

УДК 547.245:541.64

## Физико-химические превращения в тонких слоях карбонитрида кремния под действием высокотемпературного отжига

Н. И. ФАЙНЕР, Ю. М. РУМЯНЦЕВ, М. Л. КОСИНОВА

*Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: nadezhda@che.nsk.su*

### Аннотация

Исследованы физико-химические превращения, происходящие в тонких нанокристаллических слоях карбонитрида кремния в результате термического отжига в вакууме при температуре 1173 К. Для изучения этих физико-химических превращений были применены методы ИК-, КР-спектроскопии, РФЭС, эллипсометрии и рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения. Установлено, что высокотемпературный отжиг пленок карбонитрида кремния способствует уменьшению аморфной составляющей пленки, увеличению плотности и размеров входящих в их состав нанокристаллов.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов осаждения пленок карбонитрида кремния при сравнительно низких температурах (473–673 К) является плазмохимическое осаждение с использованием плазмы ВЧ-разряда. В качестве исходных реагентов применяют, как правило, водородсодержащие соединения: силан, силаны, аммиак [1, 2]. В связи с присутствием в газовой среде значительных количеств водорода вполне естественно ожидать его появления и в осажденных слоях вследствие неполного разложения исходных соединений. Это подтверждено экспериментальными результатами многих исследователей, согласно которым в пленках может содержаться до 20 % водорода. По данным ИК-спектроскопических исследований, в осажденном материале водород находится в связанном состоянии в виде Si–H- и N–H-групп, концентрация которых определяется условиями проведения процесса осаждения: температурой синтеза, составом газовой смеси, мощностью плазмы и др. [3–5].

Связанный водород, почти всегда присутствующий в слоях низкотемпературного плаз-

мохимического нитрида и карбонитрида кремния, влияет на их электрофизические, химические и механические свойства. Его присутствие также определяет физико-химическую стабильность и эксплуатационные характеристики слоев, надежность приборов и устройств, в которых используются эти материалы.

Одним из способов удаления связанного водорода является высокотемпературный отжиг осажденных слоев. В литературе имеются сведения о процессе дегидрирования тонких слоев  $\text{Si}_x\text{N}_{1-x}:\text{H}$  при их отжиге [4]. Можно полагать, что одновременно с удалением водорода будет происходить изменение структуры как этих, так и других подобных диэлектрических слоев. К сожалению, количество исследований структуры тонких слоев, содержащих легкие элементы, очень ограничено. По-видимому, это связано с трудностями проведения их рентгенофазового анализа с помощью обычных дифрактометров из-за малых значений исследуемой массы. Использование РФА с использованием синхротронного излучения открывает новые возможности для структурных исследований таких объектов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки карбонитрида кремния  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  синтезированы плазмохимическим разложением газовой смеси гексаметилдисилазана  $\text{Si}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_6$  и гелия при низком давлении (4–8 Па) в температурном интервале 473–873 К по методике, описанной в [3, 6]. Полированные монокристаллические пластины кремния и арсенида галлия использовались в качестве подложек.

Толщина и показатель преломления выращенных слоев измерялись методом эллипсометрии с помощью приборов ЛЭФ-2 и ЛЭФ-3М. Для определения характера химических связей в слоях использовались ИК- и КР-спектры в области  $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ , полученные с помощью спектрометра PHILIPS PU-95 и Раман-спектрометра Triplemate, Spex соответственно. Состав и характер химических связей в материале определялись с помощью Оже-спектроскопии и РФЭС (прибор Surface Science Center (SSC), фирма RIBER). Для изучения микроструктуры пленок применялись методы просвечивающей электронной микроскопии HREM и SAED (прибор JEM2010). Рентгенодифракционные исследования проводились на станции “Аномальное рассеяние” ускорителя на встречных пучках ВЭПП-3М Международного Сибирского центра синхротронного излучения (Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск, Россия). В наших экспериментах длина волны СИ была постоянной величиной, равной  $1.5405\text{ \AA}$ . Для записи дифракционных картин были использованы  $\theta\text{--}2\theta$ -сканирование,  $2\theta$ -сканирование и метод Image Plate.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для высокотемпературного отжига использовались свежесажженные образцы карбонитрида кремния, синтезированные при температурах 573, 773 и 873 К. Толщина слоев составляла около 3000 нм, значения показателя преломления изменялись от 2.0 до 2.6 в зависимости от температуры синтеза.

