

УДК 543.429.22:543.424.2

СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ПЛЕНКАХ $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ПАРОВ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА**В.Р. Шаяпов, В.А. Надолинный, С.И. Кожемяченко, Ю.М. Румянцев, Н.И. Файнер***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: shayapov@niic.nsc.ru

Статья поступила 15 января 2015 г.

Методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса исследованы парамагнитные центры в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$, полученных плазмохимическим осаждением из паров гексаметилдисилазана. Обнаружено, что в пленках присутствуют оборванные связи на атоме углерода, причем их концентрация значительно увеличивается с ростом температуры осаждения. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света определена область температур осаждения, внутри которой пленки содержат кластеры углерода. Установлено сходство в свойствах пленок, синтезированных при высоких температурах осаждения, и пленок, изначально осажденных при низких температурах и затем подвергнутых отжигу. Результаты исследований интерпретированы с использованием известных данных о составе и структуре пленок, а также имеющихся в литературе представлений.

DOI: 10.15372/JSC20150607

Ключевые слова: PECVD, пленки, электронный парамагнитный резонанс, гексаметилдисилазан, оборванные связи, кластеры углерода.

ВВЕДЕНИЕ

В течение многих лет широко изучаются пленки и покрытия, получаемые в процессах плазмохимического осаждения из газовой фазы кремнийорганических соединений. В таких процессах в качестве исходных веществ применяются кремнийорганические соединения классов органосилазанов, органосиланов, органосилоксанов [1–3]. В зависимости от применяемых условий осаждения пленки могут быть органическими (полимероподобными) [4, 5] или неорганическими композитными материалами [6, 7]. Плазмохимические полимероподобные пленки перспективны как диэлектрические материалы, имеющие низкое значение диэлектрической проницаемости, оптические покрытия, материалы для химических сенсоров, гидрофобные покрытия, мембраны для разделения газов [2, 8–10]. Неорганические композитные пленки обладают высокой твердостью, износостойкостью и применяются как защитные покрытия деталей, работающих в условиях высоких температур, больших механических нагрузок [11, 12].

Н.И. Файнер и Ю.М. Румянцев провели широкие исследования химического и фазового состава, свойств пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$, полученных из летучего кремнийорганического соединения гексаметилдисилазана (ГМДС) в процессе химического осаждения из газовой фазы с активацией плазмой высокочастотного разряда [13–17]. Тем не менее вопросы о существовании и типах дефектов, в том числе оборванных связей в пленках, остались практически неизученными. Мощным экспериментальным физическим методом изучения дефектов в виде парамагнитных центров (свободных радикалов) является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.

нанса (ЭПР). Метод ЭПР использовался для изучения материалов системы Si—C—N, полученных путем пиролиза полимеров [18, 19], магнетронного распыления [20], плазмохимического осаждения [21]. Хорошо изучены парамагнитные центры в пленках, полученных полимеризацией в плазме органических соединений [22—24], рассмотрено влияние хранения пленок на воздухе и термической обработки на оборванные связи в них [25, 26]. Тем не менее в этих и других подобных работах не изучались методом ЭПР пленки, полученные осаждением из плазмы органосилазанов.

Целью настоящей работы является изучение методами спектроскопии ЭПР и комбинационного рассеяния света (КРС) структурных дефектов в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$, полученных в плазме высокочастотного разряда из паров ГМДС. В работе решались следующие задачи: изучение типов и концентраций оборванных связей в пленках, полученных при разных температурах осаждения (200—700 °С); определение области температур осаждения, внутри которой в пленках обнаруживаются кластеры углерода; выявление роли отжига в образовании оборванных связей на атомах углерода и кластерах углерода.

