

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ГАЗОВОЙ СМЕСИ 1,1,3,3,5,5-ГЕКСАМЕТИЛЦИКЛОТРИСИЛАЗАНА, КИСЛОРОДА И АЗОТА

© 2019 г. А. Г. Плеханов^{a, *}, Н. И. Файнер^a, Е. А. Максимовский^a, В. Р. Шаяпов^a, И. В. Юшина^a, М. Н. Хомяков^b

^a Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: plehanov@niic.nsc.ru

^b Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской Академии наук, Новосибирск, Россия

Поступило в Редакцию 14 мая 2019 г.

После доработки 14 мая 2019 г.

Принято к печати 20 мая 2019 г.

Получены высокопрозрачные в широкой спектральной области (350–2500 нм) пленок оксикарбонитрида кремния. Осаждение пленок проводили при разложении 1,1,3,3,5,5-гексаметициклотрисилазана в смесях с кислородом и азотом в плазме высокочастотного разряда в интервале температур 373–973 К. Влияние температуры синтеза и соотношения кислорода к азоту в исходных газовых смесях на химические и функциональные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ изучали с использованием ИК и КРС спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, эллипсометрии, спекрофотометрии. Исследованы состав и некоторые характеристики полученных пленок.

Ключевые слова: пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, гексаметициклотрисилазан, плазмохимическое осаждение, оптическое пропускание, твердость и модуль Юнга

DOI: 10.1134/S0044460X19110209

Тонкие пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ обладают рядом уникальных функциональных свойств, таких как высокое электрическое удельное сопротивление, химическая инертность, хорошая стойкость к окислению, высокая теплопроводность, низкое тепловое расширение, хорошие барьерные характеристики для диффузии меди. Их оптические свойства имеют важное значение для оптоэлектроники, микроэлектроники и солнечной энергетики.

Ранее пленки оксикарбонитрида кремния (SiOCN) выращивали плазмохимическим осаждением с использованием сложных исходных веществ-предшественников силан–метан–закись азота или тетраметилсилан–закись азота [1], а также силана, пропана и закиси азота или аммиака

[2, 3]. В этих работах оксикарбонитрид кремния получали из газовой смеси закиси азота, водорода и силана или триметилсилана, используя радиочастотную плазму с частотой 13.56 МГц. Этот метод позволяет получать прозрачные пленки с диэлектрической проницаемостью от 4.1 до 4.9 и высоким напряжением пробоя от 6.8 до 9.1 МВ/см. В работе [4] пленки оксикарбонитрида кремния синтезировали из октаметилциклодисилоксана в смеси с азотом и кислородом. В работе [5] тонкие пленки оксикарбонитрида кремния получали зольгель методом. Исходную смесь, состоящую из ацетонитрила, поли(карбамид)метилвинилсилазана и 2,2-диметокси-1,2-дифенилэтанона, полимеризовали с помощью ультрафиолетового излучения или высокой температуры и далее подвергали

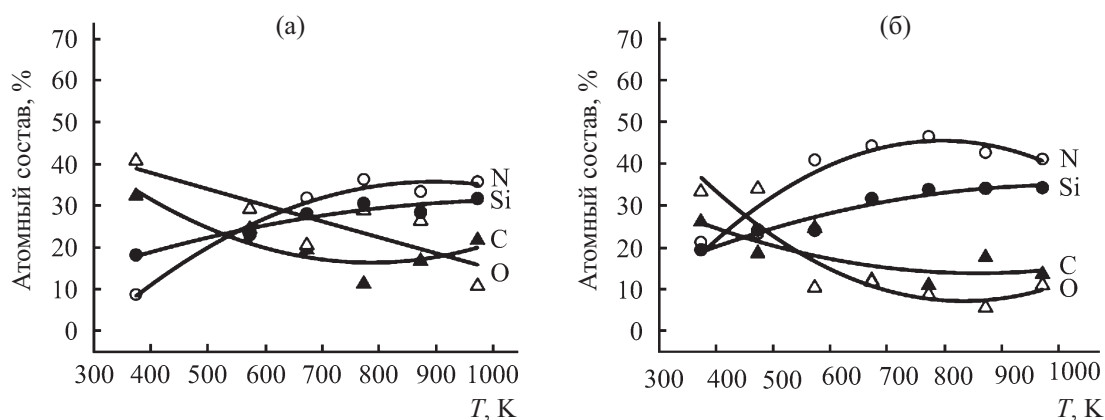


Рис. 1. Зависимость атомного состава пленок оксикарбонитрида кремния, выращенных из газовых смесей $1\text{-O}_2\text{-N}_2$ (а) и $1\text{-}1.2\text{O}_2\text{-N}_2$ (б) от температуры синтеза.

