

УДК 547.245:541.64

СТРУКТУРА И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПРОЗРАЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ

Н.И. Файннер¹, А.Г. Плеханов¹, А.Н. Голубенко², Ю.М. Румянцев¹,
Е.А. Максимовский¹, В.Р. Шаяпов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: nadezhda@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 10 февраля 2016 г.

На основе данных термодинамического моделирования осаждения конденсированных фаз сложного состава в системе Si—C—N—O—H в широкой области температур с использованием исходных газовых смесей 1,1,3,3-тетраметилдисилазана ($\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, ТМДС с варьируемой смесью кислорода и азота (O_2+xN_2) разработан метод получения нанокомпозитных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ плазмохимическим разложением этой газовой смеси в области температур 373–973 К. Методами ИК и энергодисперсионной спектроскопии изучены структура химических связей и элементный состав полученных пленок оксикарбонитрида кремния. Исследован *in situ* состав исходной газовой фазы в процессах PECVD методом эмиссионной оптической спектроскопии.

DOI: 10.15372/JSC20170118

Ключевые слова: оксикарбонитрид кремния, нанокомпозитные пленки, 1,1,3,3-тетраметилдисилазан, плазмохимическое осаждение.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время тонкие пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния привлекают значительный интерес научного сообщества в связи с возможным применением их в таких технологических областях, как электроника, оптоэлектроника и квантовая электроника. Несмотря на то, что оксинитриды и оксикарбиды кремния уже используются в электронной промышленности для получения многослойных структур, изоляции подложек и оптических приборов [1–4], по-прежнему требуется информация о процессах роста этих и других подобных пленок, о взаимосвязи элементного состава, химических связей, физических и функциональных свойств пленок с параметрами процесса роста.

Пленки оксикарбонитрида кремния в основном получаются химическим осаждением из газовой фазы при пониженном давлении с активацией плазмой в различных вариантах CVD. В большинстве случаев для синтеза пленок используются газовые смеси, такие как гексаметилдисилоксан и аммиак, силан, закись азота, пропан и другие подобные соединения [5–8].

Для получения диэлектриков на основе слоев оксикарбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ нами был разработан метод синтеза с использованием кремнийорганического соединения тетраметилдисилазана (ТМДС) в смеси с кислородом и азотом.

Настоящее исследование состоит из двух этапов. Первый этап — проведение термодинамического моделирования в многокомпонентной системе Si—C—N—O—H для выяснения возможности получения твердого осадка $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ с использованием газовых смесей общего

состава ТМДС+(O_2+xN_2), получение нанокомпозитных пленок $SiC_xN_yO_z:H$ плазмохимическим разложением газовых смесей ТМДС с кислородом и азотом в температурной области 373—973 К, изучение структуры химических связей, элементного состава пленок и состава газовой фазы во время горения ВЧ плазмы.

Второй этап — исследование фазового состава, физико-химических и функциональных свойств нанокомпозитных пленок $SiC_xN_yO_z:H$ в зависимости от условий синтеза, а также установление связи между химическим составом и свойствами полученных пленок.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В настоящей работе проведен термодинамический анализ системы $Si-C-N-O-H$ с учетом использования исходных газовых смесей: ТМДС+Не (1) и ТМДС+(смесь O_2+xN_2) (2). Такие параметры системы как $P_{общ}^0 = 6 \times 10^{-2}$ Торр и $P_{остат} = 5 \times 10^{-3}$ Торр были выбраны нами в соответствии с условиями плазмохимического эксперимента.

Термодинамические расчеты проводились с использованием метода минимизации свободной энергии Гиббса для интервала температур 300—1300 К и выбранной величины общего давления $P_{общ}^0$ в реакторе при неизменной величине остаточного давления воздуха $P_{остат}$. Фиксированные атомные отношения независимых компонентов $n^0(Si): n^0(C): n^0(N): n^0(O): n^0(H)$ определялись из задаваемого состава исходной газовой смеси, характеризуемого параметром $R_1^0 = P^0(N_2)/P^0(\text{TMDC}) = 0—10$. В качестве исходной термодинамической информации были использованы стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: стандартная энталпия образования $\Delta_f H_{298}^0$, стандартная энтропия S_{298}^0 , стандартная молярная теплоемкость $C_P^0(T)$. Основным источником термодинамических характеристик является Банк данных СМЭТ (свойства материалов электронной техники), созданный в ИНХ СО РАН для решения задач микроэлектроники [9].