Результаты исследований интерпретированы с использованием известных данных о составе и структуре пленок, а также имеющихся в литературе представлений.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$ синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы с активацией плазмой высокочастотного разряда (PECVD) в горизонтальном кварцевом реакторе [27]. Энергию высокочастотного разряда частотой 13,56 МГц подавали в зону роста с помощью индуктора. В качестве исходного вещества использовали ГМДС $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{—HN—Si}(\text{CH}_3)_3$, содержащий все необходимые для синтеза пленок Si—C—N—H атомы — кремний, углерод, азот и водород. Это соединение разлагается при температуре выше 1000 °С, поэтому при получении из него пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$ обычно применяется плазмохимический метод синтеза. В качестве плазмообразующего газа использовали гелий, который подавали в реактор через отдельный вход, геометрически удаленный от входа исходного вещества. Остаточное давление воздуха в реакторе после откачки — $6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., рабочее давление — $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Осаждение пленок проводили на подложки из кварцевого стекла размером 5×10 мм. Все процессы проводились при изменении температуры осаждения и сохранении других параметров без изменения. Заданную температуру обеспечивали с помощью резистивной печи общего нагрева и поддерживали цифровым терморегулятором с точностью 1 °С. Весь используемый диапазон температур находился в интервале от 200 до 700 °С.

Спектры ЭПР получены на спектрометре E-109 (Varian). Концентрации парамагнитных центров рассчитаны с использованием $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в качестве эталона и приблизительных оценок объема пленок. Количество парамагнитных центров в исследуемом образце рассчитывали по формуле [28]

$$N_x = \frac{n_{\text{et}} A_x g_{\text{et}}^2 S_{\text{et}} (S_{\text{et}} + 1)}{A_{\text{et}} g_x^2 S_x (S_x + 1)},$$

где N_x — количество парамагнитных центров в исследуемом образце; n_{et} — количество парамагнитных центров в используемом эталоне; A_x — суммарная площадь спектра поглощения исследуемого центра; A_{et} — суммарная площадь спектра поглощения эталона; g_{et} — g -фактор эталона; g_x — g -фактор исследуемого центра; S_{et} — электронный спин эталона, используемого в качестве эталона; S_x — электронный спин исследуемого центра. Концентрация парамагнитных центров в объеме образца равна $n_x = N_x / V_x$, где V_x — объем образца.

Спектры КРС получены на спектрометре SPEX Triplemate (SPEX Industries). КРС возбуждали излучением Ar-лазера с длиной волны 488 нм, спектры регистрировали при комнатной температуре.

Интерпретация спектров ЭПР пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$

Температура осаждения, °С	Толщина пленки, нм	g-фактор	Ширина линии ΔH , Гс	Концентрация парамагнитных центров, см^{-3}
200	1800	2,00265	7,9	$\approx 1 \cdot 10^{16}$
400	619	2,0027	4,57	$\approx 8 \cdot 10^{18}$
700	329	2,0027	2,45	$\approx 8 \cdot 10^{18}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам ранее опубликованных исследований [13—17] пленки можно разделить на полимероподобные и композитные неорганические. Полимероподобные пленки формируются при температурах осаждения ниже 400 °С, неорганические — выше этой температуры.

Спектры ЭПР получены для образцов, синтезированных при 200, 400 и 700 °С. Результаты их обработки приведены в таблице. Найденные величины g-фактора позволяют утверждать, что парамагнитные центры в данном случае обусловлены оборванными связями на атоме углерода [29]. Из таблицы видно, что для пленок, полученных при температурах осаждения 400 и 700 °С, имеет место значительное увеличение концентрации оборванных связей на углероде по сравнению с образцом, полученным при 200 °С.

Рассмотрим возможные причины наблюдаемых закономерностей. Малое количество оборванных связей в случае низкотемпературной пленки можно объяснить их пассивацией водородом, а также особенностями окисления после извлечения пленки из реактора на воздух [30]. Для полимероподобных пленок концентрация свободных радикалов на поверхности определяет концентрацию кислорода и воды, входящих в пленку при извлечении на воздух. Хемосорбция кислорода играет ключевую роль в окислении полимероподобной плазмохимической пленки, при этом большая часть кислорода локализуется в приповерхностном слое, что наблюдалось для рассматриваемого случая в [16]. Обнаружено, что примесь кислорода распределена неравномерно, наблюдается картина, типичная для диффузии. Таким образом, в течение довольно большого времени могут сохраняться остаточные оборванные связи, находящиеся глубже в материале пленки [26]. Влияние окисления на концентрацию парамагнитных центров в пленках позволят выявить специальные кинетические исследования [25]. Помимо этого фактора большое значение в образовании оборванных связей, независимо от температуры осаждения, имеет действие ультрафиолетового излучения плазмы [23] на растущую пленку. В нашем случае УФ излучение создается непрерывным спектром испускания молекулярного водорода, что видно в эмиссионных спектрах плазмы (рис. 1).

