

0, На правах рукописи

ПЛЕХАНОВ Александр Георгиевич

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК
ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО ОКСИКАРБОНИТРИДА
КРЕМНИЯ ИЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В СМЕСЯХ С АЗОТОМ И КИСЛОРОДОМ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Файнер Надежда Ильинична

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Паукштис Евгений Александрович
ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
(г. Новосибирск)

кандидат физико-математических наук, заведующий отделом
Дворецкий Сергей Алексеевич
ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
(г. Новосибирск)

Ведущая организация

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск

Защита состоится «15» ноября 2017г. в 10.00
на заседании диссертационного совета
Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН
по адресу: пр. Академика. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «20» сентября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Оптоэлектроника, микроэлектроника и фотоника на данный момент одни из наиболее динамично развивающихся научно-технических направлений. Отличительной чертой этих направлений является разнообразие уже используемых материалов и тенденция расширения набора применяемых материалов. Сегодня технологии новых типов материалов для оптоэлектроники, наноэлектроники и микроэлектроники (в первую очередь на основе многокомпонентных соединений) еще не достигли уровня, требуемого для обеспечения высокоэффективного производства приборов высокой степени интеграции. Среди активно изучаемых материалов – аморфные гидрогенизированные материалы, поскольку большой диапазон различных свойств (диэлектрических, оптических, механических и т.д.) позволяет применять эти материалы для решения широкого круга задач.

Одним из современных способов получения пленочных материалов является метод химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition – **CVD**) с различными типами активации газовой фазы. Его частный случай, плазмостимулированное химическое осаждение из газовой фазы (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – **PECVD**), позволяет существенно снизить температуру разложения исходных веществ, а так же получать равномерные покрытия с хорошей адгезией к подложке.

Степень разработанности темы исследования.

Тонкие пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния мало изучены по сравнению с пленками нитрида кремния, карбида кремния или карбонитрида кремния. В зарубежной и отечественной литературе удалось найти менее десяти работ, посвященных изучению тонких пленок оксикарбонитрида кремния. Обнаруженные свойства этого материала – прозрачность в видимой и ИК-областях спектра, высокое удельное сопротивление, высокое напряжение пробоя, низкая диэлектрическая проницаемость.

Таким образом, разработка новых методов синтеза тонких пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния с использованием различных кремнийорганических предшественников с дополнительными реагентами, а также проведение экспериментов при варьировании условий синтеза в широком диапазоне с целью установления корреляций в ряду «состав – структура – свойства» для контролируемого получения материалов с заданными характеристиками, такими как высокая твердость, оптическая прозрачность в широ-

кой области длин волн 200-3000 нм, фотолюминесцентные свойства, диэлектрические свойства, широкий диапазон значений ширины зоны – является актуальной задачей.

Цель работы. Проведение плазмохимического синтеза пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из смеси кремнийорганических соединений с азотом и кислородом в широком диапазоне параметров процесса. Установление факторов управления процессами синтеза для получения слоев с контролируемым составом, физико-химическими свойствами и функциональными характеристиками. Получение пленок на основе фаз системы Si-C-N-O-H с ранее не изученными составом и свойствами.

В соответствии с поставленной целью **задачами** исследования являлись:

- разработка новых методов синтеза тонких пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из смесей различных кремнийорганических предшественников с кислородом и азотом.
- проведение комплекса физико-химических исследований по изучению зависимости изменения химического и фазового составов, структуры и морфологии пленок от условий синтеза с использованием ИК -спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, энергодисперсионной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, эллипсометрии, сканирующей электронной микроскопии и других методов.
- определение зависимости изменения функциональных характеристик пленок – электрофизических, оптических, механических от изменения химического состава и условий синтеза пленок $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{H}$.

Научная новизна работы. Впервые разработаны и проведены процессы получения методом PECVD тонких пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из кремнийорганических веществ-предшественников: 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана, 1,1,3,3-тетраметилдисилазана и метилтрис(диэтиламино)силана в смесях с кислородом и азотом.

Показано, что увеличение содержания азота в смесях при получении пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния приводит к значительному уменьшению содержания углерода, увеличению содержания кислорода и азота, а так же к исчезновению включений кластеров углерода в высокотемпературных пленках. Уменьшение содержания углерода и отсутствие кластеров углерода в пленках позволило получить образцы с высоким оптическим пропусканием во всем температурном интервале 373-973К. Методами

РФА-СИ и КРС-спектроскопии впервые установлено, что пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния являются нанокompозитными, в аморфной части которых распределены нанокристаллы, принадлежащие фазам: α - Si_3N_4 , графита и расчетным фазам α - $\text{Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$, где $x=0, 1, 2, 3$.

Установлено, что увеличение содержания кислорода в газовых смесях способствовало повышению интенсивности фотолюминесценции от полученных пленок.

Получены параметры проведения синтеза, позволяющие получить пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ со следующими физическими и функциональными свойствами:

- вариацией показателя преломления и оптической ширины запрещенной зоны от 1,49 до 2,21 и от 2,5 до 5,6 эВ, соответственно;
- высоким коэффициентом пропускания ($T = 92 - 99\%$) в УФ, видимой и ИК-спектральных областях;
- твердостью от 2.5 до 20.4 ГПа и модулем Юнга от 9.0 до 201.5 ГПа;
- низкой диэлектрической проницаемостью от 2,7 до 6,0.