Отсутствие термодинамических характеристик для индивидуальных тройных SiC_xN_y и четвертных $SiC_xN_yO_z$ соединений, а также для их гидрогенизованных форм не позволяет строго определить условия получения оксикарбонитрида кремния, оксикарбида кремния или оксинитрида кремния, а дает только температурные границы фазовых областей, которые содержат смеси фаз, включающие все элементы этих соединений.

Чтобы выяснить влияние дополнительных газов, таких как кислород и азот, добавляемых к основному веществу-предшественнику ТМДС в процессах плазмохимического разложения, проведено сравнение результатов термодинамического моделирования, рассчитанного для газовых смесей ТМДС+Не и ТМДС+(O_2+xN_2). Из ранее полученных термодинамических данных [10] с использованием исходной газовой смеси ТМДС+Не видно (рис. 1, а), что при составе смеси с $R^0 = 1$ в области низких температур (меньше 429 К) осаждается двухфазная смесь (Si_3N_4+SiC), при более высоких температурах (до 1012 К) — трехфазная смесь ($Si_3N_4+SiC+C$) и при $T > 1012$ К — двухфазная смесь ($SiC+C$). В равновесной газовой фазе находятся основные газовые соединения: CH_4 , H_2 и Не.

Исходная газовая смесь ТМДС+(O_2+xN_2). Из рис. 1, б следует, что добавление кислорода и азота к ТМДС при аналогичных условиях приводит к расширению температурной области существования трехфазовой смеси ($SiO_2+SiC+C$) в границах 1043—1155 К, уменьшению области температур существования четырехфазовой смеси ($SiO_2+Si_3N_4+SiC+C$) в пределах 400—1043 К, а также смеси ($SiO_2+Si_3N_4+C$) в области 300—394 К. В равновесии с конденсированной фазой находятся следующие соединения: при низких температурах — CH_4 и H_2 , при высоких температурах — H , H_2 , CO и N_2 . Использование этих исходных газовых смесей, возможно, приведет к образованию твердых фаз с большим изменением химического состава в зависимости от соотношения азота и кислорода в смеси и температуры процесса.

Результаты термодинамического моделирования в системе $Si-C-N-O-H$ использовались для выбора условий проведения экспериментов по осаждению нанокомпозитных пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния $SiC_xN_yO_z:H$ из смеси ТМДС, кислорода