При повышении температуры осаждения пленка подвергается пиролизу с выходом водорода и простых углеводородов [4], так как плазма ГМДС состоит из множества кремнийорганических компонентов [31], которые адсорбируются на поверхность растущей пленки. Естественно, что в силу особенности химического строения ГМДС, выход водорода должен сопровождаться формированием оборванных связей на атоме углерода. Указанный механизм образования оборванных связей на углероде согласуется с уменьшением объема (усадкой) при росте пленок, обнаруженным по появлению заметных ростовых на-

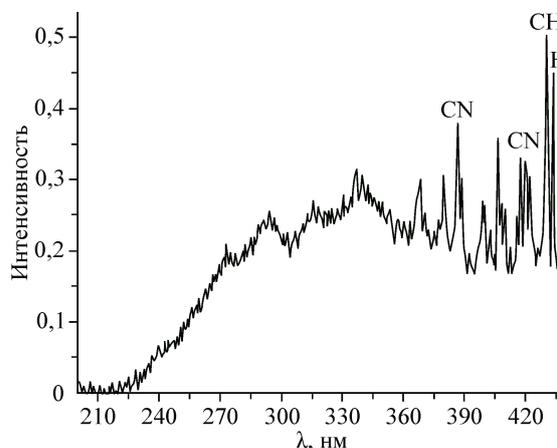


Рис. 1. Фрагмент эмиссионного спектра плазмы ГМДС. Все необозначенные полосы и континуум 240—360 нм относятся к испусканию молекулярного водорода

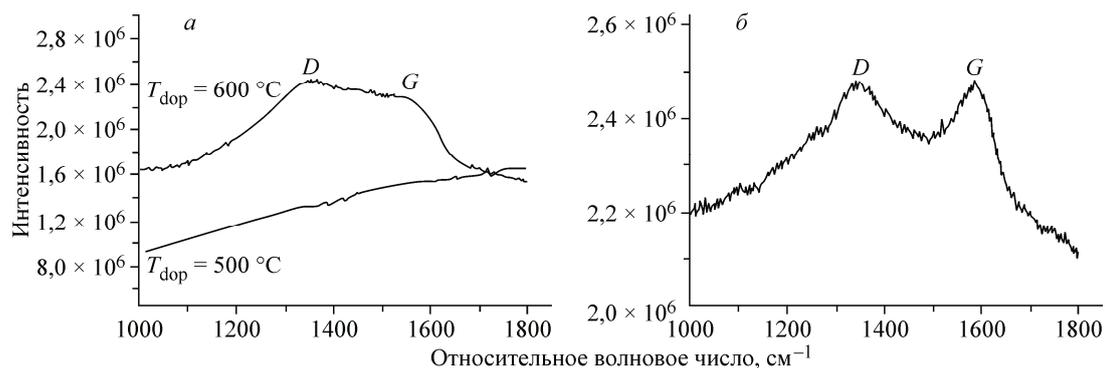


Рис. 2. Спектры КРС образцов: полученных при 500 и 600 °С (а), полученного при 200 °С и отожженного при 700 °С в течение 2 ч (б)

