

ОТ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ – К МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОМУ КАРБОНИТРИДУ КРЕМНИЯ

© Н. И. Файнер

*Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук*

Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3; e-mail: Nadezhda@niic.nsc.ru

Пленки карбонитрида кремния переменного состава получены методом плазмохимического разложения тетраметилдисилазана, гексаметилдисилазана и гексаметилциклотрисилазана в смеси с гелием в области температур 373–973 К. Химический состав низкотемпературных пленок (373–673 К) описывается формулой $SiC_xN_yO_z:H$, а высокотемпературных – формулой SiC_xN_y . Установлено, что пленки карбонитрида кремния представляют собой нанокомпозитный материал, содержащий аморфную часть и нанокристаллы, структура которых близка к фазе $\alpha-Si_3N_4$. Пленки состава $SiC_xN_yO_z:H$ перспективны как low-k межслоевые диэлектрики в ультрабольших полупроводниковых приборах нового поколения, а также как защитные просветляющие покрытия и светоизлучающие диоды.

В настоящее время ужесточились требования к качеству конструкционных материалов, используемых во многих областях науки и техники. Необходимы новые материалы, устойчивые к высоким температурам, механическому износу, истиранию, коррозии и окислению [1]. В связи с этим наблюдается интенсивное развитие различных методов синтеза тугоплавких сверхтвердых покрытий (твердость > 20 ГПа), имеющих увеличенное время жизни, повышенную прочность и относительную дешевизну [2]. Например, создаются покрытия из материалов, альтернативных дорогим алмазным покрытиям. Бинарные твердые вещества, такие как SiC, TiC, TiN, могут обеспечить улучшенную износостойкость, но вряд ли они могут обладать большой совокупностью функциональных свойств.

Недавние исследования показали, что покрытия на основе тройных соединений превосходят по своим функциональным свойствам покрытия из бинарных соединений [3]. Одним из перспективных тройных материалов является карбонитрид кремния. Он обладает новыми свойствами по сравнению с кристаллическими бинарными соединениями Si_3N_4 и SiC. Пленки карбонитрида кремния обладают исключительным сочетанием физико-химических

свойств, таких как высокая теплопроводность, термостойкость (до 1500°C), стойкость к окислению, высокая твердость, химическая инертность, что делает их идеальными износ- и коррозионностойкими материалами для применения в агрессивных средах, для высокотемпературных промышленных и стратегических приложений [4–10]. Предполагается, что высокая тепловая, химическая и механическая стойкость достигается за счет отсутствия границ зерен и оксида как вторичных фаз в этих покрытиях. Кроме того, такие свойства, как низкая плотность и хорошая тепловая ударопрочность, очень важны в будущем для аэрокосмической, автомобильной и других отраслей промышленности. Известно, что нержавеющая сталь, обладающая высокой коррозионной стойкостью, ржавеет при длительном хранении на открытом воздухе из-за кислотных дождей. Для предотвращения этого процесса необходимо, например, укрыть ее прозрачной твердой пленкой, каковой является пленка карбонитрида кремния [11]. В целом, пленки карбонитрида кремния могут использоваться в различных приложениях, не только в качестве барьерных, изоляционных слоев, пленок для защиты плоскопанельных дисплеев, но и для общепромышленного применения.

«Перестраиваемые» характеристики ширины запрещенной зоны [12–15], регулируемая прозрачность в видимой и ИК областях [16–19] и высокая термическая стабильность [20] делают пленки карбонитрида кремния привлекательными для микро- и оптоэлектроники. Карбонитрид кремния также важный материал в сенсорных технологиях в связи с его отличными механическими и электрическими свойствами. Он обладает хорошими оптическими свойствами: высоким коэффициентом пропускания (> 90%) в ультрафиолетовой, видимой и ИК областях спектра. Это очень полезно для мембранных приложений, где требуется совместимость таких свойств.

Пленки карбонитрида кремния выращивают различными методами, относящимися как к физическому осаждению (PVD) (различные варианты магнетронного распыления [21–27], ионной имплантации [28–29] и т. п.), так и химическому осаждению из газовой фазы (CVD) [30–35]. Свойства получаемых слоев зависят от особенностей используемого метода синтеза и от условий проведения процесса – температуры и состава реакционной среды. Метод CVD является универсальным и широко используется на практике, поскольку дает возможность добиться большой производительности при высоком качестве слоев. В настоящее время существуют различные его варианты: осаждение вещества за счет термического разложения исходных летучих соединений [7, 33], фотостимулированное (лазерное) LICVD [34, 35] и плазмостимулированное PECVD осаждение из газовой фазы [36–40]. Обычные методы CVD требуют высоких температур роста (> 1173 К). Применение лазерной и плазменной стимуляции газовой фазы позволяет снизить температуру роста слоев до 373–473 К.

В процессах химического осаждения слоев карбонитридов кремния обычно используют сложные газовые смеси: $[\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2]$, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2]$ (или Ar), $[\text{SiH}_4 + \text{NH}_3 + \text{CH}_4]$ (или C_2H_4) – H_2 (или Ar), $[\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{SiH}_4]$ [7, 33]. Эти вещества обладают повышенной токсичностью и взрывоопасностью, поэтому для увеличения безопасности проведения синтеза ведется поиск новых исходных веществ.