Определено влияние каждого из параметров процесса (тип исходного кремнийорганического соединения, температура подложки при осаждении, состав и соотношения компонентов исходной газовой смеси) на свойства пленок.

Сделано предположение о возможных химических реакциях в плазме ВЧ-разряда, влияющих на состав пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из кремнийорганических веществ-предшественников в смесях с азотом и кислородом, на основе теоретических представлений о процессах, протекающих в плазме, экспериментальных данных, определенных *in situ* оптической эмиссионной спектроскопией и изученных зависимостей химического состава пленок от условий синтеза.

Впервые методом плазмостимулированного осаждения из газовой фазы с использованием нового исходного кремнийорганического соединения МТДЭАС в смесях с гелием и азотом синтезированы и охарактеризованы пленки гидрогенизированного карбонитрида кремния в области температур 373-973К.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методология исследования включает в себя методику экспериментальной работы по синтезу тонких пленок оксикарбонитрида кремния, способы характеристики полученных образцов, а также систему анализа и обобщение полученной информации.

Все эксперименты проводились при одних и тех же значениях суммарного и остаточного давления и мощности ВЧ-генератора. Условия каждого опыта подбирались таким образом, чтобы для любого образца всегда можно было подобрать как минимум два других образца, отличающихся только по одному параметру синтеза. Для большей достоверности результатов треть всех опытов повторялась дважды.

Для характеристики образцов использовался набор современных методов исследования. Изменение элементного состава и типа химических связей в пленках изучалось методами ЭДС, РФЭС и ИК-спектроскопии. Структура, фазовый состав и морфология поверхности изучались с помощью РЭМ и РФА-СИ. Изучался также ряд параметров полученных образцов: толщина, показатель преломления, коэффициент прозрачности, оптическая ширина запрещенной зоны, микротвердость, модуль Юнга, диэлектрическая постоянная, сняты спектры фотолюминесценции.

В работе изучались зависимости изменения состава структуры и функциональных свойств от задаваемых параметров синтеза с целью выявления определяющих факторов процесса.

Практическая значимость.

Разработанные методики синтеза позволяют получать пленки, сочетающие высокую прозрачность со значениями твердости до 20,4 ГПа и модуля Юнга до 201,5 ГПа, что делает пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ перспективными для применения в качестве защитных покрытий, например, в солнечной энергетике.

Показана возможность получения пленок с показателем преломления в диапазоне 1,49-2,21 и высокой прозрачностью в широкой спектральной области от УФ, видимой и до ближней ИК, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для применения в фотонике и в оптическом приборостроении.

Обнаружено, что пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ обладают светоизлучающими свойствами с максимумом полосы свечения в спектрах фотолюминесценции на одной и той же длине волны 430 нм, делая возможным их применение в оптоэлектронике.

На защиту выносятся:

- методики синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ методом PECVD с использованием в качестве исходных веществ 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана, 1,1,3,3-тетраметилдисилазана, метилтрис(диэтиламино)силана в смесях с азотом и кислородом;

- зависимости изменения химического строения и элементного состава пленок, полученных в процессах PECVD, от условий их синтеза (температура осаждения, состав газовой фазы, тип используемого исходного вещества);

- зависимости функциональных характеристик (механические, диэлектрические, оптические, фотолуминесцентные) пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ от изменения их химического строения и элементного состава;

- предложенное объяснение механизмов химических реакций в плазме ВЧ-разряда, объясняющее полученный состав пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из кремнийорганических веществ-предшественников в смесях с азотом и кислородом.

Личный вклад автора. Лично автором были синтезированы методом PECVD все изученные в работе образцы пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$. Обработка экспериментальных результатов, анализ и интерпретация полученных данных были проведены соискателем самостоятельно, либо совместно с соавторами. Поиск, анализ и обобщение литературы были проведены автором самостоятельно. Основу диссертации составляют экспериментальные исследования, почти все из которых выполнены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задач, планировании экспериментальной работы, анализе и обсуждении результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на VIII-ой Международной конференции и VII-ой Школе молодых ученых и специалистов «Кремний-2011» (Москва, 2011), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2012), School-conference APAM «Films and Structure for Innovative Applications» (Новосибирск, 2012), Конкурсе-конференции молодых ученых, посвящённой 110-летию со дня рождения академика А. В. Николаева (Новосибирск, 2012), Третьем семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Иркутск, 2013), Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвящённой памяти профессора С.В. Земскова (Новосибирск, 2013), 9-ом семинаре СО РАН-УрОРАН «Термодинамика и материаловедение», посвященном памяти академика Ф.А. Кузнецова (Новосибирск, 2014), X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики

кремния, нанометровых структур и приборов на его основе, посвященной памяти Ф.А. Кузнецова (Иркутск, 2014), Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2015), 10-й Всероссийской конференции с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015), Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM (Новосибирск, 2015).

Публикации по теме диссертации. Основные результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в соавторстве в шести статьях в ведущих международных (одна) и российских (пять) журналах в 2014–2017 гг., рекомендованных ВАК РФ и входящих в международную систему цитирования Web of Science, а также опубликованы 13 тезисов докладов в материалах конференций.

