

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

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

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
Файнер Надежда Ильинична

Новосибирск – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1. Пленки гидrogenизированного оксикарбонитрида кремния	11
1.2. Методы синтеза пленок оксикарбонитрида кремния	13
1.3. Использование плазмы в химических процессах	16
1.4. Термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системе Si-C-N-O-(H)	20
1.5. Изучение состава газовой фазы во время горения плазмы	23
1.6. Методы исследования химического состава тонких пленок	24
1.7. Заключение	32
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	33
2.1. Схема установки PECVD	33
2.2. Подготовка подложек к синтезу пленок	34
2.3. Исходные газовые смеси	35
2.4. Изучение <i>in situ</i> химического состава газовой фазы методом эмиссионной оптической спектроскопии	37
2.5. Осаждение пленок оксикарбонитрида кремния методом PECVD	38
2.6. Методы исследования состава, физико-химических и функциональных свойств пленок оксикарбонитрида кремния	39
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	42
3.1. Система ГМДС+O ₂ +xN ₂	42
3.1.1. Изучение химического состава пленок, полученных из смеси ГМДС+O ₂	53
3.2. Система ТМДС+O ₂ +xN ₂	56
3.2.1. Изучение химического состава и структуры пленок SiC _x N _y O _z :H, полученных из смесей ТМДС+O ₂ +xN ₂	57
3.3. Изучение <i>in situ</i> химического состава газовой фазы во время горения ВЧ - плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии	69
3.4. Функциональные свойства пленок SiC _x N _y O _z :H, полученных из смесей ТМДС+O ₂ +xN ₂ и ГМДС+O ₂ +xN ₂ .	72
3.5. Системы МТДЭАС+N ₂ , МТДЭАС+He, МТДЭАС+O ₂ +xN ₂	84

3.5.1. Изучение химического и фазового состава пленок карбонитрида кремния, полученных из смесей МТДЭАС+N ₂ и МТДЭАС +He	84
3.5.2. Изучение функциональных свойств пленок, полученных из смесей МТДЭАС+N ₂ , МТДЭАС+He	92
3.5.3. Изучение химического и фазового состава пленок, полученных из смесей МТДЭАС +O ₂ +xN ₂	96
3.6. Перспективы применения пленок оксикарбонитрида кремния	103
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	108
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	111

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГМДС – 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$

ТМДС – 1,1,3,3-тетраметилдисилазан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{NH}$

МТДЭАС – метилтрис(диэтиламино)силан $(\text{CH}_3)\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$

CVD – химическое осаждение из газовой фазы

PECVD – плазмостимулированное химическое осаждение из газовой фазы

LPCVD – химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении

PVD – физическое осаждение из газовой фазы

ИК – спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

КР – спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния света

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

АСМ – атомно-силовая микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

РФА – СИ - рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения

МДП структура – структура металл/диэлектрик/полупроводник

ВФХ – вольт-фарадная характеристика

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ФЛ – фотолюминесценция

r.f. – радиочастотная плазма

Введение

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, посвящённых 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 широкой области длин волн 200-3000 нм, фотолюминесцентные свойства, диэлектрические свойства, широкий диапазон значений ширины запрещенной 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 изученным 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 $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$.

Научная новизна работы. Впервые разработаны и проведены процессы получения методом PECVD тонких пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из кремнийорганических веществ-предшественников: гексаметилдисилазана, 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 373-973 К. Методами РФА-СИ и КРС – спектроскопии впервые установлено, что пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния являются нанокомпозитными, 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 проницаемости 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 373-973 К.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методология исследования включает в себя методику экспериментальной работы по синтезу тонких пленок оксикарбонитрида кремния, способы характеристики полученных образцов, а так же 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 повторялись дважды.

Для характеристики образцов использовался набор современных методов исследования. Изменение элементного состава и типа химических связей в пленках изучались методами ЭДС, РФЭС и ИК - спектроскопии. Структура, фазовый состав и морфология поверхности изучались с помощью РЭМ и РФА-СИ. Изучался так же 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, фотолюминесцентные) 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 АРАМ “Films and Structure for Innovative Applications” (Новосибирск, 2012), Конкурсе-конференции молодых учёных, 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. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых ведущих журналах, рекомендованных ВАК РФ (1 статья – в международном, 5 – в российских), все входят в международную базу научного цитирования Web of Science, 13 тезисов докладов в сборниках материалов 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).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния

Многолетний интерес к тонким пленкам карбида кремния SiC у исследователей возник благодаря таким его свойствам как химическая стойкость, высокая термостабильность и механическая твердость [1]. В последние годы, характеристика и использование аморфных пленок a-SiC были предметом большого количества исследований. Большая ширина запрещенной зоны, высокая теплопроводность, высокая стойкость к электрическому пробую, фоточувствительность делают аморфный и нанокристаллический карбид кремния привлекательным материалом для применения в тонкопленочной микро- и оптоэлектронике и других приложениях, таких, как тонкопленочные транзисторы [2], солнечные элементы [3], PIN-диоды [4], антиотражающие [5], а также антикоррозионные покрытия [6].

Однако аморфная структура предполагает наличие большого количества разнообразных дефектов, таких, как микропоры, флуктуации плотности и состава, оборванные связи. При большой концентрации дефектов материал становится менее пригодным для применения. Особенности электронных свойств гидрогенизированных аморфных полупроводников определяются тем, что введенный во время плазмохимического процесса в структуру пленки водород интенсивно взаимодействует со многими дефектами, пассивируя их [7].

Известно, что структурные, электрические и оптические свойства аморфных пленок гидрогенизированного карбида кремния a-SiC: H [8-18] зависят от состава и структуры, в том числе и от степени гидрирования [8]. Водород предотвращает образование связей C-C, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны от 3.7 до 2.0 эВ [9]. Другие исследования показали, что включение водорода приводит к образованию пустот в объеме пленки [10]. Высокое содержание водорода так же может повышать напряжение сжатия в пленках, которое снижают с помощью высокотемпературного отжига пленок [11]. Кроме того, важно

соотношение между кремнием и углеродом в пленке, как показано в работе [13], оптическая ширина запрещенной зоны пленок гидрогенизированного карбида кремния a-SiC:H растет с увеличением содержания углерода до максимального значения 2.8 эВ.

Помимо изучения процессов синтеза пленок карбида кремния, многочисленные эксперименты и теоретические работы были направлены на получение другого нового соединения, принадлежащего к системе Si-C-N, карбонитрида кремния SiC_xN_y [19-22].

Введение газообразного азота (N_2) при осаждении SiC было одним из подходящих методов для получения карбонитрида кремния [18-20]. Накааки и Сайто показали эффективность введения дополнительного азота на оптические, электрические и структурные свойства аморфных пленок SiC_xN_y . Они отметили, что включение небольшого количества азота снижает структурные несовершенства и плотность дефектов, в то время как оптическая ширина запрещенной зоны (1.9 – 2.1 эВ) остается почти постоянной при разных количествах азота [22].

Проблема, обычно встречающаяся при исследовании пленок SiC и SiC_xN_y , полученных методом химического осаждения из газовой фазы, связана с наличием в них примесного кислорода [23-29]. Содержание кислорода в таких пленках может быть от 8 до 40 ат.% [25-27]. Эти исследования показывают, что кислород может поступать из различных источников, таких, как остаточное давление воздуха в реакторе [23], адсорбированные молекулы газа на стенках реактора [25] и поверхностное окисление под воздействием атмосферного воздуха при изъятии образцов из реактора [29].

Исследования бескислородных пленок карбонитрида кремния с помощью комплекса аналитических методов показали, что наличие примеси графитоподобного углерода в пленках SiC_xN_y приводит к ухудшению оптических свойств, уменьшению ширины запрещенной зоны, делая их неподходящими для использования в оптоэлектронике, солнечной энергетике, фотонике. Известно, что при введении дополнительных газов H_2 , N_2 , N_2O к кремнийорганическим веществам-предшественникам во время синтеза получают пленки состава SiC_xO_y , SiO_xN_y или $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, а оптические свойства этих пленок улучшаются за счет уменьшения в них содержания углерода [30-32].

Тонкие пленки SiC_xO_y были использованы в качестве анодов для литиевых ионных батарей [33] и как изолирующий материал [34]. В недавней работе Ченг и др. сравнили физические и электрические характеристики надежности барьера против диффузии меди для разных диэлектрических пленок, используемых в интегральных схемах, в том числе SiN , SiC , SiC_xN_y , SiC_xO_y , $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ и заключили, что среди них наиболее перспективны пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, как более устойчивые к электромиграции [35].

Свойства, делающие пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ особенно привлекательными для различных приложений, это: высокая термостабильность, стойкость к окислению при высокой температуре, перестраиваемая ширина запрещенной зоны, регулируемая прозрачность в видимой и ИК - областях, обладание спектрами фотолуминесценции с высокой интенсивностью [36, 37].

1.2. Методы синтеза пленок оксикарбонитрида кремния

Пленки оксикарбонитрида кремния чаще всего получают с помощью плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD). Пленки, полученные из разных исходных смесей и с применением различных способов возбуждения плазмы, значительно различаются по составу, структуре и свойствам. Так в работах [38 – 41] оксикарбонитрид кремния получают по методу, описанному в патенте [42], где исходная смесь состоит из закиси азота, водорода и силана или триметилсилана, используя радиочастотную (r.f.) плазму с частотой 13.56 МГц. Как показано в вышеупомянутых работах этот метод позволяет получать высокопрозрачные пленки с диэлектрической проницаемостью от 4,1 до 4,9 и высоким напряжением пробоя от 6,8 до 9,1 МВ/см. Чрезвычайно устойчивые к действию многих травителей, таких как фтористоводородная и фосфорная кислоты и сильных окислителей, как царская водка, пленки обладали твердостью 4,8 – 13,3 ГПа. Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ перспективны для различных приложений, например, в качестве защитных покрытий на полимерных стеклах, покрытий на гибких подложках или масок травления в процессах для микроэлектроники. В работе [43] для синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ использовали r.f. плазму с частотой 13.56 МГц и исходную смесь бис(триметилсилил) карбодиимида $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ и

аргона в качестве газа –носителя, а источником кислородом является присутствие воды в реакционной камере. Эта работа особенно интересна тем, что полученные образцы исследовались методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, что позволило получить данные о содержании водорода в пленках оксикарбонитрида кремния. Такие исследования проводятся крайне редко. По данным этого метода в пленках, полученных при температурах синтеза до 673 К, содержится до 25 ат.% водорода. Исследованные в этой работе пленки обладали показателями преломления в диапазоне от 1,51 до 1,64. В другой работе [44] пленки оксикарбонитрида кремния синтезировались из сложного органического вещества – октаметилциклотетрасилоксана $C_8H_{24}O_4Si_4$ в смеси с азотом и кислородом в r.f. плазме с той же частотой 13.56 МГц. Для использования $SiC_xN_yO_z$ в качестве покрытия для упаковочного материала пленки выращивались на полиэтиленовых подложках при температуре 353 К. Скорость роста пленок составила 200-250 нм/мин. Установлено, что пленки $SiC_xN_yO_z$ обладают скоростью проницаемости паров воды, равной 0,04 г/(м²×сут).

В работе [45] тонкие пленки оксикарбонитрида кремния получали золь – гель методом. Исходную смесь, состоящую из ацетонитрила (C_2H_3N), поли(карбамид)метилвинилсилозана и 2,2 диметокси-2-фенилацетофенона ($(CH_3O)_2CC_6H_5(COC_6H_5)$), сначала помещали на подложку и центрифугированием равномерно распределяли по подложке. Затем ее полимеризовали с помощью ультрафиолетового излучения или высокой температуры и далее подвергали пиролизу в трубчатой печи или изостатическому прессованию. Исследовались трибологические свойства пленок (коэффициент трения и износ). Коэффициент трения изменялся от 0.2 до 0.8 в зависимости от условий эксперимента.

Метод химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении LPCVD использовался в работе [46] для получения аморфных пленок SiCON из различных химических систем: пиролизом 2,4-дихлоро-6-бис(триметилсилил)имида-1,3,5-триазина $C_3N_3Cl_2N(SiMe_3)_2$ и взаимодействием между газообразными компонентами $SiCl_4$, C_2Cl_4 , NH_3 и паром H_2O в температурной области 1193 – 1373 К. Состав, типы химических связей и структура пленок исследовались комплексом аналитических методов: растровой электронной микроскопией, анализом обнаружения упругой отдачи, рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопией, ИК - спектроскопией и дифракцией быстрых электронов. Используемая методика измерения диэлектрической постоянной пленок основана на изучении вольт-фарадных характеристик (ВФХ) металл-диэлектрик-полупроводник структур (МДП) в областях частот 10 КГц – 10 МГц, а микротвердость пленок определялась методом Виккерса. В работе полученные пленки определены как состоящие в основном из карбида кремния SiC с содержанием примеси кислорода и азота, обладающие экстремально низкими значениями диэлектрической постоянной в сочетании с другими свойствами, по существу отличными от свойств полимеров и полимероподобных покрытий. Высокая плотность ($2.2 - 2.5 \text{ г/см}^3$) и величина показателя преломления ($1.97 - 2.20$) вместе с хорошими диэлектрическими свойствами ($\epsilon = 1.7 - 3.0$), химической инертностью, твердостью ($478 - 944 \text{ кг/мм}^2$) и гидрофобностью этих пленок – хорошие показатели для использования их в качестве межметаллических диэлектриков в микроэлектронике. Но очень высокая температура синтеза, равная 1373 К, не позволяет использовать эти процессы в технологиях микроэлектроники.

В настоящее время в указанных немногочисленных работах приводится информация о получении пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ несколькими исследовательскими группами, которые применяют методы химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении с термической или плазменной активацией, используя следующие исходные газовые смеси: бис(триметилсилил) карбодиимид и аргон, гексаметилдисилоксан и аммиак, силан и N_2O , силан, пропан и закись азота или аммиак, или поли(карбамид)метилвинилсилазан с ацетонитрилом.

Имеющейся информации недостаточно для полной характеристики свойств и составов пленочных материалов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$. Например, практически не изучено влияние температуры синтеза, мощности плазмы и соотношения компонентов смесей на химический состав, типы химических связей пленок. Следует отметить, что оптические свойства этих пленок, такие как, оптическое пропускание в УФ, видимой и ИК - областях спектра, величины показателей преломления, оптическая ширина запрещенной зоны мало изучены.

1.3. Использование ВЧ - плазмы в химических процессах

Плазма ВЧ - разряда. Использование химических реакций, протекающих в тлеющем разряде (плазме), практикуется на протяжении многих десятилетий, особенно, при использовании радиочастотных (r.f.) тлеющих разрядов для синтеза тонких пленок диэлектриков, полупроводников и проводников для изготовления электрических и оптических устройств. Например, многочисленные органические полимеры, неорганические элементные и композиционные материалы выращиваются плазмохимическим осаждением из газовой фазы. Эта методика имеет преимущество в высокой энергии электронов, присутствующих в тлеющем разряде для разложения и ионизации газообразных молекул, формируя, тем самым, химически активные радикалы и ионы. Поскольку тепловая энергия не требуется для разрыва химических связей, различные пленочные материалы могут быть сформированы на термочувствительных материалах (например, полимерах или металлах с очень низкой температурой плавления).

Плазма ВЧ (радиочастотного) - разряда. Широкое применение в плазмохимии находят разряды, поддерживаемые электромагнитными полями высокочастотного диапазона. В зависимости от способа возбуждения высокочастотного поля различают ВЧЕ - (емкостные) и ВЧИ - (индуктивные) разряды [47].

В первом случае напряжение высокой частоты подают на электроды, которые могут быть как оголенными, так и изолированными от плазмы с помощью диэлектриков. Во втором случае поле создается с помощью катушки соленоида, по которой пропускают ток высокой частоты (1 МГц). Физические параметры ВЧЕ - и ВЧИ- разрядов существенно различаются в первую очередь из-за разных характерных значений электрического поля [48].

ВЧЕ - разряд. Высокочастотный емкостный разряд наиболее интересен, поскольку в нем, в отличие от ВЧИ-разряда, достигаются высокие напряженности электрического поля, обеспечивающие неравновесность при пониженном давлении. Емкостный разряд обычно зажигается либо между пластинами плоского

конденсатора, либо между электродами-кольцами, надетыми на диэлектрическую разрядную трубку. Поддержание неравновесной плазмы высокочастотным полем во многом аналогично тому, как это происходит в случае постоянного поля. При пониженных и повышенных давлениях частота электрон-нейтральных столкновений значительно превышает частоту поля, электроны и ионы ведут себя в каждый момент времени так же, как в постоянном поле.

ВЧИ - разряд. Высокочастотный индуктивный разряд зажигается в диэлектрической трубке, вставленной в катушку-соленоид. Практически катушка может содержать всего несколько витков. Индуцированное в катушке вихревое электрическое поле может поддерживать неравновесную плазму аналогично тому, как это описывалось для ВЧЕ - разрядов. В этом случае, присутствуют амплитудные значения электрического и магнитного полей. Из-за малости их значений в случае цилиндрической симметрии, реальное значение напряженности электрического поля в ВЧИ - разряде мало.

Итак, режим горения разряда в туннельном реакторе задается следующими параметрами: мощностью, частотой ВЧ - разряда, химическим составом газа, давлением, скоростью откачки, а также геометрией разрядной камеры и электродов. От них зависят внутренние параметры плазмы: концентрация электронов и функция их распределения по скоростям, концентрация ионов и радикалов, распределение электрических полей.

Типы реакторов. На практике, в основном, применяют реакторы двух типов: туннельные и планарные. В планарных реакторах чаще всего используется емкостный тип возбуждения плазмы, подложка располагается на одном из электродов. В этом случае подложки расположены в ВЧ-поле высокой однородности, а, следовательно, в зоне равной скорости протекания химической реакции. В результате синтезируются пленки с высокой однородностью по толщине и свойствам. Однако в планарном реакторе такого вида электроды находятся в зоне горения плазмы, что оказывает отрицательное влияние на чистоту синтезируемых пленок. Подложки подвергаются радиационному воздействию плазмы, загрязняются металлами электродов, поэтому при высокой однородности пленок невозможно получить качественную границу раздела диэлектрик-полупроводник.

В туннельном типе реактора возможно использование как индуктивного, так емкостного способа возбуждения плазмы. В обоих случаях возбуждение происходит через стенки реактора. Характеристики плазмы неоднородны по длине реактора, зоны возбуждения и роста могут быть разнесены по длине реактора. Таким образом, в зависимости от условий осаждения подбирают конфигурацию реактора.

Химический состав ВЧ - плазмы. В неравновесных плазмохимических системах осуществляется многообразные превращения: превращение энергии, атомно-молекулярные превращения, превращения заряженных частиц. При всей сложности механизма плазмохимического процесса можно выделить три основных этапа [48]:

1. Передача энергии электрического поля электронам плазмы.

2. Передача энергии электронов нейтральным частицам. Режимы работы разрядов в процессах неравновесной плазмохимии таковы, что доля энергии электронов, непосредственно переходящая в тепловую энергию, мала. Благодаря этому, электроны передают свою энергию, в основном, на возбуждение внутренних степеней свободы атомов и молекул.

3. Химические реакции и релаксация возбужденных частиц. Релаксация возбужденных частиц определяет трансформацию исходной энергии в тепловую. Описанные этапы трансформации энергии и состава газа в разряде естественно взаимосвязаны с тремя основными группами частиц, составляющими неравновесную химически активную плазму:

– Заряженные частицы: электроны, положительные и отрицательные ионы. Наиболее существенную роль в разряде выполняют электроны, которые благодаря своей подвижности принимают на себя практически всю энергию от электрического поля и далее расходуют ее на возбуждение, ионизацию или разогрев нейтральных частиц.

– Возбужденные частицы: колебательно- и вращательно-возбужденные молекулы, электронно-возбужденные атомы и молекулы.

– Нейтральные невозбужденные частицы: исходные вещества и продукты реакции, молекулы промежуточных веществ, свободные атомы и радикалы.

Горение ВЧ - разряда обычно продуцирует высоко-реактивное окружение [49]. Например, плотности электронов или положительных ионов имеют значения между $10^8 - 10^{12} \text{ см}^{-3}$, средние энергии электронов равняются нескольким электрон-вольтам, в то время как энергия ионов (или нейтральных частиц), по крайней мере, на два порядка ниже. Такое различие в энергиях частиц обеспечивает неравновесность плазмы. Плазма ВЧ - разряда является слабо ионизированной, отношение электронной концентрации к концентрации нейтральных смесей меньше, чем 10^{-3} . Этот факт приводит к тому, что нейтральные частицы вносят основной вклад в рост пленок.

Электроны, приобретающие энергию через ускорение приложенным электрическим полем, передают ее за счет столкновения нейтральным частицам. В результате превращения энергии поступательного движения электрона возникает возбужденная молекула, молекулярный ион или происходит диссоциация молекулы на нейтральные или ионизованные осколки. Процессы возбуждения и диссоциации обычно требуют энергий в несколько эВ или меньше. И как результат, разряд продуцирует большую концентрацию свободных радикалов, как за счет прямой диссоциации, так и за счет электронного возбуждения в несвязном состоянии, которые могут привести к диссоциации. Ионизация большинства молекул и атомов требует электронных энергий свыше 7 эВ, поэтому образуется относительно мало ионов.

Одним из существенных параметров процесса плазмохимического осаждения является скорость потока реагентов. При попадании молекул газа в зону горения разряда диссоциация происходит не мгновенно, и, следовательно, наблюдается постепенное увеличение концентрации активных частиц во времени.

Таким образом, плазмохимическое осаждение из газовой фазы (ПХО) это универсальный метод, позволяющий получать широкий спектр пленочных материалов, таких как SiC, SiO₂, Si₃N₄, SiC_xN_y и многих других. С помощью этого метода можно получать пленочные материалы с заданными химическими, механическими, оптическими и электрическими свойствами.

1.4. Термодинамическое моделирование процессов фазообразования в системе



Термодинамическое моделирование является важной составляющей изучения процессов химического осаждения пленочных материалов из газовой фазы. Оно позволяет проследить изменение химического и фазового состава пленок в зависимости от температуры процесса, давления в системе или состава газа, поступающего в реактор. Основными допущениями такого моделирования являются следующие: конденсированные фазы являются соединениями постоянного состава, газовая фаза подчиняется законам идеального газа, а процессы, протекающие в системе, носят квазиравновесный характер.

В работе [50] проведен термодинамический анализ системы Si-C-N-O-H с учетом использования следующих исходных газовых смесей: ГМДС+N₂(1); ГМДС+ O₂+xN₂ (2). Такие параметры системы как $P_{\text{общ}}^0 = 6 \times 10^{-2}$ Торр и $P_{\text{остат}} = 5 \times 10^{-3}$ Торр были выбраны в соответствии с условиями предполагаемого плазмохимического эксперимента. Методика расчета подробно описана в работе [51].

Термодинамические расчеты в рассматриваемой системе Si-C-N-O-H проводились с использованием метода минимизации свободной энергии Гиббса для интервала температур 300-1300 К и выбранной величины общего давления $P_{\text{общ}}^0$ в реакторе при неизменной величине остаточного давления воздуха в реакторе $P_{\text{остат}}$. Фиксированные атомные отношения независимых компонентов $n^\circ(\text{Si}): n^\circ(\text{C}): n^\circ(\text{N}): n^\circ(\text{O}): n^\circ(\text{H})$ определялись из задаваемого состава исходной газовой смеси, характеризуемого параметром $R_1^0 = P^\circ(\text{N}_2)/P^\circ(\text{ГМДС}) = 0-10$. В качестве исходной термодинамической информации были использованы стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: стандартная энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, стандартная энтропия S_{298}° , стандартная молярная теплоемкость C_p^0 (Т). Отсутствие термодинамических характеристик для индивидуальных тройных SiC_xN_y и четвертных SiC_xN_yO_z соединений, а также для их гидрогенизированных 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, содержащие все элементы этих соединений.

Исходная газовая смесь ГМДС+N₂. Результат расчетов представлен в виде сечения CVD фазовой диаграммы Si-C-N-O-H на рис.1а. При варьировании величины параметра R_1^0 (в пределах 0 - 1) в интервале температур 300 - 1300 К в составе исходной газовой смеси ГМДС+ N₂ (с учетом остаточного давления воздуха) изменялась только концентрация азота. В этом случае атомные отношения независимых компонентов могут быть записаны как: $n^\circ(\text{Si}): n^\circ(\text{C}): n^\circ(\text{N}): n^\circ(\text{O}): n^\circ(\text{H}) = 2 : 6 : (x) : (5,25 \times 10^{-2}) : 19$ при фиксированном значении R_1^0 .

Как видно из рис. 1а, в равновесии с газовой фазой в интервале температур 300 - 1300 К имеется 5 фазовых областей: одна большая четырехфазная ($\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$); три трехфазные: ($\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$), ($\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$), ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$) и двухфазная область ($\text{SiC} + \text{C}$), которая реализуется при повышенных температурах ($T > 1045$ К). При повышенных температурах (1019 - 1034 К) и варьировании R_1^0 от 0,1 до 0,5 в равновесии с газовой фазой находится смесь фаз ($\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$), а при $R_1^0 > 0,5$ в более узком интервале температур 1034 - 1045 К находится смесь бескислородных фаз ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C}$). В области

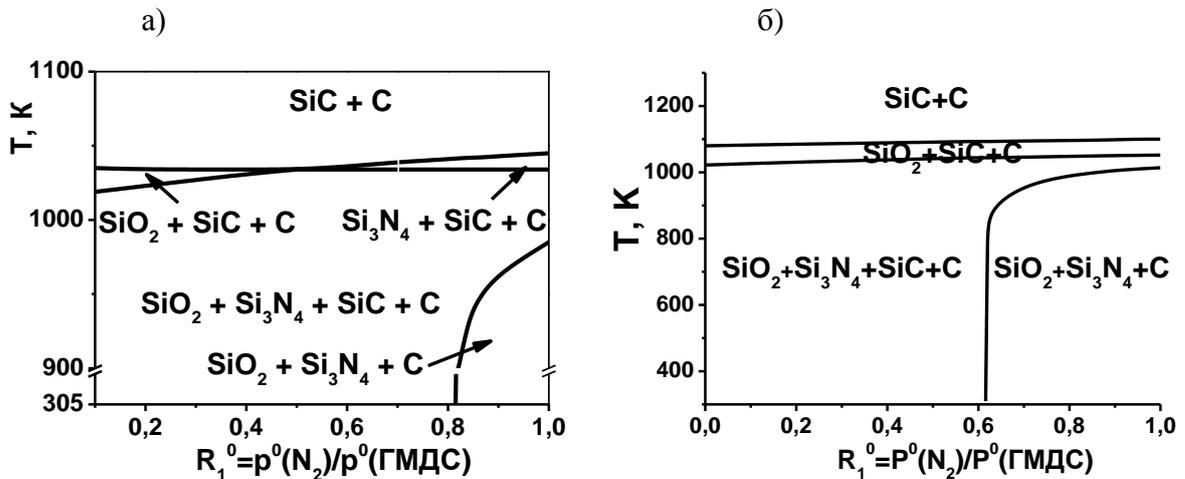


Рис. 1. Сечения фазовых CVD диаграмм системы Si-C-N-O-H для исходных газовых смесей ГМДС+ N₂ – а) и ГМДС+(O₂+xN₂) – б), $R_1^0 = P_{N_2}^0 / P_{\text{ГМДС}}^0$ при $P_{\text{общ.}}^0 = 6 \times 10^{-2}$ Торр, $P_{\text{остат.}} = 5 \times 10^{-3}$ Торр

высокой концентрации азота в исходной газовой фазе ($R_1^0 > 0,815$) в интервале 300-985 К реализуется трехфазная область ($\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C}$). Общий атомный состав конденсированной фазы при фиксированном составе исходной газовой смеси (R_1^0) показывает увеличение содержания углерода с ростом величины (R_1^0). В интервале температур от 600 до ~ 1000 К атомный состав осаждаемого осадка сохраняется

почти постоянным и может соответствовать оксикарбонитриду кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, а в узких областях существуют фазовые смеси $(\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{C})$ и $(\text{SiO}_2+\text{SiC}+\text{C})$ – в которых могут осаждаться твердые осадки, близкие по составам к оксинитриду кремния и оксикарбиду кремния, соответственно.

Состав равновесной газовой фазы зависит от температуры и, в меньшей степени, от состава исходной газовой фазы, т.е. от величины R^0_1 . При низких температурах в газовой фазе преобладают CH_4 , H_2 , N_2 и следовые количества NH_3 . При повышенных температурах растет парциальное давление N_2 , H_2 и появляются газообразные молекулы CO , HCN , H_2 и следовые количества C_2H_2 , а также CH_4 .

Исходная газовая смесь ГМДС+($x\text{N}_2+\text{O}_2$). Изучено влияние изменения состава исходной смеси ГМДС+($x\text{N}_2+\text{O}_2$), где $x = 1, 3$ на процесс осаждения конденсированных фаз. Как и в рассмотренных выше случаях, учитывалось $P^0_{\text{общ.}}=6 \times 10^{-2}$ Торр, $P_{\text{остат.}} = 5 \times 10^{-3}$ Торр и $P^0_{\text{ГМДС}}=4 \times 10^{-2}$ Торр. Варьирование исходного газового состава смеси ($x\text{N}_2+\text{O}_2$) происходило в достаточно узком интервале давления, равного $2,5 \times 10^{-2}$ Торр, (для $P^0_{\text{общ.}}=6 \times 10^{-2}$ Торр). В рассматриваемом случае концентрация азота в исходной газовой смеси будет расти, а концентрация молекулярного кислорода будет уменьшаться. На рис. 1б представлено сечение фазовой CVD диаграммы для исходной газовой смеси ГМДС+(O_2+xN_2), где параметрами системы являлись T и $R^0_1 = P^0_{\text{N}_2}/P^0_{\text{ГМДС}}$.

В интервале указанных параметров системы (T и R^0_1 от 0,1 до 1,0) можно выделить четыре фазовые области: четырехфазная область $(\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}+\text{C})$; две трехфазные области $(\text{SiO}_2+\text{SiC}+\text{C})$ и $(\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{C})$, а при высоких температурах – двухфазная область - $(\text{SiC}+\text{C})$. Из рис. 1б следует, что в узкой температурной области 1020-1070 К осаждается смесь конденсированных фаз $(\text{SiO}_2+\text{SiC}+\text{C})$, а при более высоких температурах двухфазная смесь $(\text{SiC}+\text{C})$. При низких и умеренных температурах и при невысоких значениях R^0_1 реализуются условия осаждения четырехфазной смеси $(\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}+\text{C})$, а с ростом значений R^0_1 – трехфазной смеси $(\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{C})$. В этих двух фазовых областях можно ожидать появление твердых осадков составов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ и SiO_xN_y . В равновесии с конденсированной фазой находятся следующие соединения: при низких температурах - CH_4 , H_2 , при высоких температурах - H_2 , CO , и N_2 . Таким образом, можно ожидать, что при изменении соотношения входящих в исходную газовую смесь ГМДС+ O_2+xN_2

компонентов возможно получение пленок оксикарбонитрида кремния разного химического состава, вплоть до оксинитрида кремния.

Результаты термодинамического моделирования в системе Si-C-N-O-H использовались для выбора условий проведения экспериментов по осаждению пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ из смеси ГМДС, кислорода и азота. Были выбраны условия осаждения смесей твердых фаз составов $\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{SiC}+\text{C}$ и $\text{SiO}_2+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{C}$ в интервале температур 300-1000 К, в которых возможно ожидать получение твердого осадка $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$.

1.5. Изучение состава газовой фазы во время горения ВЧ - плазмы

При исследовании газофазных процессов важной задачей является анализ состава газовой фазы во время горения ВЧ - плазмы в условиях синтеза, так как он позволяет получить информацию о механизмах процессов, протекающих при формировании пленки.

Для исследования химического состава газовой фазы при плазмохимическом осаждении тонких пленок, в настоящее время используют три метода: оптическая эмиссионная спектроскопия, ИК - спектроскопия и хромато-масс-спектрометрия [52-60]. Кроме того существует проблема с интерпретацией получаемых данных, так как нет четкого представления, по каким именно механизмам идут химические реакции в плазме, и не известно, насколько процесс отражается этими методами исследования.

В литературе отсутствуют работы по процессам синтеза пленок оксикарбонитрида кремния, в которых изучался бы состав газовой фазы во время горения плазмы. Но в ряде работ, посвящённых другим процессам, используются газовые смеси, состоящие из тех же элементов, что и при получении оксикарбонитрида кремния [52-56, 60-61]. Особый интерес представляют работы [52,60], так как в них описывается предполагаемый механизм реакции образования молекул $(\text{CN})_2$ из CO_2 и N_2 в плазме, также важна работа [62], в которой изучается очень схожий процесс получения карбонитрида кремния на аналогичной установке, что и у нас. Авторы работы выдвигают предположение, что в их

экспериментах происходит разложение ГМДС, ограниченное разрывом единичных связей C–H, Si–C, N–H и в незначительной степени Si–N.

Подобные реакции могут проходить и в процессах получения оксикарбонитрида кремния.

1.6. Исследование химического состава пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$

Гидрогенизированный оксикарбонитрид кремния это нестехиометрическое соединение переменного состава, получаемое в виде тонких пленок толщиной от 50 нм до 2 мкм. В связи с этим, изучение состава и свойств таких пленок является сложной задачей. Одним из способов ее решения является применение широкого комплекса физико-химических методов исследования. Основные методы из них приведены ниже.

Для определения типов химических связей, присутствующих в пленках, применяется ряд спектроскопических методик, среди которых можно выделить методы ИК-, КРС- и РФЭ- спектроскопии.

Метод ИК - спектроскопии с Фурье преобразованием является наиболее широко используемым при изучении пленок оксикарбонитрида кремния [36-37], поскольку он доступен и большая часть связей между элементами Si, C, N, H, O проявляется в ИК - спектрах. Важно помнить, что ИК - спектроскопия позволяет судить лишь о качественном характере химических связей между элементами пленки, и о присутствии некоторых фрагментов, для которых установлено наличие отдельных пиков с высокой интенсивностью. В табл. 1 [63-79] приведены основные полосы поглощения, наблюдаемые для пленок оксикарбонитрида кремния в ИК - спектрах, а также их положение. Из-за того, что в литературе по оксикарбонитриду кремния, как правило, не приводятся расшифровки многих полос, присутствующих в спектре, для дополнения картины в таблицу 1 взяты данные из литературы по ИК - спектрам пленок карбонитрида, оксинитрида и карбида кремния.

Известно, что полосы, проявляемые в ИК - спектре пленок, шире, чем полосы в ИК - спектре жидких соединений. Так же, чаще чем в жидких соединениях наблюдается уширение полос поглощения и смещение положения их

максимумов в область как больших, так и меньших волновых чисел [79-83], что определяется характером строения пленок. Это, прежде всего, связано с электроотрицательностью окружающих кремний атомов, среди которых кислород имеет наибольшую электроотрицательность. Кроме того, немалую роль играет наличие в пленках внутренних напряжений. Различное соотношение содержания данных элементов приводит к сдвигу положения максимума основных полос спектра [87].

Таблица 1

**Основные полосы поглощения в ИК - спектрах
пленок системы Si-C-N-O-(H)**

Положение полосы поглощения (волновое число, см ⁻¹)	Группы и типы колебаний
480	Si-N
764-840	Валентное Si-C
830-870	Валентное Si-C-N [84-86]
850-950	Валентное Si-N
1020-1106	Si-CH ₂ -Si (деформационное, веерное) / валентное Si-O-Si
1030-1060	Валентное Si-O-Si
1100	Валентное Si-O-C
1250	деформационное колебание связи Si-CH ₃
1238-1265	C-H (в составе группы SiCH _n) деформационное / маятниковое
1345-1463	деформационные колебания связи C-H в группе CH _n
1460-1462	CH _x деформационное
1550-1585	NH ₂ деформационное / веерное
1550-1600	Скелетные валентные колебания C-C
1585	C-N валентное
2200	Si-H валентное
2260	N-CN деформационное
2790-2963	C-H валентное в группе CH _n

Известны попытки получить количественные характеристики содержания тех или иных связей в пленках SiCN по результатам исследований методом ИК - спектроскопии [88]. Но для корректного количественного анализа необходимо решить несколько проблем. Первая проблема: базовая линия спектра имеет сложную форму, что является следствием интерференции света в пленке, поэтому необходимо провести ее моделирование и вычитание из спектра, как это было показано в работах [89-91]. Вторая проблема, затрудняющая количественный анализ ИК - спектров, это отсутствие постоянных коэффициентов экстинкции химических связей. В работах [92-95] было показано, что на их значение влияет изменение стехиометрического состава пленок. Учитывая, что состав пленок такого соединения как $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ нестехиометричен и зависит от условий синтеза, поэтому для количественного анализа требуется определение коэффициентов экстинкции для каждого конкретного условия синтеза.

Метод энергодисперсионной спектроскопии позволяет проводить анализ элементов от бериллия до урана с локальностью в несколько $\mu\text{м}^3$. Водород данным методом не определяется, и хотя его концентрация в пленках, выращенных при умеренных и высоких температурах из смесей с кремнийорганическими веществами-предшественниками мала [96], необходимо учитывать наличие водорода в пленках при сравнении данных по элементному составу для всего температурного диапазона. В работе [96] так же было указано на дополнительные ограничения при использовании этого метода при анализе пленок SiC_xN_y , выращенных на подложках, содержащих элементы пленки. При энергии электронов больше 10 кэВ увеличивается глубина зоны возбуждения и длина пути выхода характеристического рентгеновского излучения из образца. Это приводит к увеличению поглощения излучения элементов с малыми энергиями (C, N) и искажению результатов анализа. В связи с этим авторы рекомендуют проводить измерения при энергии электронного пучка 10 кэВ, при этом применяя подложку из материала, не содержащего в своем составе элементов пленки, или же увеличивая толщину анализируемой пленки до 0,8 $\mu\text{м}$.

Спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС) имеет смысл применить к пленкам оксикарбонитрида кремния, так как в них при определенных условиях синтеза обнаруживается достаточно высокое содержание углерода [38-46], что говорит о возможном наличии кластеров разупорядоченного графита. На КРС-спектрах в этом случае, помимо LO пика от кремниевой подложки, должен быть обнаружен G-пик (stretching mode) в области $1580-1600 \text{ см}^{-1}$, возникающий вследствие присутствия ароматических колец (что в нашем случае маловероятно) или sp^2 - гибридного углерода [86]. Появляется D-пик (1350 см^{-1}), относящийся к «дышащим» модам графитового кольца, который возникает из-за наличия sp^2 -гибридизованного атома углерода, замещения углерода на атом азота, или ограничений по размеру кристаллитов. Пик D так же появляется в случае присутствия графита с маленьким размером кластеров [98].

Кроме информации о присутствии фазы sp^2 - гибридного углерода, по КРС-спектру можно оценить размер кластеров. В работе [99] эмпирически была получена формула для оценки размера частиц углерода: $I(D)/I(G) = C(\lambda)/L_a$, где $I(D)$ и $I(G)$ – интенсивности соответствующих мод, L_a – характерный размер частиц, $C(\lambda)$ – константа, зависящая от длины волны используемого источника возбуждения. В работе [100] было проведено моделирование и уточнено, что приведенная выше формула является корректной лишь при размере частиц графита более 2 нм. В случае присутствия частиц размером менее 2 нм, оценочная формула была уточнена: $I(D)/I(G) = C(\lambda)L_a^2$.

В основе метода РФЭС лежит явление эмиссии электронов с внутренних энергетических оболочек атомов под воздействием первичного излучения (рентгеновское излучение) в результате фотоэффекта. С его помощью можно регистрировать положение по энергии глубоких (остовных) и валентных уровней атомов, которое определяется свойствами внешних валентных связей. Изменение конфигурации валентной связи, которое связано с окружением атома, приводит к сдвигу по энергии нижележащих уровней атома. Достаточно узкие спектральные линии фотоэлектронов, положение которых весьма чувствительно к химическому состоянию элементов на поверхности пленки, делает этот метод весьма удобным для химического анализа.