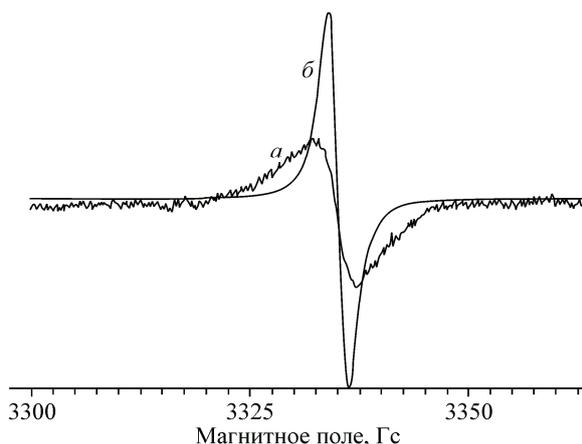
пряжений растяжения в пленках [32]. Отметим, что формирование больших концентраций оборванных связей на атоме углерода хорошо известно в технологии получения керамики Si—C—N путем пиролиза полиорганосилазанов [19, 33]. Как правило, это явление приводит к образованию кластеров фазы углерода [19], что ранее также было обнаружено в наших пленках [17]. Спектры КРС показывают, что кластеризация углерода происходит в пленках, полученных при температурах 600 °С и выше, а при более низких температурах спектры КРС не имеют каких-либо особенностей (рис. 2, а). Характерные пики *D* и *G* [34, 35] на спектрах КРС указывают на образование кластеров, которые, согласно [36], увеличиваются с ростом температуры осаждения от 1,5 до 4 нм. На рис. 2, а спектры КРС представлены только для двух температур, соответствующих интервалу, внутри которого вид спектра кардинально изменяется. Важно отметить, что спектры пленок, полученных при любых температурах ниже 500 °С, не имеют каких-либо особенностей, в то время как спектры пленок, осажденных при любых температурах выше 600 °С, всегда содержат пики *D* и *G*. В пользу предложенного выше механизма образования кластеров говорит тот факт, что они возникают не только при синтезе, но и при отжиге низкотемпературных пленок, в которых изначально таких кластеров не было. В качестве примера можно рассмотреть спектр КРС образца, синтезированного при 200 °С и отожженного при температуре 700 °С в течение 2 ч в атмосфере инертного газа (см. рис. 2, б). Здесь также видны характерные пики *D* и *G*. Кроме того, исследования, проведенные методом спектроскопии КРС *in situ*, показывают увеличение доли и размера кластеров углерода с увеличением температуры и времени отжига пленок, изначально содержащих эти кластеры [17].

При наличии кластеров углерода спектры ЭПР будут обусловлены в основном оборванными связями на атомах углерода, принадлежащих границам этих кластеров [19]. Таким образом, обнаружение оборванных связей на атоме углерода и его кластеров являются признаками одного и того же явления. Концентрация парамагнитных центров в образцах, полученных при 400 и 700 °С, практически одинакова по причине замыкания оборванных связей из-за появления кластеров углерода.

Несмотря на большую концентрацию оборванных связей в пленках, содержание кислорода в них тем не менее весьма мало (типично 1—4 ат.%). Это является следствием того, что при высоких температурах формируется плотный твердый неорганический материал карбонитрид кремния SiC_xN_y, в котором диффузия кислорода и воды затруднена. Такие материалы рассматриваются как твердые защитные покрытия, способные работать в окислительной атмосфере при довольно высоких температурах [7, 11, 12].

Для сопоставления изменений, характерных для разных способов получения неорганического материала Si—C—N, осаждения при высокой температуре и отжига при этой же температуре, получен спектр ЭПР упомянутого выше образца, синтезированного при 200 °С, после отжига при температуре 700 °С в течение 2 ч (рис. 3). Данный способ получения пленки Si—C—N, по сути, аналогичен тому, что применяется в технологии высокотемпературной об-

Рис. 3. Влияние отжига на вид спектров ЭПР: спектр образца, полученного при 200 °С (измеренный сигнал для наглядности увеличен в 10 раз) (а); спектр этого же образца после отжига при 700 °С в течение 2 ч (б)



работки (пиролиза) полиорганосилазанов [18, 19, 33]. На рис. 3 видно, что при отжиге пленки, полученной при 200 °С, происходит изменение характера спектра ЭПР: концентрация оборванных связей на атоме углерода при отжиге возрастает. К сожалению, расчет концентрации парамагнитных центров в данном случае оказался невозможным, так как пленка после отжига отслоилась и присутствовала на подложке в виде отрывочных фрагментов, объем которых нельзя было определить точно. Таким образом, показано сходство процессов синтеза при заданной температуре и отжига низкотемпературных пленок при этой же температуре с точки зрения формирования оборванных связей на атоме углерода.