Термический отжиг пленок проводился при температуре 1123 К и пониженном давлении (1.33 Па) в атмосфере гелия в течение 2 ч.

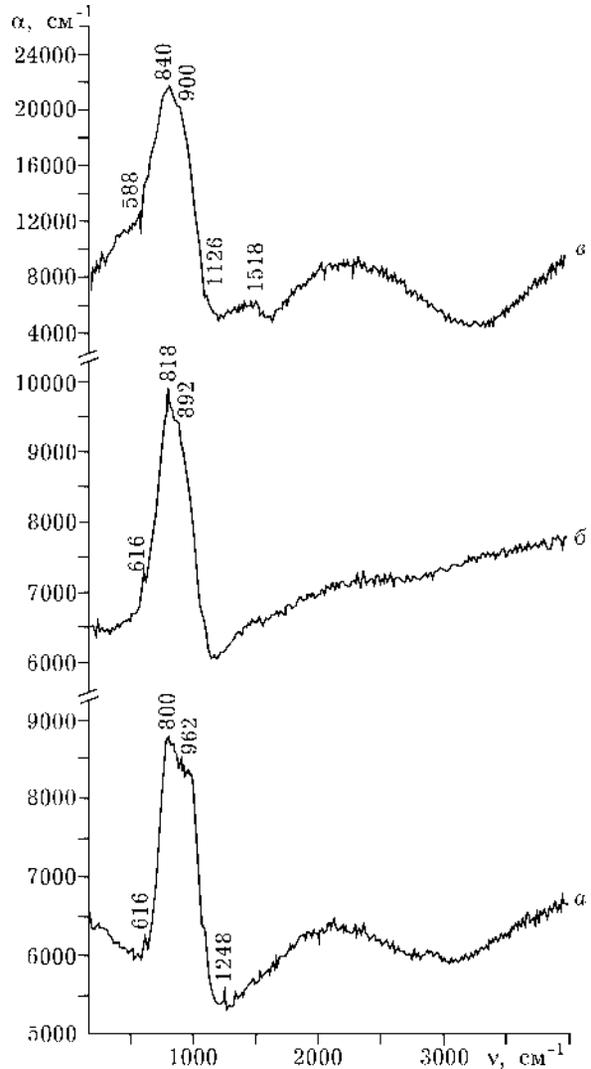


Рис. 1. ИК-спектры пленок SiCN, осажденных при 873 (а) и 1123 К (в) и отожженных при 1123 К (б).

Изменение толщины пленок в процессе отжига не обнаружено, однако показатель преломления увеличивался в 1.5 раза. Одновременно происходили изменения и других, контролируемых различными методами, параметров.

### ИК-спектроскопические исследования

На рис. 1 приведены ИК-спектры пленок, осажденных при температурах 873 (а) и 1123 К (в), и низкотемпературной пленки, отожженной при температуре 1123 К (б). Видно, что ИК-спектры пленок, осажденных при 873 К, содержат широкую абсорбционную полосу  $600\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , которая может включать

колебательные моды связей Si–C ( $800\text{--}850\text{ см}^{-1}$ ) и Si–N ( $900\text{--}960\text{ см}^{-1}$ ), узкие пики при  $620\text{ см}^{-1}$  (неупорядоченность в графитоподобных структурах) и  $1250\text{ см}^{-1}$  (C–N-связи) [5, 7] (см. рис. 1, а). Во всех спектрах отсутствуют абсорбционные полосы, соответствующие колебаниям водородсодержащих связей C–H, N–H, Si–H, Si–CH<sub>3</sub>. Можно считать, что пленки карбонитрида кремния, синтезированные при этих условиях, практически не содержат водорода (в пределах обнаружения ИК-спектроскопии). ИК-спектры пленок: свежесаженной (см. рис. 1, в) и отожженной (см. рис. 1, б) – при одной той же температуре ( $1123\text{ К}$ ) близки, но в первой проявляется пик  $1500\text{ см}^{-1}$ , который соответствует колебаниям C–N- или C–C-связей. Высокотемпературный отжиг приводит к уменьшению ширины основной полосы на  $100\text{ см}^{-1}$  в сторону меньших волновых чисел и исчезновению пика при  $1250\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1, б), соответствующего колебаниям связей C–N.