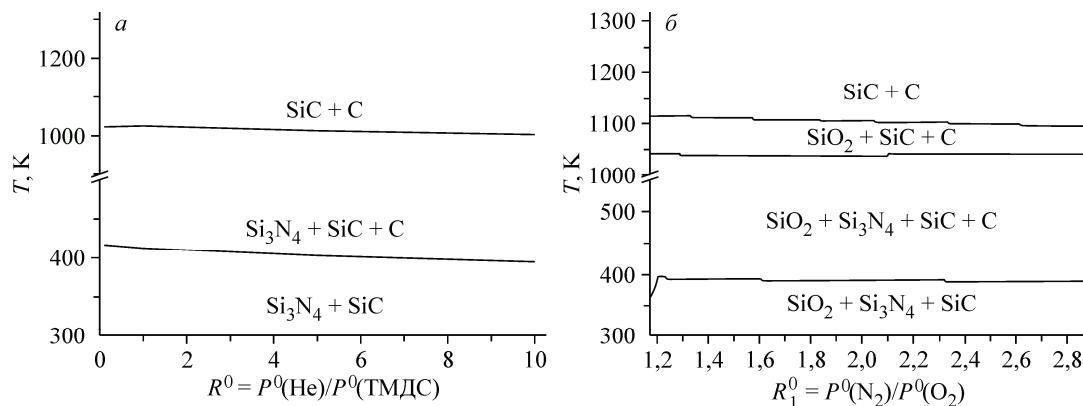


Рис. 1. Сечения фазовых CVD диаграмм системы Si—C—N—O—H для исходных газовых смесей TMDC+He (а) и общего состава TMDC+(O₂+xN₂), $R_1^0 = P_{N_2}^0 / P_{O_2}^0$ при $P_{\text{общ}}^0 = 7 \times 10^{-2}$ Торр, $P_{\text{остат}} = 7 \times 10^{-3}$ Торр (б)

и азота. Были выбраны условия осаждения смесей твердых фаз составов SiO₂+Si₃N₄+SiC+C и SiO₂+Si₃N₄+C в интервале температур 300—1000 К, в которых возможно осаждение твердого осадка SiC_xN_yO_z.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки SiC_xN_yO_z:Н синтезировали на нагретых подложках в температурном интервале 373—973 К в кварцевом реакторе туннельного типа с использованием индуктивного способа возбуждения плазмы с помощью ВЧ генератора "Экран-2" (частота 40,68 МГц). Для уменьшения радиационного воздействия плазмы на растущую поверхность слоя зоны роста и возбуждения плазмы были разнесены по длине реактора. Входная мощность плазмы составляла 50 Ватт. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния ориентации (100) и германия ориентации (111), а также полированные пластины плавленого кварца, которые подвергались стандартной химической обработке [11]. Потоки газообразного TMDC (0÷1 см³/мин), азота (0÷1 см³/мин) и кислорода (0÷1 см³/мин) подавались в реактор, обеспечивая рабочее давление в реакторе 6×10^{-2} Торр. Время процесса осаждения фиксировали в момент включения и выключения ВЧ плазмы. В работе использовались три исходные газовые смеси N₂ и O₂ с TMDC. Первая смесь имела химический состав TMDC+O₂+N₂ и следующие соотношения между реагентами: $P_{O_2}/P_{\text{TMDC}} = 0,28$, $P_{N_2}/P_{O_2} = 1,2$ и $P_{N_2}/P_{\text{TMDC}} = 0,35$. Вторая смесь имела состав TMDC+O₂+3N₂ и соотношения между реагентами: $P_{O_2}/P_{\text{TMDC}} = 0,25$, $P_{N_2}/P_{O_2} = 3,0$ и $P_{N_2}/P_{\text{TMDC}} = 0,75$. Третья смесь имела состав TMDC+O₂+4N₂ и соотношения между реагентами: $P_{O_2}/P_{\text{TMDC}} = 0,21$, $P_{N_2}/P_{O_2} = 4,08$ и $P_{N_2}/P_{\text{TMDC}} = 0,82$.

Методы характеристики. Химический состав и природу химических связей в полученных нанокомпозитных пленках карбонитрида кремния изучали с помощью спектроскопических методов: ИК и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Толщину пленок определяли из эллипсометрических измерений с помощью приборов ЛЭФ-2 и ЛЭФ-3 с дополнительными исследованиями на спектрофотометре СФ-18 ($\lambda = 400$ —750 нм). Описание используемых приборов и методологических подходов приведено в работах [11, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектроскопия. Методом ИК спектроскопии изучена природа химических связей пленок SiC_xN_yO_z:Н, выращенных плазмохимическим разложением смеси TMDC+O₂+xN₂. Для сравнения все ИК спектры были нормированы на толщину пленок. Отнесение полученных абсорб-