Получение пленок карбонитрида кремния с использованием летучих малотоксичных кремнийорганических соединений различного состава и структуры, содержащих все необходимые элементы (Si, C и N) в одной молекуле, представляет собой альтернативный метод синтеза [41]. При этом следует отметить, что молекулярная структура исходных кремнийорганических соединений влияет на хими-

ческий и фазовый состав, а также на микроструктуру осаждаемых пленок карбонитрида кремния. Большая часть соединений, использованных для получения карбонитрида кремния, относилась к классу силанов: гексаметилдисилазан [11, 39, 42–54], гексаметилциклотрисилазан [55–59], полисилазаны и т. д.

Большой вклад в развитие синтеза и применения кремнийорганических соединений в различных областях науки, техники и медицины внес М. Г. Воронков. Под его руководством в 70–80-х годах прошлого века были получены диэлектрические пленки, близкие по составу к нитриду кремния, в процессах плазмохимического разложения гексаметилциклотрисилазана в смесях с азотом или аммиаком [55]. Оказалось, что свойства пленок сильно зависят не только от состава, но и от структуры кремнийорганических веществ-предшественников, т. е. структуру и свойства пленок карбонитрида кремния можно модифицировать и контролировать подбором и созданием подходящих веществ-предшественников и выбором условий синтеза пленок [60].

В данной работе представлены результаты систематического исследования оптических, механических и электрофизических свойств тонких пленок карбонитрида кремния общей формулы $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ или SiC_xN_y , полученных на основе 1,1,3,3-тетраметилдисилазана (ТМДС), 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана (ГМДС), и 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилазана (ГМЦТС). Найдена корреляция между физико-химическими, функциональными свойствами, химическим составом и дизайном молекулы веществ-предшественников.

*Определение химического, фазового составов
и типов химических связей в пленках
карбонитрида кремния*

Для повышения достоверности результатов, получаемых разными методами исследования, были синтезированы пленки карбонитрида кремния разной толщины: от 200–300 нм до нескольких мкм. Для этой же цели использовали подложки из кремния, арсенида галлия и кварцевого стекла. Оказалось, что основными параметрами, определяющими физико-химические свойства слоев, является температура синтеза и природа исходного вещества-предшественника. Влияние мощности плазмы на свойства слоев выражено слабее, и большинство опытов проводили при фиксированной мощности плазмы (30 Вт).

Таблица 1

Параметры ИК спектров (ν , см^{-1}) пленок карбонитрида кремния, полученных в температурных интервалах 373–673 и 673–972 К

Смесь	373–673 К	673–973 К
ТМДС+He	800 (Si–C), 950 (Si–N), 1030 (Si–O–Si), ~1250 (Si–CH ₃), ~2200 (Si–H), ~2900–2960 (C–H)	800 (Si–C), 950 (Si–N)
ГМДС+He	450 (Si–N–Si), 800 (Si–C), 950 (Si–N), 1030 (Si–O–Si), 1400 (C–N), 1030–1040 (CH ₂ –Si–CH ₂), ~1250 (Si–CH ₃), ~2200 (Si–H), ~2900–2960 (C–H), 3390 (N–H)	800 (Si–C), 950 (Si–N)
ГМЦТС+He	800 (Si–C), 950 (Si–N), 1030 (Si–O–Si), 1400 (C–N), ~1100 (δ_{NH} , Si ₂ NH), ~1250 (Si–CH ₃), ~2200 (Si–H), ~2900–2960 (C–H), 3390 (N–H)	800 (Si–C), 950 (Si–N), ~1100 (δ_{NH} , Si ₂ NH)

ИК спектры пленок карбонитрида кремния анализировали с помощью компьютерной программы Origin 7.0 «fit multiple peak Gaussian function». Для этого полосы в ИК спектрах всех пленок карбонитрида кремния были разложены с помощью гауссовых кривых на компоненты и рассчитаны их интегральные интенсивности. Анализ показал, что повышение температуры от 373 до 973 К ведет к монотонному увеличению отношения интегральных интенсивностей $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si-N}}$ во всех пленках. С ростом температуры синтеза концентрация связей Si–C увеличивается, несмотря на то, что химический состав пленок, полученных из ГМЦТС, близок к нитриду кремния, из ТМДС – к карбиду кремния, из ГМДС – занимает промежуточное положение. Это совпадает с результатами термодинамического расчета для системы Si–C–N–H с использованием исходных газовых смесей (ТМДС+He), (ГМДС+He) и (ГМЦТС+He) [46, 58].

