

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ГАЗОФАЗНЫЙ ПРОЦЕСС ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ ЛЕТУЧИХ СИЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

Т.П. Смирнова, А.М. Бадалян, В.О. Борисов, Л.В. Яковкина

*Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 3. trend@che.nsk.su*

В.В. Каичев, А.Н. Шмаков

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5.*

Карбонитрид кремния представляет собой уникальный композитный материал, в котором сочетаются лучшие свойства нитрида углерода и нитрида кремния. Слои этого многофункционального материала могут использоваться как упрочняющие или защитные покрытия, а также как материалы с варьируемой шириной запрещенной зоны и как диффузионные маски в технологиях полупроводниковых устройств.

Слои тройного соединения Si-C-N обычно получают либо методом газофазного химического осаждения (ГХО), когда поток реагентной газовой смеси испытывает химические превращения на подложке при больших температурах синтеза $T_{п} \approx 1300$ К, либо при относительно низких температурах с помощью разнообразных физических методов распыления – ионного, электронного, магнетронного. При использовании физических методов распыления трудно достигать высокого качества осаждаемых слоев, а в методах ГХО, кроме высоких температур, зачастую используются взрывоопасные смеси моносилана и метана с водородом, азотом или аммиаком, что представляет известные трудности с технологической точки зрения. Альтернативой упомянутым методам может служить газофазный плазмохимический процесс осаждения пленок карбонитрида кремния из летучих кремнийорганических предшественников, содержащих в своей молекуле кремний, азот и углерод. В настоящее время выбор таких соединений невелик – это, в основном, силазаны (гексаметилдисилазан и гексаметилциклотрисилазан) [1, 2], в молекулах которых соотношение азота к кремнию $[N]/[Si]$ составляет 0,5 и 1,0, соответственно, что недостаточно для синтеза стехиометрических пленок с химическим составом, близким к нитриду кремния ($[N]/[Si] = 1,33$).

На наш взгляд, более перспективными реагентами-предшественниками для получения слоев нитрида и карбонитрида кремния являются относительно недавно синтезированные силильные производные несимметричного диметилгидразина (НДМГ), такие как диметил(2,2-диметилгидразино)силан, $(CH_3)_4SiN_2H_2$ (ДМДМГС) и диметилбис(2,2-диметилгидразино)силан, $(CH_3)_2Si[NHN(CH_3)_2]_2$ (ДМ-бис-ДМГС). Эти соединения являются молекулярными предшественниками карбонитрида кремния, так как, в отличие от известных исходных веществ, они содержат в своих молекулах все необходимые химические связи: Si-N, Si-C и C-N. Причем, соотношение $[N]/[Si]$ для ДМДМГС и ДМ-бис-ДМГС составляет 2 и 4, соответственно.

Для синтеза пленок карбонитрида кремния использован разработанный нами метод плазмохимического осаждения из газовой фазы в схеме с удаленной плазмой (УПГХО) [3], который является модификацией известного процесса PE CVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). В основе нашего метода лежит превращение паров молекулярных предшественников при взаимодействии их с возбужденными атомами газов-носителей (He, H₂) и последующее их осаждение на поверхности твердой подложки с образованием нанокompозитных слоев. Схема УПГХО-реактора изображена на рис.1.

Плазма формируется при возбуждении ВЧ-разряда (13,56 МГц) в потоке газа-носителя – гелия или водорода. Пары мономера подаются через отдельный ввод за зоной ВЧ-разряда (X_1) ближе к подложкодержателю (X_2). Пленки осаждаются на подложки из Si, Ge или кварца для ИК, РФЭС и УФ-спектральных исследований, соответственно.