пиролизу в трубчатой печи или изостатическому прессованию.

Метод химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении (LPCVD) использован в работе [6] для получения аморфных пленок SiOCN пиролизом 2,4-дихлор-6-бис(триметилсилил)имида-1,3,5-триамина и взаимодействием между газообразными компонентами SiCl_4 , C_2Cl_4 , NH_3 и паром H_2O при 1193–1373 К. Состав, типы химических связей и структура пленок исследовали с применением комплекса аналитических методов: растровой электронной микроскопии, анализа обнаружения упругой отдачи, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК спектроскопии и дифракции быстрых электронов. Высокая плотность ($2.2\text{--}2.5 \text{ г/см}^3$) и величина показателя преломления ($1.97\text{--}2.20$) вместе с хорошими диэлектрическими свойствами ($\epsilon = 1.7\text{--}3.0$), химической инертностью, твердостью ($478\text{--}944 \text{ кг/мм}^2$) и гидрофобностью этих пленок – хорошие показатели для использования их в качестве межметаллических low-k диэлектриков в микроэлектронике. Но очень высокая температура синтеза (1373 К) не позволяет использовать эти способы в технологиях микроэлектроники.

Нами разработан синтез пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния методом плазмохимического разложения 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилазана **1** в газовых смесях с азотом и кислородом в интервале температур $373\text{--}973 \text{ К}$. Методом ИК спектроскопии изучены типы химических связей пленок оксикарбонитрида крем-

ния, выращенных из газовых смесей $1\text{-O}_2\text{-N}_2$ и $1\text{-}1.2\text{O}_2\text{-N}_2$. Для сравнения все ИК спектры нормировали на толщину пленок. В ИК спектрах низкотемпературных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, полученных при 373 К , присутствует широкая полоса, соответствующая суперпозиции валентных колебаний связей Si-C (800 см^{-1}), Si-N (950 см^{-1}), Si-O (1030 см^{-1}), а также многочисленные узкие полосы связей элемент-водород. К ним относятся деформационные колебания SiCH_3 ($\sim 1250 \text{ см}^{-1}$), характеристические валентные колебания связи C-H (~ 2900 и $\sim 2960 \text{ см}^{-1}$) в группах CH_2 и CH_3 , а также соответствующие им деформационные колебания при 1463 и 1345 см^{-1} , валентные колебания связей Si-H ($\sim 2200 \text{ см}^{-1}$), N-H ($\sim 3390 \text{ см}^{-1}$).

ИК спектры пленки, выращенной при 573 К , также характеризуются широкой основной полосой, соответствующей суперпозиции валентных колебаний связей Si-C-N (830 см^{-1}), Si-N (950 см^{-1}), Si-O (1030 см^{-1}), деформационными колебаниями Si-CH_3 ($\sim 1250 \text{ см}^{-1}$) и N-H в группе Si_2NH ($\sim 1100 \text{ см}^{-1}$), свойственными циклическому кремнийорганическому предшественнику **1**.

В ИК спектрах высокотемпературных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ присутствуют основная широкая абсорбционная полоса, соответствующая суперпозиции валентных колебаний Si-C-N (830 см^{-1}), Si-N (950 см^{-1}), Si-O (1030 см^{-1}), и полоса очень низкой интенсивности, относящаяся к валентным колебаниям связи N-H (3300 см^{-1}).

Элементный состав пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (Si , C , N , O), выращенных на подложках германия Ge (111)