Следует отметить, что ИК спектроскопия является одним из немногих методов, позволяющих определять наличие водорода в пленках. Относительное содержание водородсодержащих связей в пленках оценивали как отношение суммы площадей пиков соответствующих полос к сумме площадей всех полос в ИК спектре. С ростом температуры синтеза концентрация водородсодержащих связей уменьшается или вовсе исчезает. В пленках, полученных из ТМДС, их концентрация минимальна, а в пленках из ГМЦТС – максимальна. Отметим также, что содержание водородных связей, определенное из анализа ИК спектров, коррелирует с концентрацией водорода в пленках, полученных плазмохимическим разложением ГМЦТС и изученных с помощью метода ЯМР ¹H [56].

Как видно из табл. 1, основная полоса в ИК спектрах низкотемпературных пленок представляет собой суперпозицию валентных колебаний связей Si–C, Si–N и Si–O. Кроме того, в спектрах присут-

ствуют полосы, соответствующие водородсодержащим связям. Основная полоса в ИК спектрах высокотемпературных пленок представляет собой суперпозицию валентных колебаний связей Si–C и Si–N, водородсодержащие связи практически отсутствуют. Таким образом, химический состав низкотемпературных пленок карбонитрида кремния более точно соответствует формуле гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, SiC_xN_yO_z:H, а высокотемпературного – формуле SiC_xN_y.

Химический состав и типы химических связей определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Анализ Si2p-линий показал, что низкотемпературные пленки по составу ближе к оксикарбонитриду кремния, а высокотемпературные пленки – к карбонитриду кремния. Кроме того, обращает на себя внимание тот факт, что в высокотемпературных пленках и в большинстве низкотемпературных пленок отсутствует связь Si–C с энергией связи электронов 100.6 эВ, а образуются связи с энергией ~101.1–101.3 эВ. Эта величина занимает промежуточное положение между значениями для связей Si–C и Si–N (101.8–102.1 эВ); в литературе ее относят к связи Si–C–N [33, 63]. Наличие связи Si–C–N указывает на существование полизамещенных тетраэдров (C_nSiN_{4-n}) из-за частичного замещения атомов азота в связи Si–N на атомы углерода. Показано, что высокотемпературные пленки, полученные из ГМЦТС, близки к нитриду кремния, а из ГМДС или ТМДС – соответствуют карбонитриду кремния.

Из-за возникновения во время измерений с помощью метода РФЭС зарядки поверхности диэлектрических пленок был использован метод определения Оже-параметра кремния (α), представляющий собой разницу энергетических положений Оже-линий SiKLL и Si2p-линий, который дает дополнительную возможность определения химического состояния кремния. Известно, что $\alpha(\text{Si}) = 1716.1$,

$\alpha(\text{SiO}_2) = 1712.2$, $\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1714.45$, $\alpha(\text{SiC}) = 1715.4$ [54]. Были определены Оже-параметры кремния слоев карбонитрида кремния, выращенных в интервале температур 373–973 К с использованием различных кремнийорганических веществ-предшественников. Полученные результаты подтверждают выводы, сделанные из анализа данных РФЭ и ИК спектроскопии. Низкотемпературные пленки, полученные из ГМЦТС, ближе к оксинитриду кремния, а из ГМДС – к оксикарбонитриду кремния. Высокотемпературные пленки, синтезированные из ГМДС, приближаются по составу к карбиду кремния, пленки из ГМДС являются карбонитридом кремния, а пленки из ГМЦТС приближаются по составу к нитриду кремния. Образуются химические связи между всеми основными (Si, C, N) и примесными (O и H) элементами.

Элементный состав пленок определяли методом энергодисперсионной спектроскопии. Для большей достоверности результатов элементного анализа использовали те значения энергии электронного пучка (~5–7 кэВ) и толщины пленки (500–600 нм), которые были найдены нами в ходе проведенного исследования как оптимальные [64]. Полученные данные приведены ниже.

Вещество- предшественник	Si:C:N	Элементный состав, ат%			
		Si	C	N	O
ГМДС	2:4:1	28.22	55.26	14.26	2.26
ГМДС	2:6:1	20.15	64.94	13.60	1.31
ГМЦТС	1:2:1	18.15	44.46	32.68	4.72

Кроме основных элементов, пленки карбонитрида кремния содержали кислород в качестве примеси. Поскольку метод энергодисперсионной спектроскопии не позволяет определять водород, проведено сравнение элементного состава пленок, выращенных из разных веществ-предшественников при высокой температуре, когда содержание водорода мало. Как следует из вышеприведенных данных, пленки из ГМДС обладают самой высокой концентрацией кремния по сравнению с пленками, полученными из ГМДС и ГМЦТС, а пленки из ГМЦТС имеют высокую концентрацию азота и наименьшую концентрацию углерода, что хорошо согласуется с химическим составом исходных соединений.

Изучение с помощью спектроскопии КР выявило отсутствие в низкотемпературных и присутствие в высокотемпературных пленках включений графита в виде нанокристаллов, имеющих размер 1–2 нм.

Наименьшее количество нанокристаллов содержится в пленках, полученных из ГМЦТС, а наибольшее – в пленках, выращенных из ГМДС, что согласуется с исходным содержанием углерода в исходных веществах-предшественниках.