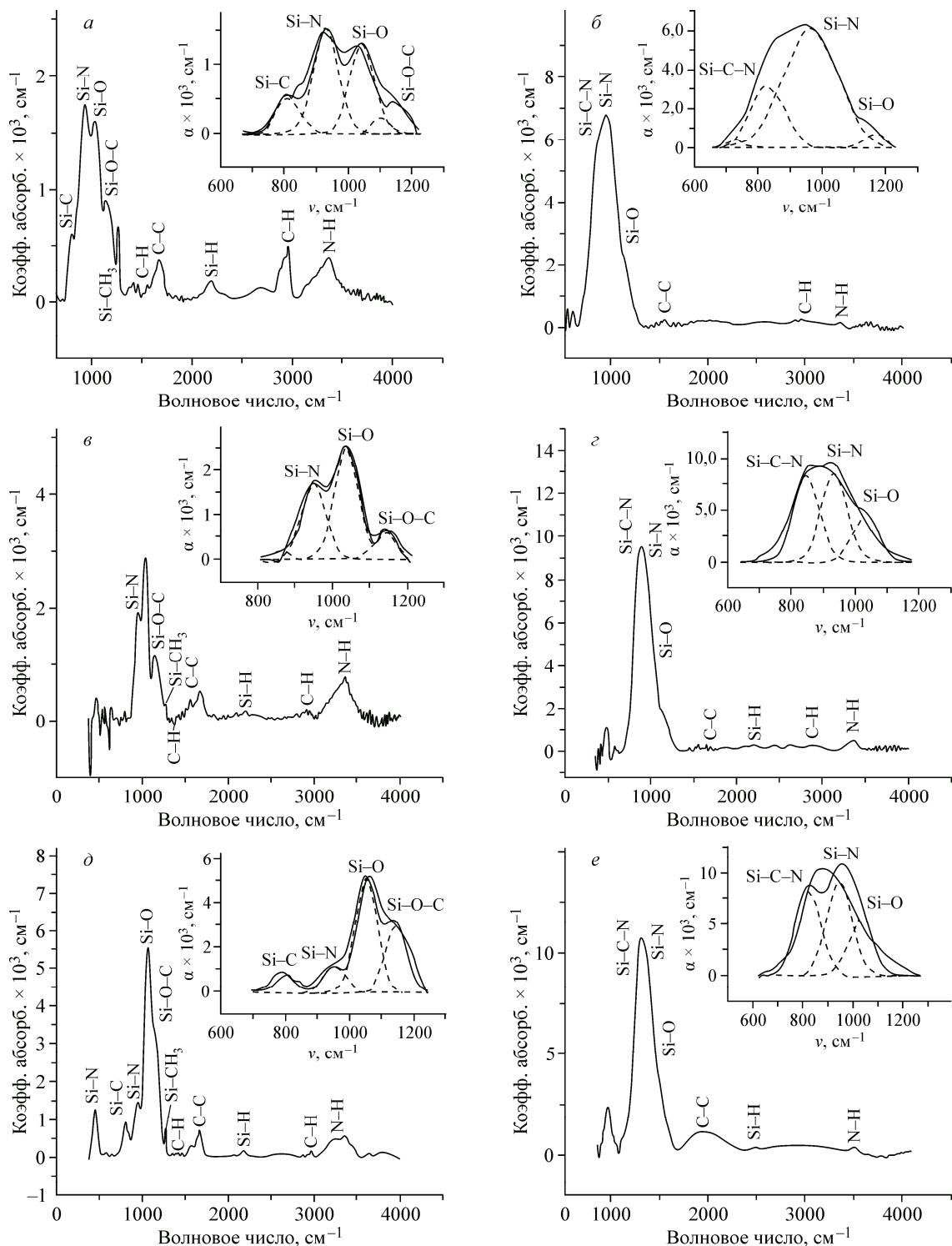


Рис. 2. Эволюция ИК спектров пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$, выращенных из исходных газовых смесей (ТМДС+ O_2+N_2) (а) и (б), ТМДС+ O_2+3N_2 (в) и (г), ТМДС+ O_2+4N_2 (д) и (е) с ростом температуры синтеза (373 К — а, б, д и 973 К — б, в, е).

Вставка на всех ИК спектрах — разложение основной абсорбционной полосы соответствующего спектра на компоненты

циональных полос спектров к определенным колебаниям химических связей было проведено с использованием имеющихся в литературе данных [13—18].