Обоснованность научных положений и выводов.

Достоверность представленных результатов основывается на высоком уровне проведения исследований, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов. Результаты работы автора многократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области CVD-синтеза и методов исследования пленок карбонитрида кремния; они также прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах.

Соответствие специальности.

Диссертационная работа соответствует п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» п. 6 «Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах» и п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 126 страницах, содержит 54 рисунка, 7 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (139 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* раскрыта актуальность темы, определены цели и задачи исследований, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* содержится литературный обзор, в котором представлен анализ существующих работ, посвященных исследованию как пленок оксикарбонитрида кремния, так и схожих с ним соединений карбонитрида кремния и оксинитрида кремния. Обсуждаются различные методы их синтеза, включая физическое и химическое осаждение из газовой фазы. Приведены литературные представления о химических процессах, протекающих в плазме. Рассмотрены основные методы характеризации физико-химических свойств и функциональных характеристик пленок и их ограничения применительно к тонким пленкам легких элементов. Сформулированы основные задачи работы.

Вторая глава содержит схему установки и методики синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ методом PECVD из различных газовых смесей с указанием параметров, используемых в опытах. Приведены характеристики приборов и условия исследования морфологии поверхности, строения, структуры и состава пленок методами ИК- и КР-спектроскопии, РФЭС, ЭДС, РЭМ, РФА-СИ, эллипсометрии, а также функциональных свойств – методами спектрофотометрии, спектрофлуориметрии, наноиндентирования, измерения вольт-фарадных характеристик структур металл-диэлектрик-полупроводник.

В *третьей главе* представлено описание результатов экспериментов и их обсуждение.

Синтез и исследование физико-химических свойств пленок оксикарбонитрида и карбонитрида кремния

Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ синтезированы в процессе PECVD при использовании в качестве соединений-предшественников ГМДС, ТМДС и МТДЭАС. При проведении экспериментов источник с веществом-предшественником находился при комнатной температуре, парциальное давление газовых реаген-

тов в реакторе регулировали дозирующими вентилями. Температура синтеза варьировалась от 373 до 973К.

Для каждого вещества-предшественника и дополнительных реагентов: кислорода и азота задавались несколько вариантов соотношений, которые представлены в табл.1.

Т а б л и ц а 1

Соотношение элементов исходных газовых смесей

Исходное вещество	$P_{O_2}/P_{\text{вещество}}$	P_{N_2}/P_{O_2}	$P_{N_2}/P_{\text{вещество}}$
ГМДС	0,28	1,2	0,35
	0,25	3,0	0,75
	0,21	4,08	0,82
	0,15	0	0
	0,22	0	0
	0,34	0	0
ТМДС	0,28	1,2	0,35
	0,25	3,0	0,75
	0,21	4,08	0,82
МТДЭАС	0,1	1	0,1
	0,2	0,5	0,4

Для характеристики химического состава и структуры пленок использовались данные ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, ЭПР, РФА с использованием синхротронного излучения, энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). ИК спектры пленок оксикарбонитрида кремния, полученных из трех газовых смесей с ГМДС при разных температурах синтеза, представлены на рис. 1.

При низких температурах синтеза все приведенные ИК-спектры пленок состоят из основной широкой полосы, соответствующей суперпозиции полос валентных колебаний связей Si-C (800 см^{-1}), Si-N (950 см^{-1}), Si-O (1030 см^{-1}) и Si-O-C (1140 см^{-1}), узкого пика скелетных валентных колебаний связей C-C ($1550\text{-}1600\text{ см}^{-1}$),