Таким образом, проведенные исследования химического состава с помощью набора спектроскопических методов показали, что независимо от кремнийорганических соединений-предшественников состав низкотемпературных пленок более точно соответствует формуле гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, а высокотемпературных пленок – формуле SiC_xN_y .

С помощью разработанной нами неразрушающей методики рентгенофазового анализа с использованием в качестве рентгеновского пучка синхротронного излучения изучен фазовый состав пленок, синтезированных в интервале температур 373–973 К [50, 59]. В результате, в пленках обнаружены нанокристаллы, имеющие размер от 20 до 80 нм и фазовый состав, близкий к стандартной фазе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Их наличие также подтверждено высокоразрешающей просвечивающей микроскопией. Методом электронографии локальной области (SAED) выявлено присутствие в пленках аморфной области и подтверждено наличие нанокристаллов, имеющих структуру, близкую к структуре фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [65]. Таким образом, пленки карбонитрида кремния, синтезированные плазмохимическим разложением летучих силанов, являются нанокompозитными, в аморфной части которых распределены нанокристаллы, близкие к фазе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Исследование поверхности всех пленок с помощью атомно-силовой и растровой электронной микроскопии показало ее нанозернистый характер, а также высокую однородность и плоскостность. Среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ имеет значения 0.2–0.6 нм, а пленок состава SiC_xN_y – 0.7–2.3 нм.

Изучение физико-химических и функциональных свойств пленок карбонитрида кремния

Оптические свойства. Для измерения оптических характеристик осаждение пленок карбонитрида кремния проводили на прозрачных подложках из плавного кварца. Оптические свойства изучали с помощью эллипсометрии и спектрофотометрии. На рис. 2 приведена температурная зависимость показателя преломления пленок, выращенных из разных веществ-предшественников. Увеличение температуры синтеза ведет к росту показателя преломления

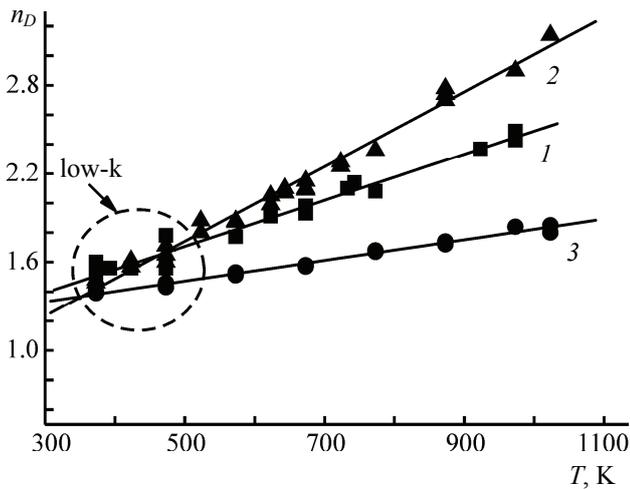


Рис. 2. Зависимость показателя преломления пленок карбонитрида кремния от температуры синтеза и дизайна вещества-предшественника. 1 – (ТМДС+He), 2 – (ГМДС+He), 3 – (ГМЦТС+He).

пленок карбонитрида кремния, полученных из разных исходных соединений, от 1.45 до 3.15. Отметим более низкие значения показателя преломления пленок, синтезированных из циклического соединения ГМЦТС, что, по-видимому, связано с присутствием в них большего количества водорода и реализацией химического состава, приближенного к нитриду кремния. Значения показателя преломления пленок, осажденных из ТМДС, меньше, чем у пленок, выращенных из ГМДС, что объясняется большей концентрацией углерода в последних [19]. Значения показателей преломления пленок, используемых в качестве low-k диэлектриков, изменяются в области значений 1.4–1.6.

С помощью спектрофотометрии было измерено оптическое пропускание пленок в интервале длин волн 200–2500 нм. Низкотемпературные пленки состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, полученные из разных кремнийорганических соединений, обладают выдающимся пропусканием в видимой и ИК областях спектра. Так, пленки, выращенные из газовой смеси (ТМДС+He), обладают наилучшим коэффициентом пропускания (~98%) в широком диапазоне длин волн от 300 до 2500 нм. Пленки, выращенные из газовой смеси (ГМЦТС+He), имеют коэффициент пропускания 95–96% в области длин волн 330–2500 нм, а из газовой смеси (ГМДС+He) – 90–92% в диапазоне 450–2500 нм. Высокотемпературные пленки состава SiC_xN_y менее прозрачны, у них наблюдается сдвиг края адсорбционной полосы в красную область спектра, по-видимому, вследствие образования включений свободного графита при высоких

температурах синтеза. Пленки SiC_xN_y , полученные из газовой смеси (ГМЦТС+He), имеют коэффициент пропускания 87–90% в области 580–2500 нм; выращенные из смеси (ТМДС+He) – 80–88% в диапазоне 480–2500 нм, а из смеси (ГМДС+He) – 80% в диапазоне 1400–2500 нм. Таким образом, вариация химического состава пленок в зависимости от температуры синтеза и строения вещества-предшественника проявляется в разнообразии полученных оптических свойств.