Рис. 2, *a, b, d* содержит ИК спектры низкотемпературных (373 К), а рис. 2, *b, c, e* — высокотемпературных пленок (973 К), выращенных из исходных газовых смесей $\text{TMDC} + \text{O}_2 + \text{N}_2$, $\text{TMDC} + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$ и $\text{TMDC} + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ соответственно. ИК спектры низкотемпературных пленок, как правило, содержат основную широкую полосу, соответствующую суперпозиции валентных колебаний связей Si—C (800 cm^{-1}), Si—N (950 cm^{-1}), Si—O (1030 cm^{-1}) и Si—O—C (1140 cm^{-1}), и лишь в случае пленок, выращенных из второй смеси (см. рис. 2, *c*), связь Si—C отсутствует. В этих ИК спектрах наблюдаются также многочисленные пики, соответствующие водородсодержащим связям, таким как деформационные колебания связи Si—CH₃ ($\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$), деформационные колебания связи C—H (~ 1463 и 1345 cm^{-1}), валентные колебания связи Si—H ($\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$), характеристические валентные колебания связи C—H (~ 2900 и $\sim 2960 \text{ cm}^{-1}$) в группе CH₃, валентные колебания связей N—H ($\sim 3390 \text{ cm}^{-1}$). Проявляется характерный пик при 1550 — 1600 cm^{-1} , соответствующий скелетным валентным колебаниям связей C—C ароматического кольца.

Был проведен математический анализ ИК спектров всех пленок, синтезированных из исходных смесей в области температур 373—973 К, разложением широкой абсорбционной полосы на компоненты с помощью линий, имеющих форму Гаусса (рис. 3). Основная абсорбционная полоса высокотемпературных пленок, синтезированных из всех трех исходных газовых смесей $\text{TMDC} + \text{O}_2 + \text{N}_2$, $\text{TMDC} + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$ и $\text{TMDC} + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$, состоит из трех компонент, относящихся к связям Si—N, Si—C—N и Si—O (см. рис. 3), связи Si—C для второй смеси исчезают уже при низких температурах. В первом случае превалируют связи Si—N, во втором случае имеется паритет между связями Si—N и Si—C—N, а в третьем — с увеличением температуры синтеза растет концентрация связей Si—N. Содержание связей Si—O всегда уменьшается с ростом температуры. Химический состав пленок при очень высоких температурах (выше 773 К) всегда близок к оксинитриду кремния.

Следует отметить, что ИК спектроскопия является одним из немногих методов, позволяющих определять наличие водорода в пленках по имеющимся водородсодержащим связям. Относительное содержание водородсодержащих связей в пленках оценивалось нами по отношению суммы интегральных площадей пиков, соответствующих этим связям, к сумме площадей всех пиков в ИК спектре. Оцененная таким образом концентрация водородсодержащих связей как функция температуры синтеза и состава исходной газовой фазы представлена на рис. 4, *a* для всех газовых смесей TMDC с азотом и кислородом и смеси TMDC с гелием для сравнения. Видно, что происходит плавное уменьшение концентрации водородсодержащих связей в пленках, полученных из смесей TMDC с азотом и кислородом и TMDC с гелием, с ростом температуры синтеза. Наименьшей концентрацией водородсодержащих связей обладают пленки, выращенные из смеси TMDC и гелия. Добавление кислорода и азота к TMDC приводит к увеличению содержания водородсодержащих связей в полученных пленках, причем чем выше содержание азота в смесях, тем выше концентрация водородсодержащих связей. Брутто-формула