### КР-спектроскопия

Благодаря структурной чувствительности, КР-спектроскопия широко используется для анализа углерода и родственных ему материалов. Наблюдая изменение в процессе отжига таких параметров, как положение, ширина и отношение интенсивностей полос, можно получить некоторую информацию об эволюции структуры пленки.

КР-спектр низкотемпературных пленок ( $<773\text{ К}$ ) карбонитрида кремния непрерывный, без характеристических пиков, что, по-видимому, есть следствие присутствия оборванных связей и нарушения симметрии решетки, свойственных аморфному состоянию. КР-спектры высокотемпературных пленок ( $>773\text{ К}$ ) содержат широкую полосу в области  $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  и слабый пик в области  $980\text{ см}^{-1}$ . Этим они подобны спектрам аморфного углерода, карбонитрида бора, нитрида углерода, т. е. материалов, содержащих в своем составе углерод, КР-спектры которых имеют две широкие полосы, центрированные вблизи  $1370$  и  $1540\text{ см}^{-1}$  (полосы D и G разупорядоченного  $sp^2$ -углерода) [5].

Нами проведен анализ КР-спектров пленок карбонитрида кремния, выращенных

плазмохимическим разложением гексаметилдисилазана в области высоких температур ( $973\text{--}1123\text{ К}$ ) и отожженных при  $1123\text{ К}$ . Для этого спектры были аппроксимированы суммой двух гауссовых кривых (пики D и G) и была рассчитана их интегральная интенсивность. Полученные отношения интенсивностей полос  $I_D/I_G$  образцов, синтезированных при высоких температурах в течение 1 ч, приведены ниже:

T, K	$I_D/I_G$
973	1.22
1023	1.29
1073	1.08
1173	0.81

Рост температуры до  $1173\text{ К}$  включительно способствует уменьшению интенсивности и ширины полосы D в КР-спектрах пленки карбонитрида кремния. Надо отметить, что природа этого дефекта в настоящее время не изучена. Предполагают, что полоса D ответственна за нарушение симметрии кристалла. Интенсивность полосы D уменьшалась с увеличением времени синтеза ( $I_D/I_G = 1.80$  при  $t = 3\text{ ч}$ ) и в результате высокотемпературного отжига слоев SiCN.

Эволюция структуры пленки SiCN, синтезированной при температуре  $873\text{ К}$ , во время термического отжига также изучалась *in situ* КР-спектроскопией в области частот  $600\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  в специальном термическом модуле Раман-спектрометра Triplemate, Spex. Отжиг проводился при изменении температуры от  $293$  до  $1273\text{ К}$  с шагом  $100\text{ К}$ , а время отжига составляло  $10\text{--}15$  мин для каждой температуры. Эволюция КР-спектров и рассчитанных из них значений отношения  $I_D/I_G$  с увеличением температуры отжига приведены на рис. 2 и 3. Видно, что тенденция уменьшения интенсивности  $I_D$  полосы по мере увеличения температуры отжига сохраняется, хотя численные значения несколько другие из-за изменения условий эксперимента. При отжиге происходит уменьшение аморфной составляющей и увеличение графитоподобной моды G, что, по-видимому, связано с разрастанием нанокристаллов, присутствующих в свежесаженной пленке.