Использование метода РФЭС позволяет получать более детальную информацию о природе химических связей между основными элементами пленки, чем ИК - спектроскопия, поскольку на положение пиков не влияет наличие внутренних напряжений. В работе [101] было проведено исследование эталонных образцов (табл. 2) для определения химического состояния атомов в пленках.

Таблица 2

Оже параметр

Химическое соединение и его Оже-параметр, α	Энергия связи/ширина пика, эВ			Отношение интенсивностей пиков	
	Si 2p	C 1s	N 1s	C/Si	N/Si
SiC $\alpha = 1715.41$	100,53 1.61	282,85 1.44		1,11	
Si ₃ N ₄ $\alpha = 1714.04$	101,24 2.11		397,04 1.88		2,35

Для изучения окружения атомов кремния в пленках также эффективной методикой является определение Оже-параметра, представляющего собой разность энергии связи и кинетической энергии Оже-электрона. Применение метода Оже-параметра является более точным способом определения химического состояния атомов кремния, поскольку на получаемые значения не влияет содержание водорода, присутствие которого невозможно избежать, а его влияние на изменения в спектрах часто трудно оценить, а также зарядка поверхности диэлектрического образца во время анализа. Для стандартных образцов Si₃N₄ и SiC значения Оже-параметра составляют, соответственно, 1714,00-1714,45 и 1715,00-1716,05 эВ [102-104]. В работе [105] по величине Оже-параметра было установлено присутствие гибридной связи Si-N-C.

Наиболее полную информацию о структуре и фазовом составе тонких пленок можно получить методами рентгеновской дифракции. Лабораторные

дифрактометры, используемые для исследования порошковых объектов, такие как Дрон-3 с их слабой интенсивностью и дублетностью характеристического излучения, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к задачам исследования тонких пленок. Пределом обнаружения дифракционной картины для объемного образца, изученного с помощью лабораторного дифрактометра, является его масса, равная 10^{-3} г, в то время как масса тонкой пленки, в основном, равна $10^{-5} - 10^{-6}$ г.

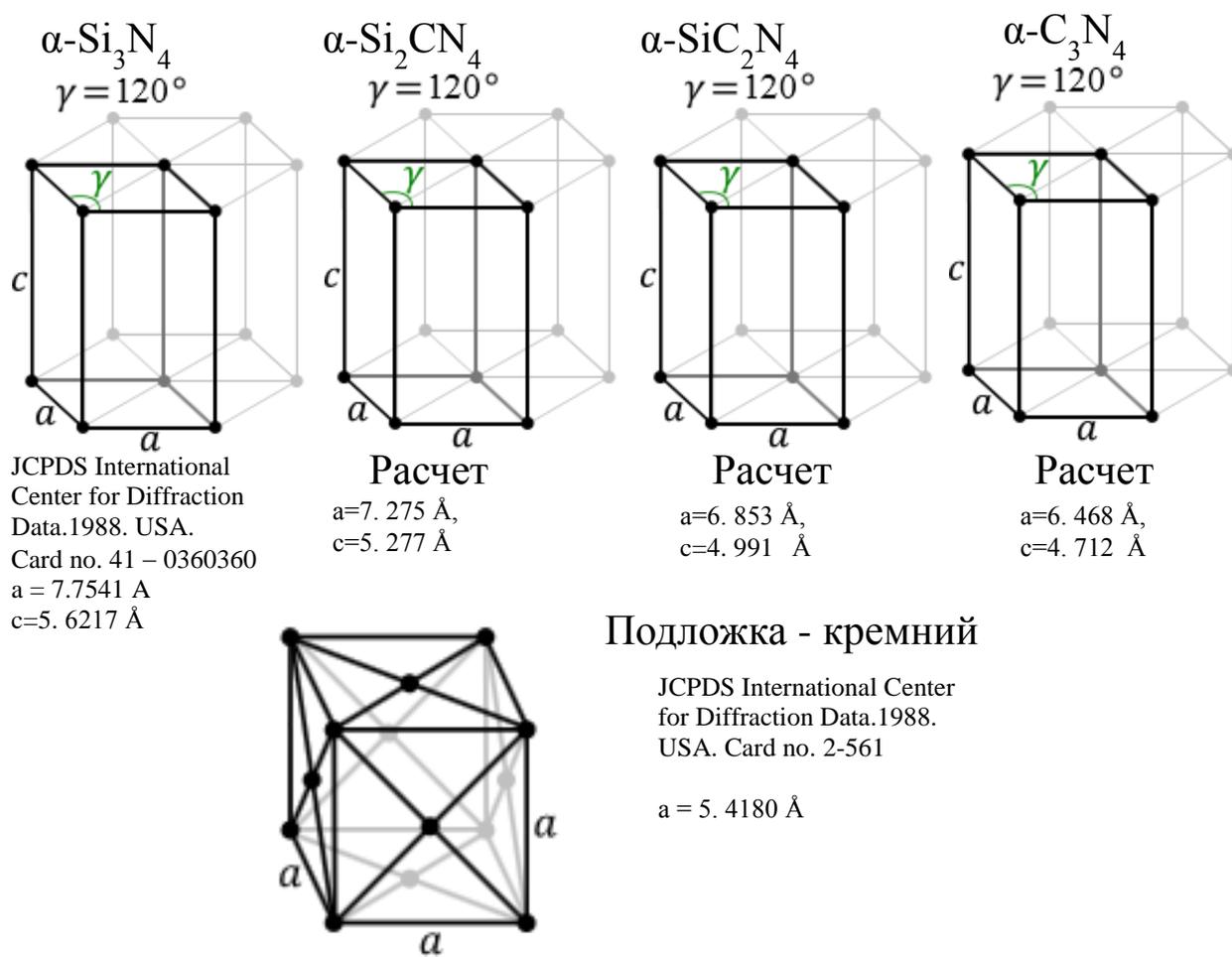


Рис. 2. Расчетные данные для фаз семейства фаз $\alpha\text{-Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$, где $x=0, 1, 2, 3$ [144]

Поэтому для исследования фазового состава тонких пленок малых размеров (10^{-3} - 10^{-5} мкм³), состоящих из легких элементов, наиболее подходит неразрушающий метод с использованием синхротронного излучения, интенсивность которого превосходит интенсивность излучения рентгеновской трубки медного катода на несколько порядков, а непрерывный спектр позволяет вырезать нужную длину волны с очень высокой степенью монохроматизации пучка $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$.

В статьях, посвященных изучению пленок оксикарбонитрида кремния, отсутствуют данные о проводимых исследованиях фазового состава пленок. Поэтому были использованы данные фазового состава нанокompозитных пленок карбонитрида кремния, экспериментально изученных на станции «Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние», находящейся на Втором канале ускорителя на встречных электрон-позитронных пучках ВЭПП-3М

Международного Сибирского центра терагерцевого и синхротронного излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск); поскольку в системе Si-C-N-O возможно существование тех же нанокристаллов, что и в системе Si-C-N. В работах [106-108] было установлено, что в составе пленок карбонитрида кремния, полученных методом PECVD при 973К, входят включения нанокристаллов со структурой, названной авторами псевдо α -Si₃N₄ из-за возможного замещения части атомов Si в решетке α -Si₃N₄ на изовалентные атомы углерода. Согласно результатам, доложенным в статье [109], часть экспериментальных дифракционных линий относится к стандартной кристаллической фазе α -Si₃N₄, а другая – к расчётным данным фаз семейства α -Si_{3-x}C_xN₄, где x=0, 1, 2, 3, теоретически рассчитанных в работе [110] (Рис. 2).

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса является экспериментальным физическим методом изучения дефектов в виде парамагнитных центров (свободных радикалов). Метод ЭПР использовался для изучения материалов системы Si-C-N, полученных путем пиролиза полимеров [111-112], магнетронного распыления [113], плазмохимического осаждения [114]. Хорошо изучены парамагнитные центры в пленках, полученных полимеризацией в плазме органических соединений [115-117], рассмотрено влияние условий хранения пленок на воздухе и термической обработки на оборванные связи в них [118-119]. Пленки карбонитрида кремния, полученные из ГМДС, исследовались в работе [120]. В отличие от пленок SiC_xN_y, пленки оксикарбонитрида кремния этим методом пока не изучались.

Важен вопрос о содержании водорода в пленках. Единственным легко доступным методом обнаружения водорода является ИК - спектроскопия, но как уже было отмечено, это качественный метод. В работе [43] содержание водорода в пленках оксикарбонитрида кремния было измерено с помощью метода спектрометрии тлеющего разряда. В работе [121] описывается метод лазерной масс-спектрометрии, который был разработан для определения элементного состава пленок, в том числе, содержания водорода в них. Кроме того, возможно применение таких методов, как масс-спектрометрия вторичных ионов и спектроскопия резерфордского обратного рассеяния. Но, к сожалению, данные методы труднодоступны. Так же отдельно стоит вопрос об интерпретации

результатов, полученных этими методиками, поскольку для обработки результатов требуются реперные образцы, обладающие известным элементным составом и схожей структурой.

1.8. Заключение

В литературе приведены лишь несколько работ [39-46], посвящённых исследованию плёнок оксикарбонитрида кремния, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении с термической или плазменной активацией. В этих работах исследовались их оптические, механические и диэлектрические свойства, была показана высокая химическая устойчивость и ряд других полезных свойств. Показано, что химическое строение и свойства плёнок оксикарбонитрида кремния могут изменяться в широких пределах в зависимости от выбора веществ-предшественников и условий синтеза.

Для более полной характеристики физико-химических свойств и составов плёночных материалов $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ полученных данных недостаточно. Например, практически не изучено влияние температуры синтеза, мощности плазмы и соотношения компонентов смесей на химический состав, типы химических связей и свойства плёнок.

На основе анализа литературных источников сформулирована цель данной работы: проведение плазмохимического синтеза плёнок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из смеси кремнийорганических соединений с азотом и кислородом в широком диапазоне параметров процесса. Установление факторов управления процессами синтеза для получения слоёв с контролируемым составом, физико-химическими свойствами и функциональными характеристиками. Получение плёнок на основе фаз системы Si-C-N-O-H с ранее не изученным составом и свойствами.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Схема установки PECVD

Синтез тонких пленок гидrogenизированного оксикарбонитрида кремния проводился методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы (PECVD).

Эксперименты по выращиванию тонких пленок проводились на установке, созданной в ИНХ СО РАН, схема которой приведена на рис. 3. Конфигурация установки позволяла изменять в широком диапазоне параметры процесса синтеза, такие как: температура осаждения, соотношение реагентов в исходной газовой смеси. Синтез осуществлялся в горизонтальном кварцевом реакторе туннельного типа с длиной 0,5 м и диаметром 0,03 м с резистивным нагревом зоны осаждения. Измерение температуры проводилось с помощью хромель-алюмелевой термопары в керамическом чехле, защищенном стальным кожухом от наводок. Температура

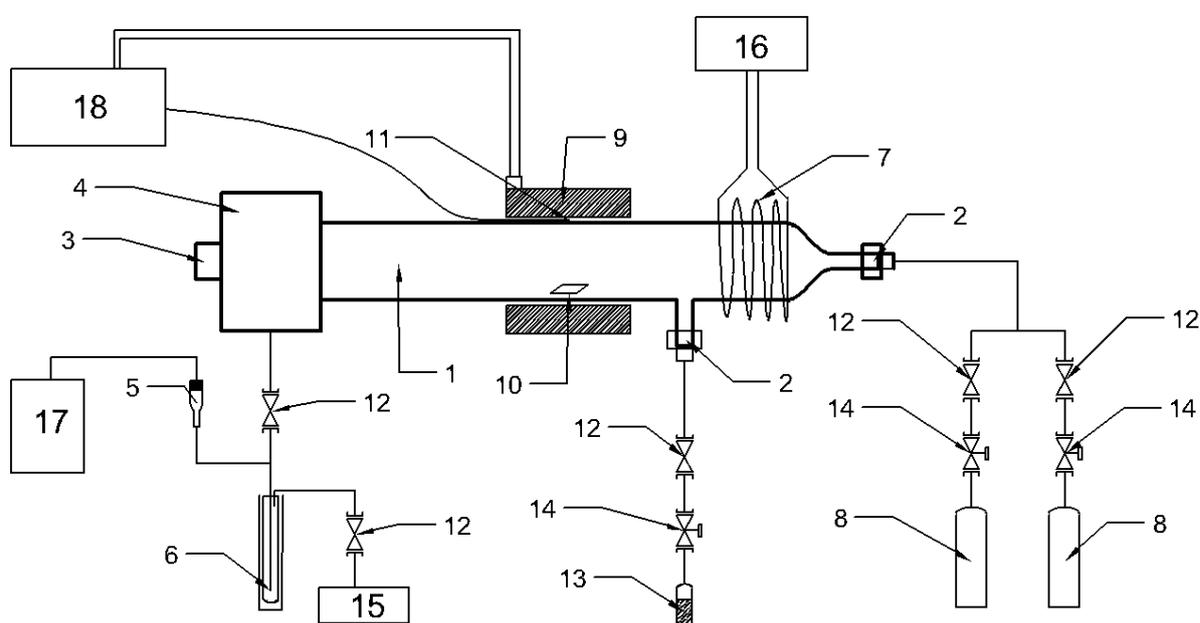


Рис. 3. Схема установки PECVD. 1 – реактор, 2 – вакуумное уплотнение входа реактора, 3 – окно из оптического кварца, 4 – вакуумное уплотнение выхода реактора, 5 – манометрическая лампа, 6 – ловушка для продуктов разложения вещества с жидким азотом, 7 – индуктор, 8 – баллоны с дополнительными газами, 9 – печь сопротивления, 10 – расположение образца, 11 – термопара ХА, 12 – запорный вентиль, 13 – источник вещества, 14 – регулирующий вентиль, 15 – форвакуумный насос 2НВР-5ДМ, 16 – генератор Экран-2, 17 – вакуумметр мерадат ВИТ 12Т2, 18 – терморегулятор ТЕРМОДАТ.

поддерживалась с помощью цифрового терморегулятора «Термодат» 14Е1 с точностью ± 1 °С. В проводимых экспериментах температура варьировалась в диапазоне от 373 до 973 К. Плазма возбуждалась с помощью ВЧ - излучения от генератора Экран-2 (частота 40,68 МГц), передаваемого через индуктор. Входная мощность равнялась 50 Вт.

Откачка системы производилась форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ, оборудованным ловушкой с жидким азотом. Перед экспериментом реактор откачивали до остаточного давления 5×10^{-3} Торр. Пары исходного летучего вещества (кремнийорганическое вещество - предшественник) и дополнительные газы (N_2 , O_2) подавались в реактор отдельно через систему регулирующих и запорных вентилей. Давление газа в реакторе измеряли с помощью вакуумметра Мерадат ВИТ 12Т2.

2.2. Подготовка подложек к синтезу

В наших экспериментах в качестве подложек использовались пластины с размером 10×10 мм² из кремния Si(100), n-типа, марки КЭФ-7.5, германия Ge (111) и плавленого кварцевого стекла марки КВ. Применение подложек из разных материалов обусловлено использованием большого числа методов исследования. Так, для характеристики образцов методами ИК-, КРС-, РФЭ-спектроскопии, РЭМ и наноиндентирования использовались подложки из кремния Si(100), исследования прозрачности проводились на плавленом кварцевом стекле, а германиевые подложки требовались для исключения влияния кремниевой подложки на результаты элементного состава пленки во время изучения их методом ЭДС.

Перед проведением эксперимента все подложки проходили стандартную химическую обработку для удаления оксида кремния, нарушенного слоя и загрязнений поверхности, заключающуюся в следующем. Каждую подложку механически очищали тканью, смоченной в чистом спирте. После этого, подложку вставляли в специальный кварцевый держатель и проводили дальнейшие операции.

Обезжиривание поверхности всех подложек из разных материалов заключалось в кипячении в трихлорэтилене в течение 15 мин. на водяной бане, а затем в ацетоне в течение 10 мин. После кипячения в ацетоне подложки

промывались в деионизованной воде. Далее, держатели с образцами помещали во фторопластовую ячейку, где проводилось химическое травление. Состав травящей смеси зависел от типа материала подложки.

Удаление нарушенного слоя с поверхности кремниевых подложек осуществлялось кипячением их на водяной бане в аммиачно-перекисном травителе состава $\text{NH}_{3\text{конц}}:\text{H}_2\text{O}_{2\text{конц}}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:10$ в течение 6 мин. Затем тщательная промывка в деионизованной воде, далее кипячение на водяной бане в кислотном-перекисном травителе состава $\text{HCl}_{\text{конц}}:\text{H}_2\text{O}_{2\text{конц}}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:10$ в течение 6 мин. И снова промывка в деионизованной воде. Удаление окисленного слоя осуществлялось травлением в концентрированной плавиковой кислоте (30 сек) при комнатной температуре по реакции $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$. И наконец, промывка в деионизованной воде и сушка в потоке газообразного азота.

Удаление нарушенного слоя с поверхности германиевых подложек после процедуры обезжиривания осуществлялось при комнатной температуре в течение 2 мин. в растворе CP-4 состава $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH} = 3:4,5:9$, (уксусная кислота – ингибитор процесса) по реакции $3\text{Ge} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HF} \rightarrow 3\text{H}_2[\text{GeF}_6] + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$. Далее, промывка в деионизованной воде и сушка в потоке газообразного азота.

Подложки из плавленого кварцевого стекла проходили только процедуру обезжиривания и сушку в потоке азота.

2.3. Исходные газовые смеси

Исходные газовые смеси состояли из паров предшественника – легколетучего кремнийорганического вещества и смеси газов азота и кислорода, взятых в определенных пропорциях. В качестве веществ - предшественников использовались два вещества из класса силанов. 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (ГМДС), поставленный фирмой «Sigma-Aldrich» с чистотой 99%, представляет собой бесцветную, прозрачную, летучую жидкость с температурой кипения 399 К и упругостью пара 7,4 мм. рт. ст. при комнатной температуре. Второе вещество – 1,1,3,3-тетраметилдисилазан $[(\text{CH}_3)_2\text{SiH}]_2\text{NH}$ (ТМДС) также поставлен фирмой «Sigma-Aldrich» с чистотой 97%, и является бесцветной, прозрачной, летучей жидкостью с температурой кипения 382.6 К и упругостью пара 25,8 мм. рт. ст. при комнатной температуре. Таким образом, указанные

кремнийорганические вещества-предшественники подходят для проведения плазмохимического процесса.

В работе было также применено новое соединение метилтрис(диэтиламино)силан, $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ МТДЭАС, принадлежащее к классу аминосиланов. Оно было синтезировано в лаборатории элементоорганических соединений Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,. В статье [122] определено давление насыщенного пара этого соединения при комнатной температуре (295 К), равное 0.83 мм. рт. ст. Строение соединений-предшественников приведено на рис. 4.

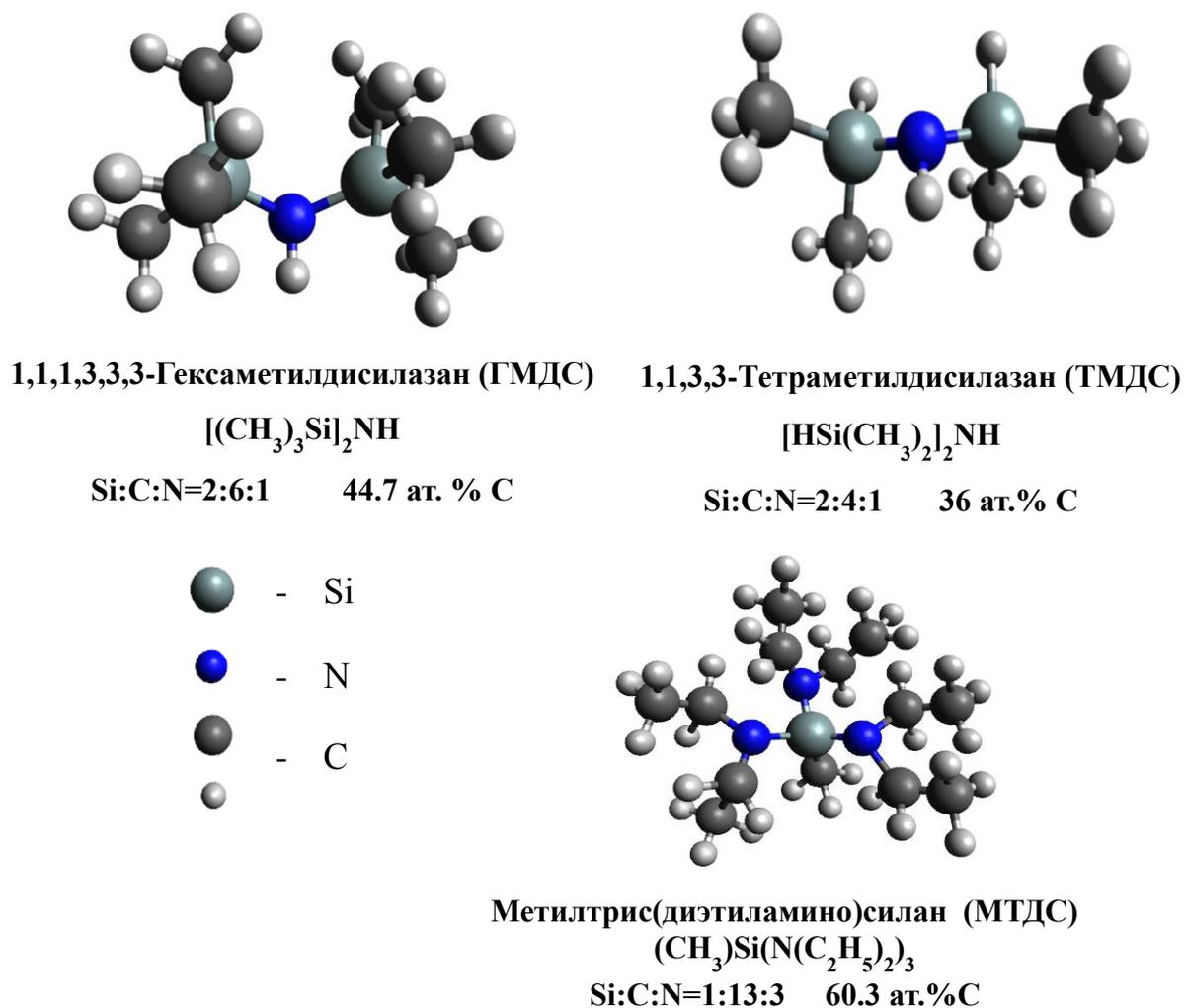


Рис. 4. Строение молекул соединений-предшественников

Для каждого вещества-предшественника и дополнительных реагентов: кислорода и азота задавались несколько вариантов соотношений, которые представлены в Таблице 3.

Таблица 3

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

Помимо этих экспериментальных серий, дополнительно проведены две серии опытов с использованием исходных газовых смесей МТДЭАС+He и МТДЭАС+N₂ по получению карбонитрида кремния из этого вещества. Ранее проводились эксперименты по получению и исследованию свойств пленок SiC_xN_y из исходной газовой смеси ГМДС и азота на аналогичной нынешней плазмохимической установке, что позволяет провести сравнение полученных результатов.

2.4. Изучение in situ химического состава газовой фазы методом эмиссионной оптической спектроскопии

Во время горения ВЧ - плазмы происходит возбуждение газовой фазы с испусканием световых волн. Это дает возможность провести регистрацию

оптических спектров возбужденной газовой среды для определения химического состава. Снятие спектров проводилось с помощью спектрометра «Колибри-2» через световод, подведенный к окну реактора из оптического кварца. Предварительно снимался темновой сигнал, который в дальнейшем вычитался из спектра. Снятие спектров проводилось как для газовых смесей, используемых в экспериментах, так и для бинарных смесей ГМДС+N₂, ГМДС+O₂, ТМДС+N₂, ТМДС+O₂ для сравнения с целью получения более полной картины.

2.5. Осаждение пленок оксикарбонитрида кремния методом PECVD

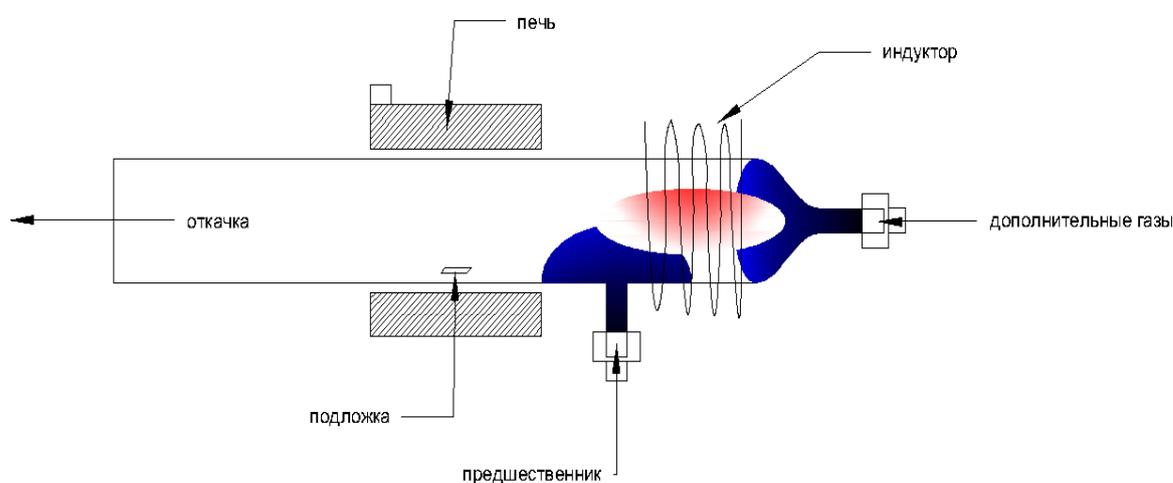


Рис. 5. Схема реактора установки PECVD

Известно, что геометрия системы оказывает большое влияние на протекание плазмохимического процесса. Проводилась большая работа по определению оптимальных геометрических расстояний между важными узлами плазмохимической установки. В результате, остановились на следующих параметрах: расстояние от входа кремнийорганического предшественника до индуктора – 55 мм, от входа кремнийорганического предшественника до подложки, находящейся в реакторе – 100 мм. Эта геометрия ранее определена из исследований максимальной скорости роста при равномерном распределении температуры по всему размеру подложки, проводивших сотрудниками лаборатории эпитаксиальных слоев ИНХ СО РАН в.н.с. Румянцевым Ю.М. и с.н.с. Файнер Н.И. Отдельно схема реактора приведена на рис. 5.

Процедура проведения PECVD эксперимента состояла из следующих этапов. В кварцевый реактор помещалась подложка, затем его закрывали с помощью уплотнений Вильсона и откачивали в течение часа до остаточного давления 6×10^{-3} Торр. Далее проводился нагрев печи до заданной температуры осаждения. Следующий этап – настройка давления дополнительных газов и вещества-предшественника. Настройка производилась с помощью дозирующих вентилях, последовательно начиная с дополнительных газов кислорода и азота.

После установления всех газовых потоков и температуры в зоне осаждения включали ВЧ - генератор «Экран-2», что являлось началом ростового процесса. Для определения необходимой толщины пленки при конкретных условиях синтеза заранее проводились эксперименты с регулируемыми параметрами роста: условия синтеза ($T_{\text{синтеза}}$, состав газовой смеси и парциальное давление, тип материала подложки) – время опыта – толщина образца. По окончании синтеза реактор охлаждается до комнатной температуры, затем наполняется инертным газом до атмосферного давления и производится извлечение образца в атмосферу лаборатории.

Таким образом, соблюдение описанной последовательности действий в ходе экспериментов позволяет получать достоверные и воспроизводимые результаты.

2.6. Методы исследования состава и физико-химических и функциональных свойств пленок оксикарбонитрида кремния

Гидрогенизированный оксикарбонитрид кремния является веществом переменного состава, поэтому для определения его химического состава и различных свойств применяется многочисленный комплекс современных методов исследования (Таблица 4).

Для определения толщины и показателя преломления пленок использовались следующие методы исследования : спектрофотометрия на отражение (сканирующий спектрофотометр Shimadzu UV-3101PC), одноволновая нулевая эллипсометрия (эллипсометр ЛЭФ-3М, $\lambda = 632,8$ нм) и спектральная эллипсометрия (спектральный эллипсометр EM-70). За скорость роста пленок принималось отношение толщины пленки ко времени синтеза.

ИК - спектры пленок регистрировались с помощью ИК - Фурье спектрометра SCIMITAR FTS 2000 (фирма Digilab) в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением до 1 см^{-1} .

Таблица 4

Исследуемые свойства и применяемые методы исследования

Свойства	Методы
Толщина, показатель преломления	Эллипсометрия
Прозрачность, оптическая ширина запрещенной зоны	Спектрофотометрия
Химический состав и типы химических связей	ИК - и КРС – спектроскопия, ЭДС, РФЭС
Структура, фазовый состав и морфология поверхности	РЭМ, РФА-СИ
Электрофизические характеристики	Измерения вольт-фарадных характеристик тестовых структур
Механические свойства	Наноиндентирование
Фотолюминесценция	Спектрофлуориметрия

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) получали на КР - спектрометре Triplemate (Spex, USA) в области 400-1800 см^{-1} .

Морфологию поверхности, а также элементный состав пленок исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 6700F с приставкой EDSEX-23000 BU.

Коэффициент пропускания пленок определяли по спектрам пропускания, полученным для структур $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H/SiO}_2$ или $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H/SiO}_2$, с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC с интервалом изменения длин волн 190–3200 нм и разрешением 5 нм.

По краю полосы фундаментального поглощения из спектров пропускания $T(\lambda)$ была оценена оптическая ширина запрещенной зоны E_g для всех исследованных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ по методу Тауца [123].

Структура и фазовый состав пленок изучались методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) на станции

«Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние», находящейся на втором канале ускорителя на встречных электрон-позитронных пучках ВЭПП-3М Международного Сибирского центра терагерцевого и синхротронного излучения (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера, СО РАН, Новосибирск). При измерениях использовалась геометрическая схема Брегга-Брентано.

Для изучения электрофизических характеристик изготавливались МДП структуры $\text{Al/SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H/Si(100)}$, где пленки оксикарбонитрида кремния использовались в качестве диэлектрика. Алюминиевые электроды имели типичную площадь $4.9 \times 10^{-7} \text{ м}^2$. Один контакт находился прямо на электроде затвора, а другой – на обратной стороне кремниевой подложки с алюминиевым контактом. Измерения проводили при частоте 150 кГц.

Спектры фотолюминесценции пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ были записаны с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon). Для возбуждения спектров фотолюминесценции использовалась длина волны, равная 366 нм.

Прибор Nano-Scan 3D использовался для изучения механических свойств пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ с толщиной 0,8-1,2 мкм, выращенных на подложках Si(100).

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Система ГМДС+O₂+xN₂

Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния SiC_xN_yO_z:H были выращены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы, используя смеси ГМДС или ТМДС или МТДЭАС с азотом и кислородом, в температурном интервале 373-973 К. В каждой серии экспериментов изменялся дизайн кремнийорганического вещества-предшественника, а постоянными величинами оставались следующие: соотношения между тремя газовыми компонентами в трех сериях экспериментов (за исключением газовых смесей с МТДЭАС), мощность ВЧ - плазмы и частота (50 Вт и 40.68 МГц, соответственно), температурный интервал 373-973 К, общее давление в системе ($\sim 7 \times 10^{-2}$ Торр) и геометрия экспериментальной плазмохимической установки. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического Si(100), Ge(111) и полированные пластины плавленого кварца, которые подвергались предростовой стандартной химической обработке.

Потоки газообразного ГМДС ($0 \div 1$ см³/мин), азота ($0 \div 1$ см³/мин) и кислорода ($0 \div 1$ см³/мин) подавались в реактор, обеспечивая рабочее давление в реакторе, равное 7×10^{-2} Торр. В работе использовались три исходные газовые смеси N₂ и O₂ с ГМДС. Первая исходная газовая смесь состава ГМДС+O₂+N₂ имела следующие соотношения между реагентами: $P_{O_2}/P_{ГМДС} = 0,28$, $P_{N_2}/P_{O_2} = 1,2$ и $P_{N_2}/P_{ГМДС} = 0,35$. Вторая исходная газовая смесь имела состав ГМДС+O₂+3N₂ и соотношения между реагентами: $P_{O_2}/P_{ГМДС} = 0,25$, $P_{N_2}/P_{O_2} = 3,0$ и $P_{N_2}/P_{ГМДС} = 0,75$. Третья исходная газовая смесь имела состав ГМДС+O₂+4N₂ и соотношения между реагентами: $P_{O_2}/P_{ГМДС} = 0,21$, $P_{N_2}/P_{O_2} = 4,08$ и $P_{N_2}/P_{ГМДС} = 0,82$.

Для характеристики химического состава и структуры пленок использовались данные ИК - спектроскопии, КРС - спектроскопии, ЭПР, РФА с использованием синхротронного излучения, энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

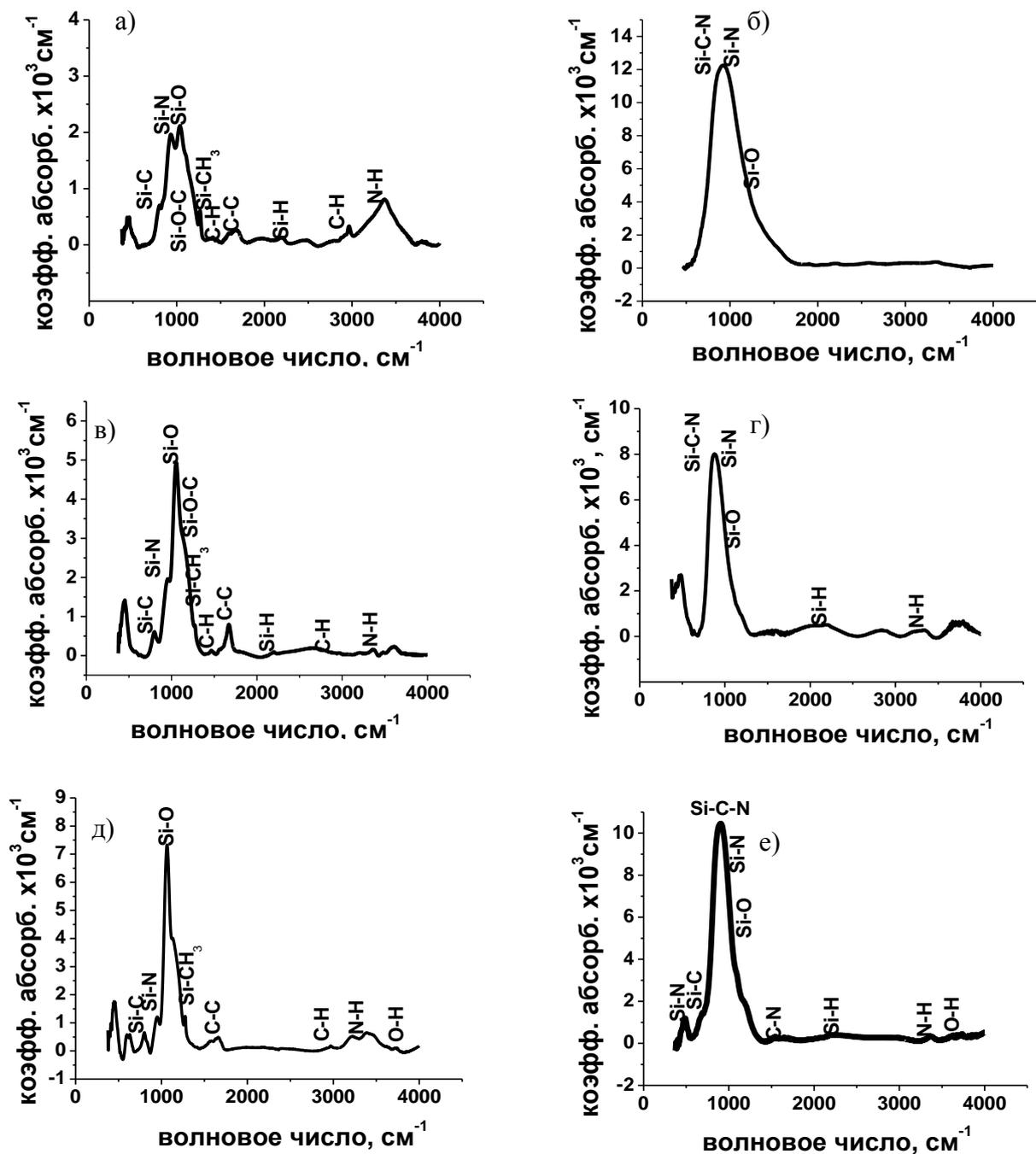


Рис. 6. Эволюция ИК - спектров пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из исходных газовых смесей ($\text{ГМДС}+\text{O}_2+\text{N}_2$ – а) и б), $\text{ГМДС}+\text{O}_2+3\text{N}_2$ – в) и г), $\text{ГМДС}+\text{O}_2+4\text{N}_2$ – д) и е) с ростом температуры синтеза (373 К - а, в, д и 973 К - б, г, е).

Методом ИК - спектроскопии с Фурье преобразованием изучены типы химических связей пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$. Для сравнения все ИК - спектры были нормированы на толщину пленок. Отнесение полученных абсорбционных полос спектров к определенным колебаниям химических связей было проведено с

использованием имеющихся в литературе данных [63-75,79]. На рис. 6 приведены ИК - спектры пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, полученных из всех трех газовых смесей ГМДС+O₂+N₂, ГМДС+O₂+3N₂ и ГМДС+O₂+4N₂ при температурах синтеза, указанных на рисунке.

Все ИК - спектры низкотемпературных пленок состоят из основной широкой полосы, соответствующей суперпозиции 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 (1550-1600 см⁻¹), а также многочисленных пиков связей, содержащих водород, а именно, деформационных колебаний связи Si-CH₃ (1250 см⁻¹), деформационных колебаний связи C-H (1463 см⁻¹ и 1345 см⁻¹), валентных колебаний связи Si-H (2200 см⁻¹), характеристических валентных колебаний связи C-H (2900 см⁻¹ и 2960 см⁻¹) в группе CH₃, валентных колебаний связей N-H (3390 см⁻¹). Интересно, что в этих пленках не проявляется образование связи Si-C-N (830 см⁻¹), присутствовавшей в пленках карбонитрида кремния SiC_xN_y, выращенных из того же ГМДС при тех же температурах, но в смеси с гелием (рис. 7) [109].

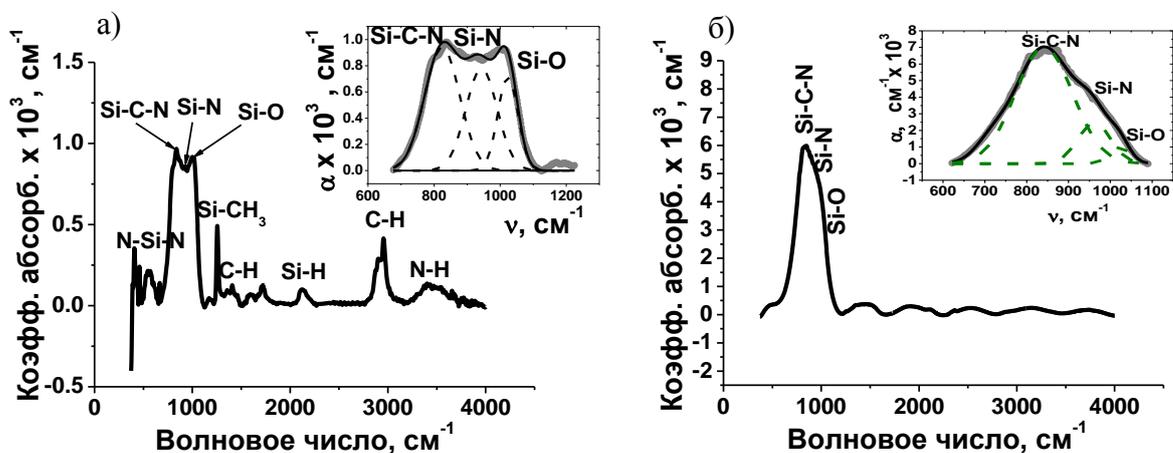


Рис. 7. Эволюция ИК - спектров пленок SiC_xN_y:H, полученных из исходной газовой смеси ГМДС+He с увеличением температуры синтеза от 473К -а) до 973К -б)

Тот же набор связей, имеется и в исходном веществе ГМДС. Это указывает на встраивание в структуру пленки отдельных фрагментов исходного вещества-предшественника. Согласно работам [76-78] пленки, ИК - спектр которых близок к ИК - спектру исходного соединения, принято называть «полимерными» или

«полимероподобными» пленками. С ростом температуры синтеза ИК - спектры пленок упрощаются, имеется лишь основная широкая абсорбционная полоса, соответствующая суперпозиции валентных колебаний связей Si-C-N (830 см^{-1}), Si-N (950 см^{-1}) и Si-O (1030 см^{-1}), а также пики связей содержащих водород с малой интенсивностью, рис. 6.

