Japan, September 24–30, 1995, Tsukuba. P. 24–30.
12. *Mundo R.D., d'Agostino R., Fracassii F., Palumbo F.* A Novel Organosilicon Source for Low Temperature Plasma Deposition of Silicon Nitride-like Thin Films // *Plasma Process. Polym.* 2005. V. 2. P. 612–617.
13. *Anderson D.R.*, in *Analysis Silicones*, Smith, A.L., Ed., New York: Wiley Interscience, 1974, chapter 10, P. 264–286.
14. *Gao P., Xu J., Piao Y., Ding W., Wang D., Deng X., Dong C.* Deposition of silicon carbon nitride thin films by microwave ECR plasma enhanced unbalance magnetron sputtering // *Sur. Coat. Technol.* 2007. V. 201. № 9–11. P. 5298–5301.
15. *Chang S.-Y., Chang J.-Y., Lin S.-J., Tsai H.-C., Chang Y.-S.* Interface Chemistry and Adhesion Strength Between Porous SiOCH Low-k Film and SiCN Layers // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. № 2. P. G39–G43.
16. *Huran J., Valovic A., Kucera M., Kleinova A., Kovacova E., Bohacek P., Sekacova M.* Hydrogenated amorphous silicon carbon nitride films prepared by PECVD technology: properties // *JEE*. 2012. V. 63. № 5. P. 333–335.
17. *Grill A., Neumayer D.A.* Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. № 10. P. 6697–6707.
18. *Du H., Gallois B., Gonsalves K.E.* Deposition of Silicon Carbonitride Films Using Methylsilazane // *Chem. Mater.* 1989. V. 1. № 6. P. 569–571.
19. *Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А.* Использование гексаметилциклотрисилазана для получения прозрачных пленок сложного состава // *Физ. и хим. стекла*. 2009. Т. 35. № 3. С. 351–364.

20. Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Юшина И.В., Рахманова М.И. Фазовый состав и физико-химические свойства прозрачных нанокompозитных пленок оксикарбонитрида кремния // Журн. структ. химии. 2016. Т. 57. № 6. С. 1249–1256.
21. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1988. USA. Card no. 41-0360.
22. Du H.J., Li D.C., He J.L., Yu D.L., Xu B., Liu Z.Y., Wang H.T., Tian Y.J. Hardness of α - and β - $\text{Si}_3 - n\text{C}_n\text{N}_4$ ($n = 0, 1, 2, 3$) crystals // Diamond Relat. Mater. 2009. V. 18. № 1. P. 72–75.
23. Файнер Н.И., Косяков В.И. Фазовый состав тонких пленок карбонитрида кремния, полученных плазмохимическим разложением кремнийорганических соединений // Журн. структ. химии. 2015. Т. 56. № 1. С. 165–176.
24. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Maximovskii E.A., Kuznetsov F.A. Thin silicon carbide films are perspective low-k materials // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. № 2–3. P. 661–668.
25. Tauc J., Grigorovici R., Vanco A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. № 2. P. 627–637.