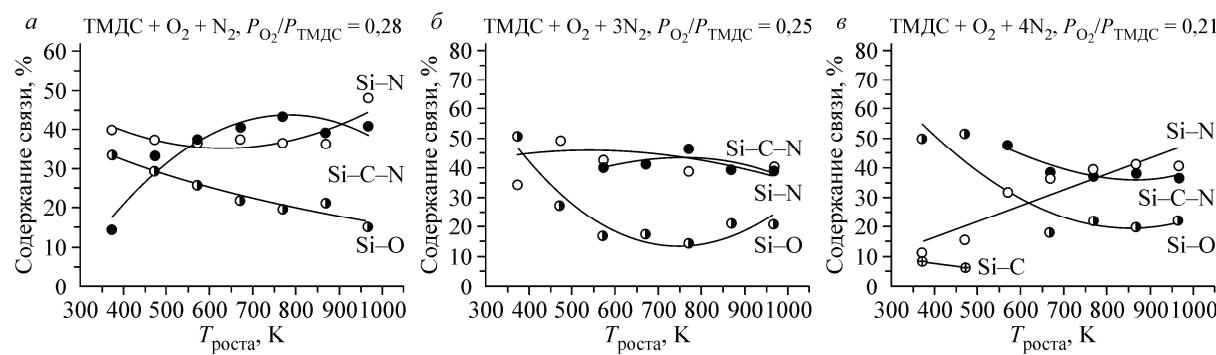


Рис. 3. Оценка содержания типов химических связей в составе основной полосы ИК спектров пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ в зависимости от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси

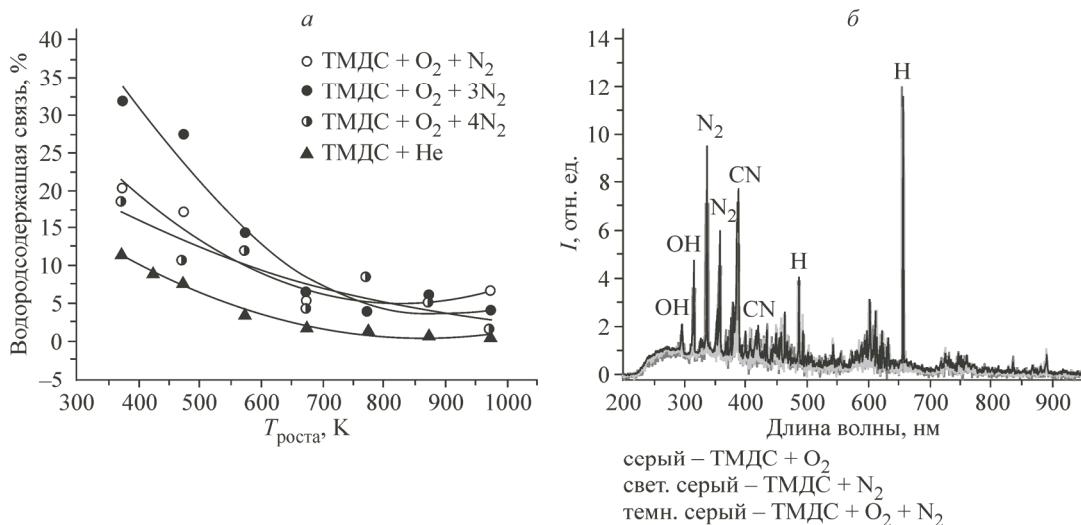


Рис. 4. Эволюция содержания водородсодержащих связей пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ с ростом температуры синтеза и состава исходной газовой смеси (а). Оптические эмиссионные спектры ТМДС в газовых смесях с кислородом и азотом во время горения ВЧ плазмы (б)