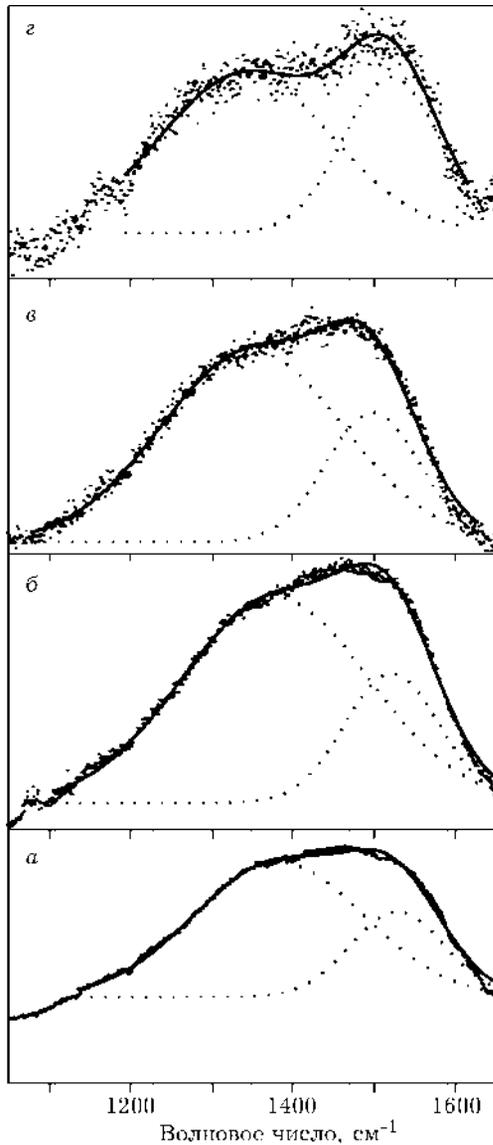


Рис. 2. Эволюция КР-спектров пленки SiCN в процессе нагрева до температуры 293 К (а), 703 (б), 1143 (в) и 1273 К (з).

**Электронно-микроскопические исследования**

Микроструктура пленки SiCN, синтезированной при 773 К, исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HREM). Электронограмма локальной области (SAED) состоит

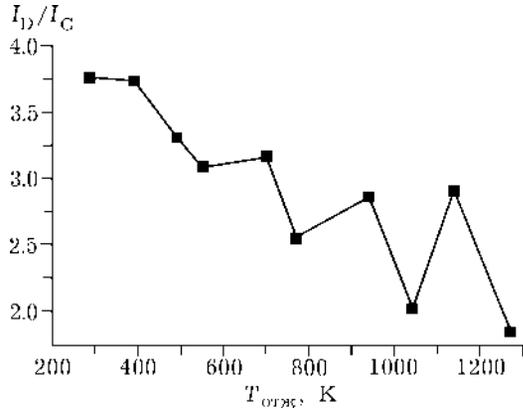


Рис. 3. Изменение отношения  $I_D/I_G$  с изменением температуры отжига.

из гало и слабых дифракционных колец, указывающих на присутствие в пленке аморфной и кристаллической составляющих. HREM-изображение поперечного сечения образца свидетельствует о наличии нанокристаллов размером <2 нм, распределенных в объеме пленки.

**РФЭС-исследования**

С помощью РФЭС определялся элементный состав пленок карбонитрида кремния до и после отжига. Относительные концентрации основных элементов и значения Оже-параметра (различие в энергии между Оже-электронами и фотоэлектронами) приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание присутствие в пленках примеси кислорода с концентрацией ниже 10 %. Концентрация основных элементов в процессе отжига практически не изменилась, однако величина Оже-параметра заметно возросла. Заметим, что этот параметр очень чувствителен к изменению типа химической связи. Для исследованных образцов его величина имела промежуточное значение между  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (1714.1),  $\alpha\text{-SiC}$  (1714.1) и  $\alpha\text{-Si}$  (1716.1).

Для выявления химических связей, имеющих место в пленках карбонитрида кремния,

ТАБЛИЦА 1

Относительная концентрация элементов в осажденной и отожженной пленках SiCN

Пленка	Si	N	C	O	Оже-параметр
Осажденная при 773 К	0.29	0.13	0.50	0.08	1714.6
Осажденная при 1123 К	0.28	0.12	0.50	0.10	1715.1

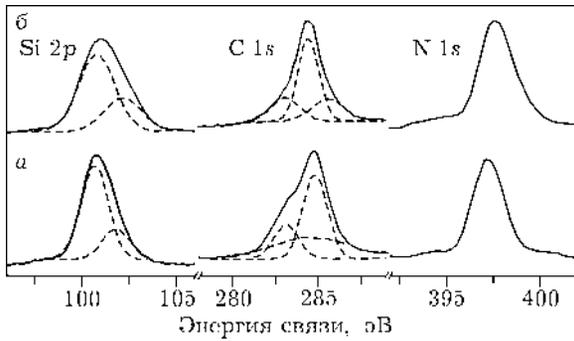


Рис. 4. N 1s, C 1s и Si 2p РФЭС-спектры пленки SiCN, выращенной при температуре 773 К (а) и отожженной при 1123 К (б).