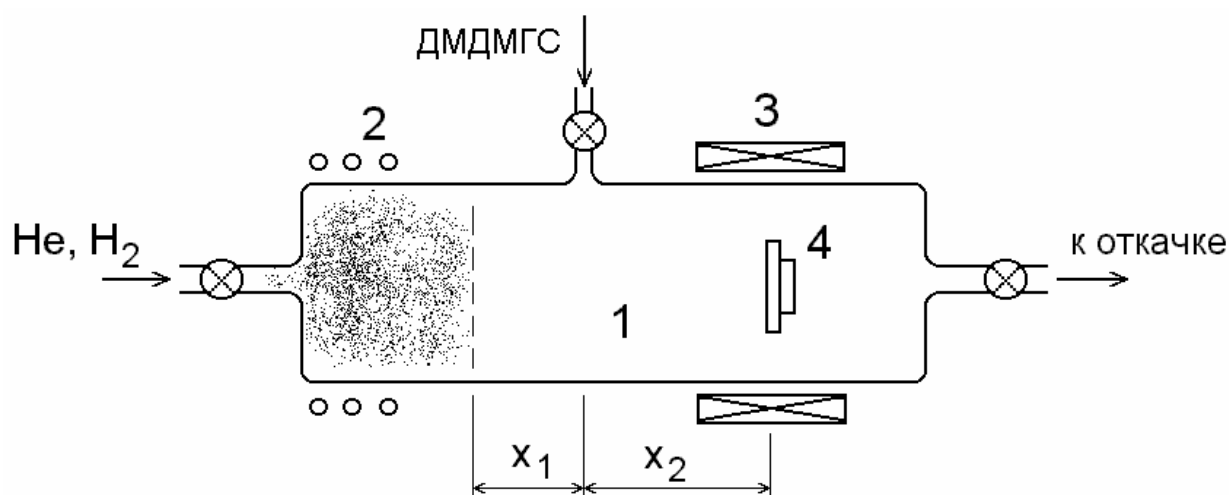


Рис.1. Схема реактора. 1 – зона смешивания исходного вещества и активированного газа, 2 – индуктор, 3 – нагреватель, 4 – подложка.

Условия осаждения пленок следующие: общее давление $P = 200$ Па, температура подложки $T_{\text{п}} = 298 - 873$ К, введенная плотность мощности ВЧ-разряда $W = 0,02$ Втсм⁻³, отношение давления паров мономера к общему давлению смеси $R = 0,5$.

Таким образом, особенностями рассматриваемого процесса является то, что зона возбуждения ВЧ-разряда в реакторе отделена от зоны синтеза, в которой расположена подложка. Летучее вещество-предшественник также вводится на значительном расстоянии от зоны плазмы вниз по потоку и активируется возбужденными плазмой частицами газа-носителя. Более того, для каждого целевого материала используются в качестве предшественников новые кремнийорганические соединения, которые, с фундаментальной точки зрения, определяют новизну механизмов индуцированных химических превращений, а с практической точки зрения, позволяют эффективно достигать новых, необычных свойств пленочных структур.

Для контроля свойств синтезированных пленок нами использовался целый ряд современных физических методов. Толщина пленок и коэффициент преломления измерялись с помощью эллипсометра ЛЭФ-3М ($\lambda = 633$ нм). Скорость роста, рассчитанная как изменение толщины пленки во времени, варьировалась от 150 до 25 нм/мин и уменьшалась с увеличением температуры подложки. Колебательные ИК-спектры пленок регистрировались с помощью Фурье-спектрометра FTIR 8300 Shimadzu, а УФ-, видимые абсорбционные спектры – с помощью спектрофотометра UV-2201 Shimadzu. Рентген-фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) пленок выполнялась на спектрометре VG Microtech с использованием немонахроматического излучения $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ эВ). Для определения химического состояния углерода и азота спектральные линии $\text{C}1s$, $\text{N}1s$ основных уровней подвергались статистическому анализу. Контур линии аппроксимировался симметризованной функцией Дониака-Санджика с вычитанием фона в форме функции Ширли. Микроструктура пленок определялась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифракции синхротронного излучения (ДСИ). Рентгеновские дифрактограммы регистрировались на дифрактометре высокого разрешения Сибирского центра синхротронного излучения. Применялась схема скользящего падения ($\theta \approx 4^\circ$) с вращением образца вокруг нормали к поверхности пленки.

На рис.2 приведены ИК-спектры поглощения пленок, синтезированных в системах с возбужденным гелием и водородом, а также, для сравнения, спектр исходного вещества (кривая 1). Видно, что в пленках, полученных при комнатной и 473 К температурах, в существенной степени сохраняется структура мономера, а увеличение температуры подложки приводит к удалению органических составляющих исходного вещества.