Был проведен математический анализ ИК - спектров всех пленок, синтезированных в области температур 373 - 973 К, разложением основной полосы на компоненты с помощью линий, имеющих форму Гаусса. Анализ показал (рис. 8), что для всех смесей наблюдается ряд общих зависимостей.

Связь Si-C в пленках полностью исчезает при температуре выше 573 К, 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 (950 см^{-1}) (рис. 8). Полоса связи Si-O (1030 см^{-1}) присутствует на всех спектрах. В высокотемпературных пленках отсутствуют пики, относящиеся к валентным колебаниям связей C-C, что приближает их по составу к оксинитриду кремния.

ИК - спектроскопия является одним из немногих методов, позволяющих определять наличие водорода в пленках по присутствию в них водородсодержащих связей. Наличие водородсодержащих связей в пленках оценивалось нами по отношению суммы интегральных площадей пиков, соответствующих этим связям, к сумме площадей всех пиков ИК - спектра. Оцененное, таким образом, наличие водородсодержащих связей, как функция температуры синтеза и состава исходной газовой фазы, представлена на рис. 9. Как видно из рис. 9 а водородсодержащие связи в пленках, полученных из смеси ГМДС+O₂+4N₂, наблюдаются и при высоких температурах, в отличие от пленок, выращенных из смеси ГМДС+He, в которых при высоких температурах водородсодержащие связи не проявляются (рис. 9 б). Позднее при рассмотрении химического состава пленок, полученных из другого вещества-предшественника МТДЭАС, будут приведены данные о содержании водорода в них, полученные методом лазерной масс-спектрометрии (Таблица 6) [121]. Эти данные коррелируют с тенденцией уменьшения интенсивности пиков водородсодержащих связей с ростом температуры синтеза.

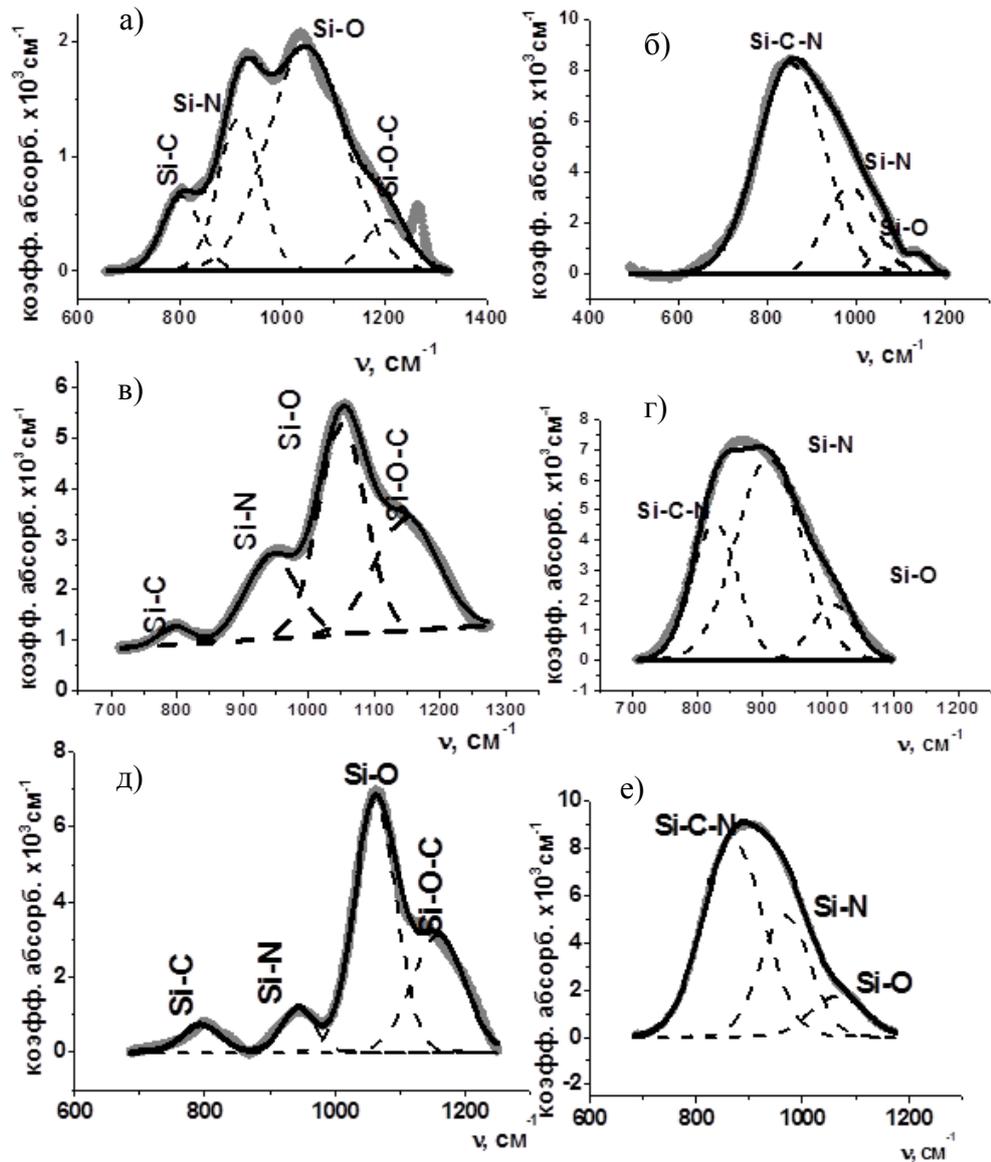


Рис. 8. Разложение на компоненты основной полосы ИК - спектров пленок $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ из исходных газовых смесей ($\text{GMDC}+\text{O}_2+\text{N}_2$ – а) и б), $\text{GMDC}+\text{O}_2+3\text{N}_2$ – в) и г), $\text{GMDC}+\text{O}_2+4\text{N}_2$ – д) и е) с ростом температуры синтеза (373 К - а, б, д и 973 К - б, г, е).

Элементный состав пленок $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ определялся с помощью энергодисперсионной спектроскопии. На рис. 10 приведены результаты исследования элементного состава пленок, синтезированных из разных исходных газовых смесей в интервале температур 373-973 К. Результаты имеют полуколичественный характер, т.к. метод ЭДС не определяет содержание водорода в пленках. Более точны данные по элементному составу для высокотемпературных

пленок, поскольку они содержат самую низкую концентрацию водородсодержащих связей.

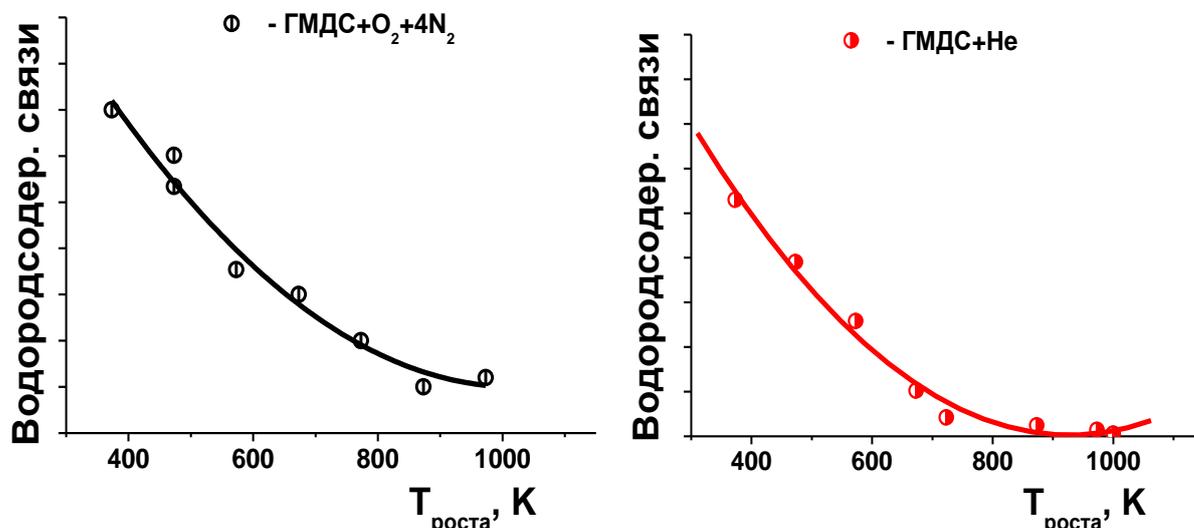


Рис. 9. Оценка содержания водородсодержащих связей в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ в зависимости от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси

При низких температурах синтеза содержание элементов Si, C, N в пленках близко к содержанию их в исходном кремнийорганическом веществе ГМДС, а с ростом температуры наблюдается резкое изменение состава пленок.

Наиболее примечательным фактором является резкое уменьшение содержания углерода в пленках оксикарбонитрида с ростом температуры синтеза и увеличения содержания азота в исходных газовых смесях. Если в пленках карбонитрида кремния, полученных из того же вещества ГМДС с He или O₂, содержание углерода не менее 50 ат.% при средних температурах синтеза, то при более высоких температурах, может достигать и 65 ат.%. В случае же пленок оксикарбонитрида кремния, выращенных из газовой смеси состава ГМДС+O₂+xN₂, содержание углерода в пленках, выращенных при высоких температурах синтеза, очень мало (несколько ат. %).

Наблюдаются общие закономерности для исходных газовых смесей с ГМДС: увеличение содержание азота в исходных газовых смесях способствует повышению концентрации кремния, азота и кислорода и уменьшению содержания углерода в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ по сравнению пленками, выращенными из газовых смесей ГМДС

и гелия. Рост температуры синтеза увеличивает атомную концентрацию элементов Si, N, O и уменьшает концентрацию углерода (до нулевого состояния в случае использования газовой смеси состава ГМДС+O₂+3N₂).

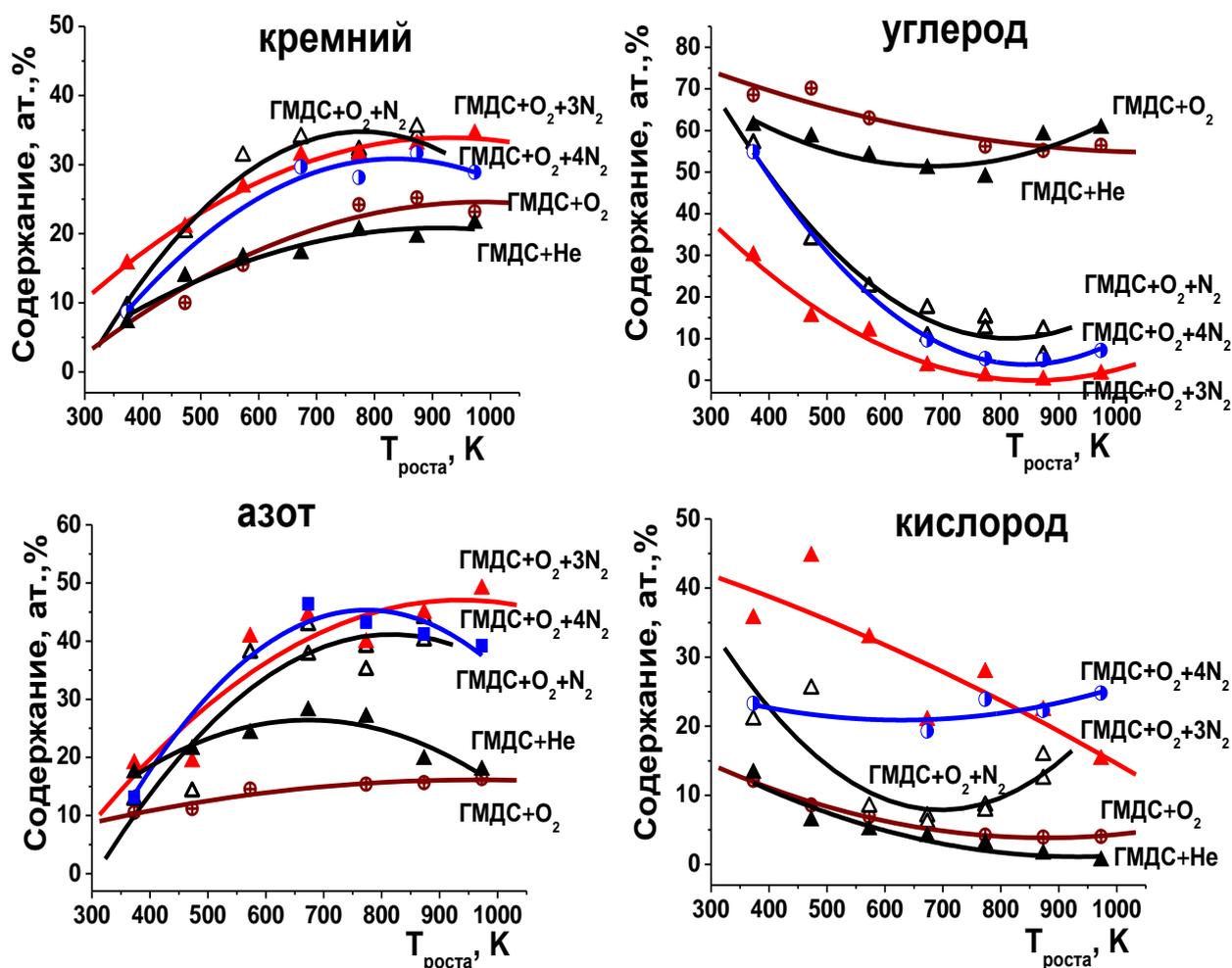


Рис.10. Эволюция элементного состава пленок SiC_xN_yO_z:H в зависимости от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси ГМДС+(O₂+xN₂), ГМДС+O₂, ГМДС+He

Возможное объяснение разницы в элементном составе в пленках карбонитрида и оксикарбонитрида кремния, полученных из ГМДС, будет рассмотрено в отдельном разделе.

Исследование поверхности пленок с помощью растровой электронной микроскопии показало ее нанозернистый характер, а также ее высокую однородность. Типичные микрофотографии поверхности пленок представлены на

рис. 11. Наблюдалось изменение размеров зерен с температурой синтеза: от 50 нм при 373 К до 30 нм при 973 К.

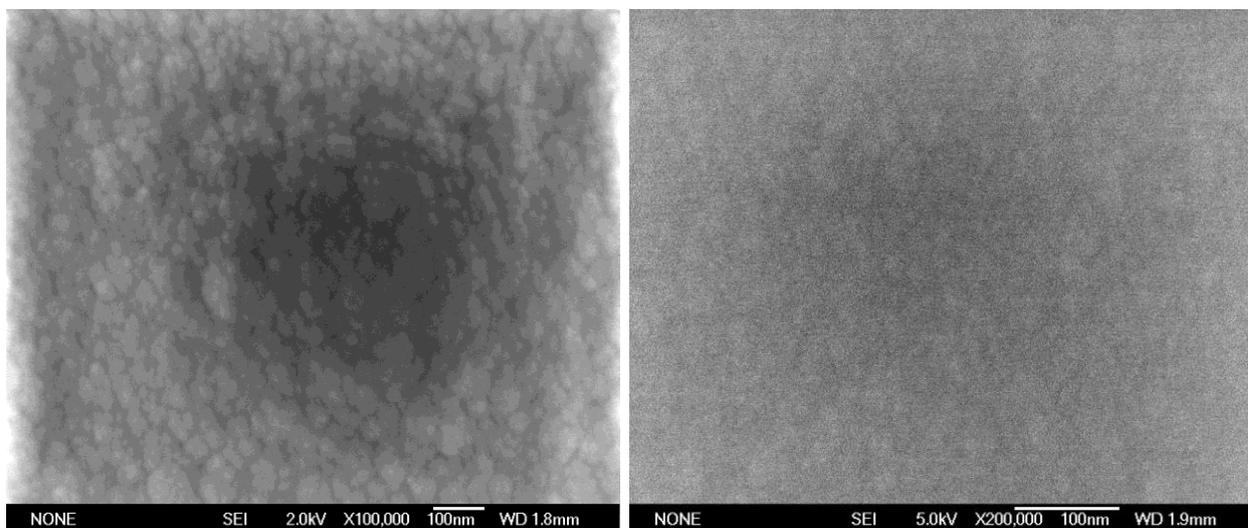


Рис. 11. Типичные микрофотографии поверхности пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, полученных из газовых смесей ГМДС+ O_2 + $x\text{N}_2$ при температурах 373К и 973К

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС-спектроскопия) является неразрушающим и очень чувствительным методом для определения кристаллического, нанокристаллического и аморфного углерода в тонких пленках. Метод был использован нами для выявления возможных включений свободного графита в пленках оксикарбонитрида кремния, полученных в данной работе, поскольку ранее было определено, что пленки карбонитрида кремния не имеют пиков на спектрах комбинационного рассеяния света [124].

Хорошо известно, что КРС-спектр нанокристаллического графита характеризуется двумя пиками при 1360 и 1540 см^{-1} , D и G моды. G мода появляется при 1570 см^{-1} из-за симметричного колебания sp^2 углерода, наблюдаемого в чистом графите, в то время как D мода при 1360 см^{-1} чувствительна к размеру графитовых микродоменов и выражает степень беспорядка в отношении графитоподобной структуры [125]. Заметим, что в совершенном графитовом кристалле эта колебательная мода запрещена из-за правила отбора. Типичное значение G моды 1580 см^{-1} , известное для макроскопических кристаллов графита, не достигнуто, вследствие структурного

разупорядочения в пленках. Поэтому относительные площади интенсивностей D и G полос являются измерением степени порядка графитовых кластеров, а их отношение I_D/I_G связано с размером и числом графитовых доменов.

Изучение пленок оксикарбонитрида кремния, выращенных из исходной смеси ГМДС+O₂+N₂, с помощью КРС-спектроскопии выявило отсутствие включений примесного графита в пленках SiC_xN_yO_z, выращенных в температурном интервале 373-873К, и только при самой высокой температуре, равной 973 К, пленки содержат включения графита с размером ~ 1 нм (рис. 12 а, б). Размер включений графита определен с помощью эмпирического соотношения [99] из отношения интегральных площадей D и G мод для пленок этой серии. Пленки, полученные из смеси ГМДС+O₂+3N₂, не содержат примесной фазы углерода ни при каких температурах синтеза, что подтверждается данными ЭДС. Аналогично, и пленки, синтезированные из смеси ГМДС+O₂+4N₂, не содержат включения графита, но наблюдается сильная фотолюминесценция (рис. 12 в).

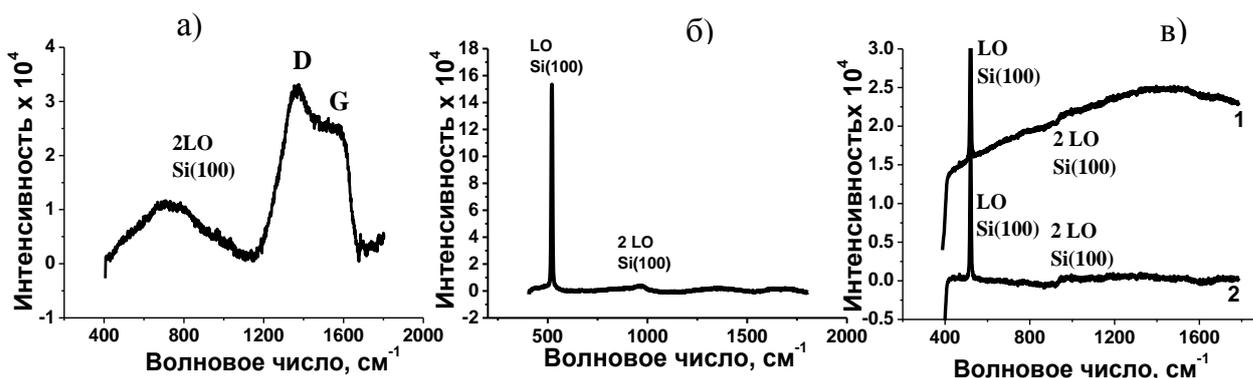


Рис. 12. КРС- спектры пленок SiC_xN_yO_z:H в зависимости от состава исходной газовой смеси и температуры синтеза: ГМДС+O₂+N₂, 973К – а); ГМДС+O₂+3N₂, 373-973К – б); ГМДС+O₂+4N₂, 373-973К – в): 1- наблюдаемый КРС-спектр, 2- спектр КРС без фотолюминесцентного фона

Фазовый состав пленок SiC_xN_yO_z:H изучался методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ) на станции «Прецизионная дифрактометрия и Аномальное рассеяние» Сибирского центра терагерцевого и синхротронного излучения (ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Ранее в работах [108, 127] было показано, что пленки карбонитрида кремния, полученные плазмохимическим разложением ГМДС в смесях с гелием или аммиаком при тех же условиях синтеза и в той же плазмохимической установке, являются

нанокompозитными, т.е. содержащими в аморфной матрице включения нанокристаллов, принадлежащих, в основном, к фазам $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и другим неопознанным фазам системы Si-C-N. Для определения неопознанных дифракционных рефлексов в работе [110] использованы результаты расчета структур фаз семейства $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$, (где $n = 0, 1, 2, 3$), построенных на основе структуры фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, в которой часть атомов кремния заменена на изовалентные атомы углерода; и экспериментальные данные для пленок карбонитрида кремния, используя методы РФА-СИ, РФЭС и ИК - спектроскопии. В результате были определены расчетные межплоскостные расстояния, индексы плоскостей и положения дифракционных линий на дифракционных картинах фаз семейства $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$ и $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ [109]. С помощью этой информации было установлено соответствие ранее неопознанных дифракционных линий в дифрактограммах пленок SiC_xN_y конкретным фазам, принадлежащим семейству $\alpha\text{-Si}_{3-n}\text{C}_n\text{N}_4$. Разработанные методики были использованы для анализа фазового состава пленок оксикарбонитрида кремния. Расшифровка дифракционных картин пленок, полученных из сложных смесей ГМДС и ТМДС с кислородом и азотом, показала существование нанокристаллов в этих пленках.

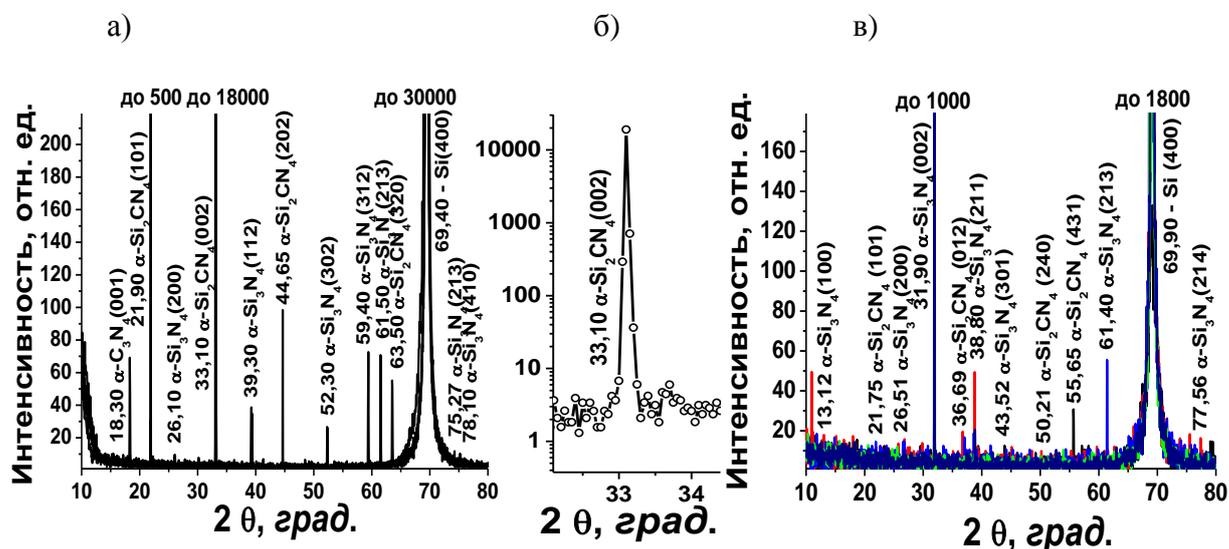


Рис. 13. Дифракционные картины (РФА-СИ) пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из газовых смесей: ГМДС+ O_2 + 4N_2 (а) и б)), ГМДС+ O_2 + N_2 - в). Увеличенное изображение дифракционной линии – б).

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

На рис. 13 приведены дифракционные картины пленок, выращенных из сложных смесей ГМДС с кислородом и азотом, показывающие существование

нанокристаллов в этих пленках. 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 . Учитывая данные высокоразрешающей электронной микроскопии [131] для пленок карбонитрида кремния, выращенных из 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана при тех же условиях синтеза и в той же экспериментальной установке, 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 нанокомпозитными, в аморфной части которых внедрены нанокристаллы указанных выше фаз.

В работе [120] проводилось исследование пленок карбонитрида кремния, полученных из того же вещества ГМДС, методом электронного парамагнитного резонанса. Выявлено наличие большого количества оборванных связей на атомах углерода. В работах [120,112] указывается, что наличие большого количества оборванных связей на углероде, при высоких температурах, как правило, приводит к образованию кластеров углерода. Проведенный аналогичный анализ, но пленок гидrogenизированного оксикарбонитрида кремния, не выявил наличия оборванных связей на атомах углерода, что можно объяснить как крайне малым содержанием углерода в этих пленках и тем, что пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ в своем составе содержат больше водорода, пассивирующего все оборванные связи.

3.1.1. Изучение химического состава пленок, полученных из смеси ГМДС+ O_2

При рассмотрении процесса синтеза пленок оксикарбонитрида кремния желательно определить, какую роль в этих ростовых процессах играют дополнительные реагенты – кислород и азот. Предполагая ключевую роль кислорода в уменьшении содержания углерода в пленках с увеличением температуры синтеза, за счет удаления его с помощью летучих соединений, была проведена серия опытов по получению пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, используя бинарные смеси ГМДС только с кислородом. В процессах синтеза пленок использовались газовые смеси ГМДС+ O_2 с разным отношением парциального давления кислорода к парциальному давлению ГМДС, $P_{\text{O}_2}/P_{\text{ГМДС}}$, равным 0.15, 0.22 и 0.34.

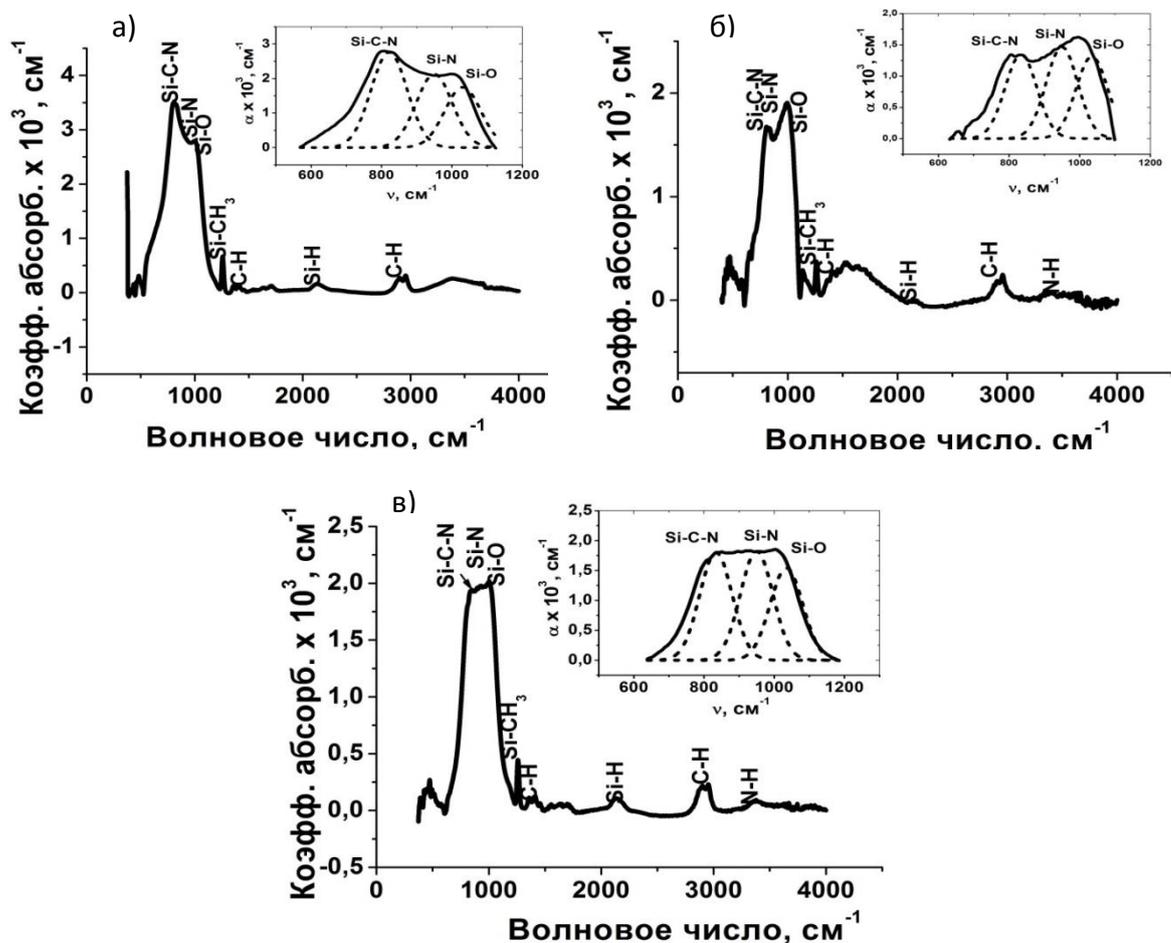


Рис. 14. Эволюция ИК спектров пленок, полученных методом PECVD из исходной газовой смеси ГМДС + O₂ при T_{синтеза} = 573 К с увеличением доли кислорода в смеси, т.е. отношения P_{O2}/P_{ГМДС}, равного n = 0.15 - а), n = 0.22 - б) и n = 0.34 - в). Приведено разложение основного ИК - пика на компоненты

На рис. 14 представлена серия ИК - спектров пленок, выращенных при одной температуре 573 К, но с разным соотношением кислорода и ГМДС в исходной газовой смеси, а именно: n = 0.15 – рис. 14 а), n = 0.22 – рис.14 б) и n = 0.34 – рис. 14 в). На рис. 15 показана эволюция ИК – спектров пленок SiC_xN_yO_z:H с увеличением температуры синтеза при одном отношении P_{O2}/P_{ГМДС}, равном n = 0.34.

ИК - спектры этих пленок (рис. 15 а), синтезированных в области низких температур (373–973 К), состоят из широкой полосы, соответствующей суперпозиции валентных колебаний связей Si-C (800 см⁻¹), Si-N (950 см⁻¹), Si-C-N (830 см⁻¹), Si-O (1030 см⁻¹).

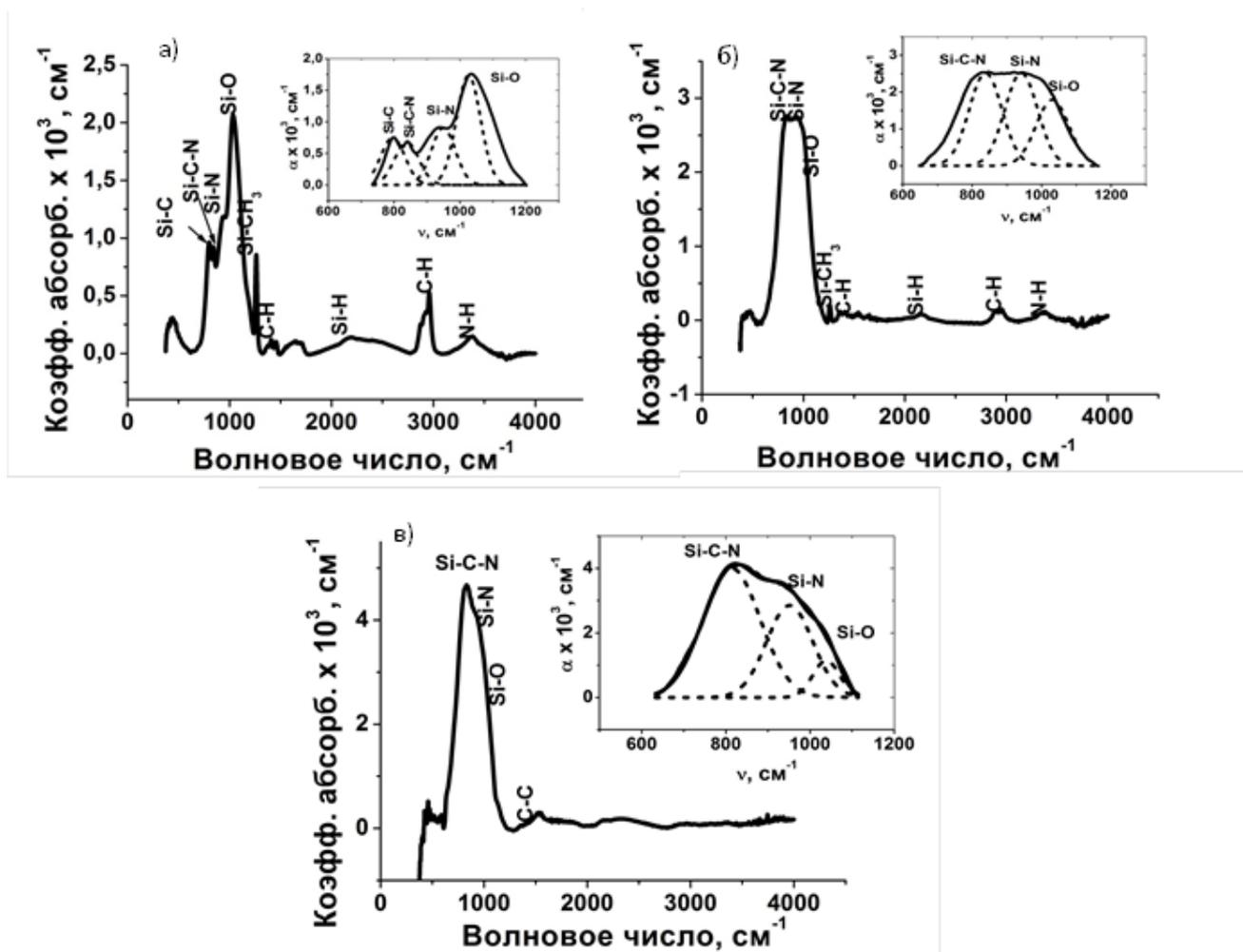


Рис. 15. Эволюция ИК спектров пленок, полученных методом PECVD из исходной газовой смеси ГМДС + O₂ при отношении P_{O2}/P_{ГМДС} = 0.34, с ростом температуры синтеза, равной 373 К – а), 673 К – б) и 973 К – в). Представлено разложение основного ИК - пика на компоненты

Также в этих спектрах зарегистрированы полосы поглощения, относящиеся к водородсодержащим связям, а именно, деформационные колебания связи Si-CH₃ (1250 см⁻¹), деформационные колебания связи C-H (1463 см⁻¹ и 1345 см⁻¹), валентные колебания связи Si-H (2200 см⁻¹), характеристические валентные колебания связи C-H (2900 см⁻¹ и 2960 см⁻¹) в группе CH₃, валентные колебания связей N-H (3390 см⁻¹) и O-H (3700 см⁻¹).

То есть, полученные ИК - спектры более похожи на ИК - спектры пленок карбонитрида кремния, выращенных из смеси ГМДС+He, чем на пленки оксикарбонитрида кремния, синтезированных из смесей ГМДС с кислородом и азотом, так как последние не содержат гидроксильных связей O-H (3700 см⁻¹).

ИК - спектры высокотемпературных пленок состоят из одной широкой полосы, соответствующей суперпозиции валентных колебаний связей Si-N (950 см^{-1}), Si-C-N (830 см^{-1}), Si-O (1030 см^{-1}). Водородсодержащие связи в них практически отсутствуют (рис. 15 в), но хорошо выражен четкий пик при $1550\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$, относящийся к валентным колебаниям связи C-C, вероятно, из-за образования sp^2 углерода при плазмохимическом разложении ГМДС в смеси с кислородом при очень высоких температурах.

Для получения количественных данных было проведено разложение основной полосы ИК - спектров всех пленок, синтезированных в области температур $373 - 973 \text{ К}$, на 3 компоненты с помощью линий, имеющих форму Гаусса. Анализ показал, что в случае повышения температуры синтеза при постоянном отношении $P_{O_2}/P_{ГМДС}$ (рис. 15) увеличиваются концентрации связей Si-C-N и Si-N, значительно уменьшается содержание связей Si-O, а связь Si-C исчезает и практически отсутствуют водородсодержащие связи. Полученные данные ИК - спектроскопии рассматриваемых пленок подтвердили результаты проведенного элементного анализа этих пленок методом ЭДС (рис. 10), которые оказались близки по химическому составу к пленкам карбонитрида кремния, выращенных из смеси ГМДС+He. Они 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 исходной молекуле ГМДС (около 8 ат. %) и остаточный воздух в реакторе ($P \sim 3 \times 10^{-3} \text{ Торр}$); а вот малое содержание кислорода (на уровне примесного состава в исследуемых пленках) при самом большом отношении кислорода к ГМДС ($n = 0.34$), является неожиданным. Можно предположить, что в данной смеси ГМДС+O₂, кислород играет неактивную роль, близкую по роли к гелию, как к газу – носителю.

Таким образом, в случае использования исходной газовой смеси ГМДС+O₂ реализуется синтез пленок карбонитрида кремния SiC_xN_y. В них содержится не больше кислорода, чем в пленках карбонитрида кремния, и не наблюдается уменьшения содержания углерода с ростом температуры синтеза, характерного для

пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, синтезированных из смесей ГМДС с азотом и кислородом. Следовательно, предположение о том, что определяющим фактором для процесса уменьшения содержания углерода в пленках является кислород, а наличие азота малозначимо, неверно.

3.2. Система $\text{ТМДС}+\text{O}_2+\text{xN}_2$

При изучении процесса выращивания пленок оксикарбонитрида кремния из смесей ГМДС с азотом и кислородом был зафиксирован ряд зависимостей химического состава пленок от параметров процесса синтеза, ранее не описанных в литературе. Для получения большей информации, было решено провести эксперименты, используя в качестве исходной газовой смеси азотно-кислородную смесь, а вместо ГМДС другое родственное кремнийорганическое вещество-предшественник – 1,1,3,3-тетраметилдисилазан ТМДС, также принадлежащее к тому же классу силазанов, что и ГМДС. ТМДС похож по составу на ГМДС (рис. 4) и ранее [128] уже был изучен в качестве вещества-предшественника в смесях с гелием для получения пленок карбонитрида кремния.