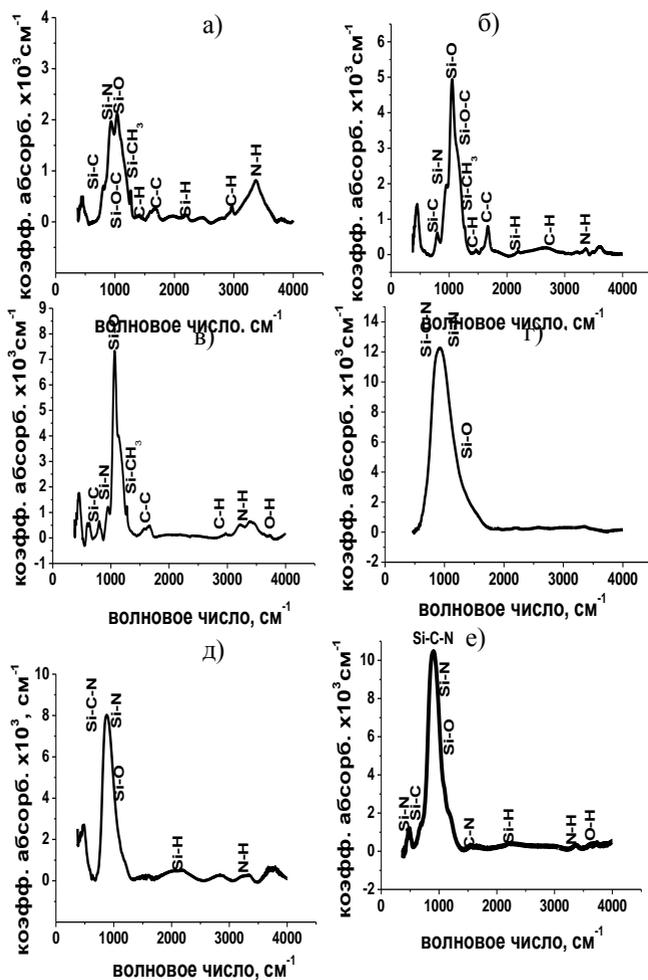


Рис. 1. Эволюция ИК-спектров пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{H}$, выращенных из исходных газовых смесей ($\text{ГМДС} + \text{O}_2 + \text{N}_2$ – (а) и г), $\text{ГМДС} + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$ – (б) и (д), $\text{ГМДС} + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ – (в) и (е) с ростом температуры синтеза (373 К – (а, б, в) и 973 К – (г, д, е)).

и многочисленных пиков связей, содержащих водород, а именно: деформационных колебаний связи Si-CH_3 (1250 cm^{-1}), деформационных колебаний связи C-H (1463 cm^{-1} и 1345 cm^{-1}), валентных колеба-

ний связи Si-H (2200 см^{-1}), характеристических валентных колебаний связи C-H (2900 см^{-1} и 2960 см^{-1}) в группе CH_3 , валентных колебаний связи N-H (3390 см^{-1}). В этих пленках не образуются связи Si-C-N (830 см^{-1}), присутствующие в пленках карбонитрида кремния SiC_xN_y , выращенных из того же ГМДС и при тех же температурах, но в смеси с гелием. Тот же набор связей имеется и в исходном веществе ГМДС. Это указывает на встраивание в структуру пленки отдельных фрагментов исходного вещества-предшественника. ИК-спектры пленок, полученных при высоких температурах синтеза, отличаются другим набором пиков в основной широкой полосе и значительно меньшими интенсивностями пиков водородсодержащих связей. Так связь Si-C отсутствует в пленках, полученных при температуре синтеза выше 573K , а вместо нее в высокотемпературной области появляется связь Si-C-N (870 см^{-1}). С ростом температуры синтеза широкая полоса ИК-спектра соответствует, в основном, суперпозиции валентных колебаний связей Si-C-N (870 см^{-1}) и Si-N (850 см^{-1}). Полоса связи Si-O (1030 см^{-1}) присутствует на всех спектрах. В зависимости от содержания азота в исходной смеси пики водородсодержащих связей могут отсутствовать полностью в случае смеси ГМДС+ O_2 + N_2 (рис. 1 г), или обладать слабой интенсивностью (рис. 1 д, е). Так же в спектрах высокотемпературных пленок присутствует связь C-N.

Похожая картина наблюдается и в случае пленок, выращенных из смесей с ГМДС, а именно: наличие водородсодержащих связей и связи C-N в спектрах высокотемпературных пленок, а так же увеличение с ростом температуры интенсивности связи Si-C-N в составе основной полосы ИК-спектра при почти полном отсутствии связи Si-C. Но имеются и отличия. Так в ИК-спектрах высокотемпературных пленок присутствуют пики связей C-H малой интенсивности.

Элементный состав пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ определялся с помощью энергодисперсионной спектроскопии. На рис. 2. приведены результаты исследования элементного состава пленок, синтезированных из разных исходных газовых смесей с ГМДС в интервале температур $373\text{-}973\text{K}$. Результаты имеют полуколичественный характер, т.к. метод ЭДС не определяет содержание водорода в пленках. Более точны данные по элементному составу для высокотемпературных

пленок, поскольку в них мала концентрация водородсодержащих связей.

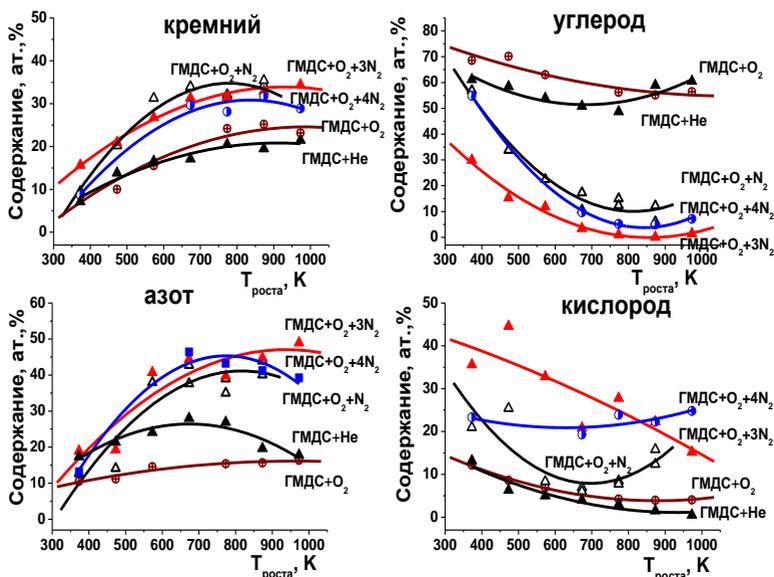


Рис. 2. Эволюция элементного состава пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ в зависимости от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси ГМДС+(O₂+xN₂), ГМДС+O₂, ГМДС+He

При низких температурах синтеза содержание элементов Si, C, N в пленках близко к содержанию их в исходных кремнийорганических веществах, а с ростом температуры наблюдается резкое изменение состава пленок.