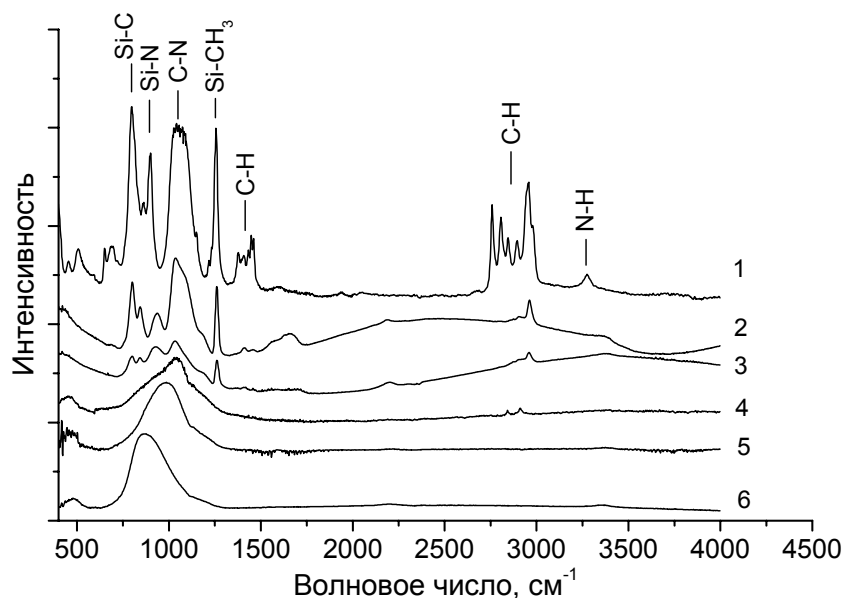


Рис.2. Колебательные спектры исходного соединения (1) и пленок, полученных в системе с активированным гелием при комнатной температуре (2), при $T_{\text{п}} = 473$ (3), 673 (4), 873 К (5) и в системе с активированным водородом при 873 К (6).

Спектры пленок, полученных при температурах подложки $T_{\text{п}} = 673$ и 873 К, состоят из одной широкой асимметричной полосы в интервале $600 - 1200 \text{ см}^{-1}$. В случае $T_{\text{п}} = 873 \text{ К}$ эта полоса аппроксимируется тремя гауссовыми компонентами: для пленок, синтезированных в системе с активированным гелием (спектр 5, рис.1), с максимумами при $960, 1050$ и 1170 см^{-1} , а для пленок, синтезированных в системе с активированным водородом (спектр 6, рис.1), – с максимумами при $870, 1010$ и 1170 см^{-1} . Такой характер спектров, на наш взгляд, является следствием того, что, в случае активированного водорода, протекает энергетически выгодная реакция $=\text{N}-\text{CH}_3 + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_4$, что ведет к разрыву N-C связей. В результате увеличивается вероятность образования карбидной составляющей, и спектральная полоса смещается в область колебаний Si-C связей. Вместе с тем, полоса при 870 см^{-1} занимает промежуточное положение между частотами колебаний Si-C (800 см^{-1}) и Si-N ($900-940 \text{ см}^{-1}$) связей. Отсюда следует, что пленки, полученные в системе с активированным водородом, не являются простой смесью двух известных фаз – карбида и нитрида кремния, – а представляют собой сложное соединение, в котором кремний образует химическую связь как с углеродом, так и с азотом. В случае активированного гелия наблюдается сдвиг полосы в коротковолновую область (спектры 4 и 5, рис. 2), что указывает на уменьшение концентрации Si-C связей.

В хорошем согласии с ИК-спектрами находятся данные РФЭС. Для пленок, полученных в системе с активированным водородом, спектр Si2p состоит из одного пика с максимумом при $101,1 \text{ эВ}$, что является промежуточным значением по сравнению с величинами энергий связи, характерными для Si_3N_4 фазы ($E = 101,6-101,8 \text{ эВ}$) и для SiC фазы ($E = 100,2-100,5 \text{ эВ}$). Линия C1s асимметрична и разлагается на два пика с энергиями $284,5$ и $283,2 \text{ эВ}$. Первый пик соответствует наличию C-N связей, а второй характерен для C-Si. Контур N1s уровня близок к симметричному со слабо выраженным "плечом" при $E = 399,0 \text{ эВ}$, которое может быть обусловлено наличием азота, связанного с углеродом, водородом или кислородом. Энергия связи основной компоненты составляет $397,6 \text{ эВ}$, что характерно для Si-N в нитриде кремния. Существенно другая картина характерна для спектров РФЭС пленок, синтезированных в системе с активированным гелием (рис.3). Основные по интенсивности компоненты при $285,9 \text{ эВ}$ для C1s и при $398,8 \text{ эВ}$ для N1s указывают на образование C-N связей. Слабо интенсивный пик при $E = 283,5 \text{ эВ}$ свидетельствует о незначительном количестве C-Si связей по сравнению с количеством таких же связей в пленках, синтезированных в системе с активированным водородом.