Из спектров пропускания по методу Таука [66] была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны. На рис. 3 представлена зависимость величины оптической ширины запрещенной зоны от температуры синтеза для пленок, полученных из ГМЦТС (интервал изменения E_g от 5.4 до 3.4 эВ), из ТМДС (E_g 5.0–2.5 эВ) и из ГМДС (E_g 4.3–2.0 эВ). Значения E_g уменьшаются с ростом температуры синтеза, что может быть связано с увеличением концентрации графита в пленках.

Таким образом, полученные пленки имеют различный химический состав – от близкого к нитриду кремния до близкого к карбиду кремния, с большой вариацией оптической ширины запрещенной зоны, регулируемой прозрачностью в видимой и ИК областях. Это позволяет использовать пленки карбонитрида кремния в оптоэлектронных устройствах, таких как детекторы УФ излучения или низковольтные электролюминесцентные диоды, работающие в сине-голубой области спектра.

Электрофизические характеристики. Проведенные измерения C–V и I–V характеристик структур металл–диэлектрик–полупроводник Al– $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ –Si(100) показали, что низкотемпературные пленки гидрогенизированного оксикарбонит-

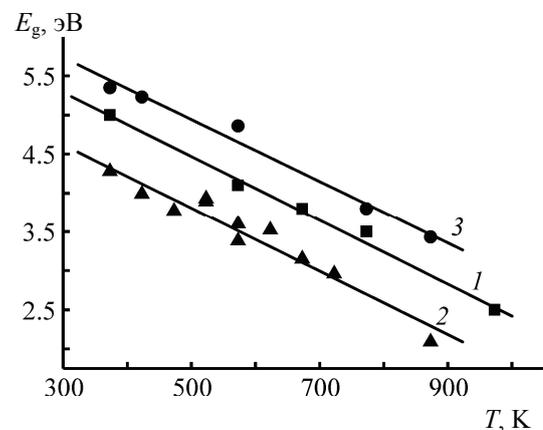


Рис. 3. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от температуры синтеза и дизайна вещества-предшественника. 1 – (ТМДС+He), 2 – (ГМДС+He), 3 – (ГМЦТС+He).

рида кремния – хорошие диэлектрики. Изучены вольт-фарадные ($C-I$) и вольт-амперные ($I-I$) зависимости для пленок, выращенных из ГМДС. Эти зависимости для данной серии образцов имеют классический характер: четко выраженные плато ($C-I$), ход зависимости ($I-I$) и четко выраженное напряжение пробоя.

Низкотемпературные пленки являются low k диэлектриками со значениями k , равными 2.5–3.8. Ниже приведены электрофизические параметры пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ в зависимости от дизайна вещества-предшественника. Видно, что пленки, полученные из ГМЦТС, обладают самой низкой диэлектрической проницаемостью, по-видимому, вследствие высокой концентрации в них водорода и заметной примеси кислорода.

Вещество-предшественник	Si:C:N	ϵ	ρ , Ом·см	$E_{пр}$, В/см
ТМДС	2:4:1	3.8–4.2	$1.3 \cdot 10^{11}$	$9.3 \cdot 10^5$
ГМДС	2:6:1	3.0–4.0	$10^{13}–10^{16}$	$1 \cdot 10^6$
ГМЦТС	1:2:1	2.5–4.5	$10^{10}–10^{13}$	$10^6–10^8$

Механические характеристики. Проведены измерения микротвердости и модуля Юнга образцов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ и SiC_xN_y , выращенных из перечисленных выше веществ-предшественников и имеющих толщину около 1 мкм. Для этого записывали кривые «нагрузки и разгрузки» в координатах нагрузка–глубина проникновения индентора с использованием алмазного индентора Берковича. Измерения проводили при нагрузке 1 и 0.5 мкН и глубине проникновения наноиндентора от 50 до 160 нм. Анализ кривых по методу Оливера–Фарра позволяет определить значения микротвердости и модуля упругости пленок. Получены зависимости микротвердости и модуля Юнга пленок карбонитрида кремния от температуры их синтеза и дизайна молекул веществ-предшественников. Показано, что механические свойства всех пленок, выращенных из рассматриваемых кремнийорганических соединений, улучшаются с ростом температуры синтеза вследствие уменьшения концентрации водорода в них и увеличения концентрации связей Si–C или Si–C–N [54], поскольку, как известно, объемный карбид кремния (32 ГПа) тверже объемного нитрида кремния (20 ГПа). Пленки из ГМЦТС обладают наименьшей микротвердостью и модулем Юнга, по-видимому, из-за большей концентрации водорода по сравнению с пленками из ТМДС и ГМДС, а

Таблица 2

Зависимость твердости и модуля Юнга пленок карбонитрида кремния от их химического состава и дизайна вещества-предшественника

Вещество-предшественник	$\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$		SiC_xN_y	
	твердость, ГПа	модуль Юнга, ГПа	твердость, ГПа	модуль Юнга, ГПа
ТМДС	3.8–15	21–90	18–36	125–190
ГМДС	2–15	12–88	18–28	120–186
ГМЦТС	0.3–6	2.4–50	7–13	50–80

также из-за химического состава, близкого при низких температурах к оксинитриду кремния, а при высоких температурах – к нитриду кремния. Пленки из ТМДС и ГМДС являются твердыми, поскольку имеют повышенную концентрацию связей Si–C или Si–C–N. Самыми твердыми являются пленки, полученные из ТМДС при любой температуре, так как имеют наименьшую концентрацию водородсодержащих связей и наибольшую концентрацию связей Si–C или Si–C–N.