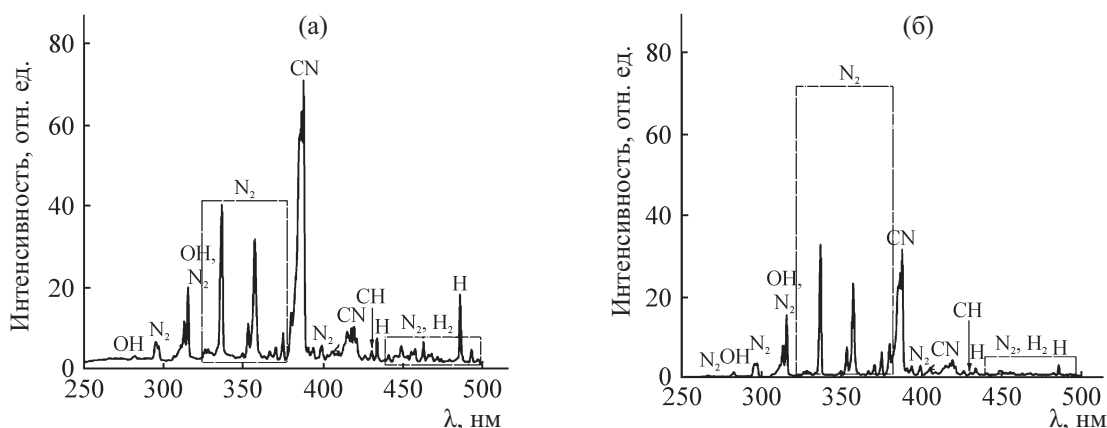


Рис. 2. Оптические спектры эмиссии 1,1,3,3,5-гексаметилциклотрисилазана **1** в газовых смесях O_2-N_2 (а) и $1.2O_2-N_2$ (б) во время горения высокочастотной плазмы.

в температурном интервале 373–973 К, определяли методом энергодисперсионной спектроскопии, точность которого составляет ± 10 ат%. Концентрация водорода не может быть измерена ни этим, ни большинством других спектроскопических методов, хотя в ИК спектрах присутствует большое количество связей элемент–водород. Увеличение доли кислорода в газовой смеси $1-1.2O_2-N_2$ приводит к изменению химического состава в пленках, полученных из смеси $1-O_2-N_2$. В пленках (рис. 1а, б), выращенных из газовой смеси $1-1.2O_2-N_2$, с возрастанием температуры увеличивается доля атомов азота и кремния и уменьшается концентрация углерода и кислорода, что приводит к изменению функциональных свойств пленок.

Пленки $SiC_xN_yO_z$ исследовали с помощью спектроскопии КРС в конфигурации обратного рассеяния с использованием аргонового лазера (мощность 13 мВт, $\lambda = 488$ нм). На спектрах КРС этих пленок, выращенных во всем температурном диапазоне, присутствуют только спектры LO от подложки Si (100), спектры D и G мод не фиксируются, что указывает на отсутствие примесной фазы графитоподобного углерода, либо на недостаточное его количество в пленках $SiC_xN_yO_z$. При облучении пленок лазером появляется сильная фотолюминесценция, и спектры КРС приходится дополнительно обрабатывать математически.

Для определения возможных химических реакций между соединением **1**, O_2 и N_2 , протекающих в газовой фазе во время горения высокочастотной

плазмы, проведено изучение состава газовой фазы методом эмиссионной оптической спектроскопии *in situ*. Оптический эмиссионный спектр газовой смеси $1-O_2-N_2$ во время горения плазмы содержит более интенсивные полосы свободного радикала $\cdot CN$ по сравнению с аналогичным спектром газовой смеси $1-1.2O_2-N_2$ (рис. 2). Можно предположить, что химическая реакция азота с углеродом или радикалом $\cdot CH_3$ с образованием $\cdot CN$ протекает наряду с образованием летучих соединений (метан) и приводит к уменьшению концентрации углерода в пленках.

Исследования протекания химических реакций в аналогичных газовых смесях 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана (ГМДС) и 1,1,3,3-тетраметилдисилазана (ТМДС) с кислородом и азотом методом эмиссионной оптической спектроскопии [7–10] показали, что в этих сложных газовых смесях протекают химические реакции кислорода с радикалом $\cdot CH_3$, приводящие к образованию летучего оксида CO (или CO_2); их взаимодействие с азотсодержащими радикалами $\cdot N$, $\cdot NO$ или $\cdot N_2O$ приводит к образованию летучего дициана.

Оптические характеристики пленок $SiC_xN_yO_z$ определяли с помощью методов эллипсометрии и спектрофотометрии. Показатель преломления пленок, выращенных из смесей $1-N_2-O_2$ и $1-1.2O_2-N_2$ в температурном диапазоне 373–973 К, изменялся от 1.5 до 1.9 и от 1.5 до 2.0 соответственно.