В ходе проведения экспериментальных опытов соотношение газов подбиралось таким же образом, что и соотношение реагентов в исходной газовой смеси $\text{ГМДС}+\text{O}_2+\text{xN}_2$ (таблица 3). Как уже ранее указывалось, изменяться будет только один параметр, в данном случае тип вещества-предшественника, все остальные параметры, такие как мощность плазмы, общее давление и геометрия системы поддерживались такими же, как и в опытах с ГМДС.

3.2.1. Изучение химического состава и структуры пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, полученных из смесей $\text{ТМДС}+\text{O}_2+\text{xN}_2$

Для характеристики химического состава и структуры пленок использовались те же методы исследования: ИК - спектроскопия с Фурье преобразованием, КРС-спектроскопия, ЭПР, РФА с использованием синхротронного излучения, энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).

Рис. 16 иллюстрирует ИК - спектры низкотемпературных (а, в, д), и высокотемпературных пленок (б, г, е), 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.

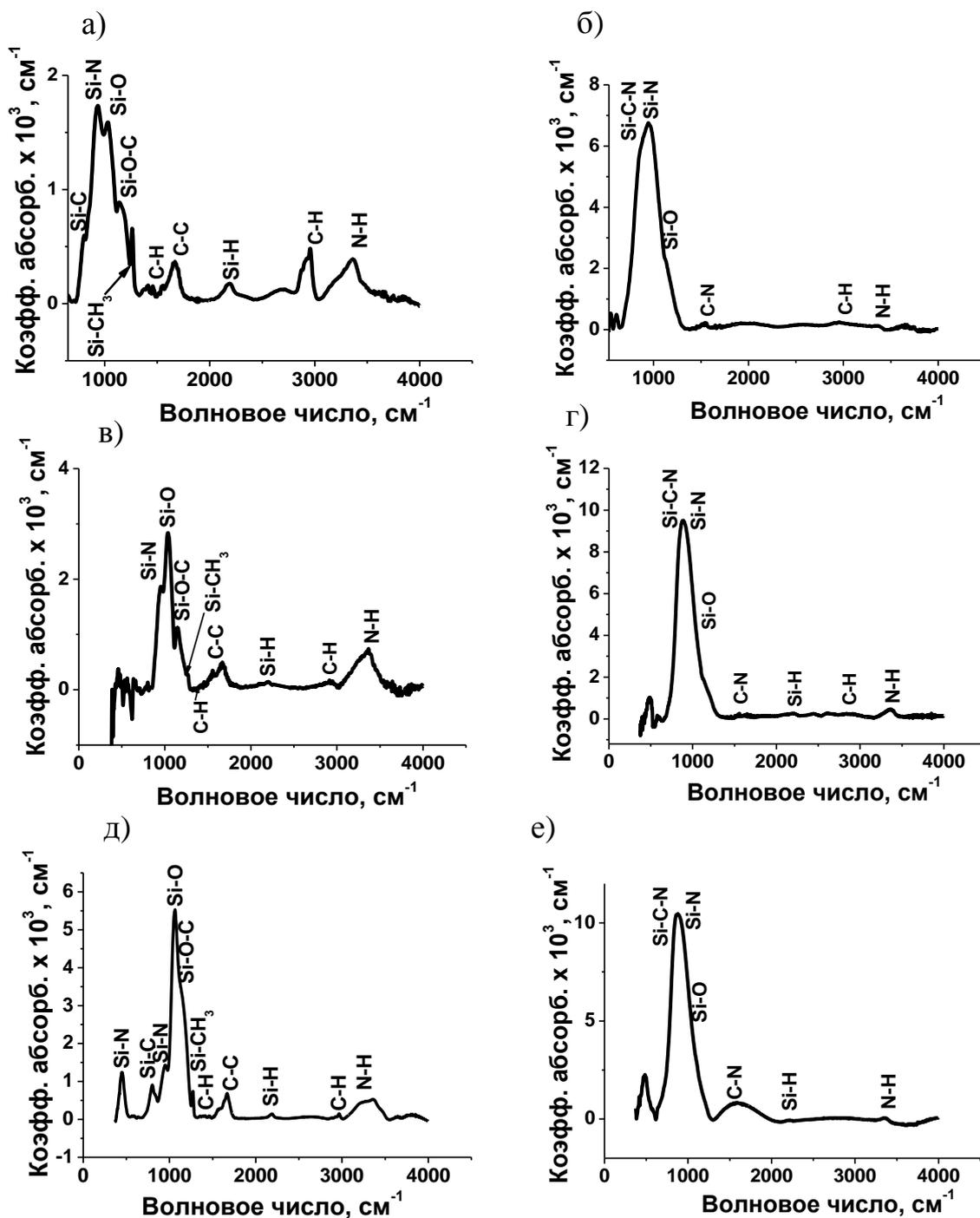


Рис. 16. Эволюция ИК - спектров пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$, выращенных из исходных газовых смесей ($\text{TMDC}+\text{O}_2+\text{N}_2$ – а) и б), $\text{TMDC}+\text{O}_2+3\text{N}_2$ – в) и г), $\text{TMDC}+\text{O}_2+4\text{N}_2$ – д) и е) с ростом температуры синтеза (373 К - а, в, д и 973 К - б, г, е).

ИК - спектры низкотемпературных пленок, полученных из всех смесей, содержат основную широкую полосу, соответствующую суперпозиции 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}) и только в случае пленок, выращенных из второй смеси, отсутствует связь Si-C. В этих ИК - спектрах наблюдаются многочисленные полосы поглощения, соответствующие водородсодержащим связям, таким как деформационные колебания связи Si-CH₃ (1250 см^{-1}), деформационные колебания связи C-H (1463 и 1345 см^{-1}), валентные колебания связи Si-H (2200 см^{-1}), характеристические валентные колебания связи C-H (2900 см^{-1} и 2960 см^{-1}) в группе CH₃, валентные колебания связей N-H (3390 см^{-1}). У высокотемпературных пленок проявляется характерный пик при 1580 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям связей C-N.

Был проведен математический анализ ИК - спектров всех пленок, синтезированных из перечисленных выше исходных газовых смесей в области температур 373 - 973 К. Применялось разложение широкой абсорбционной полосы на компоненты с помощью линий, имеющих форму Гаусса (рис. 17). Основная абсорбционная полоса высокотемпературных пленок, синтезированных из исходной смеси ТМДС+O₂+N₂, состоит из двух компонент, относящихся к связям Si-N и Si-C-N, связи Si-C и Si-O исчезают уже при низких температурах (рис. 17 б, г, е). В случае высокотемпературных пленок, выращенных из смесей ТМДС+O₂+3N₂ и ТМДС+O₂+4N₂, основная абсорбционная полоса содержит три компонента, принадлежащие связям Si-N, Si-C-N и Si-O (рис. 17 г, е).

По данным ИК - спектроскопии интенсивность полос всех водородсодержащих связей в пленках, полученных из всех газовых смесей ТМДС с азотом и кислородом с ростом температуры синтеза, только убывает, но даже при температуре 973К в спектрах обнаруживаются Si-H, C-H, и N-H.

Для сравнения в пленках карбонитрида кремния, синтезированных из смеси ТМДС с гелием, рис. 18, водородсодержащие связи при температуре 973К не обнаруживаются [128].

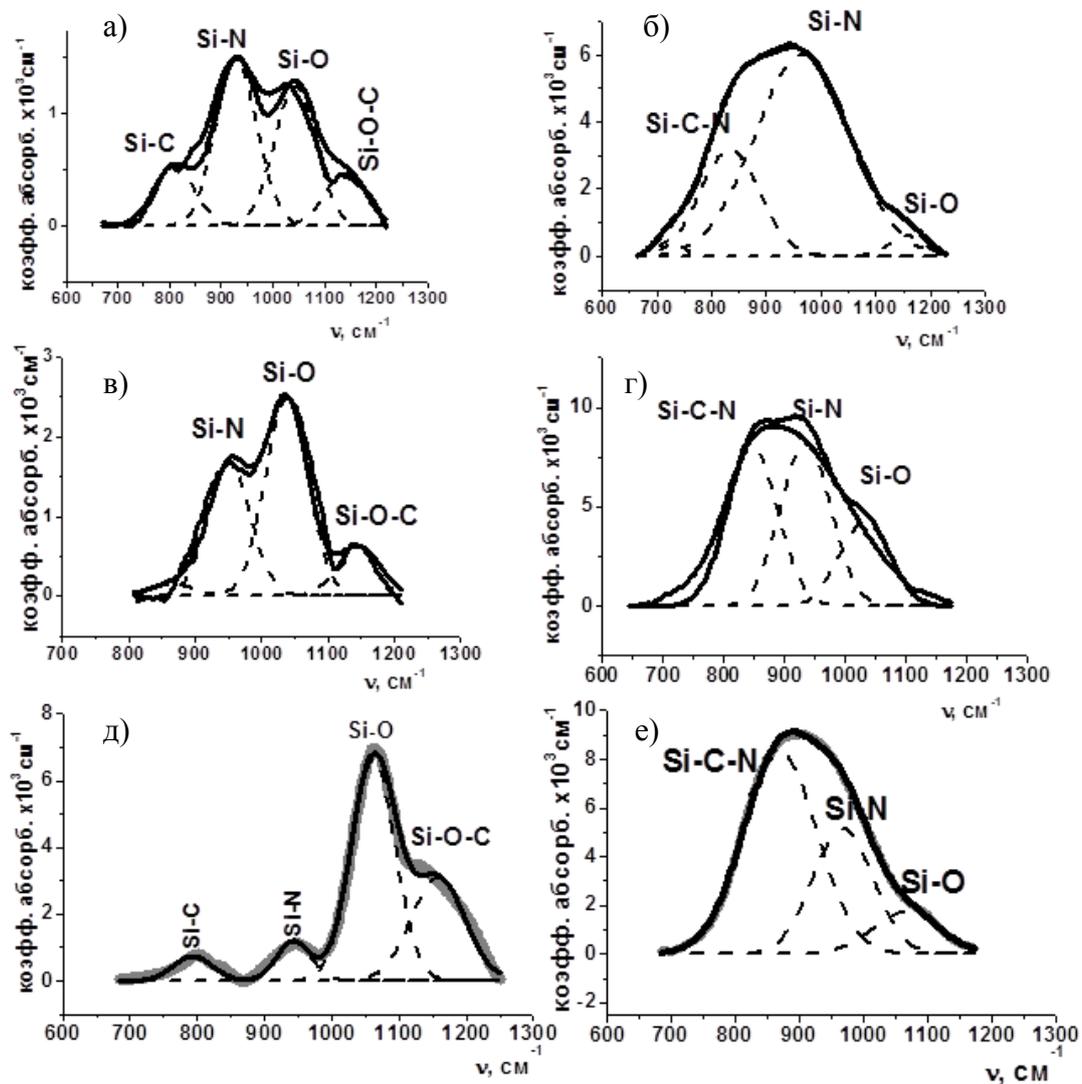


Рис. 17. Разложение на компоненты основной полосы ИК – спектров пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ из исходных газовых смесей ($\text{TMDC}+\text{O}_2+\text{N}_2$ – а) и б), $\text{TMDC}+\text{O}_2+3\text{N}_2$ – в) и г), $\text{TMDC}+\text{O}_2+4\text{N}_2$ – д) и е) с ростом температуры синтеза (373 К - а, б, д и 973 К - б, г, е).

Брутто-формула низкотемпературных пленок соответствует формуле гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$. Увеличение содержания азота в газовых смесях $\text{TMDC}+\text{O}_2+x\text{N}_2$ изменяет химический состав синтезированных пленок, приближая его к оксинитриду кремния.

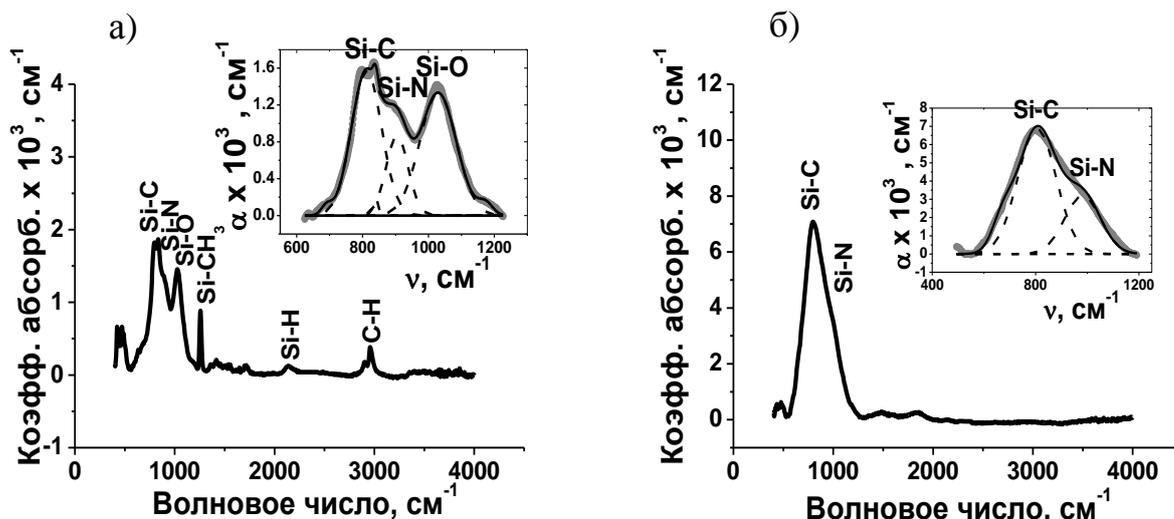


Рис. 18. Эволюция ИК спектров пленок SiC_xN_y , полученных из исходной газовой смеси ТМДС+He, при температуре синтеза 373К – а) и 973К – б) [128]

Изучение элементного состава пленок. На рис. 19 представлены концентрации основных элементов в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, синтезированных из разных исходных газовых смесей состава ТМДС+ O_2 + $x\text{N}_2$ на подложках из германия в интервале температур 373-973 К. Результаты получены с помощью метода ЭДС и имеют полуколичественный характер. Поскольку содержание водородсодержащих связей в пленках, выращенных из исходных смесей с тетраметилдисилазаном, в принципе мало, можно проводить сравнение этих данных для всего температурного диапазона. На рис. 19 также приведен элементный состав пленок SiC_xN_y , выращенных при аналогичных условиях из исходной газовой смеси ТМДС+He. Из рисунка видна существенная разница в элементном составе пленок, полученных из смеси ТМДС с гелием и из смесей ТМДС с азотом и кислородом.

Пленки, выращенные из газовой смеси ТМДС+ O_2 + N_2 , содержат значительно меньше кислорода и больше углерода по сравнению с пленками, синтезированными из газовых смесей с большим содержанием азота. Использование газовых смесей ТМДС+ O_2 + 3N_2 и ТМДС+ O_2 + 4N_2 приводит к образованию пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ с повышенным содержанием азота и кремния и малым содержанием углерода. При этом в области высоких температур синтеза реализуется химический состав пленок, близкий к оксинитриду кремния.

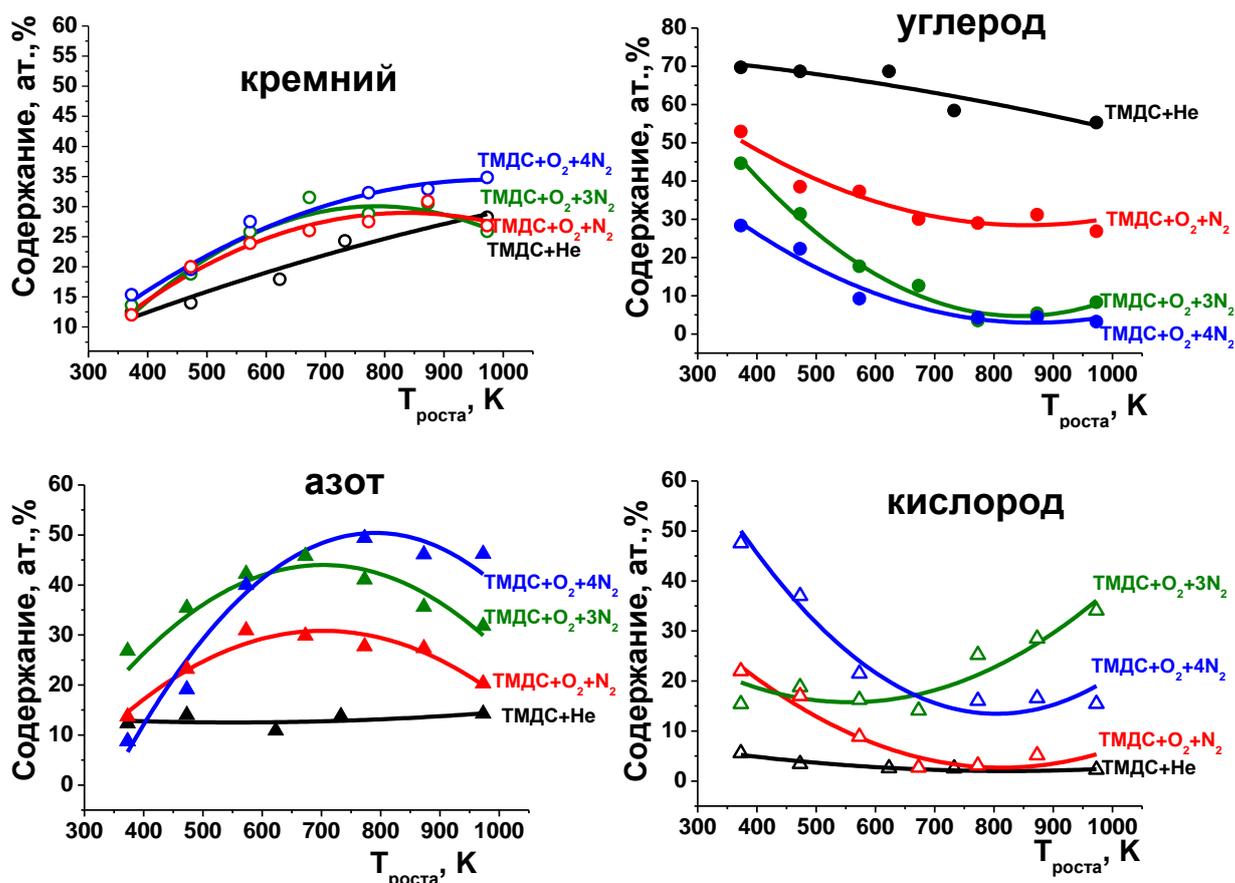


Рис. 19. Эволюция элементного состава пленок SiC_xN_yO_z:H, выращенных из исходной газовой смеси общего состава TMDC+(O₂+xN₂) при трех соотношениях P_{O2}/P_{TMDC}, от температуры синтеза.

Для сравнения приводится элементный состав пленок SiC_xN_y, выращенных при аналогичных условиях из исходной газовой смеси TMDC+He

РФЭС. Чтобы проверить достоверность данных, полученных методом ЭДС, часть пленок так же исследовалась методом РФЭС. Измерения методом РФЭС проводились на спектрометре Specs Phoibos 150 с использованием монохроматизированного излучения Al K_α. Энергия пропускания анализатора электронов равна 20 эВ. Для удаления поверхностных загрязнений использовалось ионное травление пучком ионов Ag⁺ с энергией 1 кэВ в течение 1 мин под углом 45⁰.

Метод РФЭС позволяет регистрировать положение по энергии глубоких (остовных) и валентных уровней атомов, которое определяется свойствами внешних валентных связей. Изменение конфигурации валентной связи

(гибридизации, длины, пространственного распределения плотности заряда), которое связано с окружением атома, приводит к сдвигу по энергии нижележащих уровней атома. Важными особенностями метода РФЭС являются их высокая поверхностная чувствительность, связанная с малой глубиной выхода сигнальных электронов (всего несколько межатомных расстояний), достаточно слабая зависимость от матричных эффектов и возможность получения профилей концентрации в тонких слоях и на границах раздела.

Указанные выше особенности метода создают определенные трудности при подготовке изучаемых образцов, так как необходимо исключение неконтролируемого химического воздействия на поверхность (загрязнение поверхности из-за адсорбции чужеродных атомов, окисление и т.д.), возникающего из-за контакта образца с атмосферой.

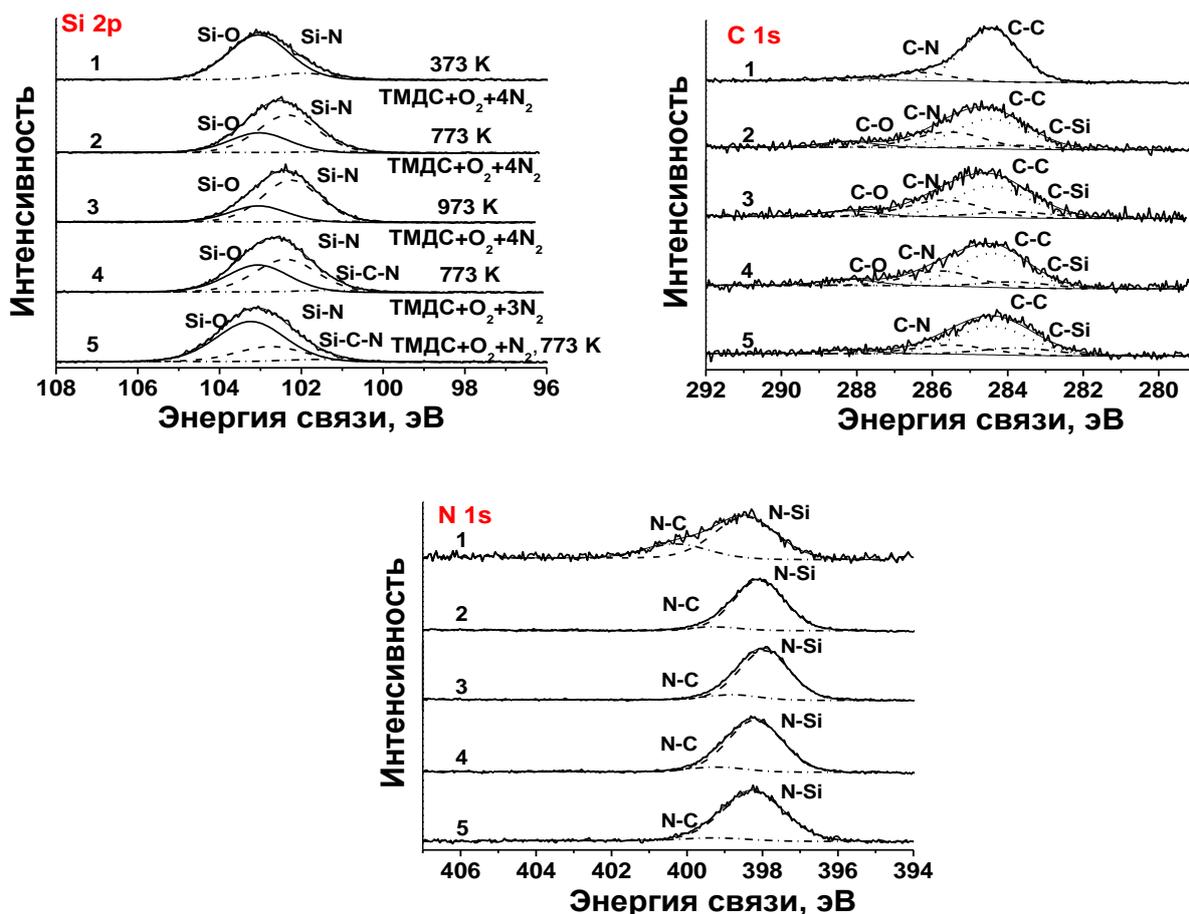


Рис. 20. Спектры РФЭС Si 2p, C 1s, N 1s пленок, выращенных из смесей с ТМДС в зависимости от температуры синтеза

Использование ионной бомбардировки может приводить к преимущественному распылению отдельных химических компонентов образцов и разрыву химических связей (уменьшению концентрации химических связей азота в образцах SiCN), что требует учёта данных факторов при проведении исследований [130-131].

Методом РФЭС изучались образцы оксикарбонитрида кремния, выращенные на кремниевых подложках, ориентации (100), плазмохимическим разложением исходной газовой смеси ТМДС+O₂+4N₂ при температурах 373, 773 и 973 К, смесей ТМДС+O₂+N₂ и ТМДС+O₂+3N₂ при температуре 773 К, соответственно.

На поверхности пленок SiC_xN_yO_z методом РФЭС были определены элементы Si, C, N, O и получена информация о химическом состоянии атомов. В Таблице 5 приведено относительное содержание элементов в пленках оксикарбонитрида кремния. Видно, что при увеличении температуры синтеза от 373 К до 773 К происходит резкое уменьшение концентрации углерода и кислорода, и наоборот, возрастает содержание кремния и азота.

Для получения информации о химическом состоянии атомов в пленках оксикарбонитрида кремния было проведено разложение спектров на симметричные компоненты с использованием смешанной Гауссовой и Лорентцевой формы линий (рис. 20.).

Спектры уровня Si 2p раскладываются на 3 компоненты с энергиями при 103.0-103.3 эВ, 102.0 – 102.7 эВ, 101.0 - 101.1 эВ, соответствующие связям Si-O, Si-N и Si-C-N, соответственно. Спектры уровня N 1s раскладываются на компоненты при ~ 398.0-398.5 эВ и 398.8-400.3 эВ от связей N-Si и N-C (sp²), соответственно. В спектрах уровня C 1s наблюдаются 4 компоненты при 283.8 эВ, 284.5 эВ, 285.5 - 286.5 эВ и 287.8 -288.2 эВ, соответствующие C-Si, C-C и C-H, C-N(sp²) и C-O связям, соответственно. Наконец, в спектрах O1s всех полученных пленок наблюдается единственная компонента при 532.4 эВ, соответствующая связям O-Si. Параметры компонент приведены в Таблице.5. Как видно, при увеличении температуры синтеза вклад атомов Si, связанных с кислородом уменьшается более чем в 3 раза, а атомов Si, связанных с N, увеличивается более чем в 5 раз, в соответствии с изменением концентрации кислорода и азота в пленках. При температурах 773 К и 973 К наблюдается появление незначительного количества

(~2 ат. %) атомов Si, связанных с C. При увеличении температуры от 373 К до 773 К энергия связи Si 2p уровня от Si-O связей остается неизменной, в то время как для Si-N связей увеличивается от 102 до 102.3 эВ. В спектрах N1s с увеличением температуры от 373 К до 973 К вклад компоненты, связанной с образованием N-Si связи, увеличивается от 75% до 94%, при этом положение смещается в сторону уменьшения энергии связи от 398.5 эВ до 398.0 эВ. Как указывается в работе [106], при образовании Si-C-N связей, наблюдается увеличение энергии N 1s по сравнению с нитридом кремния ввиду большей электроотрицательности углерода по сравнению с кремнием. Таким образом, увеличение энергии связи компоненты Si-N на атоме кремния и уменьшение на атоме азота может быть связано с уменьшением концентрации атомов углерода. Кроме того, в образце, синтезированном при самой низкой температуре 373 К, где содержится наибольшее количество углерода, в спектре N1s наблюдается компонента при 400.3 эВ, которая происходит от связи N-C(sp²). В остальных образцах имеется малая компонента при 399.0 - 399.3 эВ от N-C(sp²) связи. Ширина линий N1s уровня уменьшается от 1.9 эВ до 1.6 эВ, что свидетельствует о более упорядоченном окружении атомов азота при увеличении концентрации азота в газовой смеси. В спектрах C 1s при температуре синтеза основной вклад (~80 %) дает компонента от C-C связи, и с увеличением температуры синтеза ее вклад уменьшается примерно в 2 раза. С другой стороны, с увеличением температуры вклад компоненты C(sp²)-N возрастает примерно вдвое и появляется новая компонента от C-Si связи при 283.8 эВ, интенсивность которой увеличивается с ростом температуры. Следует отметить значительное уменьшение энергии связи C1s уровня компоненты C(sp²)-N с увеличением температуры. По аналогии с линией N1s, такое поведение компоненты C(sp²)-N связано с образованием Si-C-N связей.

При увеличении содержания азота в газовой смеси от ТМДС+O₂+N₂ до ТМДС+O₂+4N₂ при 773 К концентрация азота в пленках SiC_xN_yO_z возрастает, а кислорода уменьшается. Разложение спектров на компоненты показывает, что увеличение содержания азота в используемых смесях состава ТМДС+O₂+xN₂ способствует уменьшению связей Si-O (или Si-O-C) и увеличению содержания связей Si-N в высокотемпературных пленках. При увеличении концентрации азота в газовой смеси происходит уменьшение энергий связи компонент Si-O от 103.3 до

103.0 эВ и Si-N от 102.7 до 102.3 эВ, соответственно. Ширина линий Si2p также уменьшается от 2 до 1.6 эВ, что свидетельствует о выравнивании зарядового состояния атомов кремния благодаря образованию более однородного окружения. Зарядовое состояние атомов углерода, кислорода и азота остается практически неизменным при изменении состава газовой смеси.

Итак, полученные измерения содержания химических связей в пленках оксикарбонитрида кремния показали увеличение концентрации связей Si-N с ростом температуры синтеза и малое количество связей с углеродом. Таким образом, при использовании исходных газовых смесей ТМДС+O₂+xN₂ при высоких температурах образуются пленки оксинитрида кремния, что подтверждают ранее полученные данные с помощью ИК-, КРС- и ЭД спектроскопии.

Таблица 5

Зависимость химического состава пленок SiC_xN_yO_z:H от соотношения компонентов в исходных газовых смесях и температуры синтеза, изученная методами РФЭС и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией

Условия синтеза: состав исходной газовой смеси; температура синтеза	Атомная концентрация элементов в пленках SiC _x N _y O _z , определенная методом РФЭС, ат. %				Атомная концентрация элементов в пленках SiC _x N _y O _z , определенная методом ЭДС, ат. %			
	Si	C	N	O	Si	C	N	O
ТМДС+O ₂ +4N ₂ 373 К	28	18	4	50	15	29	9	48
ТМДС+O ₂ +4N ₂ 773К	39	5	29	27	32	3	49	16
ТМДС+O ₂ +4N ₂ 973К	41	6	31	22	35	3	46	15
ТМДС+O ₂ +3N ₂ 773К	39	6	21	35	29	4	41	25
ТМДС+O ₂ +N ₂ 773К	34	8	10	48	28	29	27	3

Анализируя элементный состав пленок SiC_xN_yO_z:H от условий синтеза, измеренный как методом РФЭС, так и ЭДС (Таблица 5), важно отметить, что эти методы дают одинаковое качественное изменение атомного содержания элементов Si, C, N O в пленках, а именно, с увеличением содержания азота в исходных газовых

смесях $\text{TMDC}+\text{O}_2+\text{xN}_2$ и с ростом температуры синтеза в пленках увеличивается атомное содержание азота и кремния и уменьшается концентрация углерода и кислорода. Количественные же значения этих величин неодинаковы, на то имеются причины. РФЭС – метод поверхностный, глубина проникновения рентгеновского пучка около 4 нм, поэтому, несмотря на предварительную очистку поверхности аргоновым пучком, поверхность имеет все же более высокую концентрацию кислорода. Кроме того, из-за взаимодействия аргонового пучка с азотсодержащими связями, они частично разрушаются, уменьшая атомную концентрацию азота, изученную методом РФЭС.

Возможное объяснение разницы в содержании углерода в высокотемпературных пленках карбонитрида и оксикарбонитрида кремния, полученных из смесей с ТМДС, так же будет рассмотрено в отдельном разделе.

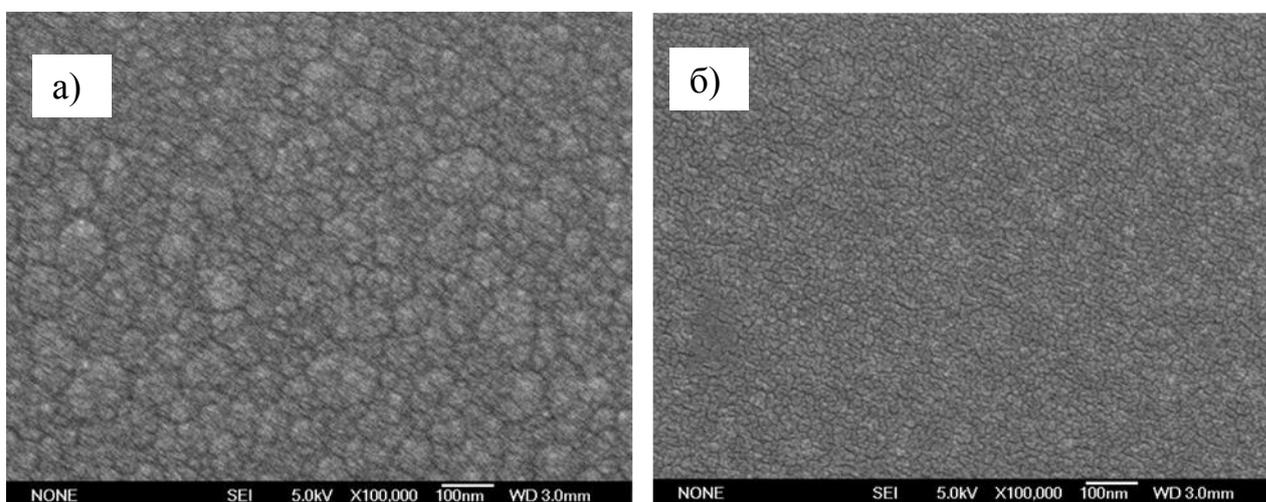


Рис. 21. Типичные микрофотографии поверхности пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, полученных из газовых смесей $\text{TMDC}+\text{O}_2+\text{N}_2$ при температурах 373 К – а) и 973 К – б)

Морфология поверхности пленок изучалась с помощью растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Поверхность пленок имела однородный, слегка зернистый характер независимо от условий их получения. Наблюдалось изменение размеров зерен с температурой синтеза: от 50 нм при 373 К до 30 нм при 973 К (рис. 21).

По данным КРС-спектроскопии пленки, полученные из смеси $\text{TMDC}+\text{O}_2+\text{N}_2$ в области температур 573 - 973 К, содержат включения нанокристаллического графита, что подтверждается данными ЭДС о достаточно высоком элементном

содержании углерода в пленках в этом температурном интервале. Размер нанокристаллов графита с увеличением температуры синтеза уменьшается от 3,6 до ~ 1,5 нм в указанном интервале. При использовании газовых смесей с большим содержанием азота (ТМДС+O₂+3N₂) и (ТМДС+O₂+4N₂) получаются пленки, обладающие по данным энергодисперсионной спектроскопии, низким или

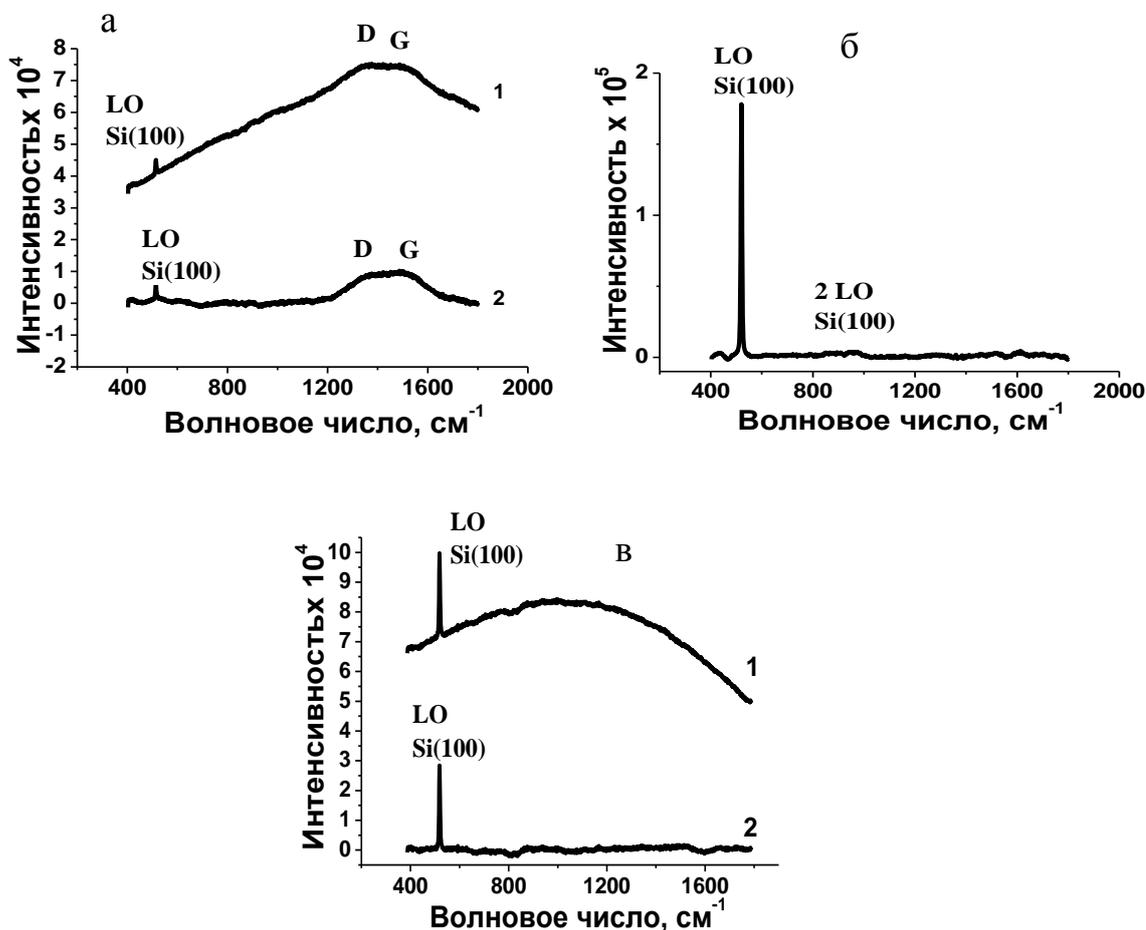


Рис. 22. КРС-спектры пленок SiC_xN_yO_z:H, полученных из газовой смеси ТМДС+O₂+N₂ при температуре 773 К – а); из смеси ТМДС+O₂+3N₂ при 773 К – б) и из смеси ТМДС+O₂+4N₂ при 973 К – в). 1- наблюдаемый КРС-спектр, 2- спектр КРС без фотолюминесцентного фона

практически с нулевым содержанием углерода, что приводит к исчезновению D и G мод в КРС-спектрах.

Кроме того обнаружено (рис. 22), что во время облучения светом лазера с длиной волны 488 нм пленки сильно фотолюминесцируют, и полученные КРС-спектры приходится дополнительно обрабатывать математически, как и в случае с однотипными пленками, полученными из исходной газовой смеси ГМДС+O₂+4N₂.

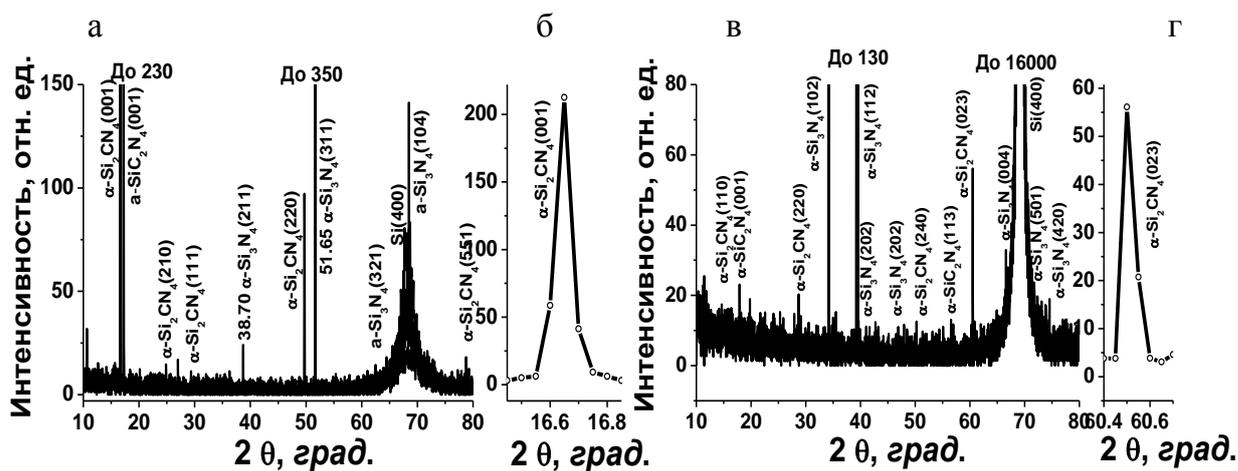


Рис. 23. Дифракционные картины пленок SiC_xN_y (а, б) и $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ (в, г), выращенных при температуре 973 К из газовых смесей ТМДС+He и ТМДС+ O_2+4N_2 , соответственно. б) и г) – увеличенные дифракционные линии. Шаг сканирования $\Delta(\theta) = 0.05^\circ$, $\lambda=1.5405\text{\AA}$

Изучение фазового состава пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ с помощью рентгеновского дифрактометра типа Дрон-3 показало, что они проявляют себя как рентгеноаморфные. Однако, применяя рентгенофазовый анализ с использованием синхротронного излучения, были получены дифрактограммы (рис. 13), свидетельствующие о наличии в пленках нанокристаллов.