Наиболее примечательным фактором является значительное уменьшение содержания углерода в пленках оксикарбонитрида с ростом температуры синтеза и содержания азота в исходных газовых смесях. В пленках карбонитрида кремния, полученных из тех же веществ, содержание углерода не менее 50 ат. % при температурах синтеза 373К, а при более высоких может достигать и 65 ат%. В пленках оксикарбонитрида кремния, выращенных при высоких температурах синтеза, содержание углерода очень мало (несколько

ат. %), а для пленок, полученных из газовых смесей ГМДС+O₂+3N₂ и ТМДС+O₂+4N₂, оно практически равно 0 ат.%. Кроме того, предполагая ключевую роль кислорода в уменьшении содержания углерода в пленках с увеличением температуры синтеза, за счет сжигания его до летучих соединений, проведена серия опытов по получению пленок SiC_xN_yO_z:H из смеси ГМДС только с кислородом.

Результаты элементного анализа (рис. 2.) показали, что пленки, полученные из такой газовой смеси, близки по химическому составу пленкам карбонитрида кремния, выращенным из смеси ГМДС+He: так же содержат большое количество углерода при всех температурах синтеза, имеют почти одинаковое содержание кремния и кислорода. И только содержание азота в этих пленках заметно отличается от пленок, полученных из смеси ГМДС+He. Малое содержание азота в пленках при этом естественно, так как источниками азота являются содержание азота в молекуле ГМДС (~ 8.7 ат. %) и остаточный воздух в реакторе ($P \sim 3 \times 10^{-3}$ Торр); а вот малое содержание кислорода на уровне примесного состава в исследуемых пленках, при том, что большое количество кислорода (содержание O₂ 0.34% в смеси) вводится в реактор во время синтеза, является неожиданным. Можно предположить, что в данной смеси ГМДС+O₂, кислород играет неактивную роль, близкую по роли к гелию, как к газу – носителю.

Изучение “*in situ*” химического состава газовой фазы во время горения ВЧ-плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии. Возможные химические реакции в неравновесной низкотемпературной плазме ВЧ-разряда

Представленные данные о зависимости химического состава пленок SiC_xN_yO_z:H от параметров синтеза для пленок, полученных из ГМДС и ТМДС, указывают, что в газовой фазе, состоящей из кремнийорганического вещества-предшественника в смеси с азотом и кислородом, в плазмохимическом процессе идут реакции, которые отсутствуют в процессах роста из тех же предшественников, но смешанных с другими дополнительными газами. Для получения дополнительной информации о возможных реакциях, протекающих в ВЧ-плазме, проведено исследование ‘*in situ*’ химического состава

газовой фазы в ходе горения плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии. Полученные спектры приведены на рис. 3.

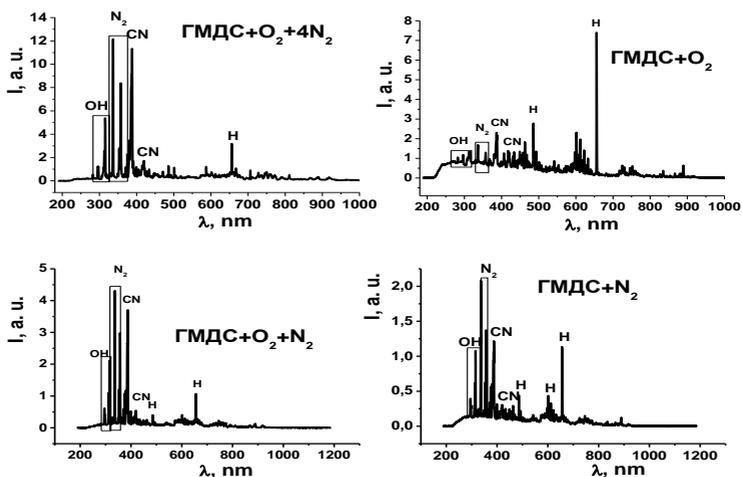


Рис. 3. Оптические спектры эмиссии ГМДС газовых смесей с кислородом и азотом во время горения ВЧ-плазмы

Несмотря на отсутствие в спектрах пиков многих важных соединений, содержащих спектральные линии с кремнием, эти спектры содержат новую информацию. Спектры газовых смесей ГМДС+O₂, ГМДС+N₂, ГМДС+N₂, содержат малоинтенсивный пик азота N₂ и очень интенсивный пик атомарного водорода. Последний может образоваться за счет разложения радикала CH₃* с образованием углерода, который входит в пленку. В спектре плазмы газовых смесей ГМДС+O₂+xN₂ и ГМДС+O₂+xN₂ велика интенсивность пика N₂ и мала интенсивность пика атомарного водорода. Кроме того, спектры азотно-кислородных смесей содержат намного более интенсивный пик CN, который может свидетельствовать об образовании в плазме летучего дициана (CN)₂, что наряду с образованием других летучих продуктов, таких как метан и закись углерода и приводит к сильному уменьшению содержания углеродных компонентов в газовой фазе и, соответственно, в пленках SiC_xN_yO_z.