Измерение оптических характеристик пленок оксикарбонитрида кремния, имеющих приблизительно одинаковую толщину (650–750 нм), про-

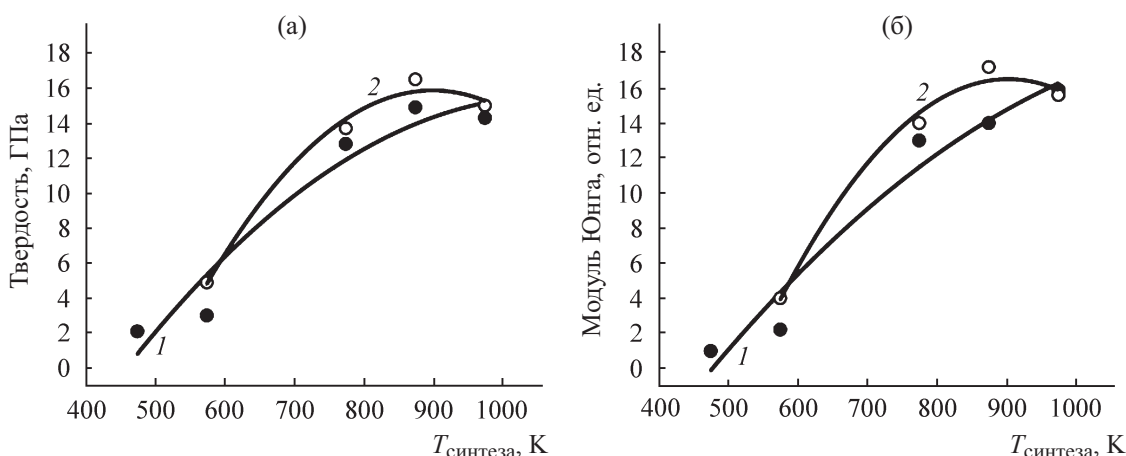


Рис. 3. Зависимость твердости (а) и модуля Юнга (б) пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси 1-O₂-N₂ (1) и 1-1.2O₂-N₂ (2).

водили с использованием прозрачных подложек из плавленого кварца. Синтезированные пленки имеют очень высокую прозрачность (95–99%) в спектральном диапазоне от 400 до 3200 нм, что превышает оптические характеристики родственных пленок карбонитрида кремния [11].

В пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из газовой смеси гексаметилциклотрисилазан-O₂-N₂ в интервале температур 373–573 К, проявляется синий сдвиг края полосы фундаментального поглощения пленок от 490 до 317 нм с 99%-ным пропусканием. С увеличением температуры синтеза от 673 до 973 К регистрируется красный сдвиг края полосы поглощения в видимой области от 450 до 540 нм с пропусканием от 99 до 82% и в ИК области – до 92%. В пленках, выращенных из газовой смеси 1-1.2O₂-N₂ при любой температуре, выявляется только красный сдвиг края полосы поглощения. Для пленок, полученных в интервале температур от 373 до 773 К, в УФ, видимой и ИК спектральных областях регистрируется пропускание 98–99%. Пропускание пленки, выращенной при более высокой температуре (873 К), в УФ, видимой и ИК спектральных областях увеличивается от 82 до 97%. По-видимому, это связано с характерными изменениями элементного состава пленок (рис. 1а). Зависимость концентрации углерода от температуры осаждения имеет минимум. Уменьшению доли углерода соответствует синий сдвиг, а увеличению – красный. Причины такой зависимости полностью неясны.

По спектрам пропускания методом Тауца [12] была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны (Eg). Сдвиг края полосы поглощения приводит к изменению ширины запрещенной зоны. Для пленок, выращенных из газовой смеси 1-O₂-N₂ в температурном интервале 373–573 К, наблюдается увеличение значений Eg от 3.28 до 5.25 эВ, а в интервале 673–973 К – снижение величин Eg от 4.20 до 1.87 эВ. Это может быть связано с вышеизложенными особенностями элементного и фазового состава пленок. Для пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, выращенных из газовой смеси 1-1.2N₂-O₂ при 373, 673 и 973 К, ширина запрещенной зоны однообразно уменьшаются от 3.91(373 К) до 3.66 (673 К) и 2.15 эВ (973 К).

Методом наноиנדентирования проведены измерения твердости, модуля Юнга и коэффициента упругого восстановления пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, имеющих толщину 0.8–1 мкм. Измерения проводили для каждого образца при нескольких нагрузках в диапазоне от 1 до 70 мН, глубина проникновения индентора от 40 до 950 нм соответственно. Для каждой нагрузки делали не менее 10 индентов для уменьшения случайной погрешности. За твердость покрытия принимали среднее значение твердости всех индентов, глубина которых была менее 1/10 толщины покрытия. Модуль Юнга и процент упругого восстановления покрытия определяли по среднему значению индентов, полученных при минимальной нагрузке 1 мН.