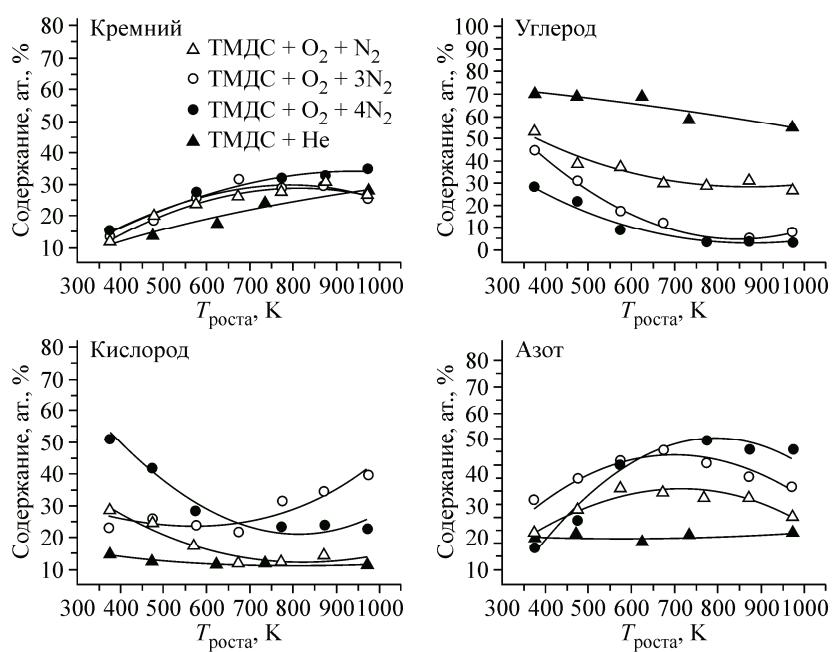


Рис. 5. Эволюция элементного состава пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$, выращенных из исходной газовой смеси общего состава $\text{TMDC}+\text{O}_2+x\text{N}_2$ при трех соотношениях $P_{\text{O}_2}/P_{\text{TMDC}}$, от температуры синтеза. Для сравнения приводится элементный состав пленок, выращенных при аналогичных условиях из исходной газовой смеси $\text{TMDC}+\text{He}$

низкотемпературных пленок соответствует формуле гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$.

Таким образом, увеличение содержания азота в смеси $\text{TMDC}+\text{O}_2+x\text{N}_2$ изменяет химический состав пленок, приближая его к оксинитриду кремния.

Энергодисперсионная спектроскопия. На рис. 5 представлены концентрации основных элементов в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$, синтезированных из разных исходных газовых смесей состава $\text{TMDC}+\text{O}_2+x\text{N}_2$ на подложках из германия в интервале температур 373—973 К. Результаты по-

лучены с помощью метода ЭДС и имеют качественный характер. Поскольку содержание водородсодержащих связей в пленках, выращенных из исходных смесей, содержащих тетраметилдисилазан, невелико, можно проводить сравнение этих данных для всего температурного диапазона.

Из рисунка видна существенная разница в элементном составе пленок, полученных из смеси ТМДС с гелием и из смеси ТМДС с азотом и кислородом. Пленки, выращенные из газовой смеси ТМДС+O₂+N₂, содержат наименьшее количество кислорода и наибольшее содержание углерода по сравнению с пленками, выращенными из газовых смесей с повышенным содержанием азота. Использование газовых смесей ТМДС+O₂+3N₂ и ТМДС+O₂+4N₂ приводит к образованию пленок SiC_xN_yO_z:H с повышенным содержанием азота и кремния и малым содержанием углерода. Таким образом, в области высоких температур синтеза реализуется химический состав пленок, близкий к оксинитриду кремния.

Оптическая эмиссионная спектроскопия. Для определения возможных химических реакций между используемыми реагентами ТМДС, O₂ и N₂, протекающих в газовой фазе при горении ВЧ плазмы, проведено изучение состава газовой фазы в процессах PECVD методом эмиссионной оптической спектроскопии *in situ*, используя спектрометр "Колибри". Полученные спектры приведены на рис. 4, б. Несмотря на отсутствие пиков многих важных соединений, содержащих спектральные линии с кремнием, эти спектры содержат интересную информацию. Из них следует, что оптический эмиссионный спектр газовой смеси ТМДС+O₂+N₂ во время горения плазмы содержит более интенсивные линии CN, N₂ по сравнению с аналогичным спектром смесей ТМДС+O₂ или ТМДС+N₂. Можно предположить, что химическая реакция азота с углеродом или радикалом CH₃ с образованием летучего дициана (CN)₂ протекает наряду с образованием других летучих продуктов, таких как метан CH₄ и закись углерода CO, что способствует уменьшению концентрации углерода в пленках.