В табл. 2 приведены значения микротвердости и модуля Юнга для пленок составов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ и SiC_xN_y . Обращает на себя внимание тот факт, что высокие значения микротвердости и модуля Юнга имеют пленки состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, которые могут применяться в качестве low-k диэлектриков в микроэлектронике. Эти величины превышают аналогичные характеристики других известных low-k материалов, таких как Dow Chemical SiLK (H 0.4 ГПа, E 3.8 ГПа), технический алмаз (black diamond) (H 0.13–3.6 ГПа, E 7.76 ГПа), Oxazola dielectric (H 0.4 ГПа, E 2.6 ГПа), пористый SiLK (H 0.16–0.19 ГПа, E 1.5 ГПа) и др. Сочетание низкого значения диэлектрической проницаемости и хороших механических свойств полученных диэлектрических пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ позволяет им конкурировать с другими low-k материалами для применения в современной микроэлектронике.

Пленки состава SiC_xN_y обладают высокими значениями микротвердости и модуля Юнга, при этом рекордными являются пленки, полученные из ТМДС с микротвердостью 36 ГПа, что сопоставимо со значениями микротвердости других твердых материалов, например, кубического нитрида бора [67]. Кроме того, эти пленки прозрачные, тугоплавкие [68] и коррозионностойкие, поэтому покрытия на их основе могут найти широкое применение.

Таким образом, разработаны методы получения пленок многофункционального материала – карбонитрида кремния переменного состава плазмохимическим осаждением из кремнийорганических соединений, относящихся к классу силанов: тетраметилдисилазана, гексаметилдисилазана и гексаметилциклотрисилазана в смеси с гелием в интервале температур 373–973 К. Слои, синтезированные в интервале температур 373–673 К, соответствуют химическому составу $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, а в области 773–973 К – составу SiC_xN_y . Все пленки представляют собой нанокompозитный материал, в аморфной части которого распределены нанокристаллы, близкие по составу к стандартной фазе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, а высокотемпературные пленки состава SiC_xN_y дополнительно содержат примесные включения нанокристаллического графита. Полученные тугоплавкие пленки, обладающие высокой твердостью, высокой прозрачностью и коррозионной стойкостью, перспективны как защитные покрытия для широкого круга промышленных приложений, а также в оптоэлектронных, микро- и нанoeлектронных устройствах.

Экспериментальная часть

Пленки карбонитрида кремния варьируемого элементного состава получали плазмохимическим разложением паров ТМДС, ГМДС, ГМЦТС и гелия в качестве дополнительного газа при пониженном давлении в реакторе ($4\text{--}6 \cdot 10^{-2}$ Торр) в интервале температур 373–973 К. Указанные вещества отличаются атомным соотношением Si:C:N, равным 2:4:1, 2:6:1 и 1:2:1 соответственно. Описание экспериментальной установки и методики приведено в работе [58]. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния ориентации (100), арсенида галлия ориентации (100) и плавленого кварца. Подложки проходили стандартную химическую обработку для удаления нарушенного слоя и загрязнений поверхности, их качество контролировали методом эллипсометрии.

Химический состав и типы химических связей в полученных пленках карбонитрида кремния изучали с помощью ИК, КР, рентгеновской фотоэлектронной и энергодисперсионной спектроскопии. Описание используемых приборов и методик приведено в работе [58]. Структуру и фазовый состав пленок изучали с помощью неразрушающей методики РФА–СИ (Международный центр терагерцевого и синхротронного излучения, Институт ядерной физики Сибирского отделения Российской академии наук), высокоразрешающей просвечивающей

и растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии [50, 54]. Оптические свойства пленок изучали с помощью эллипсометров ЛЭФ-2, ЛЭФ-3 и спектрофотометра СФ-18 (λ 400–750 нм). Для определения оптического пропускания и значений оптической ширины запрещенной зоны пленок, осажденных на прозрачных подложках, использовали спектрофотометр Shimadzu UV-3101PC в интервале 190–3200 нм и разрешением 5 нм. Для изучения механических свойств пленок толщиной ~ 1 мкм использовали нанотестер CSZM Nano Hardness, снабженный алмазным индентором по Берковичу. Измерения проводились с максимальной нагрузкой 0.5–1.0 мкН и глубиной проникновения наноиндентора 50–160 нм. Калибровку инструмента и анализ данных проводили по методу Оливера–Фарра [69]. Для проведения электрофизических измерений изготавливали структуры металл–диэлектрик–полупроводник (МДП), в которых в качестве подзатворного диэлектрика использовали пленку карбонитрида кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-07-00274а) и Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 97).