Из рис. 3 следует, что величины твердости и модуля Юнга во всех случаях увеличиваются с возрастанием температуры синтеза пленок. Твердость слоев оксикарбонитрида кремния, полученных из газовых смесей $1-O_2-N_2$ и $1-1.2O_2-N_2$ при 873 и 973 К, приблизительно одинакова: 14.9 ± 1.3 и 14.3 ± 0.9 , 16.5 ± 1.1 и 15.0 ± 1.2 ГПа соответственно. Модуль Юнга таких пленок имеет значения 159 ± 8 и 150 ± 5 , 172 ± 9 и 156 ± 9 ГПа и близок к значениям модуля Юнга аналогичных пленок оксикарбонитрида кремния, выращенных из газовых смесей ГМДС и ТМДС с разными соотношениями кислорода и азота [8–9]. По-видимому, эластичность пленок оксикарбонитрида кремния улучшается за счет обогащения их азотом и водородом. Пленки $SiC_xN_yO_z:H$, выращенные при увеличении температур от 373 до 973 К, обладают коэффициентом упругого восстановления в пределах от 43 до 47%.

Таким образом, при целенаправленном сокращении доли примесного углерода в пленочном материале впервые синтезированы пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, высокопрозрачные в УФ, видимой и ИК областях спектра. При низких температурах осаждения (ниже 573 К) формируются пленки с большим количеством связей водород–элемент, присутствующих в исходной молекуле и образовавшихся в результате фрагментации в плазме. Высокотемпературные неорганические пленки имеют состав $SiC_xN_yO_z$. Зависимость элементного состава пленок от температуры определяется составом исходной газовой смеси. При использовании смеси 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилазан– O_2-N_2 зависимость концентрации углерода от температуры осаждения имеет минимум, и это, соответственно, отражается на зависимостях оптических свойств. При использовании смеси 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилазан– $1.2O_2-N_2$ состав и оптические свойства пленок изменяются монотонно с изменением температуры осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки $SiC_xN_yO_z:H$ синтезировали на нагретых подложках в кварцевом реакторе туннельного типа с использованием индуктивного способа возбуждения плазмы с помощью высококачественного генератора Экран-2 (частота 40.68 МГц).

В качестве подложек применяли пластины монокристаллического кремния Si ориентации (100) и германия Ge ориентации (111), а также полированные пластины плавленного кварца после предварительной очистки от загрязнений и окислов с поверхности химическим травлением в соответствующих реагентах и тщательной промывки в деионизированной воде с последующей сушкой в токе чистого азота. Пары исходного жидкого соединения **1** и газы N_2 и O_2 подавали в реактор отдельно через систему регулирующих и запорных вентилях. Потоки газообразного $C_6H_{21}N_3Si_3$ **1** ($0-5.5$ см³/мин), азота ($0-1$ см³/мин) и кислорода ($0-1$ см³/мин) обеспечивали постоянное рабочее давление в реакторе 7.5×10^{-2} Тор. В работе использовали два состава исходных газовых смесей: $1-O_2-N_2$ и $1-1.2O_2-N_2$. Время осаждения пленок оксикарбонитрида кремния, фиксированное в момент включения и выключения высокочастотной плазмы, изменялось от 20 до 100 мин в зависимости от скорости роста пленок при разных температурах для получения необходимой толщины от 100 нм до 1 мкм.

Химический состав и типы химических связей в пленках $SiC_xN_yO_z:H$ изучали с помощью ИК спектроскопии, 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. Элементный состав пленок определяли методом энергодисперсионной спектроскопии с помощью приставки EX-23000BU к электронному сканирующему микроскопу JSM-6700F. Химический состав газовой смеси во время горения высокочастотной плазмы изучали методом оптической эмиссионной спектроскопии, используя спектрометр Колибри-2. Толщину и показатель преломления пленок исследовали с помощью эллипсометра ЛЭФ-3. Для определения оптического пропускания и значений оптической ширины запрещенной зоны пленок, осажденных на прозрачных подложках плавленного кварца, использовали спектрофотометр UV-3101PC (Shimadzu) в спектральном диапазоне $190-3200$ нм с разрешением 5 нм.