Используя методологию, разработанную в работах [109-110,127], проведен анализ фазового состава пленок оксикарбонитрида кремния. На рис. 23 приведены дифракционные картины пленок, выращенных из сложных смесей ТМДС как с кислородом и азотом, так и с He, свидетельствующие о наличии кристаллов в этих пленках. Как и в пленках, полученных из ГМДС, большинство экспериментальных дифракционных линий, возможно, относится к стандартной фазе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, а другие дифракционные линии, которые согласно работе [109] можно отнести к «богатой кремнием» фазе $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$ и фазе $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$.

Анализ пленок оксикарбонитрида кремния, выращенных из смеси ТМДС с кислородом и азотом, проведенный методом ЭПР, так же не выявил наличия оборванных связей у атомов углерода в этих пленках по той же причине, указанной выше для случая пленок, выращенных из газовых смесей ГМДС+ O_2+xN_2 .

3.3. Изучение *in situ* химического состава газовой фазы во время горения ВЧ - плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии.

Представленные данные о зависимости химического состава пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ от параметров синтеза, 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 тех же предшественников, но смешанных с другими дополнительными газами. Таким образом, химический состав зависит от соотношения азота и кислорода в исходной газовой смеси.

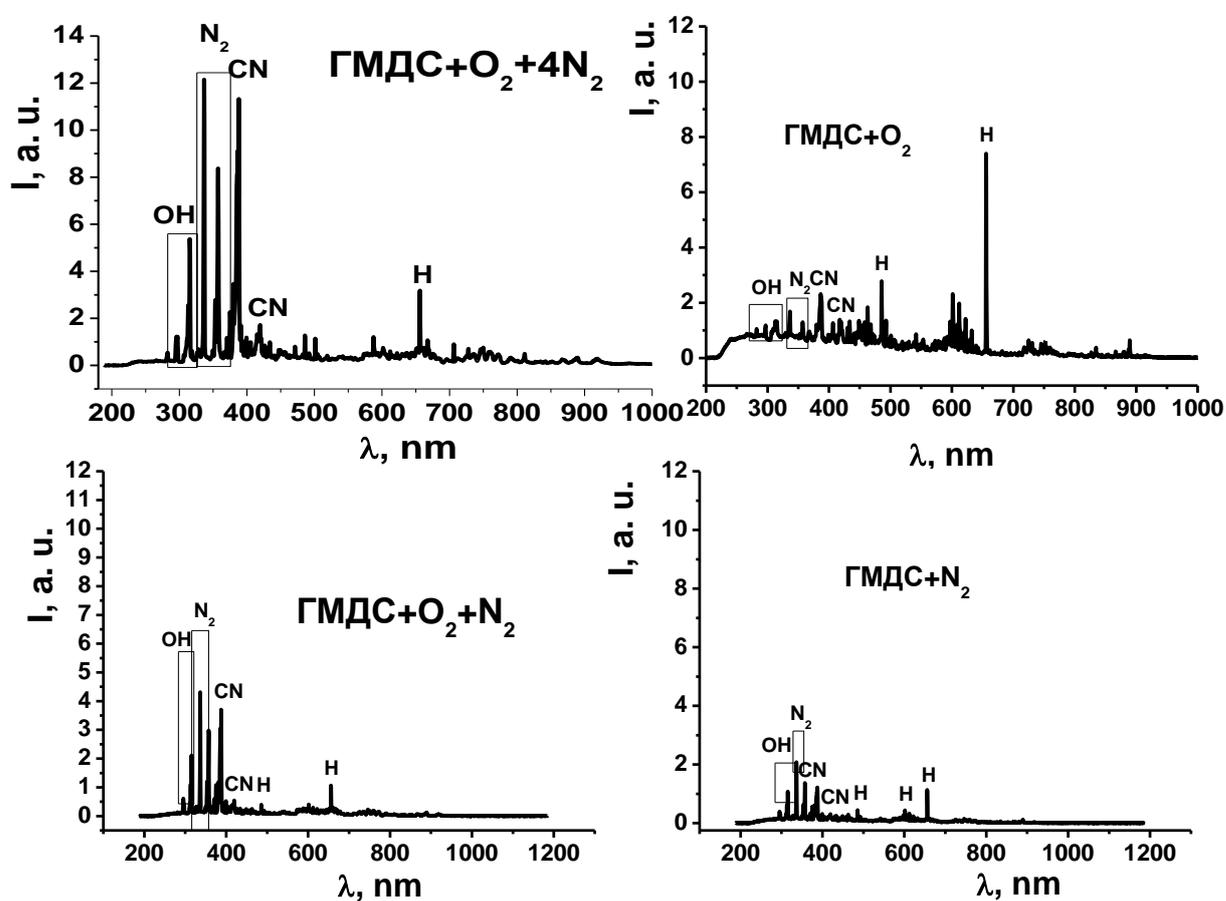


Рис. 24. Оптические спектры эмиссии ГМДС газовых смесей с кислородом и азотом во время горения ВЧ - плазмы

И во-вторых, в элементном составе пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, полученных из смесей ГМДС или ТМДС с азотом и кислородом, с увеличением температуры синтеза резко уменьшается содержание углерода, а использование в

плазмохимических процессах бинарных смесей ГМДС+O₂, ГМДС+N₂, ТМДС+N₂ не приводит к снижению концентрации углерода в пленках.

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, используя спектрометр «Колибри-2». Полученные спектры приведены на рис. 24 и 25. Несмотря на отсутствие в спектрах пиков многих важных соединений, содержащих спектральные линии с кремнием, эти спектры содержат полезную информацию. Спектры газовых смесей ГМДС+O₂, ГМДС+N₂, ТМДС+N₂, содержат слабый пик азота N₂ и очень интенсивный пик атомарного водорода. Последний может образоваться за счет разложения радикала СН₃ с образованием углерода, который входит в пленку. В спектре плазмы газовых смесей ГМДС+O₂+xN₂ и ТМДС+O₂+xN₂ велика интенсивность пика азота 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.

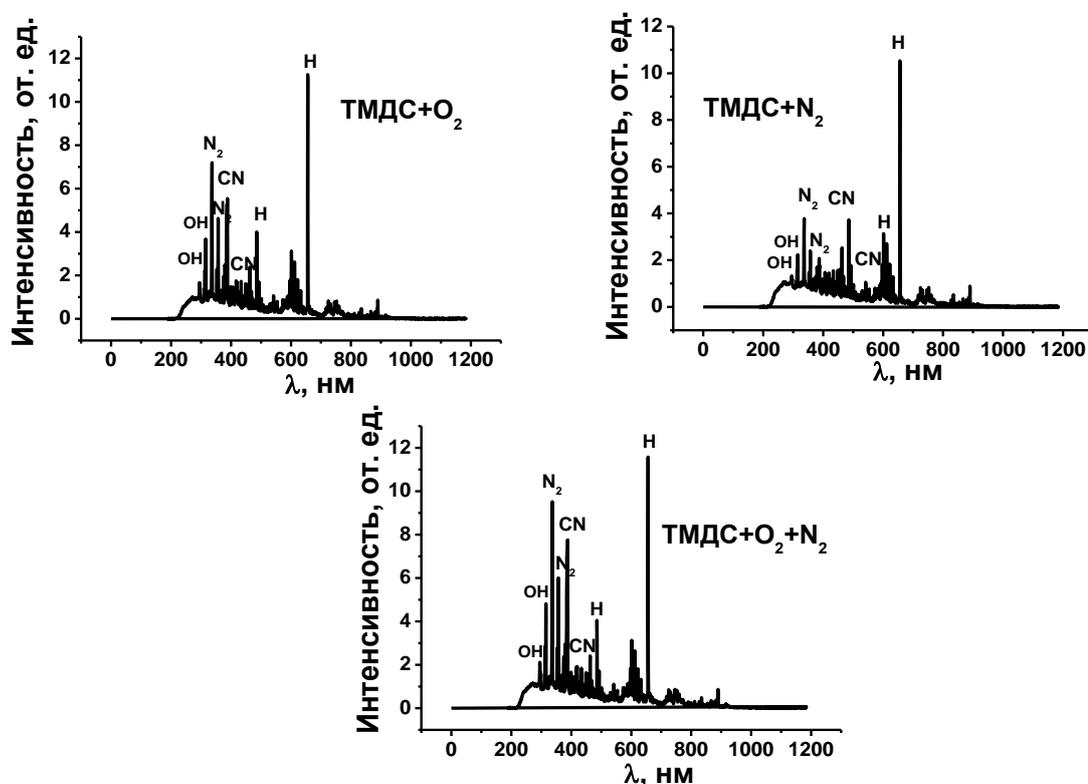


Рис. 25. Оптические спектры эмиссии газовых смесей ТМДС с кислородом и азотом во время горения ВЧ - плазмы

Что касается кислорода, то он обнаруживается в спектрах в виде пика ОН, интенсивность которого много выше в плазме газовых смесей ГМДС+O₂+N₂ и ГМДС+O₂+4N₂. Качественно, это соответствует наблюдаемой более высокой концентрации кислорода в пленках.

Если обобщить имеющуюся экспериментальную информацию и литературные представления о процессах, протекающих в плазме, можно сделать предположение о возможных химических реакциях в газовой фазе при горении плазмы, характерных для процесса с кремнийорганическими соединениями, азотом и кислородом.

Рассмотрим протекание возможных химических реакций в неравновесной низкотемпературной плазме, какой является плазма ВЧ - разряда [47-49]. Основным источником энергии для протекания химических реакций служит внешнее электрическое поле, ускоряющее электроны. Ускоренные электроны бомбардируют атомы и молекулы элементов газовой фазы, а именно кремнийорганические соединения (CH₃)₆Si₂NH или [(CH₃)₂SiH]₂NH, азот и кислород. Электронная бомбардировка приводит к разрыву связей между атомами в молекулах.

Одними из возможных цепочек реакций в плазме являются следующие:

1. O₂+e⁻→ O₂возбужденный+e⁻→O+O+N₂→NO+NO
2. N₂возбужденный+e⁻→N+N+O→N₂O
3. (CH₃)₆Si₂NH+e⁻→CH₃*+(CH₃)₅Si₂NH*+e⁻→CH₃*+(CH₃)₄Si₂NH*+e⁻ и т.д.

Присутствие связей Si-CH₃ в низкотемпературных пленках зафиксировано с помощью ИК - спектроскопии.

4. 2CH₃*+3O₂→2CO+2H+4OH
5. 2CO+2NO→2O₂+(CN)₂

Линии ОН и CN присутствуют на эмиссионных спектрах.

Таким образом, химические реакции кислорода с радикалом CH₃* с образованием оксида СО или диоксида СО₂, и далее их взаимодействие с азотсодержащими радикалами N, NO или N₂ способствуют образованию летучего дициана (CN)₂, наряду с образованием других летучих продуктов, таких, как и монооксид углерода. Такая цепочка реакций, возможно и приводит к уменьшению

концентрации углерода в пленках. Это предположение не является единственно возможным, но согласуется со всеми полученными данными.

3.4. Функциональные свойства пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, полученных из смесей $\text{ТМДС}+\text{O}_2+x\text{N}_2$ и $\text{ГМДС}+\text{O}_2+x\text{N}_2$.

В данном разделе представлены результаты исследования некоторых функциональных характеристик пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния: оптических, механических и электрофизических. Полученные результаты соотнесены с условиями получения пленок, их строением и составом.

Оптические свойства. Для изучения оптических характеристик (показателя преломления, коэффициента пропускания в УФ, видимой и ИК - областях спектра, величины ширины запрещенной зоны) осаждение пленок проводилось на подложках из плавленого кварца и кремния Si(100). Толщина слоев оксикарбонитрида кремния составляла 200-250 нм. Оптические свойства изучались с помощью эллипсометрии и спектрофотометрии.

На рис. 26 приведены кривые изменения величин показателя преломления пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из исходных газовых смесей $\text{ТМДС}+\text{O}_2+x\text{N}_2$ и $\text{ГМДС}+\text{O}_2+x\text{N}_2$, от температуры синтеза, которые сравниваются с показателями преломления пленок, выращенных из смесей: $\text{ГМДС}+\text{He}$ и $\text{ТМДС}+\text{He}$. Можно отметить общий для всех пленок рост величин показателей преломления с ростом температуры, вследствие уменьшения в них содержания водорода. Пленки, выращенные из смесей с ТМДС , обладают более высокими значениями показателей преломления (для смесей $\text{ТМДС}+\text{O}_2+\text{N}_2$, $\text{ТМДС}+\text{O}_2+3\text{N}_2$, $\text{ТМДС}+\text{O}_2+4\text{N}_2$, – в интервалах 1.62–2.15, 1.49–1.98 и 1.6–1.99 соответственно). Тогда как пленки, полученные из аналогичных смесей с ГМДС ($\text{ГМДС}+\text{O}_2+\text{N}_2$, $\text{ГМДС}+\text{O}_2+3\text{N}_2$, $\text{ГМДС}+\text{O}_2+4\text{N}_2$, – в интервалах 1.5–1.95, 1.5–1.92 и 1.49–1.99, соответственно). По-видимому, проявление более высоких значений показателя преломления у пленок, выращенных в системе с ТМДС , объясняется большим содержанием углерода и меньшим содержанием водородсодержащих связей, как было определено из данных ЭДС и ИК - спектроскопии. Увеличение содержания азота в смесях ведет к уменьшению величины показателя преломления пленок

относительно пленок других смесей при тех же температурах синтеза, по-видимому, как следствие увеличения атомной концентрации в них кислорода и кремния и уменьшения углерода (по данным ЭДС).

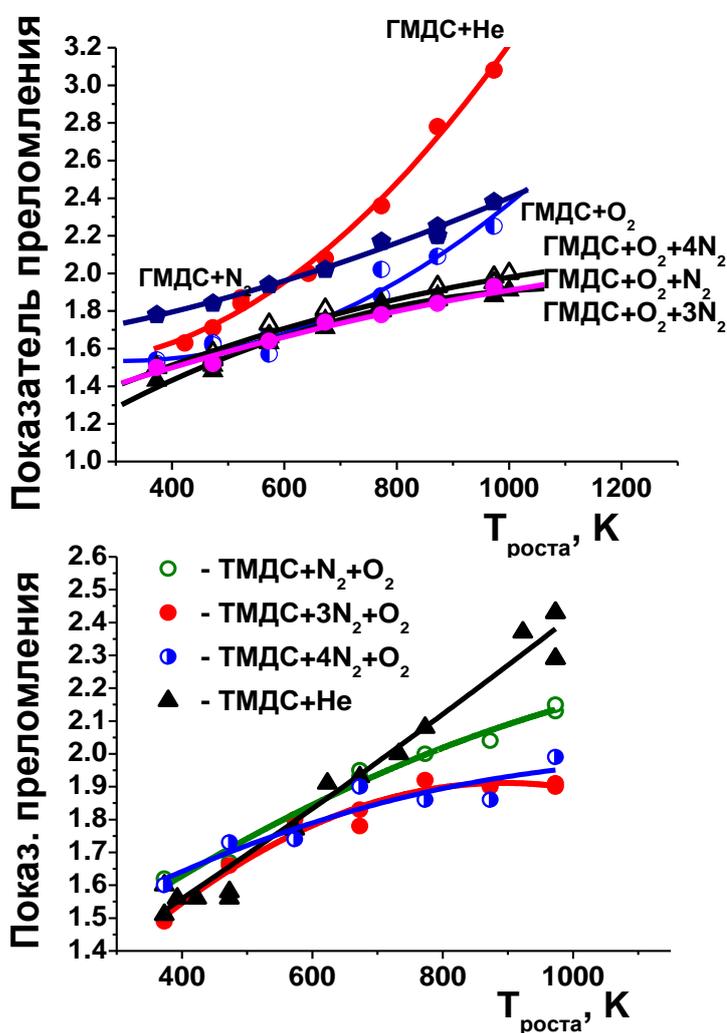


Рис. 26. Эволюция показателя преломления пленок оксикарбонитрида кремния, выращенных из ГМДС и ТМДС, от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси

Это подтверждается высокими величинами показателей преломления пленок, выращенных из смесей ГМДС и ТМДС с гелием, ГМДС+O₂ и ГМДС+N₂, которые демонстрируют наименьшее содержание водородсодержащих связей и высокое содержание углерода в пленках.

Пленки оксикарбонитрида кремния являются высокопрозрачными в УФ, видимой и ИК областях спектра. На рис. 27 приведены спектры пропускания пленок SiC_xN_yO_z:H, выращенных из смесей с ГМДС в температурном интервале

373-973 К; а на рис. 28 аналогичные спектры пленок, полученных из смесей с ТМДС.

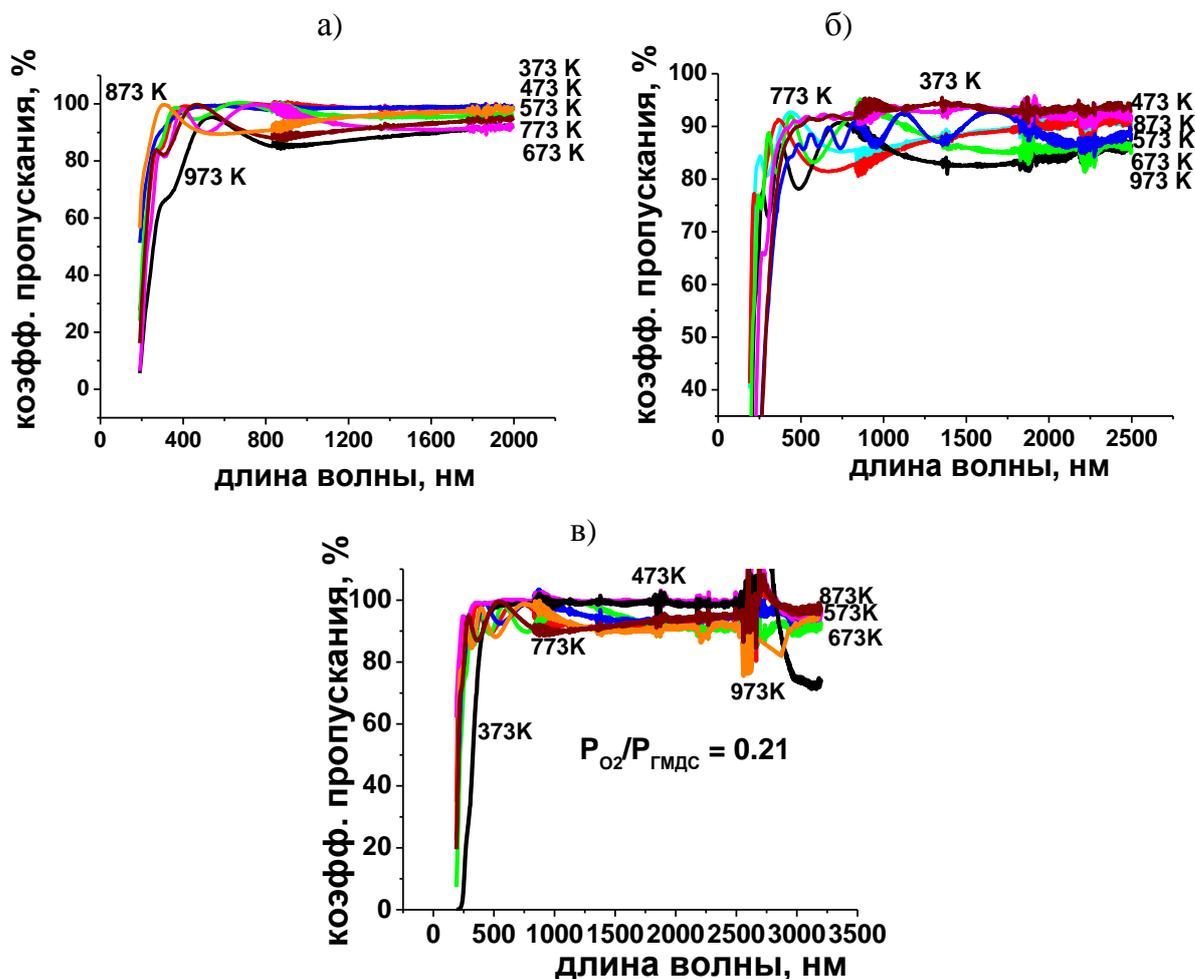


Рис. 27. Зависимость коэффициента оптического пропускания пленок $SiC_xN_yO_z:H$, выращенных из исходных газовых смесей ГМДС+O₂+N₂ -а), ГМДС+O₂+3N₂ -б), ГМДС+O₂+4N₂ -в) от температуры синтеза

Коэффициенты оптического пропускания всех пленок оксикарбонитрида кремния в УФ и видимой областях спектра имеют значения в диапазоне от 92 – 99%. Также отмечается высокое пропускание и в широкой ИК области спектра. Можно отметить, что оптическое пропускание системы пленка подложка выше, чем оптическое пропускание подложки это говорит о том, что пленка является просветляющим покрытием.

Только в случае пленок, выращенных из смеси ТМДС+O₂+N₂, наблюдается «красный сдвиг» (в сторону ИК спектра) края полосы фундаментального поглощения пленок, с ростом температуры синтеза (рис. 28, а).

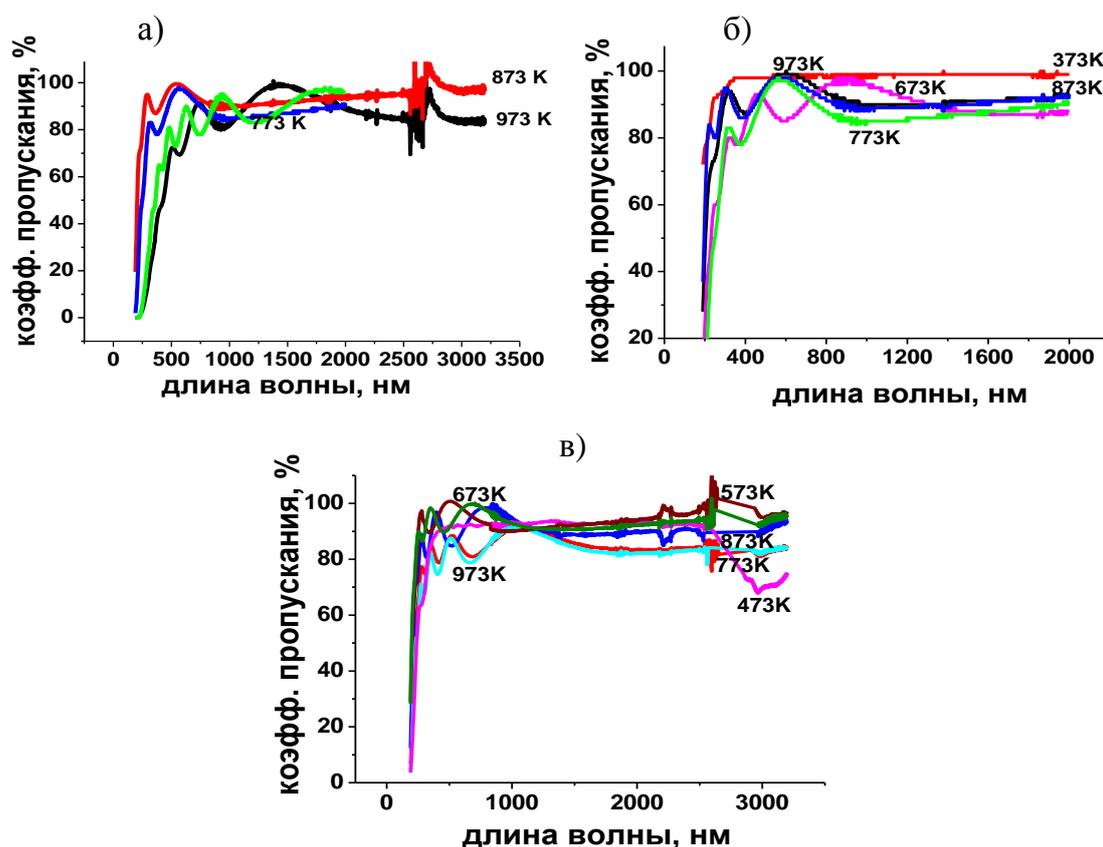


Рис. 28. Зависимость коэффициента оптического пропускания пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из исходных газовых смесей $\text{TMDC}+\text{O}_2+\text{N}_2$ -а), $\text{TMDC}+\text{O}_2+3\text{N}_2$ -б), $\text{TMDC}+\text{O}_2+4\text{N}_2$ - в) от температуры синтеза

В литературе [128-129], это явление связывают с увеличением содержания примесного графита в пленках. Действительно, как показано в разделе, посвящённом химическому составу, в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных только из этой газовой смеси, отмечается увеличение атомного содержания углерода с ростом температуры синтеза, а появление в пленках примесного sp^2 углерода при более высоких температурах, также подтверждено методом КРС (рис. 22).

В пленках, синтезированных из газовых смесей с ГМДС и с ТМДС, но с повышенным содержанием азота, наблюдается, наоборот, «синий сдвиг» края полосы фундаментального поглощения в сторону УФ спектра (рис. 28 б, в), вплоть до величины 188 нм. Как отмечалось ранее (рис. 10), при использовании исходных газовых смесей состава $\text{ГМДС}+\text{O}_2+x\text{N}_2$ и с ростом температуры происходит резкое уменьшение атомного содержания углерода, почти до полного его исчезновения, и, соответственно, не наблюдаются на спектрах КРС

мод D и G от примесного графитоподобного углерода в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$. Авторы работы [132] показали, что и присутствие нанокристаллов в аморфной матрице пленок (наблюдаемое и в наших пленках), также может способствовать проявлению эффекта «синего сдвига» края полосы фундаментального поглощения.

По краю полосы фундаментального поглощения из спектров пропускания $T(\lambda)$ была оценена оптическая ширина запрещенной зоны E_g для всех исследованных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ по методу Тауца [126].

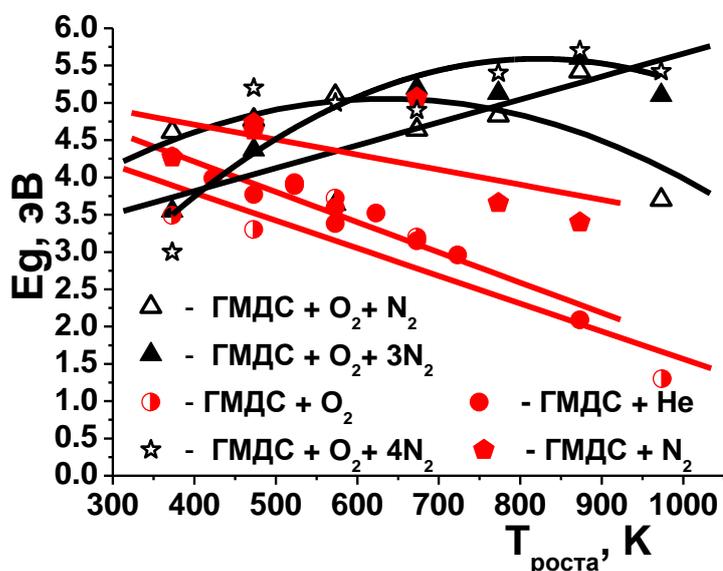


Рис. 29. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$, синтезированных из газовых смесей с ГМДС, от температуры синтеза и состава исходных газовых смесей

На рис. 29 представлена зависимость E_g от температуры синтеза для пленок, полученных из смесей ГМДС с кислородом и азотом в различных соотношениях, которая сравнивается со значениями E_g пленок, выращенных из газовых смесей ГМДС+He, ГМДС+N₂, ГМДС+O₂.

«Синий сдвиг» на спектрах пропускания означает, что с ростом температуры растет ширина запрещенной зоны. В отличие, от соответствующих спектров пропускания пленок карбонитрида кремния, полученных из смесей ГМДС+He, ГМДС+O₂ и ГМДС+N₂, в которых всегда имеется «красный сдвиг».

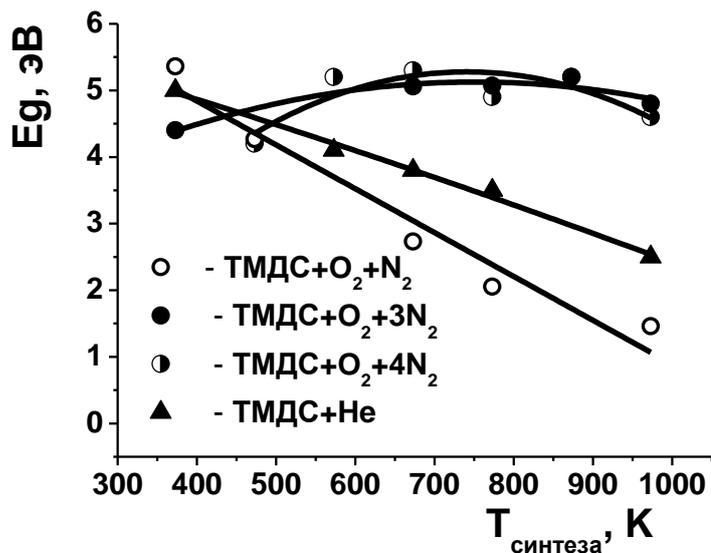


Рис. 30. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, синтезированных из смесей с ТМДС, от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси

И, соответственно, ширина запрещенной зоны с ростом температуры уменьшается, вследствие присутствия графита в высокотемпературных пленках, являющегося полуметаллом и, поэтому, снижающего значение ширины запрещенной зоны.

Так пленки, синтезированные из смесей ГМДС+O₂, ГМДС+O₂+N₂, ГМДС+O₂+3N₂, ГМДС+O₂+4N₂ и ГМДС+He в температурной области 373-973 К имеют интервалы значений E_g : 3.4 – 1.3 эВ, 4.6 – 5.4 эВ, 3.5 – 5.6 эВ; 4.4-5.4 эВ; 5.0-2.5 эВ; соответственно. Пленки, синтезированные из смесей ГМДС+O₂+N₂, ГМДС+O₂+3N₂, ГМДС+O₂+4N₂ и ГМДС+He в температурной области 373-973 К имеют интервалы значений ширины запрещенной зоны E_g : 5.4-1.5 эВ, 4.2-5.2 эВ; 4.4-5.4 эВ; 5.0-2.5-2.0 эВ; соответственно (рис.30). Значения E_g резко уменьшаются с ростом температуры синтеза в случае пленок, выращенных из смесей ГМДС+O₂, ГМДС+He, ГМДС+He и ГМДС+O₂+N₂, из-за содержания в них примеси свободного графита. Во всех остальных случаях величина оптической ширины запрещенной зоны растет с повышением температуры синтеза. Это явление, по-видимому, связано как с изменением химического состава пленок при этих условиях и близости его к оксинитриду кремния, так и с увеличением количества нанокристаллов в пленках с ростом температуры синтеза [132].

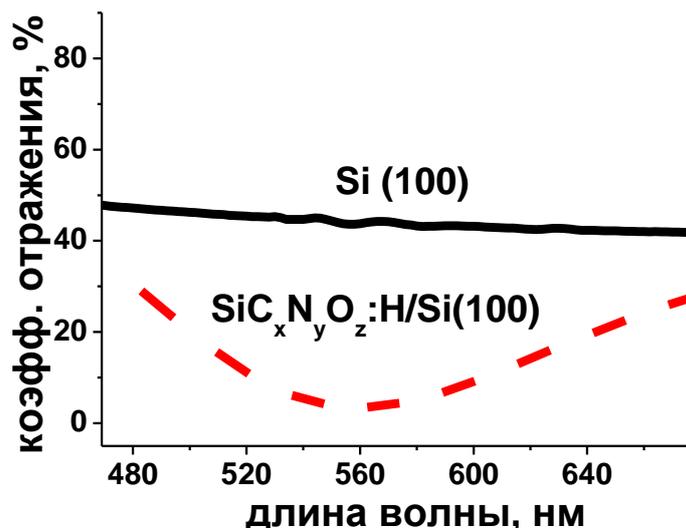


Рис. 31. Отражение видимого света с $\lambda = 480-660$ нм от поверхности подложки Si(100) и от структуры SiC_xN_yO_z:H/Si(100) толщина пленки 400 нм

На рис. 31 в качестве примера представлены спектры отражения света в видимой области от чистой поверхности монокристаллического кремния ориентации (100) и от пленки SiC_xN_yO_z:H с показателем преломления 1.55, выращенной при 473 К из исходной газовой смеси ГМДС+O₂+N₂ на подложке Si(100). В этой спектральной области отражение зелено-желтого света от кремния подходит к 50 %, а от структуры SiC_xN_yO_z:H/Si(100) отражение сведено к минимуму, равному 2,9% при длине волны в 562 нм, т.е. пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния могут быть перспективными антиотражающими покрытиями в кремниевых солнечных элементах.

Механические свойства. Методом наноиндентирования проведены измерения твердости, модуля Юнга и коэффициента упругого восстановления образцов нанокompозитных покрытий SiC_xN_yO_z:H, имеющих толщину около 1 мкм и выращенных из перечисленных выше веществ-предшественников. Для этого записывались кривые «нагружение -- разгружение» в координатах «нагрузка -- глубина проникновения индентора». Для каждого образца измерения проводились при нескольких нагрузках в диапазоне от 1 до 10 мН, глубина проникновения индентора составляла от 50 до 450 нм, соответственно. Для каждой нагрузки делалось не менее 10 индентов для уменьшения случайной погрешности. За твердость покрытия при этом принималось среднее значение твердости всех

индентов, глубина которых была менее 1/10 толщины покрытия [133]. Анализ полученных данных проводился с применением метода Оливера-Фарра [134]. Полученные зависимости твердости и модуля Юнга пленок оксикарбонитрида кремния от температуры их синтеза в интервале 373-973 К и соотношения ГМДС и ТМДС с кислородом и азотом в исходных газовых смесях приведены на рис. 32 и рис. 33. Для сравнения приводятся аналогичные кривые для пленок карбонитрида кремния SiC_xN_y , полученных из смесей ГМДС (или ТМДС) с гелием [128,135].

Из рис. 32 следует, что значения твердости во всех случаях растут с увеличением температуры синтеза пленок. Величины твердости слоев оксикарбонитрида кремния, полученных из газовых смесей ТМДС+ O_2 + N_2 , ТМДС+ O_2 +3 N_2 , ТМДС+ O_2 +4 N_2 и ГМДС+ O_2 +4 N_2 при температуре 973 К имеют значения 20.4 ± 1.4 , 19.5 ± 1.7 , 16.1 ± 1.5 и 16.7 ± 1.7 ГПа, соответственно. Высокотемпературные пленки карбонитрида кремния, выращенные из газовых смесей ТМДС+He и ГМДС+He, обладают максимальными значениями микротвердости, равными 36 и 28 ГПа, соответственно. Слои оксикарбонитрида кремния обладают меньшей твердостью, чем пленки карбонитрида кремния вследствие различия в их химическом и фазовом составе. Увеличение концентрации азота в перечисленных исходных газовых смесях способствует увеличению содержания водорода и уменьшению содержания углерода в образующихся пленках. Эти изменения химического состава сопровождаются уменьшением содержания в пленках более твердых фаз, таких как $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$, $\alpha\text{-SiC}_2\text{N}_4$ и $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$ [110] и, как следствие, уменьшением величины твердости.

Рис. 33 иллюстрирует значения модуля Юнга для нанокompозитных пленок оксикарбонитрида кремния, выращенных из различных исходных газовых смесей в температурной области 373-973 К. Модуль Юнга пленок, полученных из газовых смесей ТМДС+ O_2 + N_2 , ТМДС+ O_2 +3 N_2 , ТМДС+ O_2 +4 N_2 и ГМДС+ O_2 +4 N_2 при температуре 973 К, имеет значения 199.4 ± 14.6 , 201.5 ± 10.4 , 175.6 ± 12.4 и 171.7 ± 10.9 ГПа, соответственно; и в случае первых двух смесей с ТМДС превышает максимальные значения модуля Юнга нанокompозитных плёнок карбонитрида кремния, полученных из газовых смесей ТМДС+He и ГМДС+He, равных 190 ГПа и 186 ГПа, соответственно. По-видимому, эластичность пленок оксикарбонитрида кремния улучшается за счет обогащения их азотом и водородом.

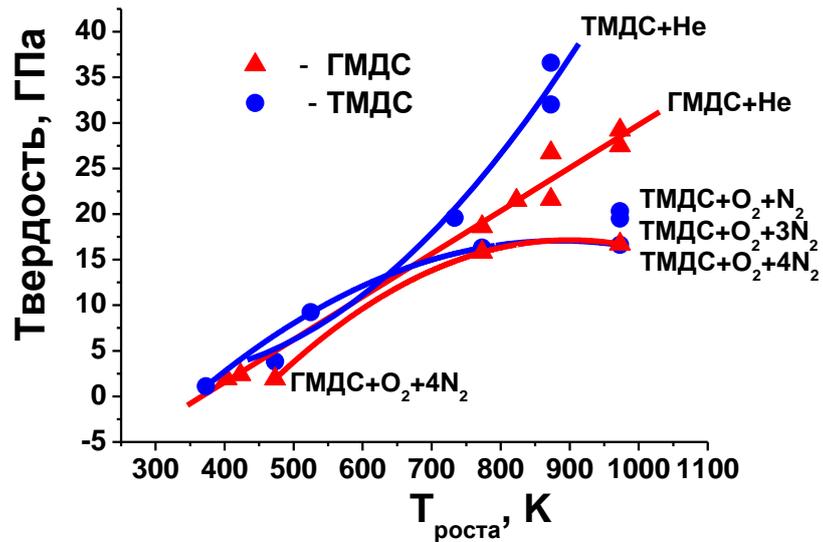


Рис. 32. Влияние температуры синтеза и химического состава исходных газовых смесей на твердость выращенных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$

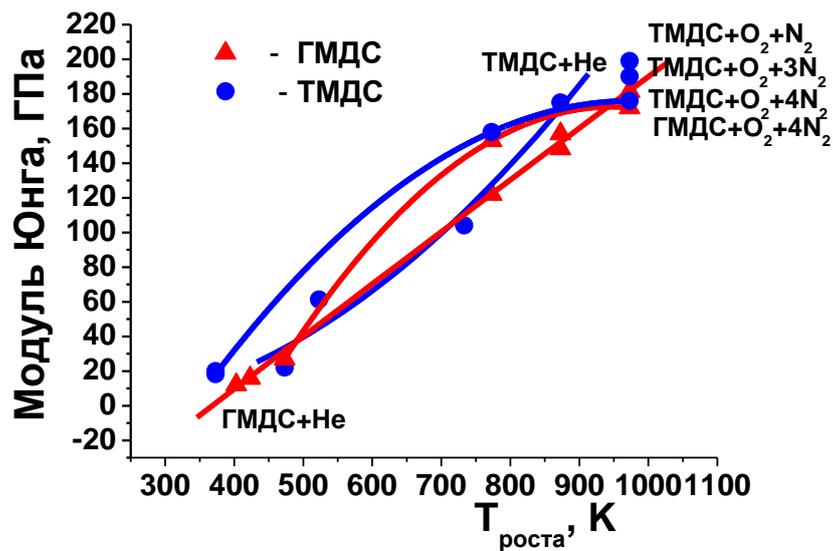


Рис. 33. Влияние температуры синтеза и химического состава исходных газовых смесей на модуль Юнга выращенных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$

Полученные значения модуля Юнга (E) как физической величины, характеризующей свойства пленок оксикарбонитрида кремния сопротивляться растяжению и сжатию при упругой деформации, сравнимы со значениями модуля Юнга для стали ($E = 200$ ГПа). Кроме того, как показали измерения, эти пленки обладают коэффициентом упругого восстановления в пределах от 60 до 66 %.