В [17] установлены характерные изменения в типах химических связей и увеличение кристалличности пленок в результате отжига. Показано, что в результате отжига исчезают связи, содержащие атомы водорода, а также происходит увеличение размеров нанокристаллов в пленках от нескольких нанометров до 100 нм. Таким образом, можно отметить общность двух путей получения карбонитрида кремния из ГМДС — синтеза при высоких температурах и отжига при таких же температурах низкотемпературных пленок. Кроме того, оба эти пути имеют много общего в исследованных свойствах с процессами получения массивной керамики Si—C—N методом пиролиза полимеров.

Ширина линий поглощения на спектрах ЭПР уменьшается с ростом температуры осаждения, что обусловлено, по-видимому, наличием в пленках, полученных при низких температурах, неразрешенного спектрометром сверхтонкого взаимодействия парамагнитных центров с протонами, так как водород содержится в таких пленках в заметном количестве [14, 15]. В то же время пленки, полученные при высоких температурах, практически не содержат водорода [15, 17]. Подобное явление также описано в [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование типов и концентрации парамагнитных центров в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$, полученных при разных температурах осаждения и подвергнутых отжигу. Обнаружен рост концентрации оборванных связей на атоме углерода почти на три порядка по величине при увеличении температуры осаждения. Это связано с ростом глубины преобразования (отщепления водорода) растущей пленки в процессе синтеза. Высокая концентрация оборванных связей на атоме углерода при высоких температурах осаждения способствует формированию кластеров фазы углерода, дающих характерные пики на спектрах КРС.