Список литературы

- [1] Bai X., Zhang C., Tao A. // Proc. Nat. Sci. 2005. Vol. 105. P. 97.
- [2] Riedel R., Kleebe H. J., Schoenfelder H., Aldinger F. // Nature. 1995. Vol. 374. P. 526.
- [3] Mishra S.K. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2009. Vol. 6. P. 45.
- [4] Chen L.C., Chen C.K., Wei S.L., Bhusari D.M., Chen K.H., Chen Y.F., Jong Y.C., Hunag Y.S. // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. P. 2463.
- [5] Liu Y., Cohen M.L. // Science. 1989. Vol. 245. P. 841.
- [6] Chang H.L., Kuo C.T. // Mater. Chem. Phys. 2001. Vol. 72. P. 236.
- [7] Badzian A., Badzian T., Drawl W., Roy R. // Diamond Relat. Mater. 1998. Vol. 7. P. 1519.
- [8] Chang H.L., Kuo C.T. // Diamond Relat. Mater. 2001. Vol. 10. P. 1910.
- [9] Fu Y., Sun C.Q., Du H., Yan B. // Surf. Coat. Technol. 2002. Vol. 160. P. 165.
- [10] Bill J., Seitz J., Thurn G., Durr J., Canel J., Janos B.Z., Jalomecki A., Santez D., Schempp S., Lamparter H.P., Mayer J., Aldinger F. // Phys. Stat. Solidi (A). 1998. Vol. 166. P. 269.
- [11] Nakayama T., Matsuo K., Hayashi Y., Izumi A., Kadotani Y. // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516. P. 656.
- [12] Badzian A., Badzian T., Roy R., Drawl W. // Thin Solid Films.