Диэлектрические характеристики. Проведена характеристика электрофизических свойств диэлектрических пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных в

температурном интервале 373-673 К. Методика измерения диэлектрической постоянной слоев оксикарбонитрида кремния основана на изучении вольт-фарадных характеристик (ВФХ) структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП), в которых металлические электроды изготовлены из алюминия, диэлектриком служат исследуемые слои оксикарбонитрида кремния, а полупроводником – кремниевая подложка, на которую они осаждались. В качестве подложки используется кремний n-типа проводимости КЭФ- 7,5. МДП структуры $Al/SiC_xN_yO_z:H/Si(100)$ изготавливались с помощью физического осаждения из газовой фазы (PVD) при давлении порядка 10^{-4} мм. рт. ст. слоя алюминия через маску с площадью отдельного элемента в $S = 4.9 \times 10^{-7}$ м² поверх готового диэлектрического слоя оксикарбонитрида кремния, выращенного заранее плазмохимическим осаждением на подложке кремния. Для определения диэлектрической постоянной пленок оксикарбонитрида кремния измеряются их высокочастотные ВФХ МДП структур на частоте 150 кГц. Емкость C_d МДП структуры в режиме обогащения (положительный потенциал на металлическом электроде) определяется емкостью диэлектрика и вычисляется по формуле $C_d = \epsilon \epsilon_0 S / d$, где d – толщина диэлектрика, измеренная независимым методом эллипсометрии, S – площадь МДП структуры; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума.

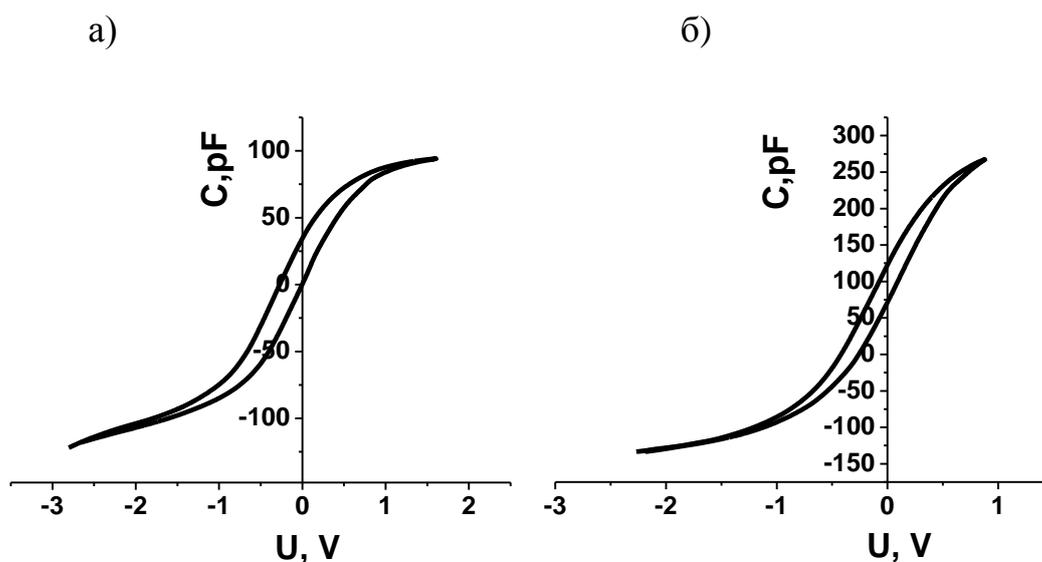


Рис. 34. Типичные ВФХ структур $Al/SiC_xN_yO_z:H/Si(100)$, где пленки $SiC_xN_yO_z:H$, выращены PECVD, используя газовые смеси ГМДС+ O_2 + N_2 – а) и ГМДС+ O_2 + $3N_2$ – б)

На рис. 34 приведены типичные вольт-фарадные характеристики этих пленок. У пленок, полученных из смеси ГМДС+O₂+N₂, диэлектрическая постоянная с ростом температуры синтеза от 373 до 673 К изменяется в диапазоне от 3,0 до 4,0, из смеси ГМДС+O₂+3N₂ в диапазоне 3,7-4,2, из смеси ГМДС+O₂+4N₂ в диапазоне 2,7-4,8. Пленки с $k = 3.0-4.0$ имеют ток утечки, равный $\sim 2 \times 10^{-8}$ А/см² при напряжении 5 В. Таким образом, пленки получаемые из ГМДС, во всей области выбранных условий, обладают низким значением диэлектрической проницаемости. Пленки SiC_xN_yO_z:H, выращенные из смесей с ГМДС, все имеют значительно более высокие значения диэлектрической постоянной в диапазоне от 5,4-6,2.

Обращает на себя внимание тот факт, что высокие значения твердости и модуля Юнга ($H = \sim 2-15.4$ ГПа, $E = 21-149$ ГПа) имеют диэлектрические low-k пленки SiC_xN_yO_z:H, выращенные из смесей ГМДС+O₂+xN₂ и ТМДС+O₂+xN₂ при температурах 373-723 К [135] (интервал температур, используемый в микроэлектронике).

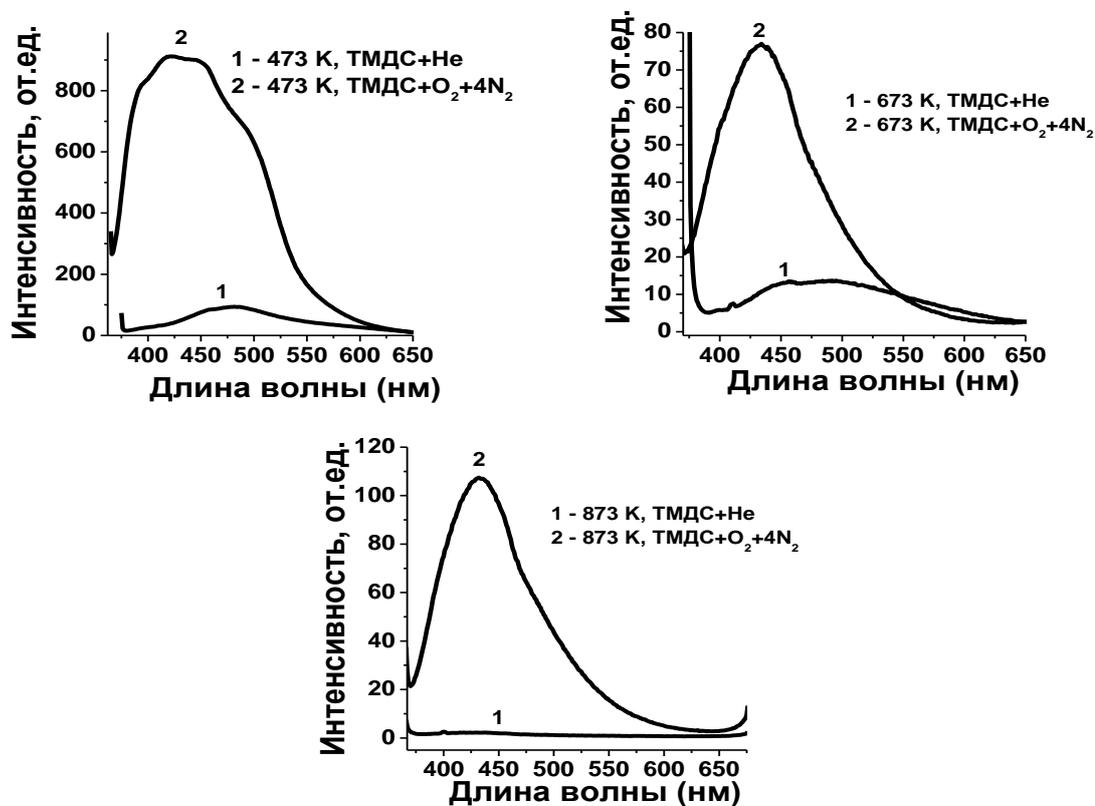


Рис. 35. Спектры фотолюминесценции пленок SiC_xN_y:H (1) и SiC_xN_yO_z:H (2), полученные при облучении светом с длиной волны 366 нм

Эти величины превышают аналогичные характеристики других известных диэлектрических low-k пленок, таких как, Dow Chemical SiLK ($H = 0.4$ ГПа, $E = 3.8$ ГПа), технический алмаз (black diamond, $H = 0.13-3.6$ ГПа, $E = 7.76$ ГПа), Oxazola dielectric ($H = 0.4$ ГПа, $E = 2.6$ ГПа), пористый SiLK ($H = 0.16-0.19$ ГПа, $E = 1.5$ ГПа) и т.д. [33-34].

Как отмечалось ранее, при изучении данных, полученных методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, КРС спектры $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ пленок, синтезированных из смесей с ГМДС или ТМДС, сильно искажаются во время съемки из-за проявления эффекта фотолюминесценции при облучении видимым светом лазера с длиной волны 488 нм. С помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 при облучении светом с длиной волны 366 нм были записаны спектры фотолюминесценции пленок, полученных из газовых смесей ТМДС+He и ТМДС+O₂+4N₂ в температурной области 373-973 К. Все спектры нормировались на толщину пленок.

Как видно из рис. 35, пленки оксикарбонитрида кремния, выращенные из газовой смеси ТМДС+O₂+4N₂, имеют спектры фотолюминесценции с интенсивностью, многократно превышающей интенсивность спектров фотолюминесценции пленок карбонитрида кремния, полученных из смеси ТМДС и гелия, при максимуме интенсивности на одной и той же длине волны 430 нм.

Сведения о проявлении эффекта фотолюминесценции у пленок оксикарбонитрида кремния отсутствуют в научной литературе, но для родственных пленок, таких как оксикарбид и оксинитрид кремния, это явление хорошо изучено [136-137].

Наличие фотолюминесценции в пленках SiO_xN_y связывают со способностью нестехиометричного кислорода, входящего в химический состав пленок, образовывать дефектные центры, расположенные в энергетической зоне SiN_x , создавая локализованные состояния, связанные со связями N-Si-O в SiN_x , и вызывая сильное свечение. Поскольку полученные нами пленки оксикарбонитрида кремния имеют нестехиометричный состав и содержат до 48 ат.% кислорода, возможно проявление аналогичных дефектов, являющихся центрами эмиссии света. Была сделана попытка определения этих дефектов с помощью метода ЭПР, результат которой оказался отрицательным.

Но может быть и другая природа появления центров эмиссии света. Поскольку пленки, указанные на рис. 35 в обоих случаях являются нанокompозитными, возможно, что разница в интенсивности фотолюминесценции возникла из-за разницы количества и размеров нанокристаллов, являющихся центрами эмиссии света. Наличие нанокристаллов в пленках подтверждается данными РФА-СИ, приведенными ранее (рис. 23). Указанные пленки могут являться светоизлучающим материалом с фотолюминесценцией на длине волны 430 нм.

3.5. Системы МТДЭАС +N₂, МТДЭАС +He и МТДЭАС +O₂+xN₂

В этой главе будут рассмотрены процессы синтеза пленок карбонитрида кремния SiC_xN_y:H и оксикарбонитрида кремния SiC_xN_yO_z:H с использованием нового кремнийорганического вещества–предшественника, метилтрис(диэтиламино)силана, (CH₃)Si(N(C₂H₅)₂)₃, МТДЭАС, принадлежащее к классу аминосиланов. Оно было синтезировано в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН. Для выращивания указанных пленок использованы исходные газовые смеси МТДЭАС+He и МТДЭАС+N₂ для синтеза пленок SiC_xN_y:H и газовые смеси МТДЭАС с дополнительными реагентами кислородом и азотом общего состава МТДЭАС +O₂+xN₂ для получения пленок SiC_xN_yO_z:H.

3.5.1. Изучение химического и фазового состава пленок карбонитрида кремния, полученных из смесей МТДЭАС+N₂ и МТДЭАС +He

На рис. 36 представлены ИК - спектры пленок SiC_xN_y:H, синтезированных из смесей МТДЭАС+He и МТДЭАС+N₂. ИК - спектры низкотемпературных пленок содержат основную широкую полосу, соответствующую суперпозиции 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), узкий пик скелетных валентных колебаний связей C-C ароматического кольца (1550-1600 см⁻¹) и многочисленные пики водородсодержащих связей: деформационные колебания связи Si-CH₃ (~1250 см⁻¹), деформационные колебания

связи C-H ($\sim 1463 \text{ см}^{-1}$ и 1345 см^{-1}), валентные колебания связи Si-H ($\sim 2200 \text{ см}^{-1}$), характеристические валентные колебания связи C-H ($\sim 2900 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 2960 \text{ см}^{-1}$) в группе CH_3 , валентные колебания связей N-H ($\sim 3390 \text{ см}^{-1}$).

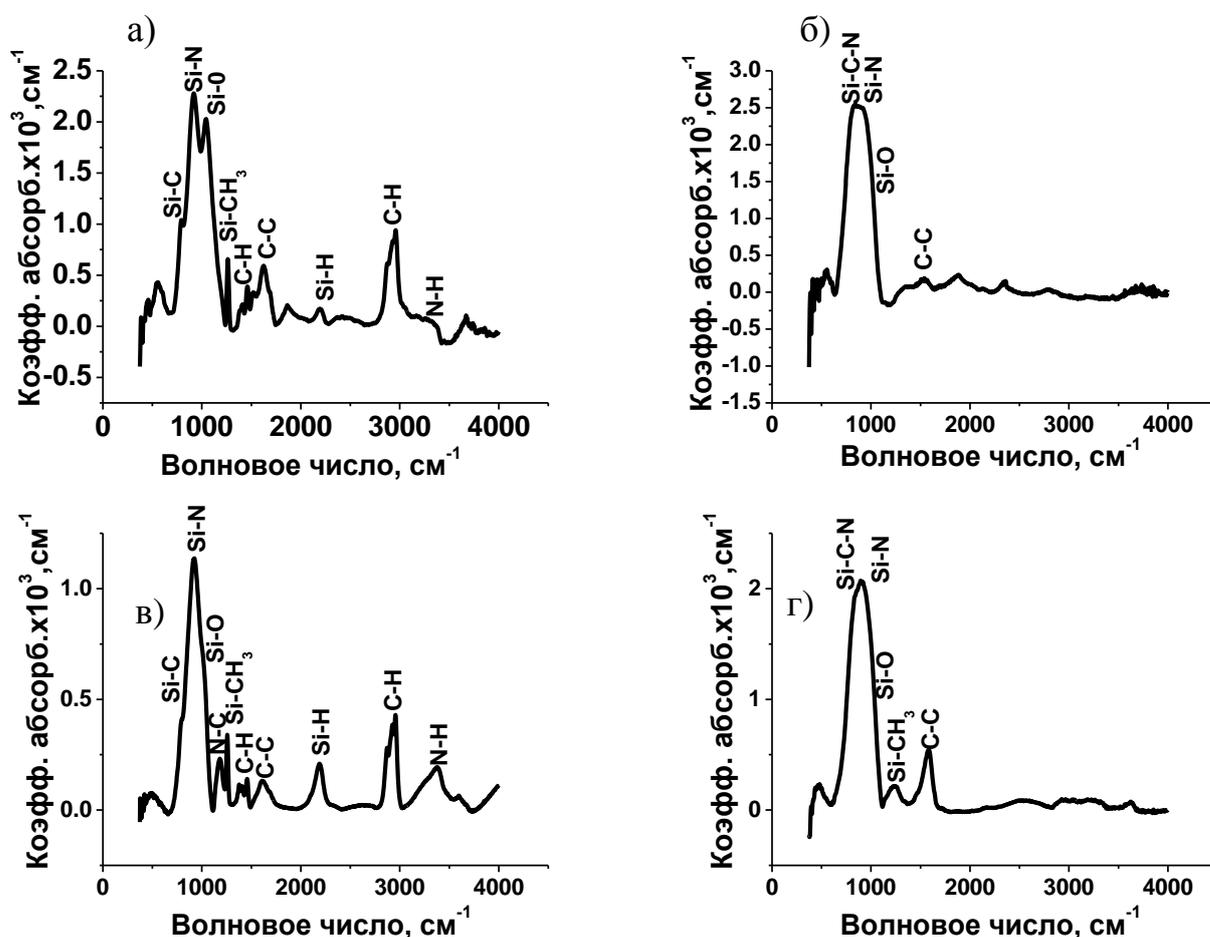


Рис. 36. ИК - спектры пленок SiC_xN_y , выращенных из газовой смеси МТДЭАС + He при температурах 473 К – а) и 973К – б), соответственно, и из газовой смеси МТДЭАС + N_2 при температурах 473 К – в) и 973К – г), соответственно.

ИК - спектры высокотемпературных пленок состоят практически из основной широкой абсорбционной полосы, соответствующей суперпозиции валентных колебаний Si-C-N (830 см^{-1}), Si-N (950 см^{-1}) и Si-O (1030 см^{-1}).

Надо отметить, что хоть набор пиков такой же, как и в случае пленок карбонитрида кремния, выращенных с использованием кремнийорганических соединений, относящихся к классу силазанов, в данных пленках пики водородсодержащих связей заметно более интенсивные и исчезающие только при температуре 973 К.

В случае пленок, полученных из смеси МТДЭАС+N₂ даже при температуре 973К, обнаруживается связь Si-CH₃. Стоит отметить, что в этих пленках пики связей С-Н, N-Н и Si-Н заметно более интенсивны по сравнению с пленками, синтезированными из других кремнийорганических соединений ГМДС и ТМДС [123,138].

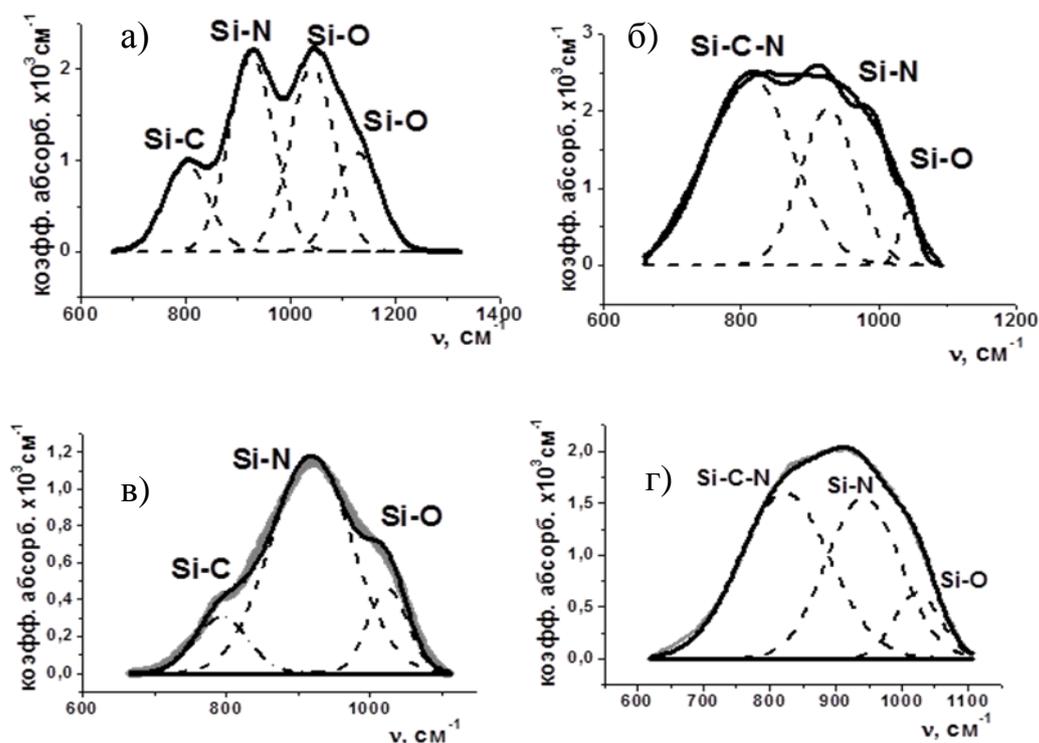


Рис.37. Разложение на компоненты основной полосы ИК – спектров пленок SiC_xN_y:H, синтезированных из газовой смеси МТДЭАС + He при температурах 473 К – а) и 973К – б), соответственно, и из газовой смеси МТДЭАС + N₂ при температурах 473 К – в) и 973К – г), соответственно.

Был проведен математический анализ ИК - спектров всех пленок, синтезированных в области температур 373 - 973 К, разложением основной полосы на компоненты с помощью линий, имеющих форму Гаусса. Анализ показал (рис. 37), что при любых температурах синтеза, в пленках, полученных из обеих смесей, имеются связи Si-N и Si-O. Наличие связей Si-C и Si-C-N определяется температурой синтеза: связь Si-C проявляется в пленках, выращенных при температурах не выше 573 К, а в случае пленок, полученных при более высоких

температурах синтеза, эта связь отсутствует полностью. Связь Si-C-N наоборот присутствует только в пленках, полученных при температурах синтеза выше 673 К.

ЭДС анализ (рис. 38) показал, что состав пленок, синтезированных из этих газовых смесей, довольно похож. Большое количество углерода 65-80%, чуть большее в случае смеси МТДЭАС+N₂, очень мало содержание кислорода, уменьшающееся с ростом температуры синтеза практически до нуля. Малое содержание азота и кремния, незначительно увеличивающееся с температурой синтеза, чуть более заметный рост содержание кремния в случае смеси МТДЭАС+He. Наличие большого содержания углерода в пленках обусловлено большим атомным содержанием углерода в исходной молекуле МТДЭАС (SiN₃C₁₃H₃₃).

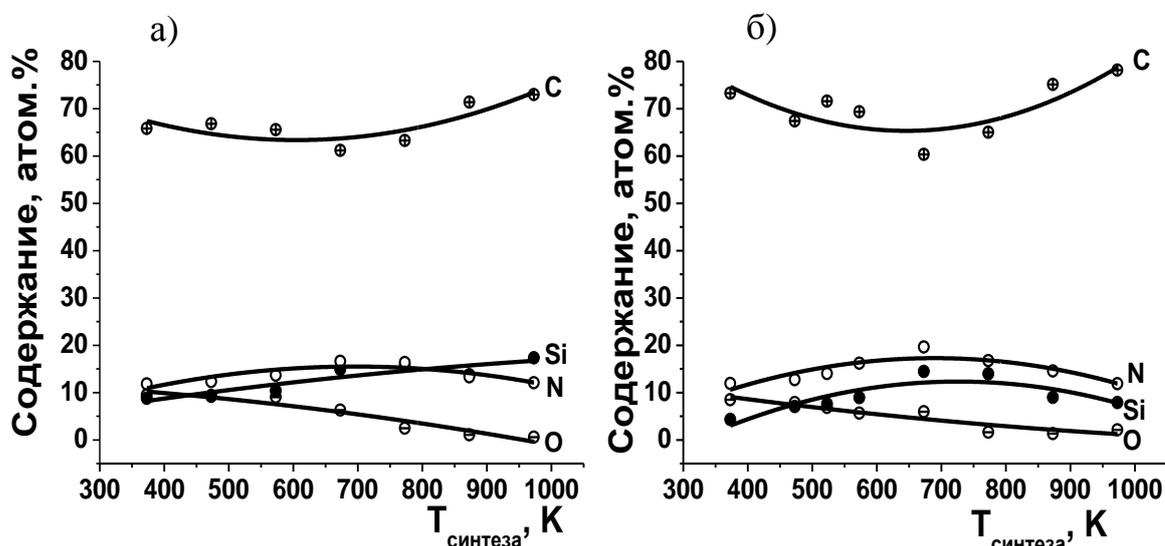


Рис. 38. Эволюция атомного содержания в пленках SiC_xN_y с увеличением температуры синтеза и изменением химического состава исходной газовой смеси: МТДЭАС+He – а) и МТДЭАС+N₂ – б)

Для получения дополнительной информации о содержании водорода в пленках, помимо данных ИК - спектроскопии, было проведено исследование новым методом лазерной масс-спектрометрии, который был разработан для определения элементного состава слоев и позволяет определять, в том числе содержание водорода. В этом методе испарение материала для регистрации масс-спектрометрии должно происходить только в указанном месте контакта лазерного луча от мощного Nd-YAG твердотельного лазера (длина волны 1,064 мкм,

длительностью импульса 15 нс, диаметром 50-100 нм, плотность мощности 2×10^9 Вт/см²) с поверхностью пленки без повреждения соседних областей. Оказалось, что образцы, выращенные из исходной смеси МТДЭАС+N₂ идеально подходят для этих требований и были использованы в качестве эталонных образцов.

Этим методом анализировались толстые пленки, выращенные на подложках из германия и арсенида галлия. Средние концентрации водорода, углерода, азота, кислорода и кремния приведены в таблице 5 и сравниваются с соответствующими данными, полученными методом ЭДС. Преимуществом метода является возможность определения содержания водорода в пленках. В измеренных образцах содержание водорода уменьшается от 40 до 19 ат. % при температуре синтеза от 473 К до 673 К, что хорошо согласуется с оценочными данными, полученными по данным ИК - Фурье спектроскопии (рис. 36). Сравнение концентрации элементов в пленках SiC_xN_y, указанных в таблице 6, показывает, что существует значительная разница в количестве углерода и кремния, измеренных с помощью лазерной масс-спектрометрии и энергодисперсионной спектроскопии. Хотя причины этих различий до конца не изучены, мы предполагаем, что различие химических составов связано с отсутствием правильного измерения коэффициентов относительной чувствительности атомов кремния и углерода при использовании карбида кремния в качестве эталонного соединения. Тем не менее, этот метод дает важную информацию, связанную с изменением концентрации водорода после осаждения при различных экспериментальных условиях.

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что поверхность образцов представляет собой однородную нанозернистую структуру (рис. 39). Поверхность низкотемпературных пленок, полученных из исходной смеси МТДЭАС+He, предположительно состоит из сотовых структур с размером 100 нм, а высокотемпературные пленки - из нанозерен, имеющих размер ~48-55 нм.

При использовании смеси МТДЭАС+N₂, как видно на рис. 40, низкотемпературные пленки содержат нанозерна с размером около ~15 нм, а высокотемпературные – с размером около ~26 нм. Значение среднеквадратичной шероховатости поверхности возрастает с ростом температуры синтеза от ~5 нм (рис. 39 б) до ~ 7 нм (рис. 40 в). Следовательно, использование азота как дополнительного реагента способствует уменьшению размера нанозерен.

Сравнения данных по элементному составу пленок карбонитрида кремния, полученных методом лазерной масс-спектрометрии и энергодисперсионной спектроскопии

Т _{синтеза} , К	Атомная концентрация элементов, % , измеренная лазерной масс-спектрометрией					Атомная концентрация элементов, % , измеренная энергодисперсионной спектроскопией			
	Н	С	N	O	Si	С	N	O	Si
523	37	39	13	7	9	71.6	14.0	6.8	7.6
573	36	17	17	7	23	69.3	16.2	5.6	8.9
673	19	16	25	2	37	60.3	19.4	5.8	14.5

КРС-спектры пленок, полученных из смеси МТДЭАС+Не в области температур 373 - 673 К, показывают заметную фотолюминесценцию. На рис. 41 а представлены КРС-спектры до (1) и после (2) вычитания фотолюминесцентного фона. Наличие D и G мод малой интенсивности в спектрах низкотемпературных плёнок говорит о том, что кластеры sp^2 углерода формируются уже при низких температурах.

D и G моды высокой интенсивности, показывающие наличие нанокристаллического графита, присутствуют на КРС-спектрах высокотемпературных пленок (рис. 41 б, в). Это согласуется с данными о большом содержании углерода в пленках при всех температурах синтеза. Размер нанокристаллов графита оценен как $\sim 1,5-2$ нм.

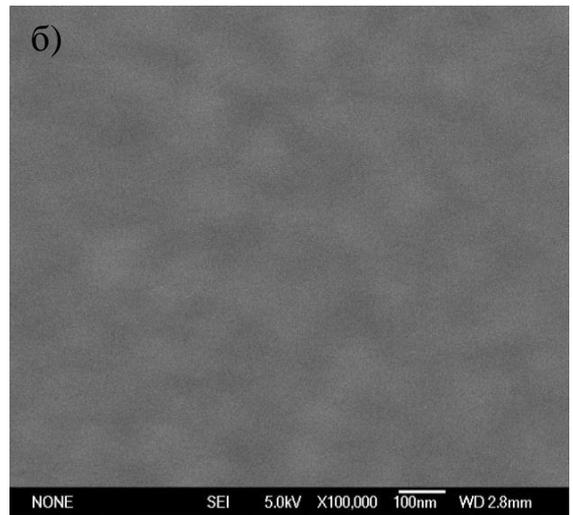
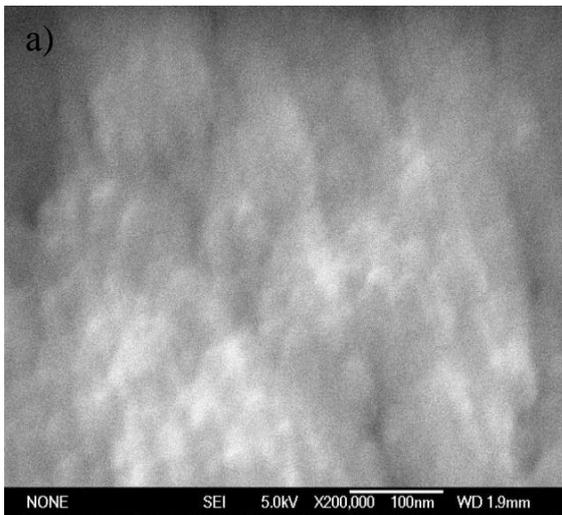


Рис. 39. Типичные микрофотографии поверхности пленок SiC_xN_y , полученных из газовой смеси МТДЭАС+He при температурах 373К – а) и 973К– б)

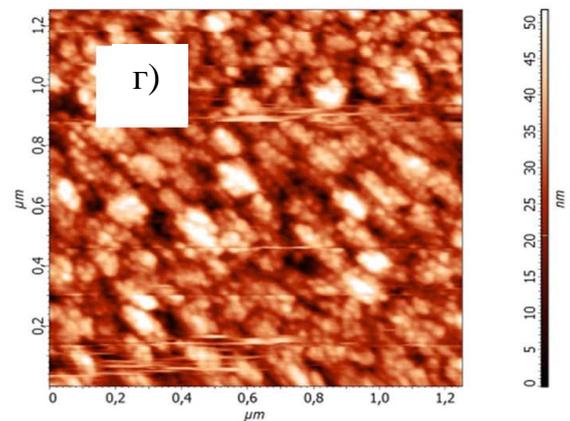
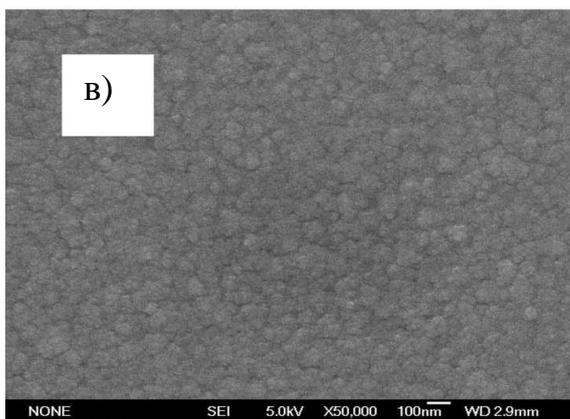
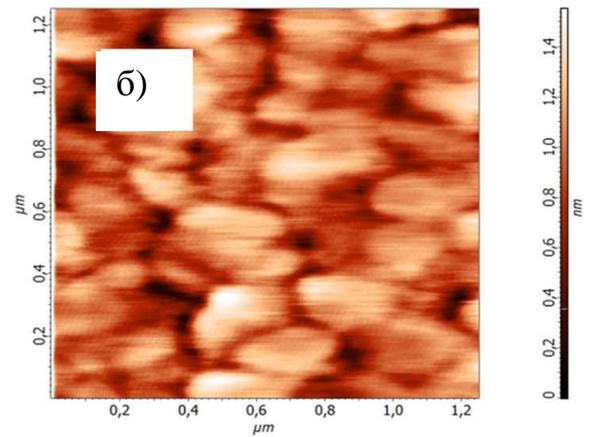
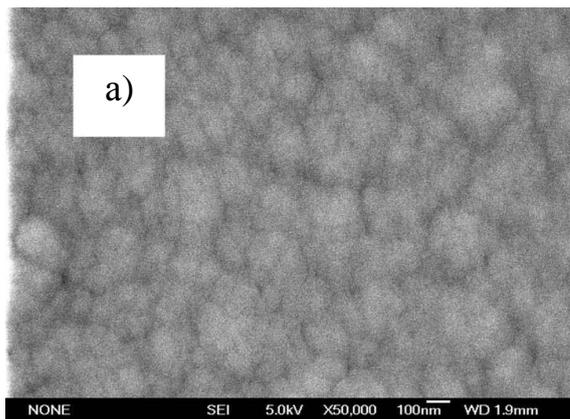


Рис. 40. РЭМ (а, в) и АСМ (б, г) снимки поверхности пленок, полученных из смеси МТДЭАС + N_2 при температуре: 373 К (а, б) и 973 К (в, г)

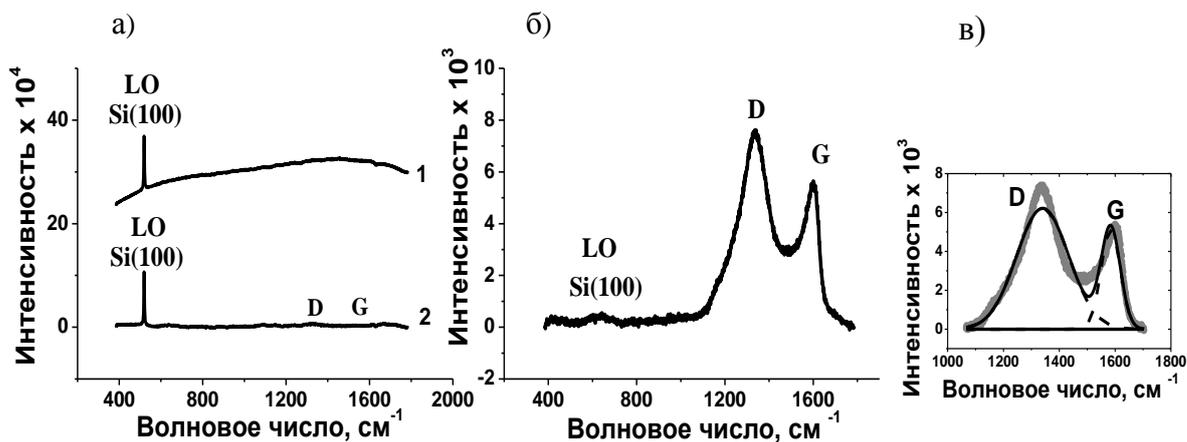


Рис. 41. Типичные КРС-спектры пленок SiC_xN_y , выращенных из газовой смеси МТДЭАС + Не при низких температурах-а) наблюдаемый спектр- (1) и вид спектра без фона (2) и при высоких температурах – б), в) – разложение спектра на D и G компоненты рис. 42 а, б

Также с помощью метода РФА-СИ изучался фазовый состав пленок SiC_xN_y , выращенных из газовых смесей МТДЭАС+Не и МТДЭАС+ N_2 при температуре синтеза 773К. Были получены дифракционные картины, свидетельствующие о наличии в пленках нанокристаллов. В представленных на дифракционных картинах пленок, выращенных из газовой смеси МТДЭАС+Не (рис. 42, а и б) и смеси МТДЭАС+ N_2 (рис. 42 в, г), часть дифракционных линий можно отнести к кристаллической фазе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, а часть к расчётным данным «богатой кремнием» фазы $\alpha\text{-Si}_2\text{CN}_4$ и фазы $\alpha\text{-C}_3\text{N}_4$.

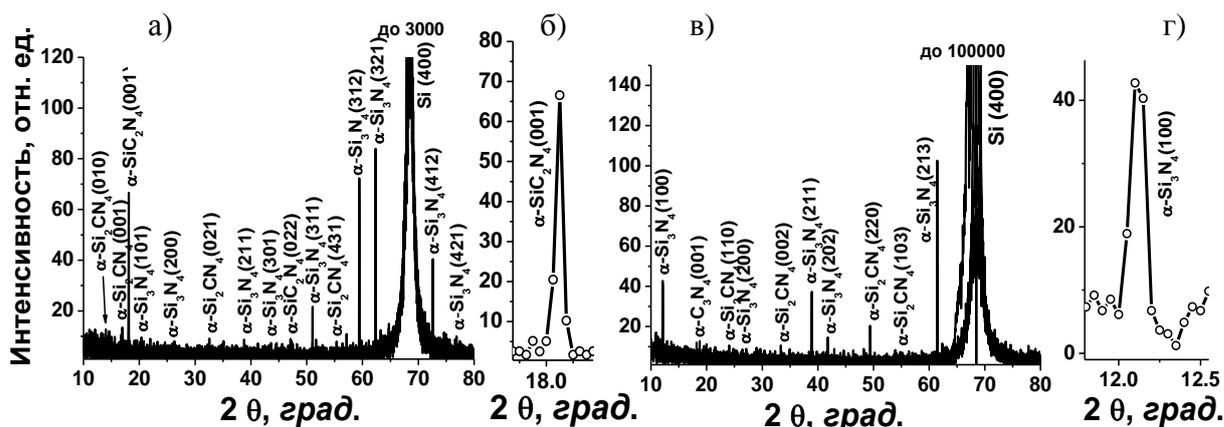


Рис.42. Дифракционные картины, полученные от пленок SiC_xN_y , выращенных из газовых смесей МТДЭАС+Не – а) и б) и МТДЭАС+ N_2 – в) и г), при температуре синтеза 773К; б) и г) – увеличенные дифракционные пики. Шаг сканирования $\Delta(\theta) = 0.05^\circ$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$

3.5.2. Изучение физико-химических свойств пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, выращенных из смесей МТДЭАС+ N_2 и МТДЭАС+He

Температурная зависимость показателя преломления приведена на рис. 43. Показатель преломления слоев, выращенных из обеих смесей МТДЭАС+ N_2 и МТДЭАС+He в температурном диапазоне 373-973К, меняется от 1,5 до 1,93 и от 1,5 до 2,21, соответственно. Предполагается, что низкие значения показателя преломления обусловлены наличием большого количества водорода в низкотемпературных пленках, или из-за близости по химическому составу к оксинитриду кремния или нитриду кремния. Похожая картина наблюдалась при исследовании пленок, полученных из трис(диэтиламино)силана [139], где химический состав так же был близок к нитриду кремния.