Для исследования механических свойств полученных пленок оксикарбонитрида кремния исполь-

зовали сканирующий нанотвердомер НаноСкан-3D (ФГБУН ТИСНУМ, Россия), снабженный алмазной трехгранной пирамидкой Берковича, в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011. Измеряли твердость, модуль Юнга и коэффициент упругого восстановления. Полученные данные анализировали с применением метода Оливера–Фарра [13].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamm S.C., Waidmann J., Mathai, J.C., Gangopadhyay K., Currano L., Gangopadhyay S. // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 116. N 10. P 104902. doi 10.1063/1.4894843
2. Mandracci P., Ricciardi C. // *Thin Solid Films.* 2007. Vol. 515. N 19. P. 7639. doi 10.1016/j.tsf.2006.11.134
3. Kityk I.V., Mandracci P. // *Phys. Lett. (A).* 2005. Vol. 340. N 5–6. P. 466. doi 10.1016/j.physleta.2005.03.084
4. Jin S.B., Lee J.S., Choi Y.S., Choi I.S., Han J.G., Hori M. // *Curr. Appl. Phys.* 2013. Vol. 13. N 5. P. 885. doi 10.1016/j.cap.2013.01.001
5. Cross T.J., Raj R., Prasad S.V., Tallant D.R. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2006. Vol. 3. N 2. P. 113. doi 10.1111/j.1744-7402.2006.02070.x
6. Zambov L.M., Ivanov B., Popov C., Georgiev G., Stoyanov I., Dimitrov D.B. // *J. Phys. IV France.* 2001. Vol. 11. P. Pr3-1005. doi 10.1051/jp4:20013126
7. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Хомяков М.Н., Максимовский Е.А., Румянцев Ю.М. // *Физикохим. поверхности и защита материалов.* 2017. Т. 53. № 2. С. 166; 166; Fainer N.I., Plekhanov A.G., Khomyakov M.N., Maksimovskiy E.A., Romyantsev Yu.M. // *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2017. Vol. 53. N 2. P. 253. doi 10.1134/S2070205117020095
8. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р. // *Физика и химия стекла.* 2014. Т. 40. № 5. С. 749. Fainer N.I., Plekhanov A.G., Romyantsev Yu.M., Maximovskii E.A., Shayapov V.R. // *Glass Phys. Chem.* 2014. Vol. 40. N 5. P. 570. doi 10.1134/S1087659614050034
9. Русанов В.Д., Фридман А.А. *Физика химически активной плазмы.* М.: Наука, 1984. С. 416.
10. Крячко И.А., Тютюнников С.И., Шаляпин В.Н. // *Письма в ЭЧАЯ.* 2008. Т. 5. С. 777. Kryachko I.A., Tyutyunnikov S.I., Shalyapin V.N. // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2008. Vol. 5. N 5. P. 462. doi 10.1134/S1547477108050105
11. Файнер Н.И., Немкова А.А. // *Химия высоких энергий.* 2015. Т. 49. № 4. С. 308. Fainer N.I., Nemkova A.A. // *High Energy Chem.* 2015. Vol. 49. N 4. P. 273. doi 10.1134/S0018143915040074
12. Tauc J., Grigorovici R., Vanco A. // *Phys. Status Solidi.* 1966. Vol. 15. N 2. P. 627. doi 10.1002/pssb.19660150224
13. Oliver W.C., Pharr G.M. // *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. P. 1564. doi 10.1557/jmr.1992.1564

Synthesis of High-Transparent $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ Films by Plasma-Chemical Decomposition of A Gas Mixture of 1,1,3,3,5,5-Hexamethylcyclotrisilazane, Oxygen and Nitrogen

A. G. Plekhanov^{a, *}, N. I. Fainer^a, E. A. Maksimovskiy^a, V. R. Shayapov^a, I. V. Yushina^a, and M. N. Khomyakov^b

^a A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Lavrentieva 3, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: plehanov@niic.nsc.ru

^b Institute of Laser Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

Received May 14, 2019; revised May 14, 2019; accepted May 20, 2019

A synthesis of silicon oxycarbonitride films highly transparent in a wide spectral region (350–2500 nm) was developed. The films were deposited upon decomposition of 1,1,3,3,5,5-hexamethylcyclotrisilazane in mixtures with oxygen and nitrogen in a high-frequency discharge plasma in the temperature range of 373–973 K. The influence of the synthesis temperature and the oxygen to nitrogen ratio in the initial gas mixtures on chemical and the functional properties of $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ films were studied using IR and Raman spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, ellipsometry, and spectrophotometry. The composition and some characteristics of the obtained films were investigated.

Keywords: hydrogenated silicon oxycarbonitride films, hexamethylcyclotrisilazane, plasma-chemical deposition, optical transmission, hardness and Young's modulus