Кислород обнаруживается в спектрах в виде пика OH^- , интенсивность которого много выше в плазме газовой смеси ГМДС+ O_2 + N_2 . Качественно это соответствует наблюдаемой более высокой концентрации кислорода в пленках.

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

Выводы о структуре пленок проводились на основе данных методов РФА-СИ и КРС-спектроскопии. Изучение слоев оксикарбонитрида кремния, выращенных из ГМДС и ТМДС с помощью КРС-спектроскопии, выявило отсутствие включений примесного графита в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, полученных во всем температурном интервале, только в случае смесей с наименьшим содержанием азота при температуре 973К пленки содержат включения графита с размером ~ 1 нм.

Фазовый состав пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ изучался методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) в Сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения (ФГБУН Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск). На рис. 4 приведены дифракционные картины пленок, выращенных из сложных смесей ГМДС с кислородом и азотом, показывающие существование нанокристаллов в этих пленках.

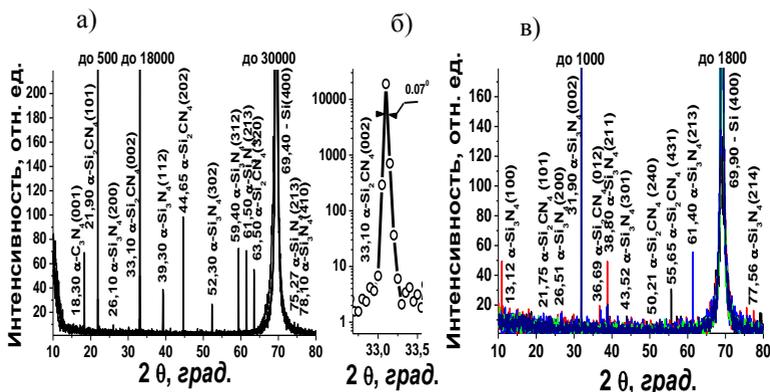


Рис. 4. Дифракционные картины (РФА-СИ) пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из газовых смесей: ГМДС+ O_2 +4 N_2 (а) и б), ГМДС+ O_2 + N_2 - в).

Увеличенное изображение дифракционной линии – б).

Шаг сканирования $\Delta(\theta) = 0.05^\circ$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$

Большинство экспериментальных межплоскостных расстояний d_{hkl} дифракционных линий относится к стандартной фазе α - Si_3N_4 . Кроме того, в спектрах выявлены дифракционные линии, которые по расчетным данным относятся к «богатой кремнием» фазе α - Si_2CN_4 и фазе α - C_3N_4 . Поэтому, можно полагать, что пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенные из газовых смесей ГМДС с кислородом и азотом, являются нанокompозитными, в аморфной части которых внедрены нанокристаллы указанных выше фаз.

Отдельно рассмотрены процессы синтеза пленок карбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ и оксикарбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ с использованием нового кремнийорганического вещества-предшественника метилтрис(диэтиламино)силана, $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$, (МТДЭАС), принадлежащего к классу аминосиланов. Для выращивания указанных пленок использованы исходные газовые смеси МТДЭАС+He и МТДЭАС+ N_2 для синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ и газовые смеси МТДЭАС с дополнительными реагентами кислородом и азотом общего состава МТДЭАС + O_2 + $x\text{N}_2$ для получения пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$. По сравнению с пленками, выращенными из ГМДС и ТМДС, данные пленки имели ряд особенностей.

Существенно выделяется элементный состав пленок, полученных из смеси МТДЭАС+ O_2 + N_2 . Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенные из газовой смеси МТДЭАС+ O_2 + 2N_2 , близки по составу к пленкам SiC_xN_y . Они содержат большее количество углерода при малом содержании кислорода. Пленки, выращенные из газовой смеси МТДЭАС+ O_2 + N_2 , так же содержат до $\sim 60\%$ углерода при низких температурах, но с ростом температуры синтез содержание углерода резко падает, а содержание других элементов растет, в особенности кислорода, что и должно быть, поскольку в этой смеси соблюдается отношение $P_{\text{O}_2}/P_{\text{МТДЭАС}} = 0.2$, т.е. кислорода в два раза больше, чем в смеси МТДЭАС+ O_2 + 2N_2 . Наблюдается тот же эффект, сходный с уменьшением углерода при росте температуры синтеза в пленках из смесей силанов с кислородом и азотом. Поэтому можно предположить, что и в этом случае, при протекании плазмохимического процесса реализуются аналогичные химические реакции, как и при использовании исходных смесей ГМДС+ O_2 + $x\text{N}_2$ и ТМДС+ O_2 + $x\text{N}_2$.