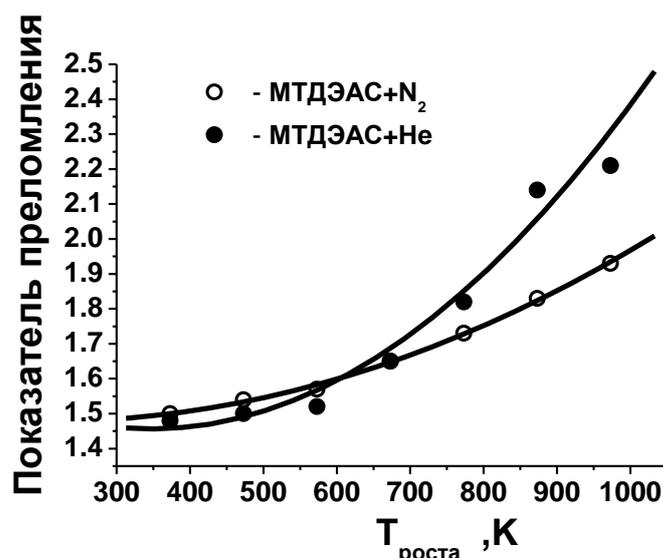


Рис. 43. Зависимость показателя преломления пленок SiC_xN_y от температуры синтеза и состава исходных газовых смесей

Спектры оптического пропускания в УФ, видимой и ИК областях спектра этих пленок приведены на рис. 44. В случае пленок SiC_xN_y , выращенных из смеси МТДЭАС+He при низких температурах синтеза, их коэффициент пропускания в видимой области равен ~ 98%, а в ближнем ИК равен ~ 99%.

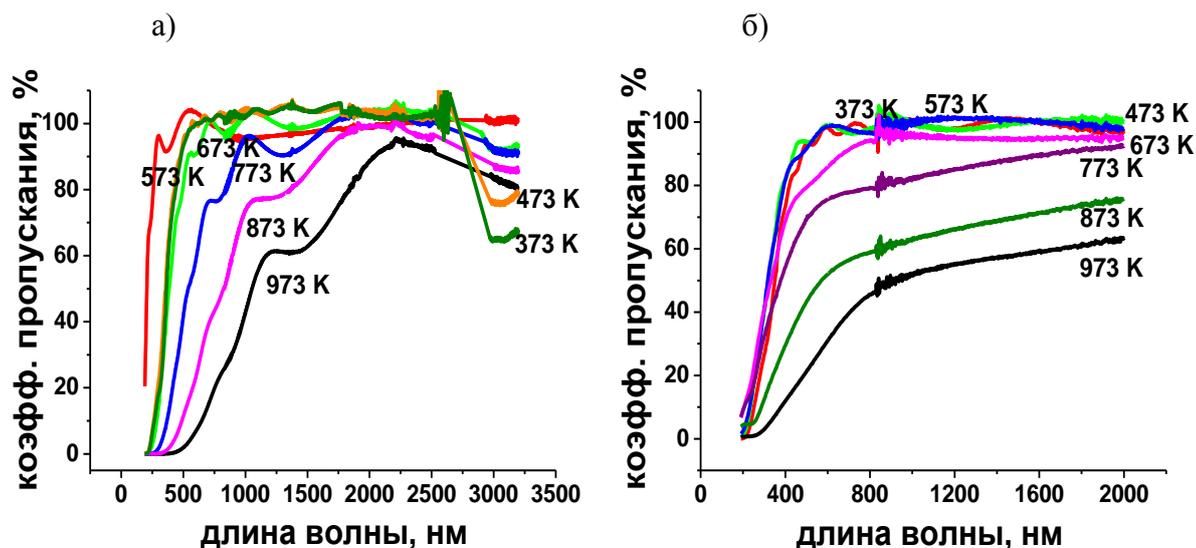


Рис. 44. Зависимость коэффициента пропускания пленок SiC_xN_y от температуры синтеза и химического состава исходной газовой фазы: МТДЭАС + He –а) и МТДЭАС + N_2 – б)

Пленки SiC_xN_y , синтезированные из смеси МТДЭАС+He при высоких температурах синтеза, характеризуются более низкими значениями коэффициентов пропускания в видимой спектральной области. Наблюдается «красный сдвиг» края полосы фундаментального поглощения в сторону больших длин волн и уменьшения пропускания в видимой области спектра у пленок при повышении температуры синтеза. При этом, у пленок SiC_xN_y сохраняется коэффициент пропускания около ~94-99% в области ближнего ИК.

В отличие от пленок, полученных из смеси МТДЭАС+He, пленки, выращенные из смеси МТДЭАС+ N_2 , имеют другие закономерности пропускания с увеличением температуры синтеза (рис. 44 б). Низкотемпературные пленки имеют высокий коэффициент пропускания ~98% в видимой области и ~99% в ближней ИК области. В случае высокотемпературных пленок наблюдается снижение пропускания и в видимой области от 74% до 36%, и в ближней ИК области от 88% до 56%.

Так же наблюдается «красный сдвиг» края полосы фундаментального поглощения. Предположительно причиной этого явления является наличие графитовых включений в пленках, полученных при высоких температурах синтеза. Зависимость ширины запрещенной зоны от наличия углеродных кластеров описана в [85-86].

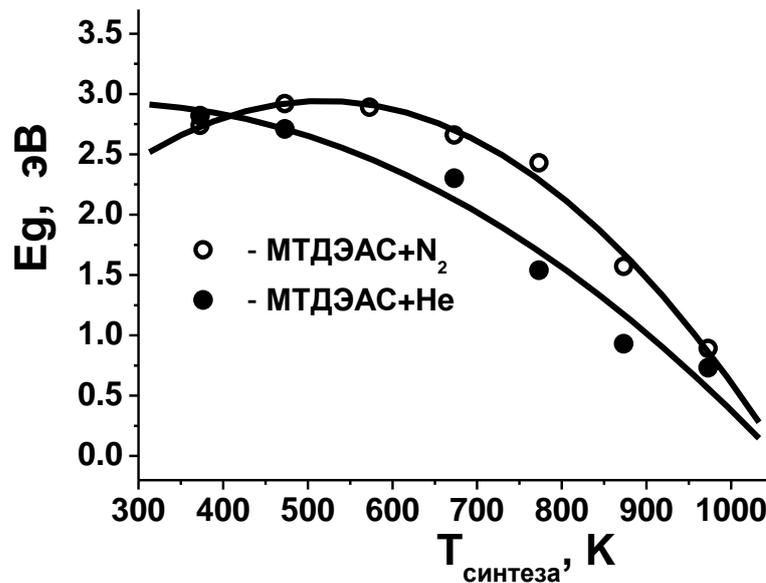


Рис. 45. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок SiC_xN_y от температуры синтеза и химического состава газовых смесей

По спектрам пропускания методом Тауца была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, рис. 45. У пленок, выращенных из газовых смесей MTДЭАС+He и MTДЭАС+N₂ в интервале температур 373-973К, значения оптической ширины запрещенной зоны варьировались от 2,8 до 0,7 эВ и от 2,9 вплоть до 0,9 эВ, соответственно.

Введение азота в смесь слегка улучшает прозрачность пленок и увеличивает значения оптической ширины запрещенной зоны, вероятно вследствие снижения содержания свободного углерода в пленках.

На рис. 46 а приведена типичная C-V характеристика тестовой МДП структуры Al/SiC_xN_y:H/Si(100) с пленкой карбонитрида кремния в качестве low-k диэлектрика. Значение диэлектрической постоянной пленок варьировалось от 4,4 до 6,3 в температурном диапазоне 373-873К, а в условиях, приемлемых для межслоевого диэлектрика (373-523 К) – 4,4-4,5 (рис. 46 б).

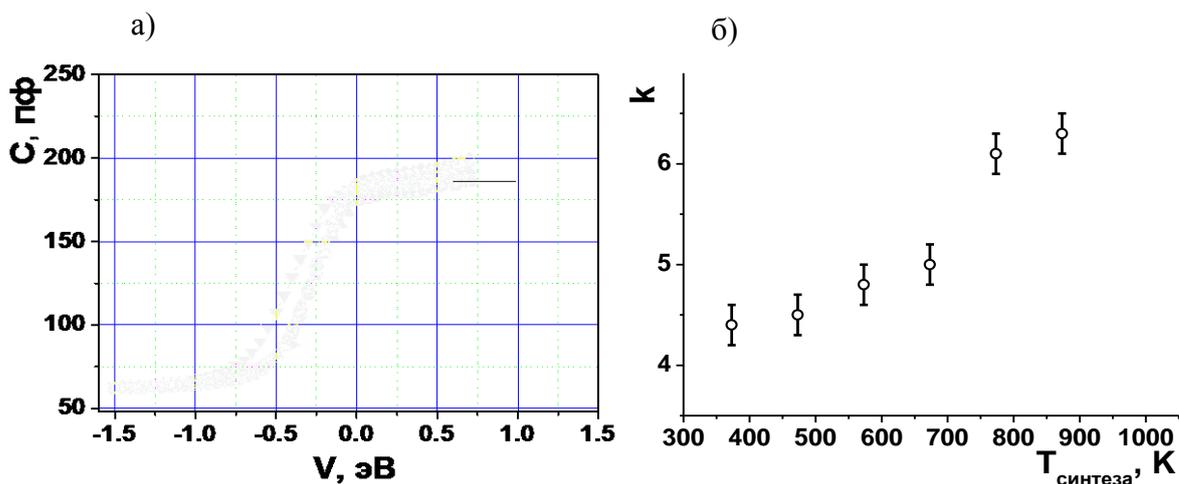


Рис. 46. Типичные вольт-фарадные характеристики МДП структур с толщиной пленки SiC_xN_y , равной 109 нм – а). Зависимость диэлектрической проницаемости пленок SiC_xN_y пленок от температуры синтеза – б)

Механические свойства образцов с толщиной 0,8-1,2 мкм, выращенных на кремниевых подложках Si(100) из смесей МТДЭАС+He и МТДЭАС+N₂, изучались методом наноиндентирования. Значения микротвердости пленок SiC_xN_y , синтезированных в температурной области 473-673К, для этих систем варьировались от 0,53 до 0,77 ГПа и от 0,47 до 0,69 ГПа, соответственно. Значения модуля Юнга указанных выше пленок изменялись в небольших диапазонах от 12 до 13 ГПа и от 9 до 11 ГПа, соответственно (рис. 47).

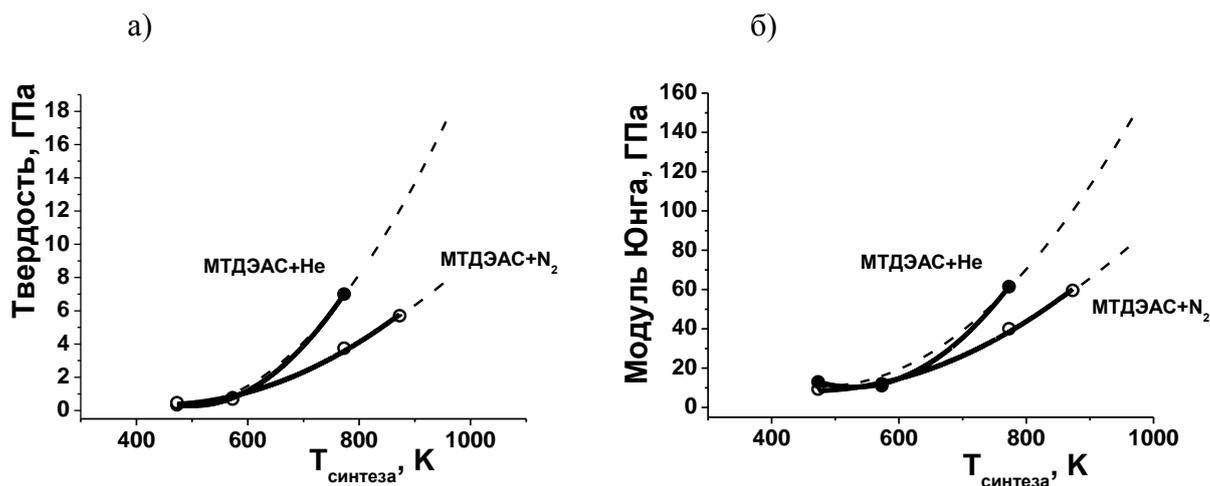


Рис. 47. Зависимости твердости (а) и модуля Юнга (б) пленок SiC_xN_y от температуры и химического состава исходных газовых смесей. Экстраполяционные кривые на рисунках показаны штриховыми линиями

Пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, выращенные при более высоких температурах, обладают значительно более высокими значениями твердости: значением 7 ГПа обладают пленки, синтезированные из смеси МТДЭАС+He при 773К, а значением в 3,7-5,7 ГПа обладают пленки, полученные из смеси МТДЭАС+N₂. при 773-873К Соответственно изменяются значения модуля Юнга, как 72 ГПа при 773К и 40-60 при 773-873 К. Кривые экстраполяции, приведенные на рис. 47, показывают, что при более высоких температурах синтеза значения микротвердости и модуля Юнга могут быть значительно выше. Механические свойства этих пленок, особенно полученных из МТДЭАС+N₂, значительно ниже, чем у пленок карбонитрида кремния, полученных из смесей ГМДС или ТМДС с гелием, вероятно вследствие содержания большого количества водорода в этих пленках.

3.5.3. Изучение химического и фазового состава пленок, выращенных из газовых смесей МТДЭАС+O₂+xN₂

В отличие от большого количества экспериментальных серий, проведенных с использованием кремнийсодержащих предшественников ГМДС и ТМДС с дополнительными реагентами азотом и кислородом, с использованием МТДЭАС проведены только две серии, используя следующие составы: МТДЭАС+O₂+N₂ ($P_{\text{O}_2}/P_{\text{МТДЭАС}}=0.2$) и МТДЭАС+O₂+2N₂ ($P_{\text{O}_2}/P_{\text{МТДЭАС}}=0.1$). Поскольку тождественность условий синтеза является главным фактором при сравнении химического и фазового составов, физико-химических и функциональных свойств пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, синтезированных из смесей азота и кислорода с разными веществами-предшественниками, несоответствие парциального давления МТДЭАС давлению ГМДС и ТМДС при комнатной температуре, не позволило провести больше серий.

Были проведены две серии опытов, различающихся соотношением азота и кислорода в них: МТДЭАС+O₂+N₂ и МТДЭАС+O₂+2N₂. Методом ИК - спектроскопии изучены типы химических связей пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из этих исходных смесей. Для сравнения все ИК - спектры были нормированы на толщину пленок. ИК - спектры пленок, полученных из обеих смесей при температуре 473 и 973К, представлены на рис. 48.

ИК - спектры низкотемпературных пленок содержат основную широкую полосу, соответствующую суперпозиции валентных колебаний связей Si-C (800 см^{-1}), Si-N (950 см^{-1}), Si-O (1030 см^{-1}), узкий пик скелетных валентных колебаний связей C-C ($1550\text{-}1600\text{ см}^{-1}$) и многочисленные пики водородсодержащих связей: деформационные колебания связи Si-CH₃ ($\sim 1250\text{ см}^{-1}$), деформационные колебания связи C-H ($\sim 1463\text{ см}^{-1}$ и 1345 см^{-1}), валентные колебания связи Si-H ($\sim 2200\text{ см}^{-1}$), характеристические валентные колебания связи C-H ($\sim 2900\text{ см}^{-1}$ и $\sim 2960\text{ см}^{-1}$) в группе CH₃, валентные колебания связей N-H ($\sim 3390\text{ см}^{-1}$).

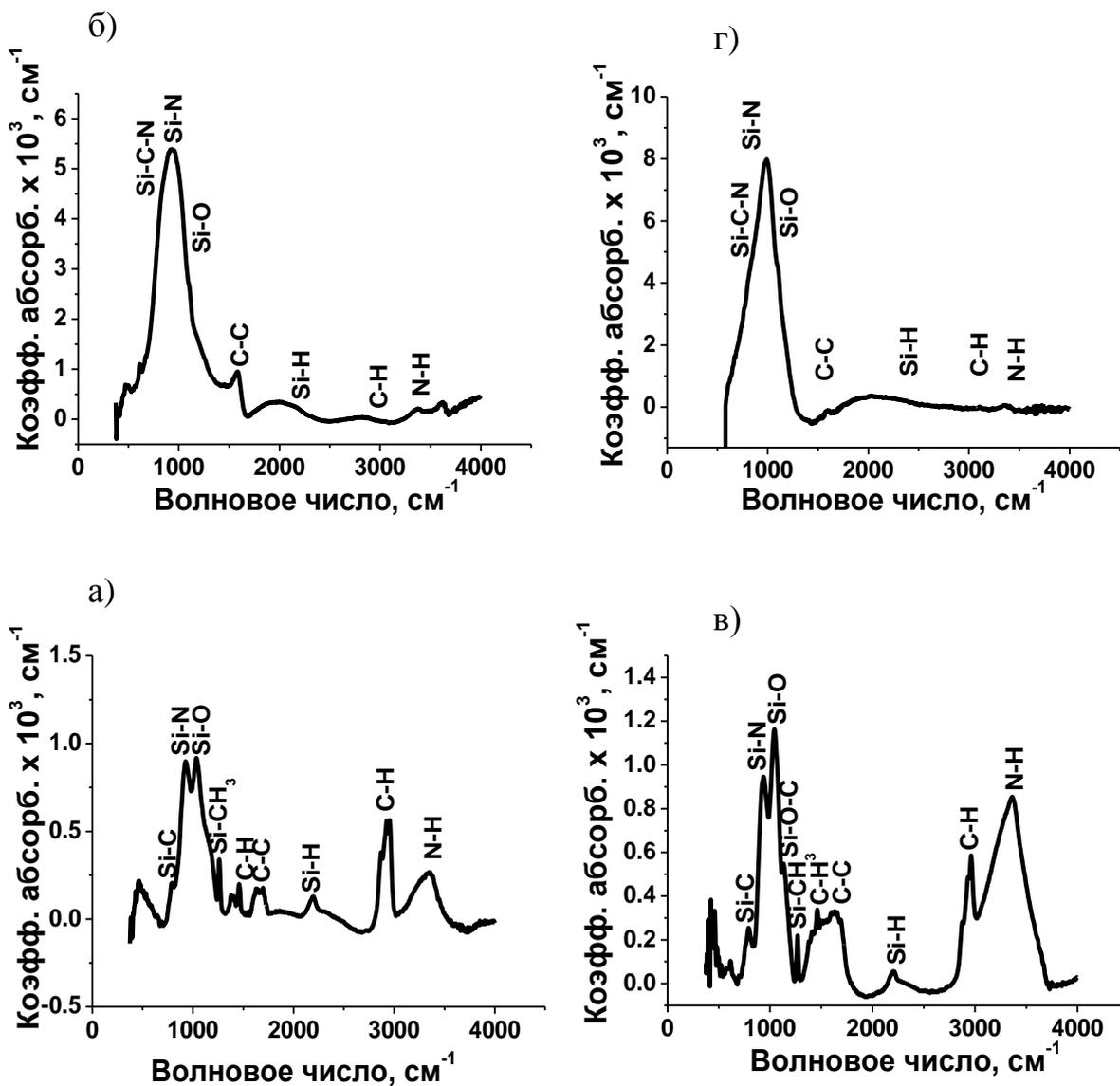


Рис. 48. ИК - спектры пленок SiC_xN_y, выращенных из газовой смеси МТДЭАС+O₂+2N₂ при температурах 473 К – а) и 973К – б), соответственно, и из газовой смеси МТДЭАС+O₂+N₂ при температурах 473 К – в) и 973К – г), соответственно.

ИК - спектры высокотемпературных пленок состоят практически из основной широкой абсорбционной полосы, соответствующей суперпозиции валентных колебаний Si-C-N (830 см^{-1}), Si-N (950 см^{-1}) и Si-O (1030 см^{-1}). То есть тот же набор пиков, как и в случае пленок карбонитрида кремния и оксикарбонитрида кремния, выращенных с использованием кремнийорганических соединений, относящихся к классу силизанов. Но в данных пленках интенсивность пиков водородсодержащих связей выше, чем в выращенных из газовых смесей МТДЭАС+He и МТДЭАС+N₂, да к тому же, они не исчезают даже при температуре 973 К.

Был проведен математический анализ ИК - спектров всех пленок, синтезированных в области температур 373 - 973 К, разложением основной полосы на компоненты с помощью линий, имеющих форму Гаусса. Анализ показал (рис. 49), что в случае обеих смесей, как и во всех до этого представленных случаях пленок карбонитрида и оксикарбонитрида кремния, при любых температурах синтеза присутствуют связи Si-N и Si-O. Наличие связей Si-C и Si-C-N обусловлено как температурой синтеза, так и пропорциями газовой смеси. В случае смеси МТДЭАС+O₂+2N₂ связь Si-C обнаруживается только в пленках с температурой синтеза не выше 473 К, а связь Si-C-N с температурой синтеза не ниже 573 К.

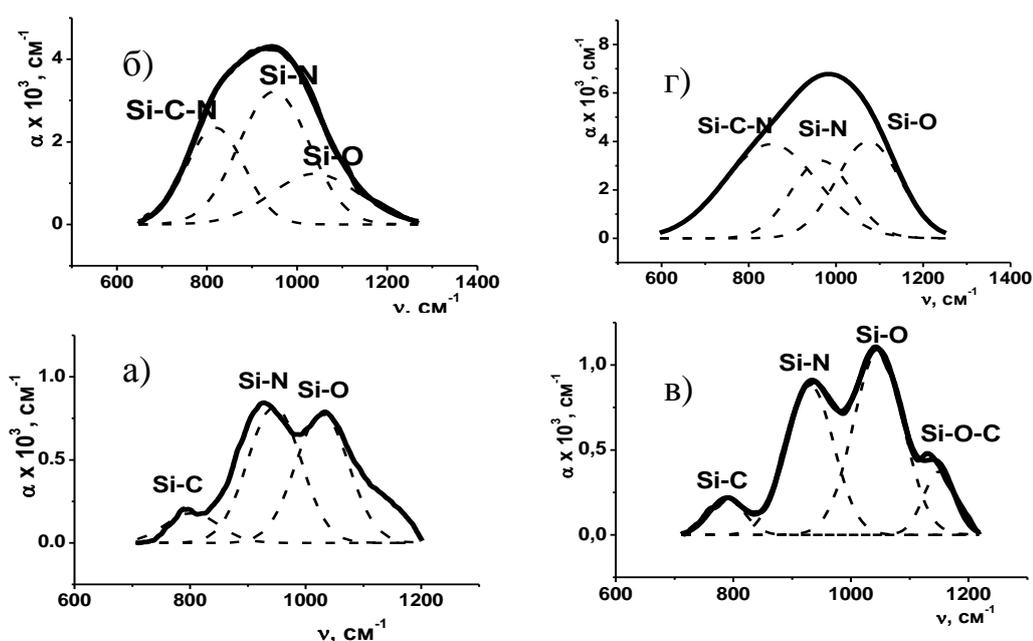


Рис. 49. Разложение на компоненты основной полосы ИК – спектров пленок Si_xN_yO_z:H, выращенных из газовой смеси МТДЭАС+O₂+2N₂ при температурах 473 К – а) и 973К – б),

соответственно, и из газовой смеси МТДЭАС+O₂+N₂ при температурах 473 К – в) и 973К – г),
соответственно.

В случае смеси МТДЭАС+O₂+N₂, связь Si-C обнаруживается в пленках до температуры синтеза не выше 573 К, а связь Si-C-N с температурой синтеза - не ниже 673К.

На рис. 50 по данным ЭДС демонстрируются зависимости изменения элементного состава пленок SiC_xN_yO_z:H, выращенных из смесей МТДЭАС+O₂+N₂, МТДЭАС+O₂+2N₂ (пленки SiC_xN_y:H, полученные из смеси МТДЭАС+N₂, приведены для сравнения), от температуры синтеза и состава исходных газовых смесей. Из рисунка видно, что существенно выделяется элементный состав пленок, полученных из смеси МТДЭАС+O₂+N₂. Пленки, выращенные из газовой смеси МТДЭАС+O₂+2N₂, по составу близки к пленкам SiC_xN_y:H, полученным из смеси МТДЭАС+N₂, и содержат большее количество углерода при малом содержании кислорода.

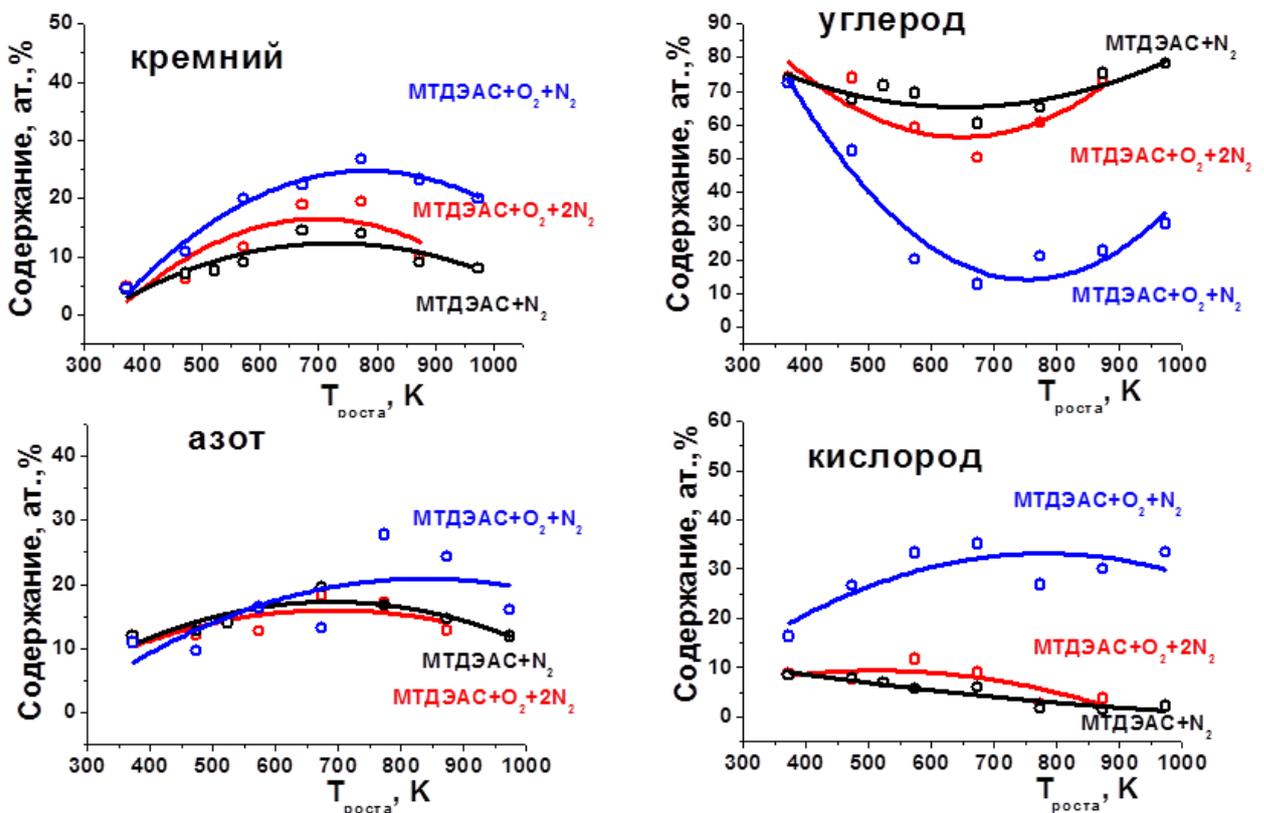


Рис. 50. Эволюция элементного состава пленок SiC_xN_yO_z:H в зависимости от температуры синтеза и состава исходных газовых смесей МТДЭАС+N₂, МТДЭАС+He

Пленки, выращенные из газовой смеси МТДЭАС+O₂+N₂, так же содержат до ~ 70% углерода при низких температурах, но с ростом температуры синтеза содержание углерода резко падает, а содержание других элементов растет, в особенности кислорода, что и должно быть, поскольку в этой смеси соблюдается отношение $P_{O_2}/P_{MTD\text{ЭАС}}=0.2$, т.е. кислорода в два раза больше, чем в смеси МТДЭАС+O₂+2N₂. 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+O₂+xN₂ и ТМДС+O₂+xN₂.

Дифракционная картина от пленки SiC_xN_yO_z:H, синтезированной из газовой смеси МТДЭАС+O₂+N₂ при температуре 673 К, приведена на рис. 51 (а и б). Видно, что в отличие от пленок карбонитрида кремния, полученных из того же вещества МТДЭАС (рис. 42), экспериментальные межплоскостные расстояния d_{hkl} дифракционных линий относятся только к стандартной фазе α-Si₃N₄ и расчетным данным фазы α-Si₂CN₄.

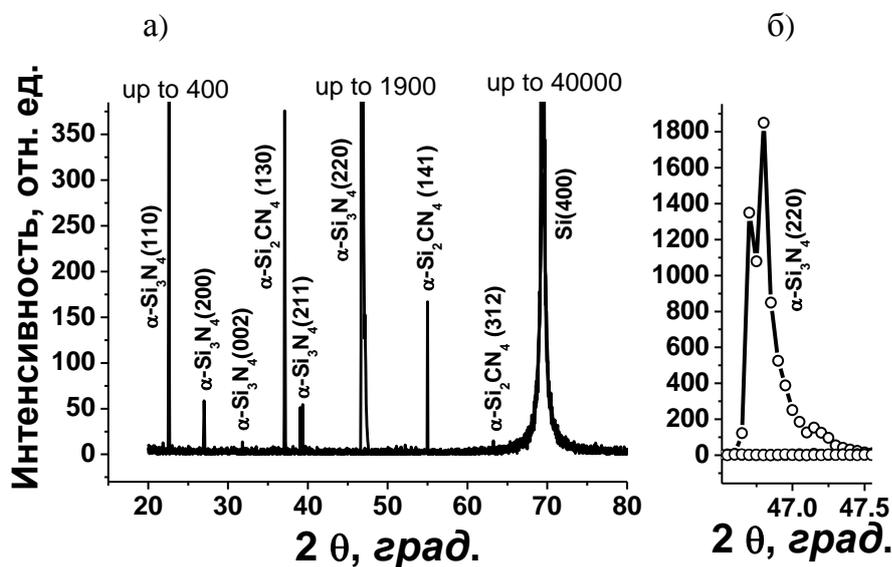


Рис.51. Дифракционная картина пленки SiC_xN_yO_z:H, синтезированной из газовой смеси МТДЭАС+O₂+N₂ при температуре синтеза 673 К – а), увеличенная дифракционная линия – б). Шаг сканирования Δ(θ) = 0.05°, λ=1.5405Å

Оптические свойства. Температурная зависимость показателя преломления пленок, выращенных из четырех смесей, показана на рис. 52. Показатель преломления слоев, выращенных из смесей МТДЭАС+O₂+N₂ и МТДЭАС+O₂+2N₂

в температурном диапазоне 373-973 К, изменяется от 1,5 до 2,21 и от 1,5 до 1,93, соответственно. Наблюдается, в общем, схожая картина, что и в случае пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, выращенных в бескислородных смесях, но с небольшими отличиями: так, пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, полученные при низких температурах и обладающие высоким содержанием водородсодержащих связей, естественно, имеют более низкие значения показателя преломления, чем пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$. Пленки, выращенные в области высоких температур из смеси МТДЭАС+ O_2 + N_2 и содержащие наименьшую концентрацию углерода, имеют в этой области значения показателя преломления, схожие с пленками $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, выращенными из МТДЭАС+ N_2 .

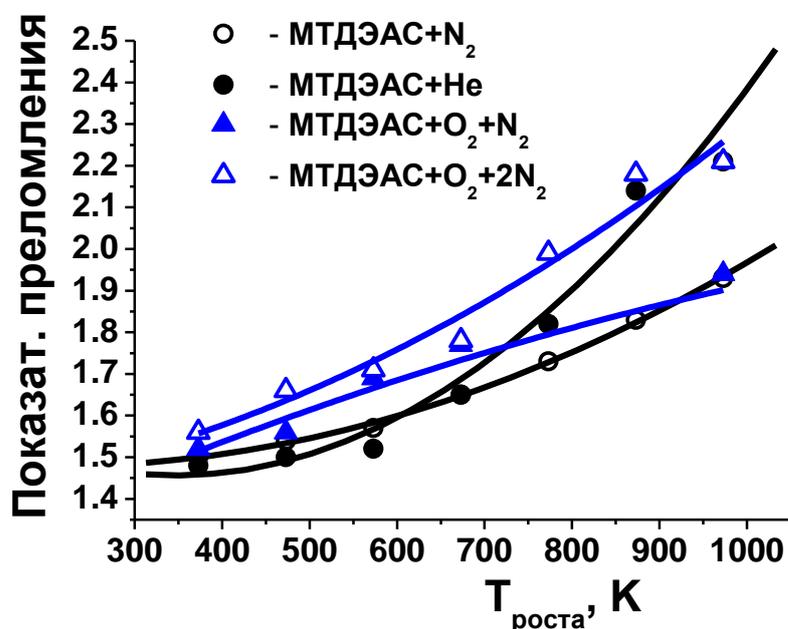


Рис. 52. Эволюция показателя преломления пленок оксикарбонитрида кремния, полученных из МТДЭАС от температуры синтеза и состава газовой смеси

Спектры оптического пропускания в УФ, видимой и ИК области спектра приведены на рис. 53. Необычные спектры пропускания наблюдаются в случае пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных из смеси МТДЭАС+ O_2 + N_2 , от температуры их синтеза: при температуре 373 К нет пропускания в УФО, коэффициент пропускания в красной видимой области ~ 96% и в ИК области – ~ 99 %. Также отсутствует пропускание в УФО у пленок, выращенных при 473 К (сине-зеленая видимая область – 98 %) и 573 К (зеленая видимая область – 93 %). И только,

начиная с температуры синтеза 673 К, у пленок наблюдается пропускание в УФО ($T = \sim 92\%$) и видимой и ИК - областях $\sim 99\%$. Не смотря на тот факт, что с увеличением температуры синтеза до 973 К в пленках повышается содержание углерода приблизительно до 30 ат. %, характер сдвига края полосы поглощения не меняется, остается все тот же «синий сдвиг». На настоящий момент причина этого явления не выяснена.

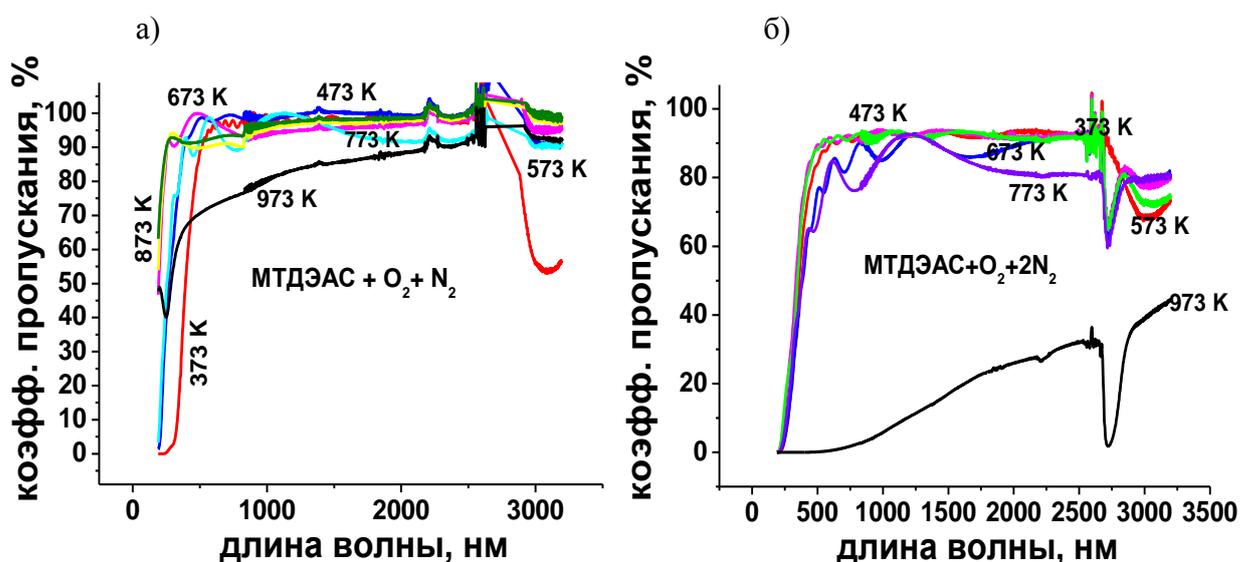


Рис. 53. Зависимость коэффициента пропускания пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ от температуры синтеза и химического состава исходной газовой фазы: $\text{MTДЭАС} + \text{O}_2 + \text{N}_2$ – а) и $\text{MTДЭАС} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$ – б)

В случае пленок, выращенных из смеси $\text{MTДЭАС} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$, с увеличением их температуры, наблюдается «красный сдвиг» края полосы фундаментального поглощения из-за очень высокой концентрации углерода в пленках. В этой системе у низкотемпературных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{H}$ наблюдается оптическое пропускание в зеленой видимой и ИК областях с коэффициентом пропускания $\sim 92\%$, а у высокотемпературных пленок происходит смещение края полосы поглощения в красную видимую область с $T \sim 84\%$, и при 973 К оптическое пропускание практически отсутствует. По спектрам пропускания методом Тауца была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны (рис. 54). У слоев, полученных из газовых смесей $\text{MTДЭАС} + \text{O}_2 + \text{N}_2$ и $\text{MTДЭАС} + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$ в интервале температур 373-973К, значения оптической запрещенной зоны варьировались от 2,5 до 4,5 эВ и от 2,9 до 0,7 эВ, соответственно.

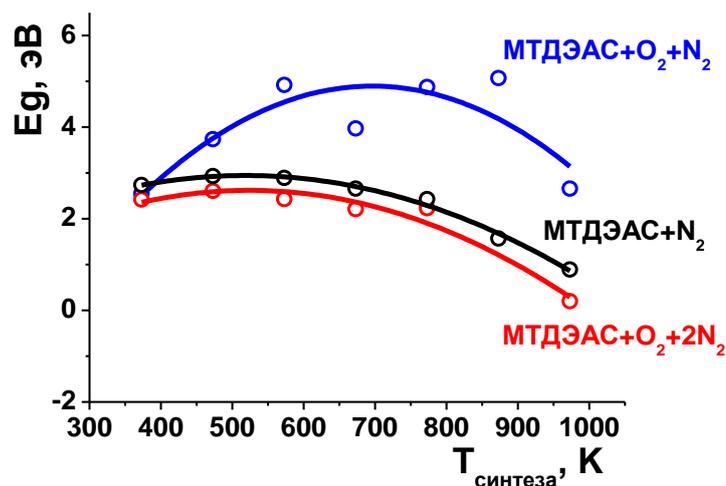


Рис. 54. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, синтезированных из МТДЭАС, от температуры синтеза и состава исходной газовой смеси

В случае пленок, синтезированных из смеси $\text{MTDEAC}+\text{O}_2+\text{N}_2$ вплоть до температуры синтеза 873К, наблюдается рост ширины запрещенной зоны с ростом температуры, говорящий об образовании пленок, являющихся хорошими диэлектриками.

3.6. Перспективы применения пленок оксикарбонитрида кремния

В данной работе были исследованы следующие основные три 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 так же в отдельном случае, фотолюминесцентные. При этом наиболее подробно рассмотрены оптические свойства. Основные результаты исследований функциональных свойств оксикарбонитрида кремния и карбонитрида кремния, проведенных в ходе этой работы, сведены в таблицу 7.

Как уже отмечалось выше, синтезированные плазмохимическим осаждением из газовой фазы пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ являются соединениями переменного состава, чей химический и фазовый состав

зависят от изменения условий синтеза, и, соответственно, с изменениями условий синтеза будут меняться и их физико-химические и функциональные свойства.

Такие свойства пленок, как коэффициент пропускания, оптическая ширина запрещенной зоны и показатель преломления, в основном, зависят от наличия в пленках примесного углерода, существенно снижающего оптическую прозрачность пленок и повышающего показатель преломления и, также от содержания водородсодержащих связей, наоборот снижающего величину показателя преломления и повышающего оптическую прозрачность пленок. Использование кремнийорганического вещества-предшественника в смеси с дополнительными реагентами азотом и кислородом позволило получать пленки с высоким содержанием водорода в низкотемпературных пленках и низким содержанием углерода в высокотемпературных пленках.

Поэтому, за исключением пленок, синтезированных из смесей с МТДЭАС, все выращенные пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ обладают высоким оптическим пропусканием ($T \sim 93\text{-}99\%$) в УФ, видимой и ИК областях спектра во всем использованном температурном интервале 373 – 973 К, превышающим оптическое пропускание такого известного материала, как плавленый кварц ($T \sim 92\%$), из которого изготавливались подложки для изучения оптических характеристик; а также, пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ характеризуются более низкими значениями показателя преломления по сравнению со значениями показателя преломления пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$, выращенных из тех же кремнийорганических веществ-предшественников.