ВЫВОДЫ

В данной работе исходные газовые смеси сложного состава ТМДС+O₂+xN₂ были использованы для получения нанокомпозитных пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. Чтобы изучить возможность использования газовых смесей ТМДС с кислородом и азотом для получения SiC_xN_yO_z:H, был проведен термодинамический анализ соответствующей многокомпонентной системы Si—C—N—O—H. Термодинамические расчеты показали существование сложных твердофазных смесей в широком интервале температур 300—1000 K, в которых возможно образование твердого осадка состава SiC_xN_yO_z.

Разработан метод получения нанокомпозитных пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния переменного состава SiC_xN_yO_z:H плазмохимическим разложением летучего кремнийорганического соединения — 1,1,3,3-тетраметилдисилазана в смесях с кислородом и азотом в области температур 373—973 K.

Введение кислорода в азотсодержащую газовую фазу позволило плавно изменять химический и фазовый состав синтезированных пленок SiC_xN_yO_z:H, уменьшать концентрацию водорода и углерода как связанного, так и в виде выделений нанокристаллического графита, увеличивать концентрацию кремния и азота. Методом эмиссионной спектроскопии показано, что азот, входящий в состав газовой смеси вместе с кислородом, способствует уменьшению содержания углерода в пленках за счет протекания в газовой фазе реакций с получением летучих продуктов (CN)₂, CH₄, CO, H₂(H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mastelaro V., Flank A.M., Fantini M.C.A. et al. // J. Appl. Phys. – 1996. – **79**. – P. 1324 – 1329.
2. Pereyra I., Carreño M.N.P., Tabacniks M.H. et al. // J. Appl. Phys. – 1998. – **84**. – P. 2371 – 2379.
3. Lopes A.T., Carreño M.N.P. // J. Non-Crystal. Solids. – 2004. – **338**. – P. 788 – 792.
4. Medeiros H.S., Pessoa R.S., Sagás J.C. et al. // Surf. Coat. Technol. – 2011. – **206**. – P. 1787 – 1795.
5. Rebib F., Tomasella E., Bêche E. et al. // J. Physics: Conference Series. – 2008. – **100**. – P. 082034.
6. Davazoglou D. // Thin Solid Films. – 2003. – **437**. – P. 266 – 271.
7. Pandey R.K., Patil L.S., Bange J.P. et al. // Optical Materials. – 2004. – **25**. – P. 1 – 7.

8. *Bae Y.W., Gallois B., Wilkens B.J., Olsen J.E.* // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – **145**. – P. 1902 – 1906.
9. *Kuznetsov F.A., Titov V.A., Titov A.A., Chernyavskii L.I.* // *Proceed. Internat. Symposium on Advanced Materials.* – Tsukuba, Japan, 1995, September. – P. 24.
10. *Файннер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М. et al.* // *Физика и химия стекла.* – 2013. – **39**. – С. 112 – 127.
11. *Файннер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А.* // *Физика и химия стекла.* – 2009. – **35**. – С. 351 – 364.
12. *Fainer N.I., Plekhanov A.G., Golubenko A.N. et al.* // *ECS J. Solid State Sci. Techn.* – 2015. – **4**. – P. N3153 – N3163.
13. *Mundo R.D., d'Agostino R., Fracassii F., Palumbo F.* // *Plasma Processes and Polymers.* – 2005. – **2**. – P. 612 – 617.
14. *Anderson D.R.* In: *Analysis Silicones* / A.L. Smith (Ed.) – New York: Wiley Interscience, 1974, chapter 10. – P. 264 – 286.
15. *Gao P., Xu J., Piao Y. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – **201**. – P. 5298 – 5301.
16. *Chang S.-Y., Chang J.-Y., Lin S.-J. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – **155**. – P. G39 – G43.
17. *Huran J., Valovic A., Kucera M. et al.* // *J. Electr. Engineer.* – 2012. – **63**. – P. 333 – 335.
18. *Grill A., Neumayer D.A.* // *J. Appl. Phys.* – 2003. – **94**. – P. 6697 – 6707.