В данной работе были исследованы следующие три основные группы функциональных характеристик пленок оксикарбонитрида кремния: оптические (показатель преломления, коэффициент пропускания, оптическая ширина запрещенной зоны), механические (твердость, модуль Юнга, коэффициент восстановления), диэлектрические (коэффициент диэлектрической проницаемости) а также в отдельном случае, фотолюминесцентные. При этом наиболее подробно изучены оптические свойства. Основные результаты исследований функциональных свойств оксикарбонитрида кремния и карбонитрида кремния, проведенных в ходе этой работы, сведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Свойства пленок, получаемых из различных газовых смесей

Исходная газовая смесь	Изменение в интервале 373-973К	Ег. эВ в интервале 373-973К	Коэффициент пропускания, % в УФ, видимой области и ближнем ИК	Твердость, ГПа в интервале 373-973К	Модуль Юнга ГПа 373-973К	Диэлектр. прониц. ϵ
ГМДС+ O ₂ +N ₂	1,50–1,95	4,6–5,4	98	2,5-20,4	40-201,5	3-4
ГМДС+ O ₂ +3N ₂	1,50-1,92	3,5-5,6	99,7			3,7-4,2
ГМДС+ O ₂ +4N ₂	1,49-1,99	4,4-5,4	92-99,9			2,7-4,8
ТМДС+ O ₂ +N ₂	1,62-2,15	5,4-1,5	92-98			5,4-6,2
ТМДС+ O ₂ +3N ₂	1,49-1,98	4,2-5,2	94-99			
ТМДС+ O ₂ +4N ₂	1,6-1,99	4,4-5,4	92-99			
МТДЭАС+ O ₂ +N ₂	1,5-2,21	2,9-0,7	95%, кроме T=973К			
МТДЭАС+ O ₂ +2N ₂	1,5-1,93	2,5-4,5	91%, кроме T=973К			
МТДЭАС+ N ₂	1,5-1,93	2,9-0,9	98-60	0,47-5,7	9-60	4,4-6,3
МТДЭАС+ He	1,5-2,21	2,8-0,7	98-36	0,53-7	12-72	

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые плазмостимулированные процессы газофазного химического осаждения пленок гидрогенизированного

оксикарбонитрида кремния из исходных веществ-предшественников: 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$, 1,1,3,3-тетраметилдисилазана $[\text{HSi}(\text{CH}_3)_2]_2\text{NH}$ и впервые синтезированного метилтрис(диэтиламино)силана $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ в смесях с кислородом и азотом в температурном интервале 373-973К. Установлены зависимости изменения химического состава и строения указанных пленок от основных параметров процесса синтеза (природа предшественника, температура подложки, парциальные давления компонентов исходной газовой смеси).

2. Разработаны новые плазмостимулированные процессы газофазного химического осаждения пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из исходных веществ-предшественников в смесях с кислородом и азотом в температурном интервале 373-973К. Установлены зависимости изменения химического состава и строения указанных пленок от основных параметров процесса синтеза (природа предшественника, температура подложки, парциальные давления компонентов исходной газовой смеси).
3. Обнаружено, что в указанных процессах изменение соотношения потоков N_2 и O_2 и температуры синтеза позволяет варьировать содержание углерода в пленках в широких пределах, что ранее не наблюдалось в сходных процессах. На основании этих исследований предложен способ регулирования содержания углерода в получаемых пленках оксикарбонитрида кремния.
4. На основе проведенного изучения химического состава газовых смесей методом «*in situ*» оптической эмиссионной спектроскопией предположено, что сильное уменьшение содержания углерода в газовой фазе протекает в зоне роста за счет образования в ВЧ-плазме летучего дициана $(\text{CN})_2$. Предложен возможный механизм протекания химических реакций в ВЧ-плазме, ведущих к образованию летучего дициана.
5. Методами РФА-СИ и КРС-спектроскопией впервые установлено, что пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния являются нанокompозитными, в аморфной части которых распре-

делены нанокристаллы, принадлежащие фазам: α - Si_3N_4 , графита и расчетным фазам α - $\text{Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$, где $x=0, 1, 2, 3$.

6. Изучены некоторые важные физико-химические свойства полупроводящих пленок оксикарбонитрида кремния, установлена их связь с изменением химического состава и строения пленок. Низкотемпературные пленки (373-723К), имеющие интервал изменения показателя преломления от 1,5 до 1,9, оптическую ширину запрещенной зоны от 2,5 до 5,6 эВ, величину диэлектрической постоянной от 2,7 до 5,4 и микротвердость до 15 ГПа, могут использоваться в микро- и нанoeлектронике.
7. Особенностью пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, выращенных из газовых смесей ГМДС и ТМДС с кислородом и азотом, является то, что и низкотемпературные, и высокотемпературные пленки обладают высоким коэффициентом оптического пропускания в УФ, видимой и ИК-областях спектра. Кроме того, высокотемпературные пленки характеризуются изменением показателя преломления от 1,9 до 2,2, твердостью, равной 18 – 20 ГПа, высоким модулем Юнга до 201,5 ГПа и могут быть использованы как перспективные прозрачные и твердые покрытия в оптоэлектронике, фотонике и солнечной энергетике.
8. Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{-H}$ являются светоизлучающим материалом с фотолуминесценцией на длине волны 430 нм. Это делает их перспективными для применения в оптоэлектронике и в качестве защитных антиотражающих покрытий.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р. Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. Часть I. Химический и фазовый состав // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 5. С. 749-758.
2. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Румянцев Ю.М., Юшина И.В., Шаяпов В.Р., Кичай В.Н. Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. Часть II. Физико-химические и функциональные свойства. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 6. С. 837-845.