Величина оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ сильно зависит, как от температуры синтеза, так и от пропорций исходных газовых смесей и дизайна вещества-предшественника, то есть, фактически от химического и фазового состава этих пленок. На увеличение значений ширины запрещенной зоны, особенно у высокотемпературных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, влияет отсутствие в них примеси графитоподобного углерода.

Свойства пленок получаемых из различных газовых смесей

Исходная газовая смесь	Изменение n в интервале 373-973К	E_g , эВ в интервале 373-973К	Коэффициент пропускания %, в УФ, видимой области и ближнем ИК	Твердость, ГПа в интервале 373-973К	Модуль Юнга ГПа в 373-973К	Диэлектр. прониц. ϵ в 373-723К
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	60-98	0,47-5,7	9-60	4,4-6,3
МТДЭАС+He	1,5-2,21	2,8-0,7	36-98	0,53-7	12-72	

Содержание примесных нанокристаллов графитоподобного углерода в высокотемпературных пленках, являющегося полуметаллом, наоборот уменьшает значение ширины запрещенной зоны. Для пленок SiC_xN_yO_z:H, полученных из сложных смесей с ГМДС и ТМДС, значения оптической ширины запрещенной зоны растут с ростом температуры синтеза и увеличением доли азота в этих смесях, что способствует резкому уменьшению содержания углерода в пленках SiC_xN_yO_z:H и изменению их химического состава до состава, близкому к оксинитриду кремния SiO_xN_y:H.

Важной характеристикой для технологии полупроводниковых приборов является величина диэлектрической проницаемости для изоляционных материалов. Потребность в ее меньших значениях возникла из-за уменьшения топологических размеров в ультра – больших интегральных схемах для достижения высокой скорости и совершенства приборов при переходе от традиционного диэлектрика, каким является диоксид кремния SiO₂, на материал с более низкой

диэлектрической константой (low-k); и обычной алюминиевой разводки на другой материал с более высокой проводимостью, каковым является медь. Применение межслоевого low-k диэлектрика и медных коммуникаций элементов привело к дальнейшему снижению емкости межслойной изоляции, что способствовало снижению мощности, рассеиваемой на межтранзисторных соединениях. Поэтому в современных приборах необходимо отойти от традиционного диоксида кремния с $k = 3.9$ и перейти на “low-k” межслоевые диэлектрики, имеющие значения диэлектрической константы ниже 3.0. Для получения пленочных материалов с низкими значениями (ниже 3-2.5) “low-k” вводятся воздушные поры, что ведет к низкой механической прочности таких материалов.

Полученные при низких температурах (373-673К) из исходных газовых смесей состава ГМДС+O₂+xN₂ пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния являются “low-k” диэлектриками со значениями ϵ от 2.7 до 4.0, с твердости 2-15,4 ГПа, модуля Юнга 149 ГПа. В случае использования смесей другого состава ГМДС+O₂+xN₂ в этом же температурном интервале выращенные пленки SiC_xN_yO_z:H имеют более высокие значения k от 4.2 до 5.2. Более высокие значения k предполагают более высокую плотность пленок с меньшими значениями их пористости, что определяет возможность использования таких пленок SiC_xN_yO_z:H в микро- и нанoeлектронике в качестве барьерных слоев против диффузии меди.

Известно, что твердость — свойство материала оказывать сопротивление упругой и пластической деформации или разрушению при внедрении в поверхностный слой материала другого, более твердого и не получающего остаточной деформации тела — индентора. Твердость материалов зависит от их химического состава, структуры и фазового состава включений. Рассмотрим нанокompозитные пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, полученных из газовых смесей ГМДС+O₂+N₂, ГМДС+O₂+3N₂, ГМДС+O₂+4N₂ и ГМДС+O₂+4N₂ при температуре 973 К со значениями твердости, равной 20.4±1.4 ГПа, 19.5±1.7 ГПа, 16.1±1.5 ГПа и 16.7±1.7 ГПа, соответственно. Высокотемпературные пленки карбонитрида кремния, выращенные из газовых смесей ГМДС+He и ГМДС+He, обладают максимальными значениями твердости, равными 36 ГПа и 28 ГПа, соответственно. Слои оксикарбонитрида кремния

обладают меньшей твердостью, чем пленки карбонитрида кремния вследствие различия в их химическом и фазовом составе. Повышение концентрации азота в перечисленных исходных газовых смесях способствует увеличению содержания водорода и уменьшению содержания углерода в образующихся пленках. Эти изменения химического состава сопровождаются также и уменьшением содержания в пленках примеси более твердых фаз, таких как α -Si₂CN₄, α -SiC₂N₄ и α -C₃N₄ и, как следствие, уменьшением величины твердости. Модуль Юнга пленок SiC_xN_yO_z:H, полученных из газовых смесей ТМДС+O₂+N₂, ТМДС+O₂+3N₂, ТМДС+O₂+4N₂ и ГМДС+O₂+4N₂ при температуре 973 К, имеет значения 199.4±14.6 ГПа, 201.5±10.4 ГПа, 175.6±12.4 ГПа и 171.7±10.9 ГПа, соответственно; и превышает максимальные значения модуля Юнга нанокompозитных плёнок карбонитрида кремния, полученных из газовых смесей ТМДС+He и ГМДС+He, равных 190 ГПа и 186 ГПа, соответственно. По-видимому, эластичность пленок оксикарбонитрида кремния улучшается за счет обогащения их азотом и водородом.

Пленки оксикарбонитрида кремния, обладают фотолюминесцентными свойствами, наиболее сильно проявляющимися у пленок SiC_xN_yO_z:H, синтезированных из смесей с ТМДС или ГМДС при высоких температурах.

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 373-973 К. 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 373-973 К. 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 нанокомпозитными, 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 $x=0, 1, 2, 3$.
6. Изучены некоторые важные физико-химические свойства полученных пленок оксикарбонитрида кремния, установлена их связь с изменением химического состава и строения пленок. Низкотемпературные пленки (373-723 К), 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 наноэлектронике.
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 фотолюминесценцией на длине волны 430 нм. Это делает их перспективными для применения в оптоэлектронике и в качестве защитных антиотражающих покрытий.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю к.х.н. Н.И. Файнер.

Отдельное спасибо за ценные советы и помощь в работе к.х.н. Ю.М. Румянцеву и к.х.н. М.Л. Косиновой.

Автор благодарит коллег:

ИрИХ СО РАН – д.х.н. В.И. Рахлина за синтез кремнийорганических соединений.

За проведение экспериментов по характеристике пленок, а также за помощь в интерпретации полученных результатов автор благодарит ЦКП ИНХ СО РАН и сотрудников

ИНХ СО РАН – Н.И. Алферову, к.ф.-м.н. И.П.Асанова, В.Н. Кичая, С.И. Кожемяченко, к.х.н. Е.А. Максимовского, В.С. Суляеву, к.ф.-м.н. В.Р. Шаяпова, к.ф.-м.н. Л.А. Шелудякову, И.В. Юшину;

ИФП СО РАН к.ф.-м.н. В.В. Кириенко;

ИЛФ СО РАН. М.Н. Хомякова.

Хотелось бы выразить благодарность за доброжелательное отношение и поддержку всем сотрудникам Лаборатории эпитаксиальных слоев ИНХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carreño M.N.P., Lopes A.T. Membranes of SiO_xN_y with 3D topography formed by PECVD for MEMS applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004. V. 338–340. P. 788–792.
2. Estrada M., Cerdeira A., Resendiz L., García R., Iñiguez B., Marsal L.F., Pallares J. Amorphous silicon carbide TFTs // *Solid State Electronics*. 2006. V. 50 (3). P. 460.
3. Tawada Y., Takada J., Fukada N., Yamaguchi M., Yamagishi H., Nishimura K., Kondo M., Hosokawa Y., Tsuge K., Nakayama T., Hatano I. Stability of an amorphous SiC/Si tandem solar cell with blocking barriers // *Applied Physics Letters*. 1986. V. 48 (9). P. 584.
4. Fang Y.K., Hwang S.B., Chen K.H., Liu C.R., Tsai M.J., Kuo, L.C. An amorphous SiC/Si heterojunction p-i-n diode for low-noise and high-sensitivity UV detector // *IEEE Transactions on Electron Devices* 1992. V. 39 (2). P. 292.
5. Klyui N.I., Litovchenko V.G., Rozhin A.G., Dikusha V.N., Kittle M., Seifert W. Silicon solar cells with antireflection diamond-like carbon and silicon carbide films // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2002. V.72 P. 597.
6. Misaelides P., Noli F., Rivier J.P., Delafond. Surface characterisation and corrosion behaviour of SiC-coated AISI 321 stainless steel // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 1997. V. 129 P. 221.
7. Beckers. I., Nickel, N.H., Pilz, W., Fuhs, W. Influence of hydrogen on the structural order of microcrystalline silicon during the growth process // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. V. 227-230. P. 847-851.
8. Ray S., Das D., Barua A.K. Infrared vibrational spectra of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films prepared by glow discharge // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1987. V. 15. P. 45.
9. Mastelaro V., Flank A.M., Fantini M.C.A., Bittencourt D.R.S., Carreño M.N.P., Pereyra I. On the structural properties of $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ thin films // *Journal of Applied Physics*. 1996. V. 79 (3). P. 1324.
10. Beyer W., Wagner H., Finger F. Hydrogen evolution from a-Si:C:H and a-Si:Ge:H alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1985. V. 77. P. 857.

11. Kim D.S., Lee Y.H. Hydrogen evolution from a-Si:C:H and a-Si:Ge:H alloys // *Thin Solid Films*. 1995. V. 261. P. 192.
12. Rübel H., Schröder B., Fuhs W., Krauskopf J., Rupp T., Bethge, K., R Spectroscopy and Structure of RF Magnetron Sputtered a-SiC:H Films // *Physical Status Solidi B*. 1987. V. 139(1). P. 131–143.
13. Anderson D.A., Spear W.E. Electrical and optical properties of amorphous silicon carbide, silicon nitride and germanium carbide prepared by the glow discharge technique // *Journal Philosophical Magazine*. 1977.V. 35(1). P. 1-16.
14. Shimada T., Katayama Y., Komatsubara K.F. Compositional and structural properties of amorphous $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ alloys prepared by reactive sputtering // *Journal of Applied Physics*. 1979. V. 50. P. 5530.
15. Marton D., Boyd K.J., Al-Bayati A.H. Carbon Nitride Deposited Using Energetic Species: A Two-Phase System // *Physical Review Letters*. 1994. V. 73. P.118-121.
16. Vetter M., Voz C., Ferre R., Martín I., Orpella A., Puigdollers J., Andreu J., Alcubilla R. Electronic properties of intrinsic and doped amorphous silicon carbide films // *Thin Solid Films* 2006. V. 511. P. 290.
17. Oliveira A.R., Carreño M.N.P. N and p-type doping of PECVD a-SiC:H obtained under “silane starving plasma” condition with and without hydrogen dilution // *Materials Science and Engineering: B* 2006. V. 128. P. 44.
18. Qingwen D., Xiaoliang W., Hongling X., Zeyu M., Xiaobin Z., Qifeng H., Jinmin L., Zhanguo W. Theoretical investigation of efficiency of a p-a-SiC:H/i-a-Si:H/n- $\mu\text{c-Si}$ solar cell // *Journal of Semiconductors*. 2010. V. 31. P. 103003.
19. Wei J., Gao Y., Zhang D.H., Hing P., Mo Z.Q. Growth of SiCN films by magnetron sputtering // *Surface Engineering*. 2000. V. 16 (3). P. 225.
20. Cao Z.X. Growth of SiCN films by magnetron sputtering // *Diamond and Related Materials*. 2002. V. 11. P. 16.
21. Wang J.P., Lu Y.H., Shen Y.G. Growth of SiCN films by magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. 2010. V. 256. P. 1955.

22. Nakaaki, Saito N. Optical, electrical and structural properties of amorphous SiCN:H films prepared by rf glow-discharge decomposition // *Applied Surface Science*. 2001. V.169. P. 468.
23. Wang G., Wang B., Huang A., Zhu M., Wang B., Yan H. Effects of CF₄ addition on oxygen contamination of SiC films in hot filament chemical vapor deposition using CH₄+SiH₄+H₂ // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 2003.V. 21(6). P. 1993.
24. Yao Zh.Q., Yang P., Huang N., Sun H., Wan G.J., Leng Y.X., Chen J.Y. Composition, structure and properties of SiN_x films fabricated by pulsed reactive closed-field unbalanced magnetron sputtering // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 2005. V. 240. P. 741.
25. Jedrzejowski P., Cizek J., Amassian A., Klemberg-Sapieha J.E., Vlcek J., Martinu L. Composition, structure and properties of SiN_x films fabricated by pulsed reactive closed-field unbalanced magnetron sputtering // *Thin Solid Films* 2004. V. 447–448. P. 201.
26. Wrobel A.M., Blaszczyk-Lezak I., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Aoki T., Kulpinski J. Hard and High-Temperature-Resistant Silicon Carbonitride Coatings Based on N-Silyl-Substituted Cyclodisilazane Rings // *Journal of the Electrochemical Society*. 2008. V. 155. P. 66.
27. Smirnova T.P., Badalian A.M., Yakovkina L.V., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., Shmakov A.N., Asanov I.P., Rachlin V.I., Fomina A.N. SiCN alloys obtained by remote plasma chemical vapour deposition from novel precursors // *Thin Solid Films*. 2003. V. 429. P. 144.
28. Tomasella E., Rebib F., Dubois M., Cellier J., Jacquet M. Structural and optical properties studies of sputtered a-SiCN thin films // *Journal of Physics: Conference Series* . 2008. V. 100. P. 082045.
29. Rebib F., Tomasella E., Bêche E., Cellier J., Jacquet M.. FTIR and XPS investigations of a-SiO_xN_y thin films structure // *Journal of Physics: Conference Series*. 2008. V.100. P. 082034.
30. Davazoglou D. Optical absorption threshold of low pressure chemically vapor deposited silicon oxynitride films from SiCl₂H₂, NH₃ and N₂O mixtures. // *Thin Solid Films*. 2003. V. 437. P. 266 – 271.

31. Pandey R.K., Patil L.S., Bange J.P., Patil D.R., Mahajan A.M., Patil D.S., Gautam D.K.. Growth and characterization of SiON thin films by using thermal-CVD machine // *Optical Materials*. 2004. V. 25. P. 1 – 7.
32. Fraga M. A., Massi M., Oliveira I.C., Cruz N.C., Dos Santos Filho S.G. Electrical and Mechanical Properties of Post-Annealed SiC_xN_y Films // *Materials Science Forum*. 2009. V. 615-617, P. 327-330.
33. Shen J., Raj R. Silicon-oxycarbide based thin film anodes for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2011. V. 196. P. 5945.
34. Martins R., Vieira M., Ferreira I., Fortunato E., Guimarães L. Transport properties of doped silicon oxycarbide microcrystalline films produced by spatial separation techniques // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996. V. 41–42. P. 493.
35. Cheng Y., Wu J., Chiu T., Chen S., Wang Y., Vac J. Comprehensive comparison of electrical and reliability characteristics of various copper barrier films // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 2011. V. 29. P. 031207.
36. L.C. Chen, D.M. Bhusari, C.Y. Yang, et al. Si-containing crystalline carbon nitride derived from microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. // *Thin Solid Films*. 1997. V.303. P. 66-75.
37. Kityk I.V., Mandracci P.. Nonlinear optical effects in amorphous-like SiCON films// *Physics Letters A*. 2005. V.340 (5-6). P. 466-473
38. Terauds K., Sanchez-Jimenez P.E., Raj R., Vakifahmetoglu C., Colombo P. Giant piezoresistivity of polymer-derived ceramics at high temperatures // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. V. 30. P. 2203.
39. Mandracci P., Ricciardi C. Silicon–carbon–oxynitrides grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition technique // *Thin Solid Films* 2007. V. 515. P. 7639–7642.
40. Hamm S.C., Waidmann J., Mathai J.C., Gangopadhyay K., Currano L., Gangopadhyay S. Characterization and versatile applications of low hydrogen content SiOCN grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Journal of applied physics*. 2014. V. 116. P. 104902.

41. Hamm S.C., Currano L., Gangopadhyay S. Multilayer thin film capacitors by selective etching of Pt and Ru Electrodes // Journal of Applied Physics. 2014. V. 116. P. 92-97.
42. Gangopadhyay S., Hossain M., Gangopadhyay K., U.S. patent no 20090263647 A1, 2009.
43. Zhou Y., Yan X., Kroke E., Riedel R., Probst D., Thissen A., Hauser R., Ahles M., von Seggern H. Deposition Temperature Effect on the Structure and Optical Property of RF-PACVD-Derived Hydrogenated SiCNO Film // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2006. V. 37(2). P. 173-177.
44. Jin S.B., Lee J.S., Choi Y.S., Choi I.S., Han J.G., Hori M. Improving the gas barrier properties of a-SiO_xC_yN_z film at low temperature using high energy and suitable nitrogen flow rate // Current Applied Physics. 2013.V. 13 P. 885-889.
45. Cross T.J., Raj R., Prasad S.V., Tallant D.R. Synthesis and Tribological Behavior of Silicon Oxycarbonitride Thin Films Derived from Poly(Urea)Methyl Vinyl Silazane // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2006. V. 3(2) P. 113–126.
46. Zambov L.M., Ivanov B., Popov C., Georgiev G., Stoyanov I., Dimitrov D.B. Characterization of low-dielectric constant SiOCN films synthesized by low pressure chemical vapour deposition // J. Phys. IV France. 2001. V.11. P. Pr3 – 1005 - Pr3 - 1012
47. Русанов В.Д., Фридман А.А. Использование плазмы в химических процессах, под редакцией Полака Л.С. Мир, 1970. 255 с.
48. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 235 с.
49. Hess D. W. Plasma-surface interactions in plasma-enhanced chemical vapor deposition. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1986. V. 16. P. 163-183.
50. Голубенко А.Н., Файнер Н.И., Титова Е.Ф. Пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния. Часть III. Термодинамическое моделирование системы Si – C – O – N – H // Физика и химия стекла. том 41. №3. с. 449-456.

51. Golubenko A.N., Kosinova M.L., Titov V.A., Titov A.A., Kuznetsov F.A. On thermodynamic equilibria of solid BN and gas phases in the B-N-H-Cl-He system // *Thin Solid Films*. 1997. V. 293. P. 11-16.
52. И.А. Крячко, С.И. Тютюнников, В.Н. Шаляпин. Химические процессы в плазме одноэлектродного импульсного ВЧ - разряда // *Письма в ЭЧАЯ*. 2008. Т.5 №5(147). С.777-786.
53. Мышкин, В.Ф., Власов В.А., Гамов Д.Л. Изотопное перераспределение в продуктах плазменных процессов в высокочастотных разрядах // *Научный журнал КубГАУ*. 2010. №61(07). С. 1.
54. Андреев С.Н., Мазуренко А.А., Керимкулов М.А., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. Изотопические эффекты при разложении углекислого газа в неравновесной газоразрядной плазме // *Журнал технической физики*. 1994. Т.64(5). С.20-21.
55. Wróbel A.M., Błaszczuk-Lezak I., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Tracz A., Klemberg-Sapieha J.E., Aoki T., Hatanaka Y. Remote hydrogen-nitrogen plasma chemical vapor deposition from a tetramethyldisilazane source. Part 1. Mechanism of the process, structure and surface morphology of deposited amorphous hydrogenated silicon carbonitride films // *Journal of Materials Chemistry*. 2003. V. 13. P. 731-737.
56. Di Mundo R., Palumbo F., Fracassi F., d'Agostino R. Thin Film Deposition in Capacitively Coupled Plasmas Fed with Bis(dimethylamino)dimethylsilane and Oxygen: An FTIR study // *Plasma Processes and Polymers*. 2009. V. 6. P. 506-511.
57. Wrobel A., Walkiewicz-Pietrzykowska A. Mechanism of the Initiation Step in Atomic Hydrogen-Induced CVD of Amorphous Hydrogenated Silicon-Carbon Films from Single-Source Precursors // *Chemical Vapor Deposition*. 1998. V. 4. P. 133-141.
58. Wróbel A.M., Walkiewicz-Pietrzykowska A., Stasiak M., Kulpiński J. Conversion of tetraethoxysilane (TEOS) to silica film-forming precursors in atomic oxygen-induced chemical vapor deposition // *Chemical Vapor Deposition*. 1996. V. 2. P. 285-291.

59. Bulou S., Le Brizoual L., Hugon R., De Poucques L., Belmahi M., Migeon H.N., Bougdira J. Characterization of a N_2/CH_4 Microwave Plasma With a Solid Additive Si Source Used for SiCN Deposition // *Plasma Processes and Polymers*. 2009. V. 6. P. 576–581.
60. И.А. Крячко С.И. Тютюнников В.Н. Шаляпин. Измерения концентрации углекислого газа и кислорода в диффузионном респираторе на основе трековых мембран // *Письма в ЭЧАЯ*. 2007. Т. 4. №5(141). С.719-730.
61. Пирс Р., Гейдон А. Отожествление молекулярных спектров Пер. с англ. С.Л. Мандельштама и М.Н. Аленцева. М.: Изд-во иностр. Лит. 1949.
62. Шаяпов В. Р., Румянцев Ю. М., Плюснин П. Е. Химический состав плазмы и свойства пленок, полученных плазмохимическим осаждением из паров гексаметилдисилазана // *Химия высоких энергий*, 2016, том 50. № 3, с. 1–6.
63. Grill A., Neumayer D.A. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. // *Journal of Applied physics*. 2003. V. 94(10). P. 6697.
64. Bulou S., Le Brizoual L., Miska P., de Poucques L., Bougdira J., Belmahi M. Wide variations of $SiC_xN_y:H$ thin films optical constants deposited by $H_2/N_2/Ar$ /hexamethyldisilazane microwave plasma // *Surface and Coatings Technology*. 2012. V. 208. P. 46–50.
65. Swatowska B., Srapinski T. Optical and structural characterization of siliconcarbon-nitride thin films for optoelectronics // *Physica status solidi (c)*. 2010. V. 7. P. 758- 761.
66. Ferreira I., Fortunato E., Vilarinho P., Viana A.S., Ramos A.R., Alves E., Martins R. Hydrogenated silicon carbon nitride films obtained by HWCVD,PA-HWCVD and PECVD techniques // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 1361-1366.
67. Смирнова Т.П, Борисов В.О., Бадалян А.М., Бахтурова Л.Ф. Каичев В.В., Подгорбунская Т.А., Рахлин В.И. Плазмохимическое

осаждение пленок SiCN из летучего N-бромгексаметилдисилазана // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. С. 1312-1318.

68. Di Mundo R., Ricci M., d'Agostino R., Fracassi F., Palumbo F. PECVD of Low Carbon Content Silicon Nitride-Like Thin Films with Dimethylaminosilanes // Plasma Processes and Polymers. 2007. V. 4. P. 21–26.

69. Di Mundo R., Palumbo F., Fracassi F., d'Agostino R. Methylaminosilane fed Inductively Coupled Plasmas for Silicon Nitride Deposition // Plasma Processes and Polymers. 2008. V. 5. P. 770–777.

70. Di Mundo R., d'Agostino R., Fracassi F., Palumbo F. A Novel Organosilicon Source for Low Temperature Plasma Deposition of Silicon Nitride-like Thin Films // Plasma Processes and Polymers. 2005. V. 2. P. 612–617.

71. Kafrouni W., Rouessac V., Julbe A., Durand J. Synthesis and characterization of silicon carbonitride films by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using bis(dimethylamino)dimethylsilane (BDMADMS), as membrane for a small molecule gas separation // Applied Surface Science. 2010. V. 257. P. 1196-1203.

72. Smirnova T.P., Badalian A.M., Yakovkina L.V., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., Shmakov A.N., Asanov I.P., Rachlin V.I., Fomina A.N. SiCN alloys obtained by remote plasma chemical vapour deposition from novel precursors // Thin Solid Films. 2003. V. 429. P. 144-151.

73. Zhou Y., Probst D., Thissen A., Kroke E., Riedel R., Hauser R., Hoche H., Broszeit E., Kroll P., Stafast H. Hard silicon carbonitride films obtained by RF-plasmaenhanced chemical vapour deposition using the single-source precursor bis(trimethylsilyl)carbodiimide // Journal of the European Ceramic Society. 2006. V. 26. P. 1325-2335.

74. Blaszczyk-Lezak I., Wrobel A.M., Aoki T., Nakanishi Y., Kucinska I., Tracz A. Remote nitrogen microwave plasma chemical vapor deposition from a tetramethyldisilazane precursor. 1. Growth mechanism, structure, and surface morphology of silicon carbonitride films // Thin Solid Films. 2006. V. 497. P. 24-34.

75. Chen Z., Lin H., Zhou J., Ma Z., Xie E. IR studies of SiCN films deposited by RF sputtering method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 487. P. 531-536.
76. Трачук Б.В., Кирей Г.Г., Бушин В.В. Исследование термодеструкции полимерных пленок октаметилтрисилоксана методом ИК - спектроскопии // *Украинский химический журнал*. 1967. Т. 33. С. 526-527.
77. Трачук Б.В., Романенко Е.А., Тузов Л.С. Ультратонкие кремнийорганические полимерные пленки на основе гексаметилдисилазана // *Украинский химический журнал*. 1972. Т. 98. С. 83-85.
78. Thompson L.F., Smolinsky G. A scanning electron microscope study of plasma-polymerized organosilicon films suitable for use as lightguides. A determination of the cause of signal attenuation // *Journal of Applied Polymer Science*. 1972. V. 16. P. 1179-1190.
79. Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Аюпов Б.М. Нанокристаллические пленки карбонитрида кремния, синтезированные из смеси ($\text{Si}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_6 + \text{NH}_3 + \text{He}$). В кн.: Алмазные пленки и пленки родственных материалов. "Контраст", Харьков, Украина, 2002, С. 303-307.
80. Awad Y., El Khakani M.A., Scarlete M., Aktik C., Smirani R., Camiré N., Lessard M., Mouine J. Structural analysis of silicon carbon nitride films prepared by vapor transport-chemical vapor deposition // *Journal of Applied Physics*. 2010. V. 107. P. 033517.
81. Lucovsky G. Chemical effects on the frequencies of Si-H vibrations in amorphous solids // *Solid State Commun*. 1979. V. 29. P. 571-576.
82. Hasegawa S., He L., Amano Y., Inokuma T. Analysis of SiH and SiN vibrational absorption in amorphous $\text{SiN}_x\text{:H}$ films in terms of a charge-transfer model // *Physical review B*. 1993. V. 48. P. 5315-5325.
83. Peter S., Bernütz S., Berg S., Richter F. FTIR analysis of a-SiCN:H films deposited by PECVD // *Vacuum*. 2013. V. 98. P. 81-87.
84. Huran J., Valovic A., Kucera M. Klenova A., Kovasova E., Bohacek P., Sekacova M.. Hydrogenated amorphous silicon carbon nitride films prepared

by PECVD technology: properties // Journal of Electrical Engineering. – 2012. – V. 63, No. 5. – P. 333–335.

85. Gao P., Xu J., Piao Y., Ding W., Wang D., Deng X., Dong C. Deposition of Silicon Carbon Nitride Thin Films by Microwave ECR Plasma Enhanced Unbalance Magnetron Sputtering / Sur. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 5298—5301

86. Chang S.-Y., Chang J.-Y., Lin S.-J., Tsai H.-C., Chang Y.-S. Interface Chemistry and Adhesion Strength Between Porous SiOCH low- k Film and SiCN Layers // Journal of the Electrochemical Society. 2008. V. 155. P. G39—G43.

87. Peter S., Bernütz S., Berg S., Richter F. FTIR analysis of a-SiCN:H films deposited by PECVD // Vacuum. 2013. V. 98. P. 81-87.

88. Lin X., Endisch D., Chen X., Kaloyeros A. Silicon Nitride Films Deposited by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition // Materials Research Society. 1998. V. 495. P 1107-1112.

89. Jedrzejowski P., Cizek J., Amassian A., Klemberg-Sapieha J.E., Vlcek J., Martinu L. Mechanical and optical properties of hard SiCN coatings prepared by PECVD // Thin Solid Films. 2004. V. 447-448. P. 201-207.

90. Vetter M., Martin I., Orpella A., Puigdollers J., Voz C., Alcubilla R. IR-study of a-SiC_x:H and a-SiC_xN_y:H films for c-Si surface passivation // Thin Solid Films. 2004. V. 451-452. P. 340-344.

91. Peter S., Bernütz S., Berg S., Richter F. FTIR analysis of a-SiCN:H films deposited by PECVD // Vacuum. 2013. V. 98. P. 81-87.

92. Yin Z., Smith F.W. Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films: Experimental results and effective-medium approximation analysis // Physical Review B: Condensed Matter. 1990. V. 42. P. 3666-3675.

93. Bustarret E., Bensouda M., Habrard M.C., Bruyere J.C., Poulin S., Gujrathi S.C. Configurational statistics in a-Si_xN_yH_z alloys: A quantitative bonding analysis // Physical Review B. 1988. V. 38. P. 8171-8184.

94. Verlaan V., van der Werf C.H.M., Arnoldbik W.M., Goldbach H.D., Schropp R.E.I. Unambiguous determination of Fourier-transform infrared

spectroscopy proportionality factors: The case of silicon nitride // *Physical Review B*. 2006. V. 73. P. 195333.

95. Brosdsky M.H., Cardona M., Cuomo J.J. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering // *Physical Review B*. 1977. V. 16. P. 3556-3571.

96. Румянцев Ю.М., Файнер Н.И., Максимовский Е.А., Аюпов Б.М. Анализ элементного состава тонких слоев карбонитрида кремния методом ЭДС // *Журнал Структурной Химии*. 2010. Т. 51. С. 182-187.

97. Tomasella E., Spinelle L., Bousquet A., Rebib F., Dubois M., Eyfert C., Gaston J.P., Cellier J., Sauvage T. Structural and Optical Investigations of Silicon Carbon Nitride Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering // *Plasma Processes and Polymers*. 2009. V. 6. P. 11-16.

98. Bhattacharyya A., Mishra S.K. Raman studies on nanocomposite silicon carbonitride thin film deposited by r.f. magnetron sputtering at different substrate temperatures // *Journal of Raman Spectroscopy*. - 2010. - V. 41. P. 1234-1239.

99. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // *Journal of Chemical Physics*. 1970. V. 53. P. 1126-1130.

100. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. // *Physical Review B: Condensed Matter*. B. 1999. V. 61. P. 14095-14107.

101. Кеслер В.Г. Глава 8. «Исследование химического состава пленок $\text{Si}(\text{B})\text{C}_x\text{N}_y$ методами РФЭС- и Оже-спектроскопии в книге: Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники // Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. С. 142-156.

102. Loir A.S., Pech D., Steyer P., Gachon Y., Héau C., Sánchez-López J.C. Study of the Si Chemical Bonding and the Semiconductive Behavior of SiCN Coatings and their Correlation with Anti-Corrosion Properties // *Plasma Processes and Polymers*. 2007. V. 4. P. 173- 179.

103. Fainer N.I., Rumyantsev Yu.M., Kesler V.G., Maximovski E.A., Kuznetsov F.A. // *Synthesis and thermal stability of nanocomposite*

SiC_xN_y:H films from cycle siliconorganic precursor. // Journal of the Electrochemical Society. 2009. V.25, N 8, part 2. P. 921-926.

104. Fainer N.I., Rumyantsev Yu.M., Golubenko A.N., Kosinova M.L., Kuznetsov F.A. Synthesis of nanocrystalline silicon carbonitride films by remote plasma enhanced chemical vapor deposition using the mixture of hexamethyldisilazane with helium and ammonia // Journal of Crystal Growth. 2003. V. 248. P. 175-179.

105. Lutz H., Bruns M., Link F., Baumann H. Surface and microanalytical characterization of silicon-carbonitride thin-films prepared by means of radiofrequency magnetron cosputtering // Thin Solid Films. 1998. V. 332. P. 230-234.

106. Fainer N.I., Kosinova M.L., Yurjev G.S., Maximovski E.A., Rumyantsev Yu.M., Asanov I.P. The structure study of thin boron and silicon carbonitride films by diffraction of synchrotron radiation // Nuclear Instruments and Methods in Physical Research Section A. 2000. V. 448. P. 294-298.

107. Badzian A., Badzian T., Drawl W.D., Roy R. Silicon carbonitride: a rival to cubic boron nitride // Diamond and Related Materials. 1998. V. 7. P. 1519-1525.

108. Fainer N.I., Maximovski E.A., Rumyantsev Yu.M., Kosinova M.L., Kuznetsov F.A. Study of structure and phase composition of nanocrystal silicon carbonitride films // Nuclear Instruments and Methods in Physical Research Section A. 2001. V. 470. P. 193-197.

109. Файнер Н.И., Косяков В.И. Фазовый состав тонких пленок карбонитрида кремния, полученных плазмохимическим разложением кремнийорганических соединений // Журнал структурно химии. 2015. Т.56. № 1. С. 165-176.

110. Du H.J., Li D.C., He J.L., Yu D.L., Xu B., Liu Z.Y., Wang H.-T., Tian Y.J. Hardness of α - and β -Si₃-_nC_nN₄ (n = 0, 1, 2, 3) crystals // Diamond and Related Materials. 2009. V. 18. P. 72-75.

111. Erdem E., Mass V., Gembus A., Schulz A., Liebau-Kunzmann V., Fasel C., Reidel R., Eichel R.A. Defect structure in lithium-doped polymer-derived SiCN ceramics characterized by Raman and electron paramagnetic

resonance spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. 2009. V. 11. P. 5628 – 5633.

112. Andronenko S.I., Misra S.K., Stiharu I. Synthesis and characterization of polyureasilazane derived SiCN ceramics // Journal of Applied Physics. 2006. 99. P. 113907-1-5.

113. Tomasella E., Spinelle L., Bousquet A., Rebib F., Dubois M., Eypert C., Gaston J.P., Cellier J., Sauvage T. Structural and Optical Investigations of Silicon Carbon Nitride Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering // Plasma Processes and Polymers. 2009. V. 6. P. 11 – 16.

114. Kobayashi K., Ide T. Photoinduced paramagnetic defects and negative charge in SiCN dielectrics for copper diffusion barriers // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3305 – 3309.

115. Yasuda H., Hsu T. Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed R.F. discharge // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1977. V. 15. P. 81 – 97.

116. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. // Мир. 1988. с. 376

117. Oldfield F.F., Cowan D.L., Yasuda H.K. ESR Study of the Plasma Polymerizations of Trimethylsilane and Methane // Plasmas and Polymers. 2000. V. 5. P. 235 – 253.

118. Kuzuya M., Ishikawa M., Noguchi A., Ito H., Kamiya K., Kawaguchi T. Nature of dangling-bond sites in native plasma-polymerized films of unsaturated hydrocarbons, and electron paramagnetic resonance kinetics on heat treatment of the films // Journal of Materials Chemistry. 1991. V. 1. N 3. P. 387 – 391.

119. Jiang H., Grant J.T., Enlow J., Su W., Bunning T.J. Surface oxygen in plasma polymerized films // Journal of Materials Chemistry. 2009. V. 19. P. 2234–2239.

120. В.Р. Шаяпов, В.А. Надолинный, С.И. Кожемяченко, Ю.М. Румянцев, Н.И. Файнер. Структурные дефекты в пленках $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$, полученных плазмохимическим осаждением из паров гексаметилдисилазана. // Журнал структурной химии. 2015. Т.56. № 6. С. 1118-1123.

121. Sysoev V. I., Troickiy D.Yu., Saprykin A.I. Analysis of silicon carbonitride films by laser mass spectrometry // Journal of analytical chemistry. 2013. V. 68(14). P. 1212–1216.
122. Sysoev S.V., Nikulina L.D., Kosinova M.L., Rakhlin V.I., Tsyrendorzhieva I.P., Lis A.V., Voronkov M.G. Investigation of the Properties of Aminosilanes—Initial Materials for the Preparation of Films of the Phases in the Si-C-N System // Inorganic Materials. 2011. V. 47. P. 1324.
123. Fainer N. I., Kosinova M. L., Romyantsev Yu. M., Kuznetsov F. A. RPECVD thin silicon carbonitride films using hexamethyldisilazane // Journal de Physique IV. 1999. V. 9. Pr8-769 - Pr8-775.
124. Файнер Н.И., Голубенко А. Н., Румянцев Ю. М., Максимовский Е. А. Использование гексаметилциклотрисилазана для получения прозрачных пленок сложного состава // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. С. 351—364.
125. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review B. 2000. V. 61(20). P. 14095–14107.
126. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // physica status solidi (b). 1966. V. 15. P. 627.
127. Fainer N.I., Kosinova M.L., Romyantsev Yu.M., Maximovskii E.A., Kuznetsov F.A.. Thin silicon carbonitride films are perspective low-k materials.// Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2008. V. 69. N 2-3. P.661-668.
128. Файнер Н.И., Голубенко А.Н., Румянцев Ю.М., Кеслер В.Г., Максимовский Е.А., Аюпов Б.М., Кузнецов Ф.А. Синтез диэлектрических пленок карбонитрида кремния с улучшенными оптическими и механическими свойствами из тетраметилдисилазана // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, № 1. С. 112 – 127.
129. Файнер Н.И., Неткова А.А. Оптические свойства пленок карбонитрида кремния, полученных плазмохимическим разложением кремнийорганических веществ // Химия высоких энергий. 2015. Т.49. № 4. С. 308.

130. 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. Синтез и физико-химические свойства нанокристаллических пленок карбонитрида кремния, полученных с помощью высокочастотной плазмы из элементоорганических соединений // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 4. С. 573 – 580.

131. Fainer N.I., Kosinova M.L., Romyantsev Yu.M., Maximovski E.A., Ayupov B.M., Kolesov B.A., Kuznetsov F.A., Kesler V.G., Terauchi M., Shibata K., Satoh F., Cao Z.X.. Nanocrystalline films of silicon carbonitride: chemical composition and bonding and functional properties // EUROCVTD-15, fifteenth European Conference on Chemical Vapor Deposition: proceedings of the international . 2005. V. 2005-09. p.1074-1081.

132. Овчинников С.Г., Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Козлов Е.А., Котов Ю.А., Багазеев А.В. Особенности электронной структуры и оптических спектров наночастиц с сильными электронными корреляциями // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 6. Р. 1061.

133. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках (Обзор) // Физика твердого тела. 2008. Т.50. С. 2113.

134. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // Journal of Materials Research. 1992. V. 7. P. 1564.

135. Fainer N., Romyantsev Yu., Kosinova M., Maximovski E., Kesler V., Kirienko V., Kuznetsov F. Low – k dielectrics on base of silicon carbon nitride films. // Surface and Coatings Technology, 2007, Vol. 201, P. 9269-9274.

136. Lin Z., Guo Y., Song J., Wang X., Huang R. Effect of thermal annealing on the blue luminescence of amorphous silicon oxycarbide films. //Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. V. 428. P. 184-188

137. Huang R., Lin Z., Guo Y., Song C., Wang X., Lin H., Xu L., Song J., Li H. Bright red, orange-yellow and white switching photoluminescence from

silicon oxynitride films with fast decay dynamics. // Optical Materials Express. 2014. V. 4, N 2. P. 205-212.

138. Файнер Н.И. От кремнийорганических соединений-предшественников – к многофункциональному карбонитриду кремния. // Журнал общей химии. 2012. Т. 82, № 1. С. 47–56.

139. Файнер Н.И., Голубенко А.Н, Румянцев Ю.М., Кеслер В.Г., Аюпов Б.М., Рахлин В.И., Воронков М.Г. Трис(диэтиламино)силан - новое вещество-предшественник для получения слоев карбонитрида кремния // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 1. С. 22.