как синтезированных, так и отожженных, проведен анализ N 1s, C 1s и Si 2p РФЭС-спектров, изображенных на рис. 4. Спектры C 1s и Si 2p аппроксимировались гауссовыми кривыми. Из спектров Si 2p определено, что энергия связи для синтезированной пленки составляет 100.7 эВ, для отожженной (связи Si–C [2, 5, 7]) – 100.8, для синтезированной пленки – 101.8 и для отожженной (связи Si–N [2, 5, 7]) – 102.2 эВ. Для спектров C 1s получены следующие энергии связи: 283.1, 284.7 и 285.8 эВ для синтезированной пленки и 283.1, 284.5 и 285.7 эВ – для отожженной, – соответствующие энергиям связей Si–C, C–C и C(sp<sup>3</sup>)–N [2, 7]. Пик N 1s аппроксимировался одной кривой, и его энергия связи 397.1 эВ соответствует энергии связи Si–N. Анализируя полученные данные, можно предполагать, что в пленках карбонитрида кремния происходит образование связей кремния с атомами азота и углерода. При отжиге пленок уменьшается отношение интенсивностей  $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{Si-N}}$  в 1.3 раза и увеличивается отношение интенсивностей  $I_{\text{Si-C}}/I_{\text{C(sp}^3\text{)-N}}$  в два раза. Отожженные образцы по своему составу ближе к нитриду кремния, но в них, по-видимому, имеются включения оборванных Si–Si-связей, вследствие чего увеличиваются значения Оже-параметра и показателя преломления пленок.

**Рентгеноструктурные исследования**

Изучение структуры и фазового состава свежесаженных и отожженных пленок проводилось методом РФА с использованием синхротронного излучения. Типичные  $\theta$ – $2\theta$ -дифрактограммы пленок карбонитрида кремния, синте-

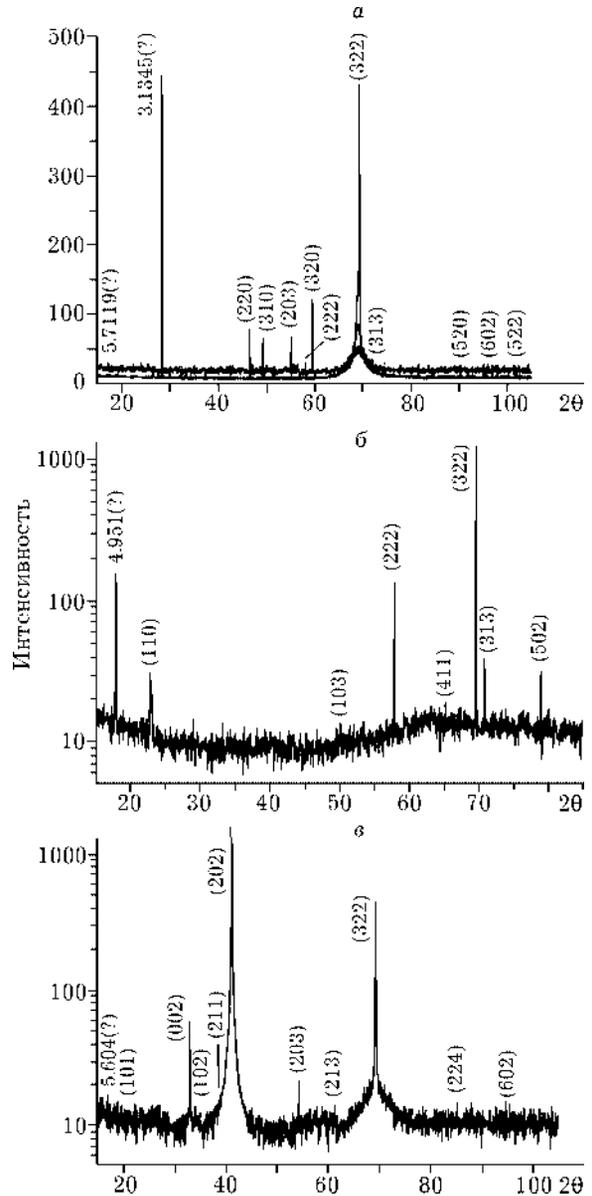


Рис. 5. Дифрактограммы пленок SiCN, осажденных при температурах 523 (а) и 1023 К (б) и отожженных при 1123 К (в).

зированных при температурах 523 и 1023 К и отожженных при 1123 К, приведены на рис. 5. Эти дифрактограммы имеют рефлексы, которые можно отнести к фазе псевдо- $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [8]. Помимо рефлексов фазы  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> дифрактограммы содержат неизвестные рефлексы в области малых дифракционных углов, отмеченные знаком вопроса на рис. 5, которые не соответствуют известным фазам карбида кремния, нитрида кремния и графита.