3. Fainer N.I., Plekhanov A.G., Golubenko A.N., Rumyantsev Yu.M., Rakhlin V.I., Maximovski E.A., Shayapov V.R. PECVD Synthesis of Silicon Carbonitride Layers Using Methyltris(diethylamino)silane as the New Single-Source Precursor // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2015. V. 4. P. N3153-N3163.
4. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Хомяков М.Н., Максимовский Е.А., Румянцев Ю.М. Влияние условий синтеза нанокompозитных пленок оксикарбонитрида кремния на их состав и механические свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 166-173.
5. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р. Структура и элементный состав прозрачных нанокompозитных пленок оксикарбонитрида кремния // Журнал структурной химии. 2017. Т. 58, № 1. С. 125-132.
6. Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Юшина И.В., Рахманова М.И. Фазовый состав и физико-химические свойства прозрачных нанокompозитных пленок оксикарбонитрида кремния. // Журнал структурной химии. 2016. Т. 57, № 6. С. 1249-1256.
7. Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Голубенко А.Н., Плеханов А.Г., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р., Кузнецов Ф.А. Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ для опто – и наноэлектроники – стендовый доклад // Сборник тезисов Второго семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы, 14-16 июня 2011 г., Новосибирск, Россия. С. 61.
8. Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Голубенко А.Н., Плеханов А.Г., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р., Кузнецов Ф.А. Пленки гидрогенизированных оксикарбонитридов кремния – перспективные материалы опто – и наноэлектроники. // Кремний-2011. VIII-я Международная конференция и VII –я Школа молодых ученых и специалистов. Тезисы докладов. Москва, 05-08 июля, 2011. С. 259.
9. Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Голубенко А.Н., Плеханов А.Г., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р., Кузнецов Ф.А. Слои гидрогенизированных оксикарбонитридов кремния – перспективные материалы нано- и оптоэлектроники. // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург, 06-10 февраля 2012. С. 191-192.
10. Fainer N.I., Golubenko A.N., Rumyantsev Yu.M., Plekhanov A.G., Maximovskii E.A., Shayapov V.R., Kuznetsov F.A. The high transparent in UV,

visible and IR regions of spectra silicon oxycarbonitride films prepared by r.f. plasma using mixture of organic-silicon precursor with N₂ and O₂. // Program and Abstract book of school-conference APAM «Films and Structure for Innovative Applications», 27 -30 August 2012, Novosibirsk. P. 151-154.

11. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р., Кузнецов Ф.А. Пленки оксикарбонитрида кремния: синтез, химический состав и свойства. // Программа и сборник тезисов «Третий семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. 2013, Иркутск, турбаза Тойнак, 23-27 июня: ИНХ СО РАН. С. 41.
12. Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А. Использование тетраметилдисилазана в сложных газовых смесях в качестве исходного вещества для получения пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. // Программа и сборник тезисов «Третий семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы. 2013, Иркутск, турбаза Тойнак, 23-27 июня: ИНХ СО РАН. С. 49. – *устный доклад*.
13. Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А. Синтез гидрогенизированных пленок оксикарбонитрида кремния — перспективных материалов для нано- и оптоэлектроники. // Тезисы докладов школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвящённой памяти профессора С.В. Земскова. 2013, 30 сентября-4 октября, Новосибирск. С. 86. – *устный доклад*.
14. Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р., И.В. Юшина. Получение пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из сложных газовых смесей тетраметилдисилазана с кислородом и азотом. // Тезисы докладов 9-го семинара СО РАН-УрОРАН «Термодинамика и материаловедение», посвященного памяти академика Ф.А. Кузнецова. 30 июня – 4 июля 2014 г, Новосибирск. С. 102. – *устный доклад*.
15. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р., Юшина И.В.. Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния – перспективные материалы для опто – и наноэлектроники. // Тезисы докладов X Конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе, посвященной памяти Ф.А. Кузнецова. Иркутск, 7-12 июля 2014г. С. 131 – *стендовый доклад*.
16. Плеханов А.Г., Файнер Н.И. Румянцев Ю.М., И.В. Юшина Высокопрозрачные в спектральной области 180-3500 нм пленки SiC_xN_yO_z, синтезированные из тетраметилдисилазана в смесях с азотом и кислородом. //

Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». 29 июня – 5 июля 2015 г., г. Улан-Удэ. Ч. 2 - Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. С. 101-102. – *стендовый доклад*.

17. Файнер Н.И., Плеханов А.Г., Голубенко А.Н, Ю.М. Румянцев. Получение прозрачных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ плазмохимическим разложением летучего тетраметилдисилазана. // Тезисы докладов 10-й Всероссийской конференции с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 7-11 сентября 2015 г. Санкт-Петербург. С. 29. – *устный доклад*.
18. Плеханов А.Г. Оптические и фотолюминесцентные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, полученных из смесей тетраметилдисилазана с азотом и кислородом // Тезисы докладов Школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM, 5-9 октября 2015, Новосибирск. С.75 – *устный доклад*.

ПЛЕХАНОВ Александр Георгиевич

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК
ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО ОКСИКАРБОНИТРИДА
КРЕМНИЯ ИЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
В СМЕСЯХ С АЗОТОМ И КИСЛОРОДОМ**

Автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 11.09.2017

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 338
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090