Установлено сходство в свойствах пленок, синтезированных при высоких температурах осаждения, и пленок, изначально осажденных при низких температурах и затем подвергнутых отжигу. При отжиге происходит значительный рост концентрации оборванных связей на атоме углерода, а также образование кластеров фазы углерода, которых не было в образце до отжига. Этот факт, наряду с установленными ранее характерными изменениями в типах химических связей и увеличением кристалличности в результате отжига, может рассматриваться как проявление механизма формирования карбонитридных пленок при высоких температурах осаждения, подобного пиролизу. Пленка образуется за счет преобразований на подложке, идущих с выходом водорода и формированием новых связей Si—C, Si—N, кластеров фазы углерода и нанокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulou S., Brizoual L., Miska P., de Poucques L., Bougdira J., Belmahi M.* // Surf. Coat. Technol. – 2012. – **208**. – P. 46 – 50.
2. *Tu H.-E., Chen Y.-H., Leu J.* // J. Electrochem. Soc. – 2012. – **159**. – P. G56 – G61.
3. *Tajima I., Yamamoto M.* // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. – 1987. – **25**. – P. 1737 – 1744.
4. *Wróbel A.M., Kryszewski M.* // Progr. Colloid Polym. Sci. – 1991. – **85**. – P. 91 – 101.
5. *Gerstenberg K. W.* // Colloid Polym. Sci. – 1990. – **268**. – P. 345 – 355.
6. *Chen L.-Y., Hong F.C.-N.* // Appl. Phys. Lett. – 2003. – **82**. – P. 3526 – 3528.
7. *Wagner N.J., Gerberich W.W., Heberlein V.R.* // Plasma Process. Polym. – 2007. – N. 4. – P. S946 – S951.
8. *Kim D.S., Kang M.H., Rohatgi A., Davies M., Hong J., Jakubowska-Okoniewski G., Ebong A.U.* // Silicon carbonitride antireflective coating, US patent 2010/0186811 A1, 2010.
9. *Kafrouni W., Rouessac V., Julbe A., Durand J.* // Appl. Surf. Sci. – 2010. – **257**. – P. 1196 – 1203.
10. *Carvalho A.T., Carvalho R.A.M., Silva M.L.P., Demarquette N.R.* // Mat. Res. – 2006. – **9**. – P. 9 – 13.
11. *Ivashchenko L.A., Ivashchenko V.I., Porada O.K., Dub S.M., Skrinkii P.L., Ushakov M.V., Karpets M.V., Stegnii A.I., Grishnova L.A.* // Powder Metall. Met. Ceram. – 2007. – **46**, N 11-12. – P. 543 – 549.
12. *Kim K.-S., Han K.-B., Chung G.-S.* // Phys. B. – 2010. – **405**. – P. 513 – 516.
13. *Hoffmann P.S., Fainer N.I., Baake O., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Trunova V.A., Klein A., Pollakowski B., Beckhoff B., Ensinger W.* // Thin Solid Films. – 2012. – **520**. – P. 5906 – 5913.
14. *Шаяпов В.Р., Румянцев Ю.М., Файнер Н.И., Аюпов Б.М.* // Журн. физ. химии. – 2012. – **86**, № 11. – С. 1841 – 1846.
15. *Файнер Н.И.* // Журн. общ. химии. – 2012. – **82**, № 1. – С. 47 – 56.
16. *Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Кузнецов Ф.А., Кеслер В.Г., Кириенко В.В., Хан Баошан, Лю Ченг.* // Физ. химия стекла. – 2005. – **31**, № 4. – С. 573 – 580.
17. *Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л.* // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – **9**. – С. 871 – 877.
18. *Erdem E., Mass V., Gembus A., Schulz A., Liebau-Kunzmann V., Fasel C., Reidel R., Eichel R.A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – **11**. – P. 5628 – 5633.
19. *Andronenko S.I., Misra S.K., Stiharu I.* // J. Appl. Phys. – 2006. – **99**. – P. 113907-1-5.
20. *Tomasella E., Spinelle L., Bousquet A., Rebib F., Dubois M., Eypert C., Gaston J.P., Cellier J., Sauvage T.* // Plasma Process. Polym. – 2009. – **6**. – P. S11 – S16.
21. *Kobayashi K., Ide T.* // Thin Solid Films. – 2010. – **518**. – P. 3305 – 3309.
22. *Yasuda H., Hsu T.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1977. – **15**. – P. 81 – 97.
23. *Ясуда Х.* Полимеризация в плазме. – М.: Мир, 1988.
24. *Oldfield F.F., Cowan D.L., Yasuda H.K.* // Plasmas and Polymers. – 2000. – **5**. – P. 235 – 253.
25. *Kuzuya M., Ishikawa M., Noguchi A., Ito H., Kamiya K., Kawaguchi T.* // J. Mater. Chem. – 1991. – **1**, N 3. – P. 387 – 391.
26. *Jiang H., Grant J.T., Enlow J., Su W., Bunning T.J.* // J. Mater. Chem. – 2009. – **19**. – P. 2234 – 2239.
27. *Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А.* // Физ. химия стекла. – 2009. – **35**, № 3. – С. 351 – 364.
28. *Верц Дж., Болтон Дж.* Теория и практические приложения метода ЭПР. – М.: Мир, 1975.
29. *Barklie R.C.* // Diamond Relat. Mater. – 2001. – **10**. – P. 174 – 181.
30. *Wróbel A.M.* // J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. – 1985. – **22**, N. 8. – P. 1089 – 1100.
31. *Зынь В.И., Потапов В.К., Штеренберг А.М.* // Химия высоких энергий. – 1986. – **20**, № 1. – С. 76 – 81.
32. *Shayapov V.R., Rumyantsev Yu.M., Dzyuba A.A., Ayupov B.M., Fainer N.I.* // Appl. Surf. Sci. – 2013. – **265**. – P. 385 – 388.
33. *Trassl S., Motz G., Rössler E., Ziegler G.* // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – **85**, N 1. – P. 239 – 244.
34. *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. – 2001. – **64**. – P. 075414-1-13.
35. *Bhattacharyya A.S., Mishra S.K.* // J. Raman Spectr. – 2010. – **41**. – P. 1234 – 1239.
36. *Baake O., Fainer N.I., Hoffmann P., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M., Trunova V.A., Klein A., Ensinger W., Pollakowski B., Beckhoff B., Ulm G.* // Nucl. Instrum. Meth. A. – 2009. – **603**. – P. 174 – 177.