1999. Vol. 354. P. 148.
- [13] Zhang D.H., Gao Y., Wei J., Mo Z.Q. // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 377–378. P. 607.
- [14] Chen K.H., Wu J.-J., Wen C.Y., Chen L.C., Fan C.W., Kuo P.F., Chen Y.F., Huang Y.S. // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 355–356. P. 205.
- [15] Gómez F.J., Prieto P., Elizalde E., Piqueras J. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 69. P. 773.
- [16] Soto G., Samano E.C., Machorro R., Cota L. // *J. Vac. Sci. Technol. (A)*. 1998. Vol. 16. P. 1311.
- [17] Jedrzejowski P., Cizek J., Amassian A., Klemberg-Sapieha J.E., Vlcek J., Martinu L. // *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 447–448. P. 201.
- [18] Xie E., Ma Z., Lin H., Zhang Z., He D. // *Optical Mater.* 2003. Vol. 23. P. 151.
- [19] Chen C.W., Huang C.C., Lin Y.Y., Chen L.C., Chen K.H., Su W.F. // *Diamond Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 1010.
- [20] Chen W., Huang C.C., Lin Y.Y., Chen L.C., Chen K.H. // *Diamond Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 1126.
- [21] Zhou F., Yue B., Wang X., Wu X., Zhuge L. // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 492. P. 269.
- [22] Hoche H., Pusch C., Riedel R., Fasel C., Klein A. // *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205. P. S21.
- [23] Du X.-W., Fu Y., Sun J., Yao P., Cui L. // *Mater. Chem. Phys.* 2007. Vol. 103. P. 456.
- [24] Tomasella E., Rebib F., Dubois M., Cellier J., Jacquet M. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2008. Vol. 100. P. 082045.
- [25] Hoche H., Allebrandt D., Bruns M., Riedel R., Fasel C. // *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 5567.
- [26] Mishra S.K., Bhattacharyya A.S. // *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 398.
- [27] Li W.L., Yang J.L., Zhao Y., Fei W.D. // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 482. P. 317.
- [28] Ishimaru M., Naito M., Hirotsu Y., Sickafus K.E. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. (B)*. 2003. Vol. 206. P. 994.
- [29] Suvorova A.A., Nunney T., Suvorov A.V. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. (B)*. 2009. Vol. 267. P. 1294.
- [30] Hirai T., Goto T. // *J. Mater. Sci.* 1981. Vol. 16. P. 17.
- [31] Bae Y.W., Du H., Gallois B., Gonsalvest K.E., Wilkens B.J. // *Chem. Mater.* 1992. Vol. 4. P. 478.
- [32] Schönfelder H., Aldinger E., Riedel R. // *J. Phys. IV France*. 1993. Vol. 3. N C7. P. 1293.
- [33] Bendeddouche A., Berjoan R., Beche E., Merle-Mejean T., Schamm S., Serin V., Taillades G., Pradel A., Hillel R. // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 81. P. 6147.
- [34] Suzuki M., Maniette Y., Okutani T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76. P. 1195.
- [35] Besling W.F.A., Vanderput P.J.J.M., Schoonman J. // *J. Phys. IV France*. 1995. Vol. 5. N C5. P. 953.
- [36] Ting S.-F., Fang Y.-K., Hsien W.-T., Tsair Y.-S., Chang C.-N., Lin C.-S., Hsieh M.-C., Chiang H.-C., Ho J.-J. // *J. Electron. Mater.* 2002. Vol. 31. P. 1341.
- [37] Awad Y., El Khakani M.A., Aktik C., Mouine J., Camiré N., Lessard M., Scarlete M., Al-Abadleh H.A., Smirani R. // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 204. P. 539.
- [38] Latrasse L., Lacoste A., Sánchez-López J.C., Bès A., Rayar M., Pelletier J. // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 2343.
- [39] Bulou S., Le Brizoual L., Miska P., de Poucques L., Hugon R., Belmahi M. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2010. Vol. 12. P. 012002.
- [40] Zhang H., Gao Y., Wei J., Mo Z.Q. // *Thin Solid. Films*. 2001. Vol. 377–378. P. 607.
- [41] Kroke E., Li Y.-L., Konetschny C., Lecomte E. L., Fasel C., Riedel R. // *Mater. Sci. Eng.* 2000. Vol. 26. P. 97.
- [42] Izumi A., Oda K. // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 501. P. 195.
- [43] Limmanee A., Otsubo M., Sugiura T., Sato T., Miyajima Sh., Yamada A., Konagai M. // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516. P. 652.
- [44] Dez R., Ternergall F., Reynaud C., Mayne M., Armand X Herlin-Boime N. // *J. Eur. Ceramic Soc.* 2002. Vol. 22. P. 2969.
- [45] Vassallo E., Cremona A., Ghezzi F., Dellera F., Laguardia L., Ambrosone G., Coscia U. // *Appl. Surf. Sci.* 2006. Vol. 252. P. 7993.
- [46] Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Kuznetsov F.A. // *J. Phys. IV. France*. 1999. Vol. 9. N PR8. P. 769.
- [47] Fainer N.I., Kosinova M.L., Yurjev G.S., Rumyantsev Yu.M., Asanov I.P. // *NIMA*. 2000. Vol. 448. P. 294.
- [48] Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. // *Рос. хим. ж.* 2001. Т. 45. С. 101.
- [49] Fainer N.I., Maximovskii E.A., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M. // *Mater. Sci. Forum*. 2001. Vol. 378–381. P. 493.
- [50] Fainer N.I., Maximovskii E.A., Rumyantsev Yu.M., Kosinova M.L., Kuznetsov F.A. // *NIMA*. 2001. Vol. 470. P. 193.
- [51] Fainer N.I., Rumyantsev Yu.M., Golubenko A.N., Kosinova M.L., Kuznetsov F.A. // *J. Cryst. Growth*. 2003. Vol. 248. P. 175.
- [52] Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Кузнецов Ф.А. // *ЖСХ*. 2004. Т. 45. С. 66.
- [53] Fainer N., Rumyantsev Y., Kosinova M., Maximovski E., Kesler V. // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 9269.
- [54] Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Maximovskii E.A., Kuznetsov F.A. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2008. Vol. 69. P. 661.
- [55] Воронков М.Г., Сулимин А.Д., Ячменев В.В., Мирсков П.Г., Кокин В.Н., Чернова В.Г. // *Докл. АН СССР*. 1981. Т. 259. № 5. С. 1130.
- [56] Brooks T.A., Hess D.W. // *Thin Solid Films*. 1987. Vol. 153. P. 521.
- [57] Brooks T.A., Hess D.W. // *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 64. P. 841.
- [58] Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А. // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. С. 351.
- [59] Fainer N.I., Rumyantsev Yu.M., Kesler V.G., Maximovski E.A., Kuznetsov F.A. // *ECS Trans*. 2009. Vol. 25. P. 921.
- [60] Zhou Y., Probst D., Thissen A., Kroke E., Riedel R., Hauser R.,

- Hoche H., Broszeit E., Kroll P., Stafast H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. Vol. 26. P. 1325.
- [61] *Anderson D.R.* // Analysis silicones. New York: Willey-Interscience, 1974. P. 100.
- [62] *Mundo R.D., d'Agostino R., Fracassii F., Palumbo F.* // Plasma Processes and Polymers. 2005. Vol. 2. P. 612.
- [63] *He X.M., Taylor T.N., Lillard R.S., Walter K.C., Nastasi M.* // J. Phys. Condens. Matter. 2000. Vol. 12. P. L591.
- [64] *Румянцев Ю.М., Файнер Н.И., Максимовский Е.А., Аюпов Б.М.* // ЖСХ. 2010. Т. 51. С. S182.
- [65] JCPDS Int. Center for Diffraction Data. 1988. Vol. 41. N 360.
- [66] *Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.* // Phys. Stat. Solidi. 1966. Vol. 15. P. 627.
- [67] *Jiang X., Philip J., Zhang W.J., Hess P., Matsumoto S.* // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. P. 1514.
- [68] *Fainer N.I., Bakovets V.V., Kosinova M.L., Rumayntsev Yu.M., Maximovski E.A., Kuznetsov F.A.* // Abstracts of 14-th APAM General Assembly and Conference «State of materials research and new trends in material science», New Delhi, India, 2008. P. 84.
- [69] *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. P. 1564.
-