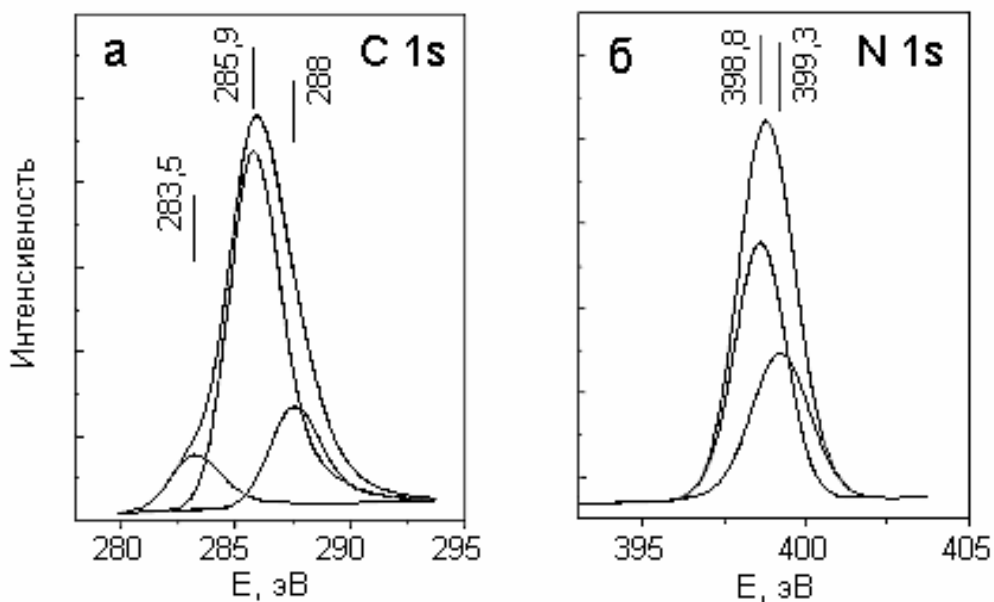


Рис.3. Характерные рентген-фотоэлектронные спектры пленок, синтезированных в системе с активированным гелием при $T_{п} = 673$ К.

Таким образом, материал пленок, синтезированных в системе с активированным водородом, представляет собой соединение типа C-Si-N, в котором преимущественно кремний связан с углеродом и с азотом, но отсутствуют связи C-N. В противоположность этому, в пленках, синтезированных в системе с активированным гелием, отсутствуют связи Si-C, а материал представляет собой соединение типа Si-N-C, где азот связан преимущественно с кремнием и углеродом. В обоих случаях пленки частично гидрированы при $T_{п} < 673$ К.

Детальное изучение морфологии поверхности слоя дает основание полагать, что материал слоя представляет собой аморфную матрицу с включенными микрокристаллами размерами от 0,005 до 1 мкм. Последний факт является причиной появления на рентгеновских дифрактограммах пленок ряда узких рефлексов. Расчет структуры образующейся кристаллической фазы произведен нами с помощью программного пакета "Powder-2" [4]. Оказалось, что вся совокупность обнаруженных дифракционных пиков индицируется тетрагональной структурой с постоянными решетки $a = 9,6$ и $c = 6,4$ Å, что хорошо согласуется с данными РФЭС, в которых выявляется только наличие sp^3 -типа связывания (285,9 и 399,0 эВ) в спектрах C1s и N1s. При наличии sp^2 -гибридных связей на этих спектрах должны были бы наблюдаться "плечи" в области 287 – 288 и 400 эВ, соответственно [5].

Отметим также, что пленки, полученные при $T_{п} = 673 - 873$ К, являются термически стабильными вплоть до температуры отжига 1273 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Besling W. F. A., Goossens A., Meester B., Schoonman J. // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83. P. 544.
2. Смирнова Т. П., Храмова Л. В., Белый В. И., Соловьев А. П., Таранова И. В. // *Высокомолекулярные соединения.* 1984. Т. 30. С. 164.
3. Smirnova T. P., Yakovkina L. V., Yashkin I. L., Sysoeva N. P., Amosov Yu. I. // *Thin Solid Films.* 1994. V. 237. P. 32.
4. Dragoe N. *Powder for Windows 98, version 2.0* (<http://www.chem.t.u-tokyo.ac.jp/appchem/labs/kitazawa/dragoe/>).
5. Chen L. C., Yang C. Y., Bhusari D. M., Chen K. H., Lin M. C., Lin J. C., Chuang T. J. // *Diamond Rel. Mater.* 1996. V. 5. P. 514.