Расчитанные из дифрактограмм межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  для исследованных образцов вместе с  $d_{hkl}$  стандартной фазы

ТАБЛИЦА 2

Межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  в пленках SiCN, синтезированных при температурах 523 и 1023 К и отожженных при 1123 К, а также в пленках  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [8], Å

SiCN			$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [8]	
523 К	1023 К	1123 К		{hkl}
	5.7119	5.604	–	–
4.9511			–	–
3.8885			3.887	110
	3.1345		–	
		2.712	2.823	002
		2.6382	2.599	102
		2.316	2.32	211
		2.189	2.158	202
	1.9434		1.9370	220
	1.8450		1.8640	310
1.8158			1.806	103
	1.6612	1.688	1.680	400
1.5913	1.5828		1.5960	222
	1.5475		1.5402	320
		1.5109	1.507	213
1.4287			1.4180	411
1.3496	1.3522	1.356	1.3510	322
1.3280	1.3321		1.321	313
1.2116			1.2130	502
		1.1374	1.1382	224
	1.0739		1.0758	520
	1.0443		1.0403	602
	0.9925		1.0048	522

$\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> представлены в табл. 2. Нетрудно видеть, что структуры пленок SiCN и  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> близки, хотя углерод в пленках содержится в большом количестве. Вероятно, атомы углерода замещают изовалентные атомы кремния в узлах решетки  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> без изменения параметров решетки вследствие близости их атомных радиусов.

Высокотемпературный отжиг образцов проявляется в значительном увеличении интенсивности соответствующих рефлексов рентгенограмм и появлении некоторых дополнительных пиков. Так, рефлексы (002), (102), (211), (203), соответствующие низкоиндексным плоскостям фазы  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, проявляются только в случае отожженных образцов.

Используя схему съемки со скользящим падающим пучком СИ к поверхности образца (2 $\theta$ -сканирование), мы получили дифрактограммы, на основании которых провели оценку размеров микрокристаллов в пленках карбонитрида

кремния до и после отжига, пользуясь известной формулой Дебая – Шерера. Размеры нанокристаллов в синтезированных пленках SiCN составляли 2–3 нм, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии. При отжиге происходит увеличение размера микрокристаллов вплоть до 100 нм.

Использование метода Image Plate позволило определить присутствие точечных рефлексов с высокой интенсивностью, что указывает на возможность образования ориентированных кристаллов в процессе высокотемпературного отжига.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тонкие пленки нового тройного материала – карбонитрида кремния – были синтезированы плазмохимическим разложением элементорганического соединения – гексаметилдисилазана. В результате проведенных комп-

лексных физико-химических исследований с помощью эллипсометрии, ИК- и КР-спектроскопии, РФЭС, рентгеновской дифрактометрии с использованием синхротронного излучения и методов просвечивающей микроскопии высокого разрешения установлено, что в пленках образуется химическая связь между атомами кремния, азота и углерода. Фазовый состав выращенных пленок карбонитрида кремния соответствует фазе псевдо- $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , в узлах кристаллической решетки которой возможно замещение атомов кремния на изо-валентные атомы углерода. Свежеосажденные пленки представляют собой распределение нанокристаллов размером 2–3 нм в аморфной матрице. Высокотемпературный отжиг способствует уменьшению степени аморфности пленки и образованию ориентированных микрокристаллов, имеющих размеры до 100 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00–03–32493, 00–15–97448).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 M. Jansen and H. Jongermann, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci*, 2 (1997) 150.
- 2 W. F. A. Besling, P. J. J. M. Vanderput and J. Schoonman, *J. Phys. IV France*, 5 (1995) C5-953.
- 3 Н. И. Файнер, Ю. М. Румянцев, М. Л. Косинова и др., *Неорганические материалы*, 34 (1998) 1250.
- 4 T. P. Smirnova and L. V. Yakovkina, *Thin Solid Films*, 293 (1997) 6.
- 5 D. Y. Lee, Y. H. Kim, I. K. Kim and H. K. Baik, *Ibid.*, 355–356 (1999) 239.
- 6 N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Yu. M. Romyantsev and F. A. Kuznetsov, *J. Phys. IV France*, 9 (1999) Pr. 8-769.
- 7 T. Tharigen, G. Lippold, V. Riede *et al.*, *Thin Solid Films*, 348 (1999) 103.
- 8 JCPDS Int. Center for Diffraction Data, 1988, USA, Vol. 9, card N 250.